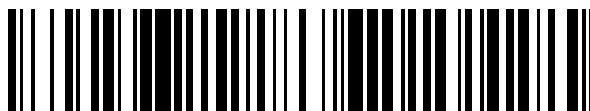


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 759**

51 Int. Cl.:

C07F 15/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.05.2011 PCT/IB2011/052108**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2011 WO11145032**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2011 E 11723704 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2571890**

54 Título: **Complejos a base de rutenio**

30 Prioridad:

21.05.2010 EP 10163504

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.04.2019

73 Titular/es:

**FIRMENICH SA (100.0%)
1, route des Jeunes, P.O. Box 239
1211 Geneva 8, CH**

72 Inventor/es:

**BONOMO, LUCIA;
DUPAU, PHILIPPE y
BONNAUDET, SERGE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 709 759 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Complejos a base de rutenio

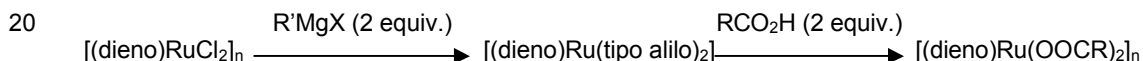
Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere al campo de la catálisis y, más particularmente, a la preparación de complejos de rutenio monómeros o dímeros específicos, y al uso de los nuevos complejos de rutenio monómeros o dímeros como precursores útiles para un cierto número de tipos conocidos de catalizadores. Todos dichos complejos de rutenio de la invención son formalmente complejos Ru(II). Algunos de dichos complejos de rutenio específicos poseen un cierto número de ventajas importantes sobre los precursores conocidos de la técnica anterior similares.

Técnica anterior

- 10 Algunos complejos de carboxilatos de rutenio de la fórmula general $[\text{Ru}(\text{dieno})(\text{OOCR})_2]_n$, con n igual a 1 ó 2, han sido descritos como compuestos de partida útiles para la preparación de un cierto número de complejos de rutenio-difosfina (PP) de fórmula $[\text{Ru}(\text{PP})(\text{OOCR})_2]$, los cuales son buenos catalizadores, por ejemplo, en la hidrogenación de dobles enlaces carbono-carbono (por ejemplo, véase, O. Albers y otros, en J. Organomet. Chem., vol. C62, pág. 272, (1984)); Ohta T. y otros, en J. Org. Chem., vol. 52, págs. 3174-3176, (1987); Noyori R. y otros, en J. Am. Chem. Soc., vol. 108, págs. 7117-7119, (1986); o Takaya H. y otros en Am. Chem. Soc., vol. 109, págs. 1596-1597, (1987)).

A pesar de su utilidad, solamente se han descrito en la literatura síntesis indirectas (es decir, más de una etapa) de dicho $[\text{Ru}(\text{dieno})(\text{OOCR})_2]_n$ a partir de $[(\text{dieno})\text{RuCl}_2]_n$ (que es uno de los materiales de partida más comunes comercialmente disponibles). Realmente, las operaciones reportadas de $[\text{Ru}(\text{dieno})(\text{OOCR})_2]_n$ requieren complejos del tipo de $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{metilalilo})_2]$ como compuestos intermedios, tal como se muestra en el esquema siguiente:



R' = tipo alilo

- 25 De este modo, se han descrito la preparación de algunos complejos del tipo $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{OOCR})_2]_n$, en los que el dieno es COD o NBD, y R es CF_3 , CCl_3 , CHCl_2 , CH_3 o algún arilo (véase H. Doucet y otros, Tetrahedron Asymmetry, vol. 7, págs. 525-528, (1996); B. Heiser y otro, Tetrahedron Asymmetry, vol. 2 (nº 1), págs. 51-62, (1991); M.O. Albers y otros, Inorganic Syntheses, vol. 26, págs. 249-58, (1989); o M.O. Albers, J. Organomet. Chem., vol. C62, pág. 272, (1984)).

La vía de síntesis descrita en dichas publicaciones adolece de los siguientes inconvenientes principales

- 30 • la síntesis de los compuestos intermedios alilo, tal como $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{bismetilalilo})_2]$, obtenido a partir de $[\text{Ru}(\text{dieno})\text{Cl}_2]_n$, está muy diluida, requiere el uso de un reactivo de Grignard y los compuestos intermedios obtenidos son solo moderadamente estables, tanto en solución como en estado sólido, lo cual complica una implementación industrial de dichas operaciones de síntesis;
- 35 • la preparación de $[\text{Ru}(\text{dieno})(\text{OOCR})_2]_n$ con el procedimiento de la técnica anterior requiere al menos dos etapas partiendo de $[\text{Ru}(\text{dieno})\text{Cl}_2]$, y requiere la formación de un compuesto intermedio difícil de manipular;
- el desplazamiento del ligando metilalilo mediante protonación se ha mostrado únicamente usando ácidos haloacéticos o algunos ácido aril carboxílicos, es decir, este procedimiento no es general;
- 40 • el $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{acetato})_2]$ no pudo obtenerse directamente a partir del complejo *bis*-metilalilo y tuvo que sintetizarse a partir de $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{OCCF}_3)_2]_2$ mediante intercambio de ligandos aniónicos con sales acetato, agregando, de esta forma, una etapa adicional al procedimiento general. Además, el rendimiento general de su preparación es muy pobre.

Además, los compuestos $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{OOCR})_2]_n$ conocidos (citados anteriormente) conllevan los inconvenientes de ser también solo moderadamente estables en la presencia de aire, haciendo con ello que la manipulación de los materiales de partida, así como la preparación de los catalizadores de $[\text{Ru}(\text{PP})(\text{COOR})_2]$, sea difícil y costosa en tiempo.

- 45 B. Kavanagh y otros (en J. Chem. Soc. Dalton Trans., pág. 328, (1993)) reporta la preparación de complejos de Ru(IV)-dicarboxilato a partir de Ru(IV) dímero, que es una especie mucho más reactiva que el $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{Cl})_2]$ polímero. Además, la química del Ru(IV) es completamente diferente de la del Ru(II), no solamente debido al diferente estado de oxidación (siendo el Ru(IV) lábil y siendo el Ru(II) inerte), sino también debido a la presencia de ligandos diferentes (anión alílico frente a sistema π carbón-carbón) y, por ello, dicho documento no puede sugerir la presente invención.

En consecuencia, existe una necesidad de un procedimiento mejorado para la obtención de complejos del tipo $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{OOCR})_2]_n$, que permitan una eficacia mejorada. Además, existe igualmente una necesidad de nuevos complejos del tipo $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{OOCR})_2]_n$, que permitan una manipulación más sencilla, asegurando a la vez alto rendimiento para la producción, por ejemplo, de catalizadores de $[\text{Ru}(\text{PP})(\text{OOCR})_2]_n$.

5 Descripción de la invención

De manera sorprendente, los autores de la presente invención han encontrado que los complejos de $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{OOCR})_2]_n$ pueden obtenerse en una etapa, a partir del precursor $[\text{Ru}(\text{dieno})\text{Cl}_2]$, mediante la reacción de dicho precursor con una sal de ácido carboxílico bajo condición de reacción conveniente y altamente productiva (este procedimiento está fuera del ámbito de la presente invención).

10 En la presente invención se describe un procedimiento para la preparación de un compuesto de la fórmula



en la que n es 1 ó 2;

v es 0, 1 ó 2;

S es una molécula coordinada de un disolvente aprótico o agua;

15 “dieno” representa un compuesto hidrocarburo de C_4 - C_{15} lineal o ramificado que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono o un grupo hidrocarburo de C_7 - C_{20} cíclico que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono; y

R^1 representa:

• un átomo de hidrógeno;

20 • un grupo piridilo;

• un grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno a cinco átomos de halógeno y/o grupos alquilo o alcoxi-
lo de C_{1-4} ; o

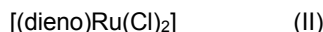
• un grupo alquilo o alqueno de C_{1-18} el cual está

opcionalmente halogenado;

25 opcionalmente sustituido por un grupo fenilo, estando el grupo fenilo opcionalmente sustituido por uno a cinco átomos de halógeno y/o por grupos alquilo o alcoxi-
lo de C_{1-4} ; y

opcionalmente comprendiendo uno o dos grupos funcionales OH, amino, éter o tioéter;

que comprende la etapa de reacción de un compuesto precursor de fórmula



30 en el que “dieno” tiene el mismo significado definido en la fórmula (I); en la presencia de un carboxilato $(\text{R}^1\text{COO})_m\text{M}$, en el que R^1 es tal como se ha definido anteriormente y M es un catión alcalino (m es 1) o alcalinotérreo (m es 2), y dicha reacción se lleva a cabo en un disolvente aprótico polar y bajo atmósfera inerte.

