(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 711 130**

(51) Int. Cl.:

B01J 31/22 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)
C08F 4/80 (2006.01)
C08C 19/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2010** **E 16164005 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018** **EP 3064272**

(54) Título: **Catalizadores de metátesis altamente activos selectivos para reacciones ROMP y RCM**

(30) Prioridad:

30.12.2009 WO PCT/CN2009/076226

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2019

(73) Titular/es:

ZANNAN SCITECH CO., LTD. (100.0%)
4299 Jindu Road, Bldg. 1, Room 301
Shanghai 201 108, CN

(72) Inventor/es:

ZHAN, ZHENG-YUN JAMES

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 711 130 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).

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de metátesis altamente activos selectivos para reacciones ROMP y RCM.

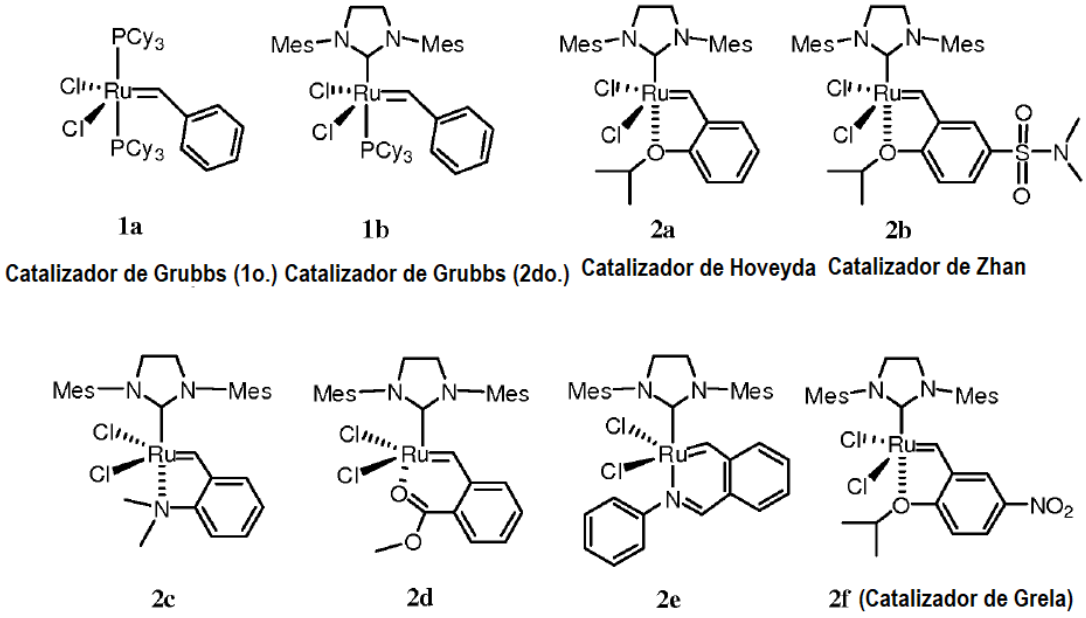
Campo de la invención

La presente invención se refiere a nuevos ligandos de carbeno y sus catalizadores de rutenio incorporados, que son altamente activos y selectivos para diferentes tipos de reacciones de metátesis, tales como ROMP y RCM. La invención también se refiere a la preparación de nuevos complejos de rutenio y el uso de los mismos en metátesis, especialmente eficaz para la preparación de diversos polímeros y cauchos funcionales.

Antecedentes de la invención

Desde que Richard R. Schrock y Robert H. Grubbs prepararon dos tipos de catalizadores de metátesis con estructura de carbeno de metal de transición en la década de 1990, se ha prestado gran atención al desarrollo de catalizadores de rutenio más activos y selectivos para diferentes tipos de reacciones de metátesis de olefinas, por ejemplo, polimerización de metátesis de apertura de anillo (ROMP), metátesis de cierre de anillo (RCM) y metátesis cruzada (CM).