35 Con fines de clarificación, es necesario mencionar que el compuesto (I) comprende complejos que tienen varias estructuras, es decir, monómeros en los que cada grupo R^1COO está coordinado a solamente un Ru (es decir, $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{OOCR}^1)_2]$), o dímeros en los que al menos uno de los grupos R^1COO está coordinado a dos Ru (por ejemplo, $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{OOCR}^1)(\mu\text{-OOCR}^1)]_2$ o $[(\text{dieno})\text{Ru}(\mu\text{-OOCR}^1)_2]_2$).

40 Con fines de clarificación, es necesario mencionar que por la expresión “compuesto hidrocarburo que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono”, usada en la definición de dieno, se entiende un ligando neutro y no un sistema alílico.

Igualmente, se describe que dicho S es el mismo que el disolvente aprótico polar usado como disolvente del procedimiento o es agua. Estando este último, por ejemplo, presente en la mezcla de reacción durante el procedimiento. Igualmente, se describe que dicho S es una amina o una amida, por ejemplo la usada como disolvente aprótico polar, tal como una descrita en la presente invención más adelante. Igualmente, se describe que dicho compuesto (I) es un compuesto en el que v es 0, es decir un compuesto de fórmula $[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{OOCR}^1)_2]_n$.

Igualmente, se describe que dicho “dieno” es un compuesto hidrocarburo de C_7 - C_{12} , o de C_7 - C_{10} que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono, opcionalmente sustituido, por ejemplo, un compuesto hidrocarburo de C_7 - C_{12} , o

de C₇-C₁₀ cíclico que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono. Así mismo, una persona experta en la técnica comprenderá que por “hidrocarburo cíclico” se entiende un compuesto que comprende un resto cíclico.

Como ejemplos no limitativos de “dieno” adecuado se pueden citar compuestos tales como COD (cicloocta-1,5-dieno) o NBD (norbornadieno), 2,4-dimetil-1,3-pentadieno o también ciclohepta-1,4-dieno.

- 5 Los ejemplos de “dieno” proporcionados anteriormente son aplicables a ambos compuestos (I) y (II).

El precursor (II) es bien conocido a partir de la literatura, y en particular [(COD)Ru(Cl)₂] o [(NBD)Ru(Cl)₂].

- 10 Otro constituyente del compuesto (I) es el grupo carboxílico R¹COO. Los compuestos de fórmula (I) pueden ser monómeros (n=1) o dímeros (n=2), dependiendo fundamentalmente de la naturaleza exacta del grupo R¹, por ejemplo, cuando R¹ es un grupo metilo el compuesto es monómero, mientras que cuando R¹ es CCl₃ el compuesto es dímero. En algunos casos, dicho compuesto (I) puede existir en las dos formas (monómera y dímera).

Igualmente, se describe que dicho grupo R¹ representa:

- un grupo alquilo de C₁₋₁₂ el cual está

opcionalmente halogenado;

opcionalmente substituido por un grupo fenilo, y

- 15 opcionalmente comprendiendo un grupo funcional OH, amino o éter; o

- un grupo fenilo opcionalmente substituido por uno a tres, o cinco, átomos de halógeno y/o grupos alquilo o alcóxido de C₁₋₄.

Igualmente, se describe que dicho grupo R¹ representa un grupo alquilo de C₂₋₁₀, opcionalmente ramificado en la posición α y/o β.

- 20 Igualmente, se describe que dicho grupo R¹ representa un grupo alquilo de C₂₋₁₀ ramificado que comprende en la posición α un átomo de carbono terciario o cuaternario y/o en la posición β un átomo de carbono cuaternario y dicho R¹ comprende opcionalmente un grupo funcional OH, amino o éter, e igualmente opcionalmente comprende un grupo fenilo, estando el grupo fenilo opcionalmente substituido por uno a cinco átomos de halógeno y/o grupos alquilo o alcóxido de C₁₋₄.

- 25 Con fines de clarificación, mediante la expresión “posición α” se entiende el significado usual en la técnica, es decir, el átomo de carbono directamente unido al resto COO del grupo R¹COO. De manera similar, la expresión “posición β” se entiende un átomo de carbono directamente unido a la posición α.

- 30 El grupo R¹COO del compuesto (I) se introduce mediante la reacción del compuesto (R¹COO)_mM con el compuesto (II). De acuerdo con una realización particular de la invención, dicho catión M es Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ o Ba²⁺, y particularmente Na⁺ o K⁺.

Como ejemplos no limitativos de R¹COOM, y consecuentemente del grupo R¹COO de (I), se puede citar las sales de potasio o sodio de acetato, mono-, di-, tricloroacetato, propionato, isobutirato, pivalato, ^tBu-acetato, 2-Et-hexanoato, ciclohexanocarboxilato picolinato, cinnamato, benzoato, 4-Me-benzoato, 4-OMe-benzoato, 3,5-dicloro-benzoato, isovalerato, adamantano o sec-butirato.

- 35 Dicho R¹COOM puede usarse como una sal preformada o puede generarse *in situ*. Realmente, el R¹COOM puede formarse *in situ* mediante la adición al medio de reacción de una base (tal como una amina, un hidróxido o alcóxido alcalino o alcalinotérreo, o carbonatos alcalinos) y, a continuación, un ácido R¹COOH o viceversa.

- 40 Tal como comprenderá bien una persona experta en la técnica, por “disolvente aprótico polar” se entiende que dicho disolvente tiene un pK_a mayor de 18 y una constante dieléctrica ε mayor de 20, medida dicha constante en condiciones convencionales. Dicha constante puede obtenerse en manuales de química tales como “Handbook of Chemistry and Physics”, 87th edition, págs. 15-13 a 15-23, (2006-2007), ISBN 978-0-8493-0487-3, o tal como “Advanced Organic Chemistry” de March, 5th edition, ISBN 0-471-58589-0, o cualquier otra referencia similar.

- 45 Igualmente, se describe que dicho disolvente tiene un pK_a mayor de 20 y una constante dieléctrica ε mayor de 30, medida dicha constante en condiciones convencionales. Por supuesto, una persona experta en la técnica conoce que la elección del disolvente es una función de la naturaleza del complejo y la persona experta en la técnica está capacitada para seleccionar el disolvente el más conveniente en cada caso para optimizar la reacción.

- 50 Igualmente, es bien sabido por la persona experta en la técnica que dicho disolvente es un líquido con un punto de fusión por debajo de la temperatura de reacción. Así mismo, es útil mencionar que otra ventaja del procedimiento descrito es que el disolvente usado no precisa requisitos particulares relativos a los contenidos en agua, por ejemplo, no necesita ser anhidro, hecho que simplifica de manera significativa cualquier industrialización de dicho proce-

dimiento. En particular, pueden usarse disolventes de grado técnico, por ejemplo, los que pueden contener hasta 1 ó 2 % p/p de agua.

Como ejemplo típico de dicho disolvente, se pueden citar los siguientes:

- 5
 - una amida de C_{2-12} , en particular una N-alquil o N,N-dialquil amida de C_{3-8} (por ejemplo, acetamida, N,N-dimetil-acetamida, N,N-dimetil-formamida, N-acetil-piperidina o N-acetil-pirrolidina),
 - un sulfóxido de C_{2-6} (por ejemplo, DMSO),
 - una N-alquil lactama de C_{6-9} (por ejemplo, N-metil pirrolidona),
 - un carbamato o urea de C_{4-8} (por ejemplo, tetrametilurea),
 - una amina de C_{4-8} (por ejemplo, ^tBu-amina), o
- 10
 - mezcla de las mismas.

Los disolventes particularmente apreciados son N,N-dialquil amidas de C_{3-8} (N,N-dimetil-formamida, N,N-dimetil-acetamida), lactamas de C_{5-10} (N-metilpirrolidona) o ^tBu-amina.

- 15 El procedimiento descrito puede llevarse a cabo dentro de un amplio intervalo de temperaturas. De acuerdo con una realización particular de la invención, la temperatura está comprendida entre 10°C y 100°C, más preferiblemente entre 15°C y 70°C. Por supuesto, una persona experta en la técnica es igualmente capaz de seleccionar la temperatura preferida como una función del punto de fusión y ebullición, así como de las propiedades específicas de dicho disolvente, así como el tiempo deseado de reacción o conversión.

- 20 El procedimiento descrito se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte, o una esencialmente libre de oxígeno. Una persona experta en la técnica conoce lo que se entiende por una atmósfera inerte, y como ejemplo no limitativo de dicha atmósfera, se puede citar una atmósfera de nitrógeno o de argón.

Las maneras típicas de ejecutar el procedimiento descrito se reportan en la presente invención más adelante en los ejemplos.

Algunos de los complejos de fórmula (I) obtenidos mediante el procedimiento descrito son nuevos compuestos que poseen propiedades muy interesantes. Por ello, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula

- 25
$$\{[(\text{dieno})\text{Ru}(\text{OOCR}^2)_2]_n(\text{S})_v\} \quad (\text{I}')$$

en la que n, v, S y “dieno” tienen el significado anteriormente indicado para el compuesto (I); y

R² representa

- 30
 - un grupo alquilo de C_2-C_{18} ramificado que comprende en la posición α un átomo de carbono terciario o cuaternario y/o en la posición β un átomo de carbono cuaternario; comprendiendo opcionalmente dicho grupo un grupo funcional OH, amino o éter; estando dicho grupo opcionalmente substituido por un grupo fenilo, estando el grupo fenilo opcionalmente substituido por uno a cinco átomos de halógeno y/o por grupos alquilo o alcoxilo de C_{1-4} ; o
 - un grupo CHR³Ph, en el que R³ es un grupo OH o NH₂ y Ph es un grupo fenilo opcionalmente substituido por uno a cinco átomos de halógeno y/o por grupos alquilo o alcoxilo de C_{1-4} .

- 35 Dichos complejos de fórmula (I') han probado ser particularmente estables al aire y adecuados para una preparación simplificada de los catalizadores conocidos de fórmula $[\text{Ru}(\text{PP})(\text{OOCR}^2)_2]$, tal como se mostrará adicionalmente más adelante.

De acuerdo con una realización particular del compuesto (I'), dicho “dieno” es un compuesto hidrocarburo de C_7-C_{12} que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono, opcionalmente substituido.

- 40 De acuerdo con una realización particular del compuesto (I'), dicho disolvente aprótico polar es una amida de C_{2-12} , un sulfóxido de C_{2-6} , una N-alquil lactama de C_{6-9} , un carbamato o urea de C_{4-8} , una amina de C_{4-8} o una mezcla de los mismos.

De acuerdo con una realización particular del compuesto (I'), dichos compuestos son aquellos en los que dieno representa COD o NBD.

- 45 De acuerdo con una realización particular del compuesto (I'), dicho grupo R² es:

- un grupo alquilo de C_{3-10} ramificado de fórmula $\text{C}(\text{R}^4)_2\text{C}(\text{R}^5)_3$, en el que cada R⁴ o R⁵, independientemente entre ellos, representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_{1-3} , a condición de que si todos los R⁴

son átomos de hidrógeno, en ese caso todos los R⁵ son grupos alquilo, o si al menos un R⁵ es un átomo de hidrógeno, en ese caso, un R⁴ es un grupo alquilo; comprendiendo dicho R² opcionalmente un grupo funcional OH, amino o éter; o

• un grupo CR⁷R⁶Ph, en el que R⁶ es un grupo metilo o un grupo OH o NH₂, R⁷ es un grupo metilo o un átomo de hidrógeno, y Ph es un grupo fenilo opcionalmente substituido por uno a cinco átomos de halógeno y/o por grupos alquilo o alcoxilo de C₁₋₄.

De acuerdo con una realización particular del compuesto (I'), dicho grupo R² representa un grupo alquilo de C₃₋₁₀ ramificado, o incluso un grupo alquilo de C₄, tal como anteriormente se ha definido.

Con fines de clarificación, se hace notar que el átomo de carbono que porta los grupos R³ está en la posición α de dicho R² y, de manera similar, el átomo de carbono que porta los grupos R⁴ está en la posición β de dicho R².

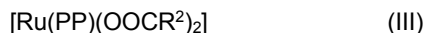
De acuerdo con una realización particular del compuesto (I'), R² representa un grupo ^tBu, ⁱPr, neopentilo, ^{sec}Bu o adamantilo.

De acuerdo con una realización particular del compuesto (I'), v es 0. Como alternativa, v puede ser 1 ó 2, en particular cuando el procedimiento de la invención se lleva a cabo en un disolvente tal como amida o amina aprótica polar (en tal caso, S sería la misma amida o amina), por ejemplo, tal como se ha definido anteriormente en la presente invención.

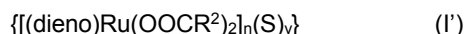
De acuerdo con una realización particular del compuesto (I'), es uno de los siguientes: {[(COD)Ru(O₂C^tBu)]₂(μ-O₂C^tBu)₂}, [(COD)Ru(O₂C^tBu)]₂, {[(NBD)Ru(O₂C^tBu)]₂(μ-O₂C^tBu)₂}, [(NBD)Ru(O₂C^tBu)]₂, {[(COD)Ru(O₂CⁱPr)]₂(μ-O₂CⁱPr)₂}, [(COD)Ru(O₂CⁱPr)]₂, {[(COD)Ru(O₂CCH₂tBu)]₂(μ-O₂CCH₂tBu)₂}, [(COD)Ru(O₂CCH₂tBu)]₂, {[(COD)Ru(O₂CAd)]₂(μ-O₂CAd)₂} (significando Ad adamantilo), {[(COD)Ru(O₂C^{sec}Bu)]₂(μ-O₂C^{sec}Bu)₂}, [(COD)Ru(O₂C^{sec}Bu)]₂, [(COD)Ru(O₂CC(Me)₂NH₂)₂], [(COD)Ru(O₂CC(Me)₂OH)₂], [(COD)Ru(O₂CC(Me)₂OMe)₂], [(COD)Ru(O₂CCH(OH)Ph)₂], [(COD)Ru(O₂CC(Me)₂CH₂OH)₂], o {[(COD)Ru(O₂CC(Me)CH₂OH)₂(μ-O₂CC(Me)₂CH₂OH)₂]}.

Tal como se ha mencionado anteriormente, uno de los objetivos de la presente invención es igualmente proporcionar complejos del tipo [(dieno)Ru(OOCR)₂]_n, que permitan una manipulación más simple, al mismo tiempo que se aseguran altos rendimientos para la producción del catalizador [Ru(PP)(OOCR)₂], y el procedimiento correspondiente para la preparación de dicho catalizador [Ru(PP)(OOCR)₂].

Por ello, otro objeto de la presente invención concierne a un procedimiento para la preparación de un compuesto de la fórmula



en la que PP representa una bis(diarilfosfina) de C₂₅₋₆₀ y R³ un grupo tal como se ha definido anteriormente para el compuesto (I'):



tal como se ha definido anteriormente;

se hace reaccionar con una bis(diarilfosfina) de C₂₅₋₆₀ (PP), a una temperatura comprendida entre 20°C y 200°C.

La ventaja de dicho procedimiento es que puede llevarse a cabo, con resultados muy eficaces, igualmente bajo una atmósfera conteniendo oxígeno, tal como aire (es decir, sin ninguna exigencia técnica particular), puesto que los nuevos materiales de partida son por sí mismos estables bajo dichas condiciones, al contrario de los materiales de partida de la técnica anterior.

Las bis(diarilfosfina) (PP) son conocidas por ser estables al aire *per se* y son igualmente bien conocidas para una persona experta en la técnica. Como ejemplos no limitativos, típicos, se pueden citar los siguientes: bis(difenilfosfino)metano, 1,2-bis(diifenilfosfino)etano, cis-1,2-bis(difenilfosfino)etileno, 1,2-bis(difenilfosfino)benceno, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 1,2-bis(difenilfosfino)propano (PROPHOS, enantiómero R o S), 1,4 -(bis(difenilfosfino)butano, 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)xanteno (Xantpos), 4,6-bis(difenilfosfino)fenoxazina (Nixatphos), 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo (BINAP, racémico o enantiómero R o S), 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-bifenilo (BIPHEP, racémico o enantiómero R o S), 5,5-bis(difenilfosfino)-4,4-bis-1,3-benzodioxol (SEGPPOS, racémico o enantiómero R o S).

El procedimiento para la preparación del compuesto (III) se lleva a cabo de manera conveniente en un disolvente. Dicho disolvente puede ser cualquier disolvente previamente usado en la técnica anterior para la preparación de catalizadores [Ru(PP)(OOCR)₂] en general. La elección del disolvente es una función de la naturaleza del complejo y la persona experta en la técnica es muy capaz de seleccionar el disolvente el más adecuado en cada caso, para optimizar la reacción de hidrogenación. No obstante, como ejemplo típico de dicho disolvente inerte se pueden citar disolventes tales como:

- disolventes aromáticos de C₆₋₁₀ tales como tolueno, anisol o xileno,
- ésteres de C₃₋₉ tales como acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo,
- éteres de C₄₋₂₀ tales como éter dietílico, éter dibutílico, tetrahidrofurano; o
- mezclas de los mismos.

5 Los disolventes particularmente apreciados son los aromáticos, éteres o mezclas de los mismos.

Como se ha mencionado anteriormente, la preparación del compuesto (III) puede llevarse a cabo bajo atmósfera inerte o conteniendo oxígeno. Por atmósfera inerte se entiende lo mismo que anteriormente. Por atmósfera conteniendo oxígeno se entiende cualquier mezcla de una atmósfera inerte y oxígeno, tal como, por ejemplo, aire. De acuerdo con una realización de la presente invención, es preferible llevar a cabo el procedimiento bajo una atmósfera conteniendo oxígeno.

Con fines de clarificación, es preciso mencionar que los presentes complejos (I), (I'), (II) y (III) son todos ellos formalmente complejos de Ru(II).

Las maneras típicas de realizar el procedimiento de la invención se reportan en la presente invención más adelante en los ejemplos.