Hasta ahora, algunos complejos de rutenio útiles se han descrito como catalizadores de metátesis activos (1a-1b y 2a-2f en el Esquema 1) para reacciones RCM y ROMP (Grubbs et al., J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 3974-3975, Org. Lett. 1999, 1, 953-956, WO2007081987A1; Hoveyda et al., J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 791-799, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 8168-8179; Yamaguchi et al., Chem. Commun. 1998, 1399-1400; Zhan et al., US20070043180A1, WO 2007003135A1; Grela et al., WO2004035596A1; Slugovc et al., Organometallics 2004, 23(15), 3623-3626 para el catalizador 2d y Organometallics 2005, 24(10), 2255-2258 para el catalizador 2e). Sin embargo, una desventaja de todos los catalizadores de rutenio obviamente es dependiente del sustrato para diferentes tipos de catalizadores de rutenio en las reacciones de metátesis, y aún es muy difícil encontrar algunos catalizadores de metátesis activos selectivos para las reacciones de RCM y ROMP, respectivamente. Además, solo unos pocos catalizadores de metátesis podrían usarse de manera efectiva para hacer materiales de polidiciclopentadieno de alta resistencia y rigidez (PDCPD) por reacción ROMP.



Esquema 1. Estructura de algunos catalizadores activos para la reacción ROMP y RCM

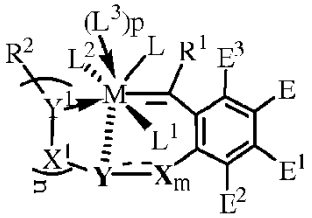
Actualmente, la reacción ROMP se usa ampliamente para la preparación de diversos polímeros funcionales y de alta resistencia. Para superar los problemas de actividad y selectividad para los catalizadores ROMP, se ha convertido en un objetivo desarrollar catalizadores de metátesis más activos y selectivos como alternativa para las reacciones ROMP y RCM, especialmente en ROMP para la preparación y modificación efectivas de diferentes materiales poliméricos funcionales. Es significativamente importante desarrollar un catalizador de rutenio más activo y selectivo para las reacciones ROMP con diferentes tipos de sustratos de olefina para preparar materiales poliméricos altamente funcionales y también para mejorar las propiedades del polímero.

Fue reportado por David M. Haigh, etc. (Nature of the Propagating Species in Ring-Opening Metathesis Polymerizations of Oxygen-Containing Monomers Using Well-defined Ruthenium Initiators, Macromolecules, 2005, 38, 7571-7579) que se podría realizar ROMP de una gama de monómeros bicíclicos deformados en presencia de $RuCl_2(PCy_3)_2$(=CHPh) y $RuCl_2(PCy_3)$(=CH-o-Oi-PrC_6H_4) para producir especies de alquilideno. Sin embargo, los complejos que contienen Ru descritos por Haigh son completamente diferentes de los de la presente solicitud en su estructura.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a una clase de un complejo de Rutenio novedoso que se puede usar como catalizador de metátesis altamente activo selectivo para las reacciones RCM, CM y ROMP, respectivamente. Los nuevos catalizadores de metátesis son complejos de rutenio con diferentes tipos de nuevos ligandos de carbeno funcionalmente sustituidos. Los nuevos complejos de rutenio de la invención pueden catalizar diferentes tipos de reacciones de metátesis de una manera muy efectiva y ofrecer una gran ventaja en la actividad y selectividad para diferentes tipos de reacciones de metátesis, especialmente ROMP, efectivos para la preparación de algunos materiales poliméricos funcionales con propiedades químicas y físicas únicas. Los novedosos complejos de rutenio de la invención tienen amplios usos en las industrias de polímeros y farmacéutica.

En el primer aspecto, la presente invención proporciona un complejo de metal de transición que tiene la siguiente estructura IIb,



IIb

donde:

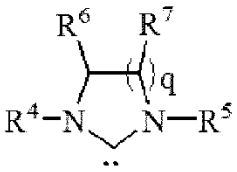
m = 0 o 1, n = 1;

p = 0;

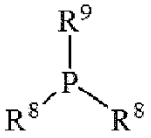
M es rutenio;

L^1 y L^2 son iguales o diferentes y cada uno se selecciona de anión halógeno (Cl^-, Br^- o I^-);

L es un ligando donador de electrones que tiene la siguiente estructura IIIa o IIId:



IIIa



IIId

y en IIIa, q = 1, R^4 y R^5 son cada uno 2,4,6-trimetilfenilo, R^6 y R^7 son cada uno H; o en IIId, R^8 y R^9 son cada uno ciclohexilo (Cy);

cuando m = 1, X es CH_2; Y es NH, alquilimino C_1-C_{20} o arilamino C_6-C_{20}; "Y═X" es enlace sencillo;

cuando m = 0, Y es alquilimino NH C_1-C_{20}, o arilamino C_6-C_{20};

Cuando n = 1 y p = 0, X^1 e Y^1 son cada uno oxígeno, carbonilo, arilo C_6-C_{20} o CH_2;

R^1 es H;

R^2 es H, o alquilo C_1-C_{20};

E es H, halógeno, nitro, alcoxi C_1-C_4, alcoxicarbonilo C_1-C_4, o alquilaminosulfonilo C_1-C_8;

E^1 y E^2 son cada uno H, o halógeno;

E^3 es H;

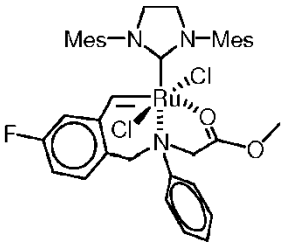
E^4 es H o alquilo C_1-C_4;

E^5 y E^6 es H, halógeno, alquilo C_1-C_4 o alcoxi C_1-C_6;

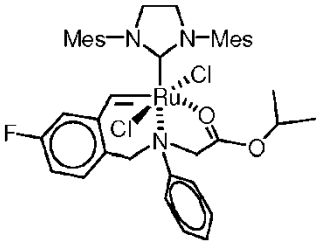
E^7 es H o alquilo C_1-C_4.

En una realización preferible de la presente solicitud, R^2 es metilo, etilo o isopropilo.

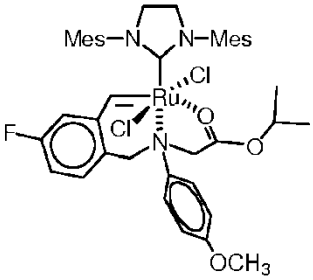
En otra realización preferible de la presente solicitud, el complejo de metal de transición está representado por una cualquiera de las siguientes estructuras,