15 Ejemplos

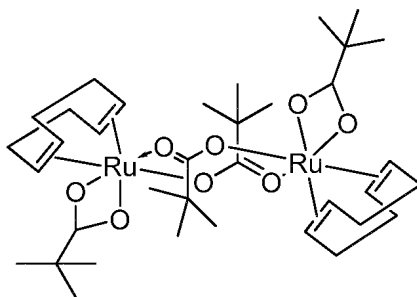
La invención se describirá a continuación con mayor detalle mediante los ejemplos siguientes, en los que las temperaturas están indicadas en grados centígrados y las abreviaturas tienen los significados usuales en la técnica.

20 Todos los reactivos y disolventes se usaron tal y como se adquirieron en grado técnico sin purificación adicional. Los espectros de RMN se registraron sobre un espectrómetro Bruker AM-400 (¹H a 400 MHz, ¹³C a 100,6 Mhz, y ³¹P a 161,9 MHz) y normalmente medidos a 300 K, en CD₂Cl₂ salvo que se indique lo contrario. Los desplazamientos químicos están listados en ppm, y la constante de acoplamiento en Hz. Los espectros de IR se registraron sobre un espectrómetro Perkin Elmer FT-IR, y las frecuencias están dadas en cm⁻¹.

Ejemplo 1

Preparación de algunos complejos de fórmula (I) o (I') de acuerdo con el procedimiento de la invención

25 *-Síntesis de [(COD)Ru(O₂C^tBu)]₂(μ-O₂C^tBu)₂ y [(COD)Ru(O₂C^tBu)₂]: mediante reacción directa de [(COD)RuCl₂]_n polímero con ácido piválico en la presencia de una base, en DMF*



30 Se agregó ácido piválico (10,0 g, 98 mmol) a temperatura ambiente a una suspensión de [(COD)RuCl₂]_n (10,0 g, 35,6 mmol) en DMF (40 g) bajo nitrógeno. La mezcla se calentó a 50°C y, a continuación, se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 89 mmol), gota a gota, durante una hora bajo agitación. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 50°C durante otras 20 horas, durante las cuales el producto precipitó. A continuación, la mezcla se enfrió a 5°C y el sólido microcristalino se recogió mediante filtración y los licores madre se separaron. A continuación, el sólido se lavó con DMF (2x50 ml), agua (3x50 ml) y, a continuación, con MeOH (50 ml), proporcionando 12,4 g del producto dímero (85% e rendimiento) después de secado bajo vacío.

35 IR (puro): 2953,5 (m), 2950-2920 (w) 1568,1 (s); 1479 (s), 1406 (s).

¹H-RMN: 4,5 (m, 1H, CH); 4,3 (m, 1H, CH); 4,2 (m, 1H, CH); 4,0 (m, 1H, CH); 2,5 (m, 2H, CH₂); 2,3 (m, 2H, CH₂); 2,2 (m, 1H, CH₂); 2,1 (m, 1H, CH₂); 2,0 (m, 2H, CH₂); 1,12 (s, 9H, ^tBu); 1,11 (s, 9H, ^tBu).

¹³C-RMN: 194,5 (O-C=O); 191,9 (O-C=O); 97,9 (CH); 96,5 (CH); 88,5 (CH); 83,5 (CH); 41,6 (C); 40,9 (C); 30,3 (CH₂); 29,8 (CH₂); 28,4 (CH₂); 28,2 (CH₃); 28,1 (CH₂); 27,9 (CH₃).

Los licores madre obtenidos anteriormente se concentraron para permitir la cristalización de $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2]$, el cual se recogió, se lavó con MeOH frío y se secó en vacío, proporcionando 1,7 g de producto en la forma de compuesto monómero.

IR (puro): 2959 (m), 2950-2920 (w); 1476 (s), 1492 (s), 1426 (s).

- 5 ^1H -RMN: 4,5 (m, 2H, CH); 3,2 (, m, 2H, CH); 2,38 (m, 2H, CH₂); 2,3 (m, 2H, CH₂); 2,2 (m, 2H, CH₂); 2,08 (m, 2H, CH₂); 2,0 (m, 2H, CH₂); 1,05 (s, 18H, ^tBu).

^{13}C -RMN: 199 (O-C=O); 89,3 (CH); 85,7 (CH); 40,5 (C); 31,6 (CH₂); 27,7 (CH₂); 26,3 (CH₃).

-Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})]_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2\}$: mediante reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polímero con ácido píválico en presencia de una base, en NMP

- 10 Se agregó ácido píválico (6,0 g, 59 mmol) a temperatura ambiente, bajo nitrógeno, a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (5,0 g, 17,8 mmol) en NMP (20 g). La mezcla se calentó a 50°C y, a continuación, se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 54 mmol), gota a gota, durante una 1 hora bajo agitación. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 50°C durante otras 20 horas, durante las cuales el producto precipitó. A continuación, la mezcla se enfrió a 5°C y el sólido microcristalino se recogió mediante filtración. A continuación, el sólido se lavó con NMP (2x20 ml), agua (3x50 ml) y, a continuación, con MeOH (20 ml), proporcionando 6,0 g del producto dímero (82% e rendimiento) después de secado bajo vacío.
- 15

Los datos analíticos fueron idénticos a los obtenidos anteriormente.

-Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})(^t\text{BuNH}_2)]_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2\}$: mediante reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polímero con ácido píválico en presencia de una base en ^tBuNH₂

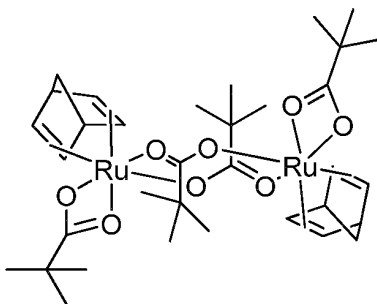
- 20 Se agregó ácido píválico (6,0 g, 59 mmol) a temperatura ambiente, bajo nitrógeno, a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (5,0 g, 17,8 mmol) en ^tBuNH₂ (20 g). La mezcla se calentó a 50°C y, a continuación, se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 54 mmol), gota a gota, durante una 1 hora bajo agitación. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 50°C durante otras 20 horas, durante las cuales el producto precipitó. A continuación, la mezcla se enfrió a 5°C y el sólido microcristalino se recogió mediante filtración. A continuación, el sólido se lavó con agua (3x50 ml) y, a continuación, con MeOH (20 ml) frío, proporcionando 6,4 g del producto dímero (74% e rendimiento) después de secado bajo vacío.
- 25

IR (puro): 3927,9 (w), 2957 (m), 2950-2920 (w) 1578,5 (s), 1560,6 (s), 1488 (s), 1478,4 (s), 1438 (s).

- 30 ^1H -RMN: 9,1 (bd, 1H, J= 9,9, NH₂), 4,2 (m, 1H, CH); 3,97 (m, 1H, CH); 3,72 (m, 1H, CH); 3,37 (m, 1H, CH); 2,75 (bd, 1H, J= 9,9, NH₂); 2,4-2,0 (series de m, 6H, CH₂); 1,8 (m, 2H, CH₂); 1,32 (s, 9H, ^tBu), 1,2 (s, 9H, ^tBu), 1,03 (s, 9H, ^tBu).

^{13}C -RMN: 197,2 (O-C=O); 189 (O-C=O); 89,2 (CH); 89,0 (CH); 81,8 (CH); 77,9 (CH); 54,6 (C); 40,2 (C); 40,15 (C); 30,9 (CH₂); 29,9 (CH₃); 29,6 (CH₂); 28,3 (CH₃); 28,2 (CH₂); 27,4 (CH₂); 26,7 (CH₃).

-Síntesis de $\{[(\text{NBD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})]_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2\}$: mediante reacción directa de $[(\text{NBD})\text{RuCl}_2]_n$ polímero con ácido píválico en presencia de base

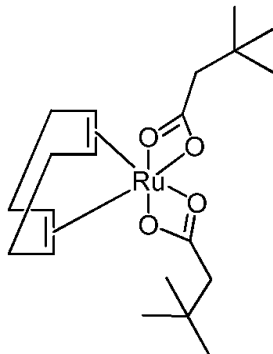


- 35 Se agregó ácido píválico (4,6 g, 45 mmol) a temperatura ambiente a una suspensión de $[(\text{NBD})\text{RuCl}_2]_n$ (4,0 g, 15 mmol) en DMF (15 g) bajo nitrógeno. La mezcla se calentó a 40°C y, a continuación, se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 45 mmol), gota a gota, durante una 15 minutos bajo agitación. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 40°C durante otras 40 horas, durante las cuales el producto precipitó. A continuación, la mezcla se enfrió a 5°C y el sólido se recogió mediante filtración. A continuación, el sólido se lavó con DMF (20 ml), agua (2x20 ml) y, a continuación, con MeOH (3x10 ml), proporcionando 5,0 g de producto (84% de rendimiento) después de secado bajo vacío.
- 40

^1H -RMN: 4,8 (m, 1H, CH); 4,6 (m, 1H, CH); 4,4 (m, 2H, CH); 4,0 (s ancho, 1H, CH); 3,8 (s ancho, 1H, CH); 1,65 (m, 1H, CH₂); 1,58 (m, 1H, CH₂); 1,12 (s, 9H, ^tBu), 1,10 (s, 9H, ^tBu).

^{13}C -RMN: 194,7 (O-C=O); 191,2 (O-C=O); 81,8 (CH); 81,3 (CH); 73,7 (CH); 70,7 (CH); 60,2 (CH₂); 51,6 (CH); 51,3 (CH); 41,6 (C); 40,7 (C); 28,3 (CH₃); 27,9 (CH₃).

-Síntesis de $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCH}_2^t\text{Bu})_2]$ mediante reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polímero con ácido *t*-butilacético en presencia de base



5

Se agregó ácido *t*-butilacético (12,4 g, 107 mmol) a temperatura ambiente, bajo nitrógeno, a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (10,0 g, 35,6 mmol) en DMF (40 g). Esta mezcla se agitó y, a continuación, se calentó a 40°C y se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 107 mmol), gota a gota, durante una 1 hora bajo agitación. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 40°C durante otras 20 horas, durante las cuales precipitó un sólido. El medio de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el precipitado se recogió mediante filtración. El sólido se lavó con agua (3x50 ml), MeOH (50 ml) y se secó bajo vacío, proporcionando 12,0 g de producto (77% de rendimiento). Aunque el producto precipitó como un dímero de acuerdo con su espectro de IR, proporcionó fácilmente el monómero en solución tal como se muestra por su espectro de RMN.

10

IR (puro): 3000-2800 (w), 1575 (s), 1399 (s).

^1H -RMN: 4,5 (m, 2H, CH); 3,2 (m, 2H, CH); 2,38 (m, 2H, CH₂); 2,3 (m, 2H, CH₂); 2,2 (m, 2H, CH₂); 2,08 (s, 2H, CH₂), 2,0 (m, 2H, CH₂), 1,05 (s, 18H, ^{*t*}Bu).

15

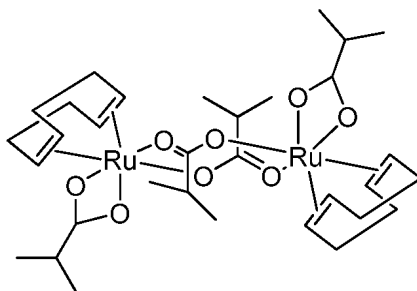
^{13}C -RMN: 192,8 (O-C=O); 89,3 (CH); 84,5 (CH); 51,6 (CH₂); 31,7 (CH₃); 31,2 (C); 29,9 (CH₃); 27,4 (CH₂).

A continuación, la solución en CD₂Cl₂ de la muestra de RMN se evaporó a sequedad proporcionando un sólido que mostró ser el monómero en el análisis de IR.

IR (puro): 2951 (m), 2950-2820 (w), 1502 (s), 1441 (s), 1415 (s).

20

-Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^i\text{Pr})]_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^i\text{Pr})_2\}$ mediante reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polímero con isobutirato potásico



Se agregó isobutirato potásico (13,5 g, 107 mmol) a temperatura ambiente, bajo nitrógeno, a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (10,0 g, 35,6 mmol) en DMF (30 g). La mezcla se agitó a 40°C durante 20 horas, durante las cuales precipitó un sólido. A continuación, se enfrió a temperatura ambiente y el precipitado se recogió mediante filtración. El precipitado se lavó con agua (3x50 ml), MeOH (1x30 ml) y se secó bajo vacío, proporcionando el producto (11,2 g, 82%).

25

^1H -RMN: 4,5 (m, 1H, CH); 4,3 (m, 1H, CH); 4,2 (m, 1H, CH); 4,0 (m, 1H, CH); 2,6-1,9 (series de m, 10H, 2CH+4CH₂); 1,11 (d, J=3,2 Hz, 6H, CH₃); 1,08 (d, J=3,2 Hz, 6H, CH₃).

30

^{13}C -RMN: 193,5 (O-C=O); 191,7 (O-C=O); 97,9 (CH); 97,0 (CH); 88,8 (CH); 84,8 (CH); 39,4 (CH); 38,0 (CH); 30,2 (CH₂); 30,1 (CH₂); 28,6 (CH₂); 28,4 (CH₃); 20,2 (CH₃); 20,1 (CH₃).

Los licores madre se concentraron para permitir la cristalización de $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^i\text{Pr})_2]$, el cual se recogió, se lavó con MeOH frío y se secó en vacío, proporcionando 1,1 g de producto en la forma de un monómero.

IR (puro): 2950-2820 (w); 1470 (s), 1452 (s), 1426 (s).

5 *-Síntesis de $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ mediante reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polímero con benzoato potásico en DMA*

Se agregó benzoato potásico (8,5 g, 53,6 mmol) a temperatura ambiente, bajo nitrógeno, a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (5,0 g, 17,8 mmol) en DMA (40 g). A continuación, esta mezcla agitada se calentó a 80°C durante 2 horas bajo agitación. El medio de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se agregó agua (50 ml). Precipitó un sólido, el cual se recogió, se lavó con agua (3x50 ml), MeOH (20 ml) frío y se secó bajo vacío, proporcionando 7,5 g de producto (93% de rendimiento).

^1H -RMN: 8,1 (d, 4H, Ar); 7,6 (t, 2H, Ar); 7,4 (t, 4H, Ar); 4,8 (m, 2H, CH); 3,3 (m, 2H, CH); 2,5 (m, 4H, CH₂); 2,3 (m, 2H, CH₂); 2,1 (m, 2H, CH₂).

^{13}C -RMN: 185 (O-C=O); 131,8 (CH); 131,4 (C); 128,7 (CH); 128,6 (CH); 89,5 (CH); 85,0 (CH); 33,2 (CH₂); 28,0 (CH₂).

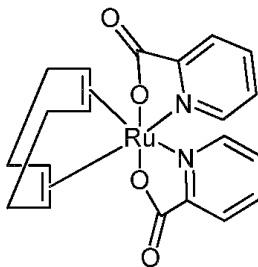
15 *-Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCl}_3)_2]_2(\text{H}_2\text{O})\}$ mediante reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polímero con CCl_3COOH en presencia de una base*

Se agregó ácido tricloroacético (16,0 g, 98 mmol), bajo nitrógeno, a temperatura ambiente a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (10,0 g, 35,6 mmol) en DMF (40 g). La mezcla se calentó a 50°C y, a continuación, se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 89 mmol), gota a gota, durante una 1 hora bajo agitación. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 50°C durante otras 20 horas, durante las cuales el producto precipitó. A continuación, la mezcla se enfrió a 5°C y el sólido se recogió mediante filtración. A continuación, el sólido se lavó con DMF (2x50 ml), agua (3x50 ml) y, a continuación, con MeOH (50 ml), proporcionando 18,4 g de producto (94% de rendimiento) después de secado bajo vacío.

IR (puro): 3350 (b) (H₂O); 2950-2920 (w) (COD); 1670 (s) (COO).

25 ^1H -RMN: 13,0 (s, 2H, H₂O); 4,4-4,2 (m ancho, 8H, CH); 2,4-1,8 (m nacho, 16H, CH₂).

-Síntesis de $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Py})_2]$ mediante reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polímero con ácido picolínico en presencia de una base

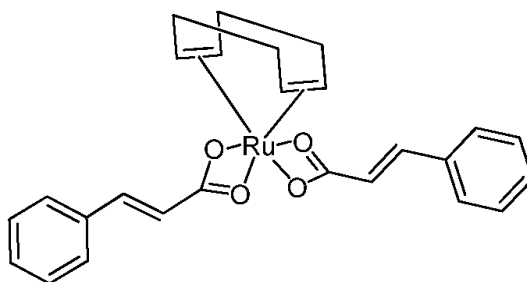


30 Se agregó ácido picolínico (13,2 g, 107 mmol), a temperatura ambiente, bajo nitrógeno, a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (10,0 g, 35,6 mmol) en DMF (40 g). La mezcla se calentó a 40°C y se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 107 mmol), gota a gota, durante una 1 hora bajo agitación. La mezcla de reacción se agitó a 40°C durante otras 20 horas, durante las cuales precipitó un sólido. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el precipitado se recogió mediante filtración. El precipitado se lavó con agua (3x50 ml), MeOH (50 ml) y se secó bajo vacío, proporcionando 13,0 g de producto (81% de rendimiento).

35 ^1H -RMN: 8,7 (m, 2H, Ar); 8,0 (m, 2H, Ar); 7,8 (m, 2H, Ar); 7,5 (m, 2H, Ar); 4,5 (m, 2H, CH); 3,3 (m, 2H, CH); 2,8 (m, 2H, CH₂); 2,45 (m, 2H, CH₂); 2,36 (m, 2H, CH₂); 2,2 (m, 2H, CH₂).

^{13}C -RMN: 172,8 (O-C=O); 151,1 (C-Ar); 148,4 (CH-Ar); 138,0 (CH-Ar); 128,2 (CH-Ar); 127,0 (CH-Ar); 96,6 (CH); 95,7 (CH); 30,9 (CH₂); 28,8 (CH₂).

40 *-Síntesis de $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHPh})_2]$ mediante reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polímero con ácido cinnámico en presencia de una base*



Se agregó ácido cinnámico (15,8 g, 107 mmol), a temperatura ambiente, bajo nitrógeno, a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (10,0 g, 35,6 mmol) en DMF (40 g). A continuación, esta mezcla se calentó a 40°C y se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 107 mmol), gota a gota, durante una 1 hora bajo agitación. La mezcla de reacción se agitó a 40°C durante otras 20 horas, durante las cuales precipitó un sólido. A continuación, este se enfrió a temperatura ambiente y el precipitado se recogió mediante filtración. Este se lavó con agua (3x50 ml), MeOH (50 ml) y se secó bajo vacío, proporcionando 12,8 g de producto (71% de rendimiento).

^1H -RMN: 7,7 (d, $J=15,03$ Hz, 2H, CH); 7,5 (m, 4H, Ar); 7,4 (m, 6H, Ar); 6,3 (d, $J=15,03$ Hz, 2H, CH); 4,7 (m, 2H, CH); 3,3 (m, 2H, CH); 2,5-1,9 (series de m, 8H, CH_2).

^{13}C -RMN: 185,4 (O=C=O); 143,9 (CH); 134,8 (C-Ar); 130,7 (CH-Ar); 129,3 (CH-Ar); 128,5 (CH-Ar); 119,5 (CH); 90,1 (CH); 85,5 (CH); 31,9 (CH_2); 27,5 (CH_2).

-Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_2(\text{DMF})\}$ mediante reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polímero con ácido trifluoroacético en presencia de una base, en DMF

Se agregó ácido trifluoroacético (11,2 g, 98 mmol) a temperatura ambiente, bajo nitrógeno, a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (10,0 g, 35,6 mmol) en DMF (40 g). La mezcla se calentó a 50°C y, a continuación, se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 89 mmol), gota a gota, durante una 1 hora bajo agitación. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 50°C durante otras 40 horas, durante las cuales el producto precipitó. Se agregó agua a la mezcla para obtener una suspensión. El sólido se recogió, se lavó con DMF (2x50 ml), agua (3x50 ml) y, a continuación, con MeOH (50 ml), proporcionando 11,8 g de producto (70% de rendimiento) después de secado bajo vacío.

IR (puro): 3026 (w), 2970-2840 (w), 1698,1 (s), 1656,8 (s), 1634,9 (s).

^1H -RMN: 8,6 (s, 1H, DMF); 4,6 (m, 1H, CH); 4,4 (m, 1H, CH_2); 4,3 (m, 1H, CH); 4,2 (m, 4H, CH); 3,99 (m, 1H, CH); 3,2 (s, 3H, DMF); 3,0 (s, 3H, DMF); 2,5-2,3 (m, 8H, CH_2); 2,2 (m, 6H, CH_2); 2,0 (m, 2H, CH_2).

^{13}C -RMN: 171,2 (CHO, DMF); 167,6 (q, $J_{\text{C-F}}=37,9$ Hz, COO); 167,7 (q, $J_{\text{C-F}}=35,5$ Hz, COO); 114,4 (q, $J_{\text{C-F}}=293$ Hz, CF_3); 114,3 (q, $J_{\text{C-F}}=288$ Hz, CF_3); 94,5 (CH); 93,9 (CH); 92,1 (CH); 91,0 (CH); 89,2 (CH); 89,0 (CH); 88,9 (CH); 38,9 (CH_3 , DMF); 33,4 (CH_3 , DMF); 30,8 (CH_2); 30,5 (CH_2); 30,3 (CH_2); 30,2 (CH_3); 29,7 (CH_2); 29,5 (CH_2); 28,2 (CH_3); 28,1 (CH_2).

^{19}F -RMN: -75,9, -76,0.

-Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{CF}_3)_2]_2(\text{DMF})\}$ mediante reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polímero con ácido pentafluoropropiónico en presencia de una base, en DMF

Se agregó ácido pentafluoropropiónico (16,1 g, 98 mmol) a temperatura ambiente, bajo nitrógeno, a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (10,0 g, 35,6 mmol) en DMF (40 g). La mezcla se calentó a 50°C y, a continuación, se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 89 mmol), gota a gota, durante una 1 hora bajo agitación. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 50°C durante otras 48 horas, durante las cuales el producto precipitó. A continuación, se agregó agua a la mezcla. El sólido se recogió, se lavó con DMF (2x50 ml), agua (3x50 ml) y, a continuación, con MeOH (50 ml), proporcionando 13,6 g de producto (67% de rendimiento) después de secado bajo vacío.

IR (puro): 3032 (w), 2970-2840 (w), 1702,7 (s), 1661,8 (s), 1633,5 (s).

^1H -RMN: 8,6 (s, 1H, DMF); 4,6 (m, 1H, CH); 4,4 (m, 1H, CH); 4,3 (m, 2H, CH); 4,2 (m, 2H, CH); 4,1 (m, 1H, CH); 3,96 (m, 1H, CH); 3,2 (s, 3H, DMF); 3,0 (s, 3H, DMF); 2,6-2,3 (m, 8H, CH_2); 2,2 (m, 6H, CH_2); 2,0 (m, 2H, CH_2).

^{13}C -RMN: 171,2 (CHO, DMF); 167,9 (t, $J_{\text{C-F}}=26,4$ Hz, COO); 162 (t, $J_{\text{C-F}}=24,7$ Hz, COO); 120,5 (CF_2); 117,7 (CF_2); 105,6 (CF_3); 105,3 (CF_3); 94,6 (CH); 93,9 (CH); 92,3 (CH); 91,3 (CH); 89,1 (CH); 88,9 (CH); 88,8 (CH); 88,7 (CH); 38,8 (CH_3 , DMF); 33,4 (CH_3 , DMF); 30,8 (CH_2); 30,5 (CH_2); 30,3 (CH_2); 30,2 (CH_3); 29,7 (CH_2); 29,5 (CH_2); 28,2 (CH_3); 28,1 (CH_2).

^{19}F -RMN: -83,3, -120,3, -120,8.

-Síntesis de $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_2\text{NH}_2)_2]$ mediante reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polímero con ácido 2-aminoisobutírico en presencia de una base

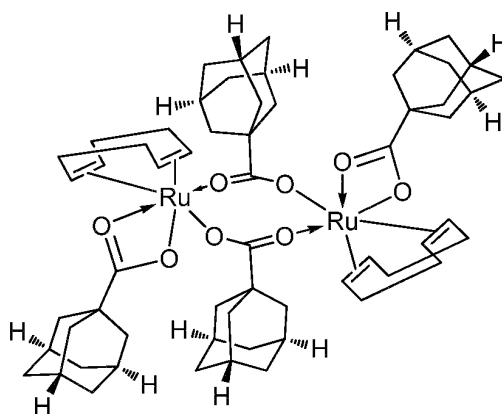
5 Se agregó ácido 2-aminoisobutírico (5,0 g, 48,5 mmol) a temperatura ambiente, bajo nitrógeno, a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (5,0 g, 17,8 mmol) en DMF (40 g). La mezcla se calentó a 50°C y, a continuación, se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 44 mmol), gota a gota, durante una 1 hora bajo agitación. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 50°C durante otras 20 horas, durante las cuales el producto precipitó. El sólido se recogió, se lavó con DMF (2x20 ml), agua (3x50 ml) y, a continuación, con MeOH (20 ml), proporcionando 7,1 g de producto (97% de rendimiento) después de secado bajo vacío.

10 IR (puro) v: 3350-2700 (w), 1608 (s).

^1H -RMN (CD_3OD): 4,47 (m, 2H, CH); 4,4 (d, J= 13,7 Hz, 2H, NH_2); 3,78 (d, J= 13,7 Hz, 2H, NH_2); 3,59 (m, 2H, CH); 2,5-2,1 (m, 8H, CH_2); 1,55 (s, 6H, CH_3); 1,43 (s, 6H, CH_3).

^{13}C -RMN: 177,5 (O-C=O); 93,4 (CH); 92,6 (CH); 59,2 (C); 30,3 (CH_2); 30,2 (CH_2); 29,6 (CH_3); 29,56 (CH_3).

15 -Síntesis de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CAD})]_2(\mu\text{-O}_2\text{CAD})_2\}$ mediante reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polímero con ácido adamantánico en presencia de una base

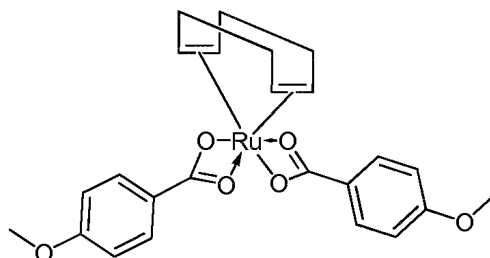


20 Se agregó ácido adamantánico (177,0 g, 0,982 mol) a temperatura ambiente a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (100,0 g, 0,356 mol) en DMF (800 ml). La mezcla se calentó a 50°C y, a continuación, se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 0,892 mol), gota a gota, durante 30 minutos bajo agitación. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 50°C durante otras 48 horas, durante las cuales el producto precipitó. A continuación, la mezcla se enfrió a 5°C y el sólido se recogió mediante filtración. A continuación, se lavó con DMF (2x500 ml), agua (3x500 ml) y, a continuación, con MeOH (500 ml), proporcionando, después de secado bajo vacío, 196 g de producto (95% de rendimiento).

25 ^1H -RMN (CD_2Cl_2): 4,5 (m, 2H, CH); 4,3 (m, 2H, CH); 4,2 (m, 2H, CH); 4,0 (m, 2H, CH); 2,8-1,2 (series de m, 76H, $\text{CH}+\text{CH}_2$).

^{13}C -RMN CD_2Cl_2 : 193,4 (O-C=O); 190,9 (O-C=O); 97,8 (CH); 96,5 (CH); 88,3 (CH); 83,8 (CH); 43,7 (C); 42,9 (C); 40,4 (CH); 40,0 (CH); 37,4 (CH); 37,2 (CH); 30,3 (CH_2); 29,8 (CH_2); 29,2 (CH_2); 28,9 (CH_2); 28,4 (CH_2); 28,2 (CH_2).

-Síntesis de $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CPhp}(\text{OMe}))_2]$ mediante reacción directa de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ polímero con ácido p-metoxi benzoico en presencia de una base



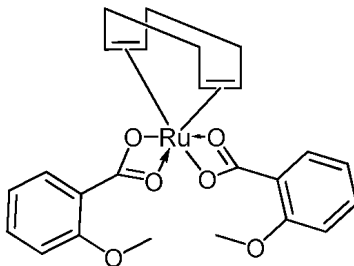
30 Se agregó ácido p-metoxi benzoico (16,3 g, 107 mmol) a temperatura ambiente a una suspensión de $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$ (10,0 g, 35,6 mmol) en DMF (40 g). Esta mezcla se agitó y, a continuación, se calentó a 40°C y se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 107 mmol), gota a gota, durante 1 hora bajo agitación. A continuación, la mezcla de

reacción se agitó a 40°C durante otras 20 horas, durante las cuales precipitó un sólido de color amarillo brillante. Este se enfrió a temperatura ambiente y el producto se recogió mediante filtración. Se lavó con agua (3x50 ml), MeOH (50 ml) y se secó bajo vacío, proporcionando 17,3 g de producto (95% de rendimiento).

¹H-RMN (CD₂Cl₂): 8,0 (d, J= 9.0 Hz, 4H, Ar); 6,9 (d, J= 9,0 Hz, 4H, Ar); 4,8 (m, 2H, CH); 3,8 (s, 3H, CH₃); 3,3 (m, 2H, CH); 2,5 (m, 4H, CH₂); 2,2 (m, 2H, CH₂); 2,0 (m, 2H, CH₂).

¹³C-RMN CD₂Cl₂: 184,8 (O-C=O); 164,0 (C); 130,8 (CH); 124,4 (CH); 113,9 (CH); 90,1 (CH); 85,5 (CH); 55,8 (OCH₃); 31,9 (CH₂); 27,4 (CH₂).

-Síntesis de [(COD)Ru(O₂CPh(OMe))₂] mediante reacción directa de [(COD)RuCl₂]_n polímero con ácido o-metoxi benzóico en presencia de una base



Se agregó ácido o-metoxi benzóico (16,3 g, 107 mmol) a temperatura ambiente a una suspensión de [(COD)RuCl₂]_n (10,0 g, 35,6 mmol) en DMF (40 g). Esta mezcla se agitó y, a continuación, se calentó a 40°C y se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 107 mmol), gota a gota, durante 1 hora bajo agitación. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 40°C durante otras 20 horas, durante las cuales precipitó un sólido de color amarillo brillante. Este se enfrió a temperatura ambiente y el producto se recogió mediante filtración. Se lavó con agua (3x50 ml), MeOH (50 ml) y se secó bajo vacío, proporcionando 17,8 g de producto (98% de rendimiento).

¹H-RMN (CD₂Cl₂): 8,0 (m, 2H, Ar); 7,5 (m, 2H, Ar); 7,0 (m, 4H, CH); 4,8 (m, 2H, CH); 3,9 (s, 3H, CH₃); 3,3 (m, 2H, CH); 2,4 (m, 4H, CH₂); 2,2 (m, 2H, CH₂); 2,1 (m, 2H, CH₂).

¹³C-RMN CD₂Cl₂: 184,5 (O-C=O); 160,2 (C); 134,3 (CH); 131,9 (CH); 122,5 (C); 120,3 (CH); 112,5 (CH); 90,1 (CH); 85,5 (CH); 56,3 (OCH₃); 31,9 (CH₂); 27,5 (CH₂).

-Síntesis de {(vinilciclohexeno)Ru(^tBuCOO)}₂(μ-O₂C^tBu)} mediante reacción directa de [(vinilciclohexeno)RuCl₂]_n polímero con ácido pívico en presencia de una base

Se agregó ácido pívico (2,4 g, 23,5 mmol) a temperatura ambiente a una suspensión de [(vinilciclohexeno)RuCl₂]_n (2,0 g, 7,1 mmol) en DMF (8 g). Esta mezcla se agitó y, a continuación, se calentó a 40°C y se agregó una solución de KOH acuosa (45%, 21,0 mmol) bajo agitación. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 40°C durante otras 20 horas, durante las cuales precipitó un sólido. Este se enfrió a temperatura ambiente y el producto se recogió mediante filtración. Se lavó con agua (3x10 ml), MeOH (5 ml) y se secó bajo vacío, proporcionando 1,8 g de producto (61% de rendimiento).

¹H-RMN (CD₂Cl₂): 5,0-2,5 (series de m, 8H, CH+CH₂); 2-1,2 (series de m, 16H, CH₂); 1,23 (s, 18H, ^tBu).

Ejemplo 2

Preparación de algunos complejos de fórmula (III) de acuerdo con el procedimiento de la invención

-Síntesis de [(dppb)Ru(O₂C^tBu)] mediante reacción de {(COD)Ru(O₂C^tBu)₂(μ-O₂C^tBu)} con DPPB en xileno bajo nitrógeno

Se agregó xileno (20 ml) a la mezcla de {(COD)Ru(O₂C^tBu)₂(μ-O₂C^tBu)} (5 g, 12 mmol) y 1,4-bis(difenilfosfino)butano (DPPB) (5,1 g, 12 mmol) bajo nitrógeno. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 4 horas. La solución se enfrió a temperatura ambiente, se evaporó a sequedad y el residuo sólido se trató con MeOH, proporcionando [(dppb)Ru(O₂C^tBu)] (8,2 g, 11,2 mmol) con un rendimiento del 94%.

IR (puro) v: 3060-2840 (w), 1495,8 (m), 1480,8 (s), 1424,5 (s).

¹H-RMN: 7,5-7,2 (m, 20H, Ar); 2,43 (m, 4H, CH₂); 1,66 (m, 4H, CH₂); 0,83 (s, 18H, CH₃).

³¹P-RMN: 62,37 (s).

-Síntesis de [(dppb)Ru(O₂C^tBu)] mediante reacción de {(COD)Ru(O₂C^tBu)₂(μ-O₂C^tBu)} con DPPB en xileno bajo aire

Se agregó xileno sin desgasificar (20 ml) a la mezcla de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2](\mu\text{-O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2\}$ (5 g, 12 mmol) y 1,4-bis(difenilfosfino)butano (DPPB) (5,1 g, 12 mmol) bajo aire. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 4 horas. La solución se enfrió a temperatura ambiente, se evaporó a sequedad y el residuo sólido se trató con MeOH, proporcionando $[(\text{dppb})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2]$ (8,3 g, 11,2 mmol) con un rendimiento del 95%.

5 IR (puro) v: 3060-2840 (w), 1495,8 (m), 1480,8 (s), 1424,5 (s).

^1H -RMN: 7,5-7,2 (m, 20H, Ar); 2,43 (m, 4H, CH_2); 1,66 (m, 4H, CH_2); 0,83 (s, 18H, CH_3).

^{31}P -RMN: 62,37 (s).

-Síntesis de $[(\text{dppb})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2]$ mediante reacción de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2]$ con DPPB en una mezcla 3:1 de $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ bajo aire

10 Se agregó una mezcla 3:1 no desgasificada de $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ (20 ml) a la mezcla de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2]$ (5 g, 12 mmol) y 1,4-bis(difenilfosfino)butano (DPPB) (5,1 g, 12 mmol) bajo aire. La mezcla de reacción se calentó a 40°C durante 20 horas. La solución se enfrió a temperatura ambiente, se evaporó a sequedad y el residuo sólido se trató con MeOH, proporcionando $[(\text{dppb})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_2]$ (8,0 g, 11,0 mmol) con un rendimiento del 92%.

El producto tenía los mismos datos analíticos que anteriormente.

15 *-Síntesis de $\{[(\text{dppb})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_2(\text{H}_2\text{O})\}$ mediante reacción de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_2(\text{H}_2\text{O})\}$ con DPPB en $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ bajo nitrógeno*

Se agregó una mezcla 3:1 desgasificada de $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ (20 ml) a la mezcla de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_2(\text{H}_2\text{O})\}$ (5 g, 11,3 mmol) y 1,4-bis(difenilfosfino)butano (DPPB) (4,8 g, 11,3 mmol) bajo nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó durante 16 horas a 40°C. La solución se enfrió a temperatura ambiente, se evaporó a sequedad y el residuo sólido se trató con MeOH, proporcionando $[(\text{dppb})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_2(\text{H}_2\text{O})$ (8,2 g, 10,7 mmol) con un rendimiento del 95%.

20

IR (puro) v: 3060-2840 (w), 1697 (s); 1485,3 (w), 1434,1 (m).

^1H -RMN: 10,6 (s, 2H, H_2O); 7,8-6,9 (s, 2H, H_2O); 7,8-6,9 (m, 40H, Ar); 2,55 (m, 8H, CH_2); 1,77 (m, 8H, CH_3); 0,83 (s, 18H, CH_3).

^{31}P -RMN: 51,8 (d, J= 50.); 51,3 (d, J= 50).

25 *-Síntesis de $\{[(\text{dppb})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_2(\text{H}_2\text{O})\}$ mediante reacción de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_2(\text{H}_2\text{O})\}$ con DPPB en $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ bajo aire*

Se agregó una mezcla 3:1 no desgasificada de $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ (10 ml) a la mezcla de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_2(\text{H}_2\text{O})\}$ (5 g, 11,3 mmol) y 1,4-bis(difenilfosfino)butano (DPPB) (4,8 g, 11,3 mmol) bajo aire. La mezcla de reacción se agitó durante 16 horas a 40°C. La solución se enfrió a temperatura ambiente, se evaporó a sequedad y el residuo sólido se trató con MeOH, proporcionando $[(\text{dppb})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]_2(\text{H}_2\text{O})$ (3,9 g, 5,2 mmol) con un rendimiento del 45%.

30

IR (puro) v: 3060-2840 (w), 1697 (s); 1485,3 (w), 1434,1 (m).

-Síntesis de $[(\text{dppb})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ mediante reacción de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ con DPPB en una mezcla 3:1 de $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ bajo nitrógeno

Se agregó una mezcla 3:1 desgasificada de $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ (10 ml) a la mezcla de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ (5,0 g, 11,1 mmol) y 1,4-bis(difenilfosfino)butano (DPPB) (4,73 g, 11,1 mmol) bajo nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó a 40°C durante 20 horas. La solución se enfrió a temperatura ambiente, se evaporó a sequedad y el residuo sólido se trató con MeOH frío, proporcionando $[(\text{dppb})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ (8,0 g, 10,4 mmol) con un rendimiento del 93,7%.

35

IR (puro) v: 3052 (w), 2916 (w), 1497 (m); 1483 (m), 1424 (s), 1375 (s).

-Síntesis de $[(\text{dppb})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ mediante reacción de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ con DPPB en una mezcla 3:1 de $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ bajo aire

40 Se agregó una mezcla 3:1 no desgasificada de $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ (20 ml) a la mezcla de $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ (5,0 g, 11,1 mmol) y 1,4-bis(difenilfosfino)butano (DPPB) (4,73 g, 11,1 mmol) bajo aire. La mezcla de reacción se agitó a 40°C durante 20 horas. La solución se enfrió a temperatura ambiente, se evaporó a sequedad y el residuo sólido se trató con MeOH frío, proporcionando $[(\text{dppb})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ (4,9 g, 6,4 mmol) con un rendimiento del 58%.

45 IR (puro) v: 3052 (w), 2916 (w), 1497 (m); 1483 (m), 1424 (s), 1375 (s).

^1H -RMN: 7,7-7,2 (m, 30H, Ar); 2,6 (s ancha, 4H, CH_2); 1,87 (s ancha, 4H, CH_2).

Tal como puede observarse, los complejos de fórmula (I') pueden usarse como precursores de complejos de $[\text{Ru}(\text{PP})(\text{OOCR})_2]$. Realmente, los complejos de fórmula (I') permiten un procedimiento simplificado y altamente eficaz para la producción de dichos complejos de $[\text{Ru}(\text{PP})(\text{OOCR})_2]$, puesto que puede evitarse trabajar bajo atmósfera inerte, así como que el almacenamiento del material de partida no requiere ninguna precaución particular, al contrario de los precursores conocidos.

5

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula



en la que n es 1 ó 2;

v es 0, 1 ó 2;

S es una molécula coordinada de un disolvente aprótico o agua;

“dieno” representa un grupo hidrocarburo de C₄-C₁₅ lineal o ramificado que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono o un grupo hidrocarburo de C₇-C₂₀ cíclico que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono; y

R² representa

- un grupo alquilo de C₂-C₁₈ ramificado que comprende en la posición α un átomo de carbono terciario o cuaternario y/o en la posición β un átomo de carbono cuaternario; comprendiendo opcionalmente dicho grupo un grupo funcional OH, amino o éter; estando dicho grupo opcionalmente substituido por un grupo fenilo, estando el grupo fenilo opcionalmente substituido por uno a cinco átomos de halógeno y/o por grupos alquilo o alcoxilo de C₁₋₄; o

- un grupo CHR³Ph, en el que R³ es un grupo OH o NH₂ y Ph es un grupo fenilo opcionalmente substituido por uno a cinco átomos de halógeno y/o por grupos alquilo o alcoxilo de C₁₋₄.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho “dieno” es un compuesto hidrocarburo de C₇-C₁₂ que comprende dos dobles enlaces carbono-carbono, opcionalmente substituidos.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho disolvente aprótico polar es una amida de C₂₋₁₂, un sulfóxido de C₂₋₆, una N-alquil lactama de C₆₋₉, un carbamato o urea de C₄₋₈, una amina de C₄₋₈ o una mezcla de los mismos.

4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho v es 0.

5. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las la reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** dicho grupo R² es:

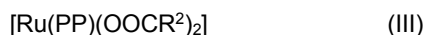
- un grupo alquilo de C₃₋₁₀ ramificado de fórmula C(R⁴)₂C(R⁵)₃, en el que cada R⁴ o R⁵, independientemente entre ellos, representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁₋₃, a condición de que si todos los R⁴ son átomos de hidrógeno, en ese caso todos los R⁵ son grupos alquilo, o si al menos un R⁵ es un átomo de hidrógeno, en ese caso, un R⁴ es un grupo alquilo; comprendiendo dicho R² opcionalmente un grupo funcional OH, amino o éter; o

- un grupo CR⁷R⁶Ph, en el que R⁶ es un grupo metilo o un grupo OH o NH₂, R⁷ es un grupo metilo o un átomo de hidrógeno, y Ph es un grupo fenilo opcionalmente substituido por uno a cinco átomos de halógeno y/o por grupos alquilo o alcoxilo de C₁₋₄.

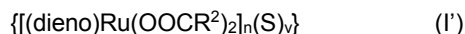
6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** R² representa un grupo ^tBu, ⁱPr, neopentilo, ^{sec}Bu o adamantilo.

7. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho compuesto es $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^i\text{Bu})_2]_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^i\text{Bu})_2\}$, $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^i\text{Bu})_2]$, $\{[(\text{NBD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^i\text{Bu})_2]_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^i\text{Bu})_2\}$, $[(\text{NBD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^i\text{Bu})_2]$, $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^i\text{Pr})_2]_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^i\text{Pr})_2\}$, $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^i\text{Pr})_2]$, $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCH}_2^t\text{Bu})_2]_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_2^t\text{Bu})_2\}$, $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCH}_2^t\text{Bu})_2]$, $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^{\text{Ad}})_2]_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^{\text{Ad}})_2\}$, $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^{\text{sec}}\text{Bu})_2]_2(\mu\text{-O}_2\text{C}^{\text{sec}}\text{Bu})_2\}$, $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{C}^{\text{sec}}\text{Bu})_2]$, $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_2\text{NH}_2)_2]$, $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_2\text{OH})_2]$, $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_2\text{OMe})_2]$, $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{Ph})_2]$, $[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$, o $\{[(\text{COD})\text{Ru}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OH})_2]_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{OH})_2\}$.

8. Un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula



en la que PP representa una bis(diarilfosfina) de C₂₅₋₆₀ y R² un grupo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 ó 6, **caracterizado porque** un complejo de fórmula



como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;

se hace reaccionar con una bis(diarilfosfina) de C₂₅₋₆₀ (PP), a una temperatura comprendida entre 20°C y 200°C.