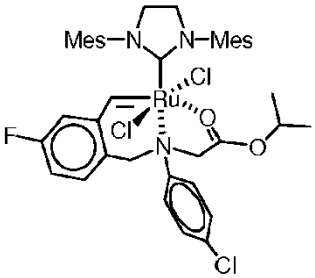
4ba



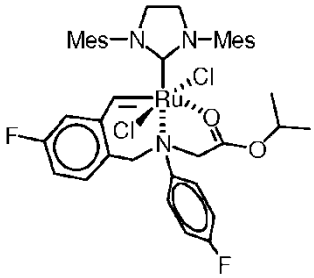
4bb



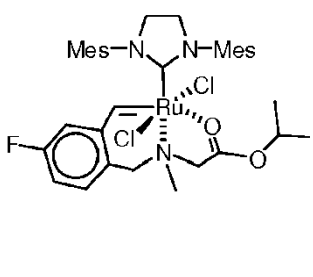
4bc



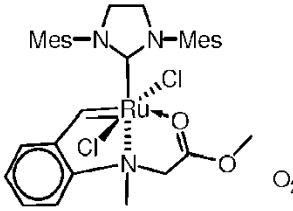
4bd



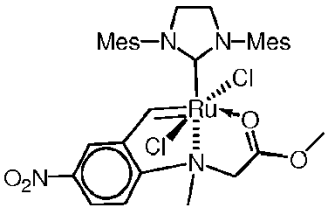
4be



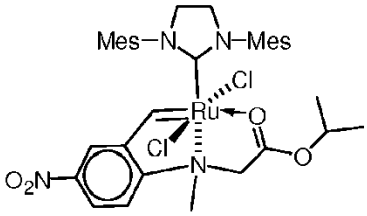
4bf



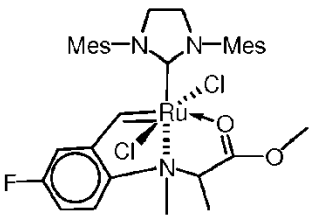
8g



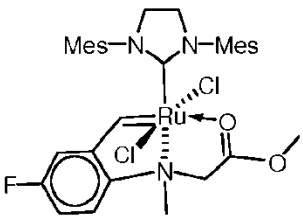
8h



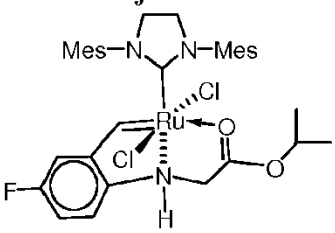
8j



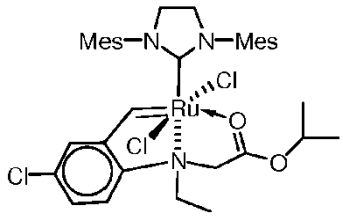
8k



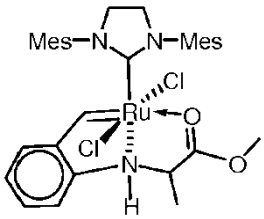
8m



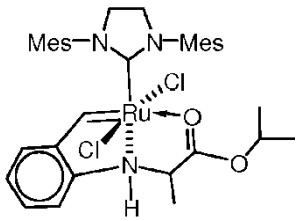
8n



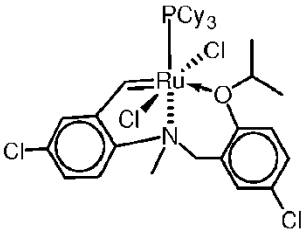
8p



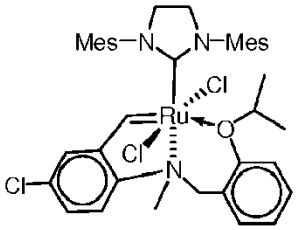
8q



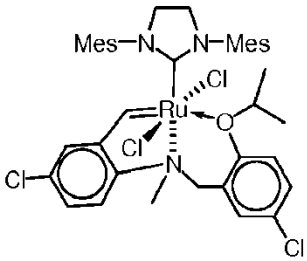
8r



8s



8t

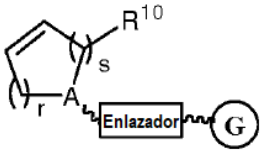


8u

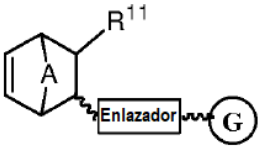
En el segundo aspecto de la presente solicitud, la presente solicitud proporciona un método para llevar a cabo una reacción de metátesis con un sustrato de olefina, que comprende metátesis intramolecular de cierre de anillo (RCM), metátesis intermolecular cruzada (CM), metátesis de dieno acíclico (ADMET) o polimerización de metátesis de apertura de anillo (ROMP) de sustrato de cicloolefina en presencia de uno o más complejos de metales de transición de la presente solicitud.

En una realización preferible de la presente solicitud, el sustrato de cicloolefina para ROMP se selecciona de diciclopentadieno (DCPD), norborneno, cicloocteno, o un tipo de cicloolefina tensional; cada uno está opcionalmente sustituido o no sustituido con uno o más de F, Cl, Br, alquilo C_1-C_{15}, alcoxi C_1-C_{15}, alquiltio C_1-C_{15}, alqueniloxi C_2-C_{15}, silanilo C_1-C_{15}, alquilsiloxi C_1-C_{15}, arilo C_6-C_{15}, ariloxi C_6-C_{15}, alquilcarbonilo C_1-C_{15}, arilcarbonilo C_6-C_{15}, alcoxicarbonilo C_1-C_{15}, ariloxicarbonilo C_6-C_{15}, alquilaminocarbonilo C_1-C_{15}, ariloaminocarbonilo C_6-C_{15}, alquilamido C_1-C_{15}, arilamido C_6-C_{15}, alquilaminosulfonilo C_1-C_{15}, arilaminosulfonilo C_6-C_{15}, sulfonilamido C_1-C_{15}, heteroarilo C_3-C_{15} o grupo heterocíclico C_2-C_{15}.

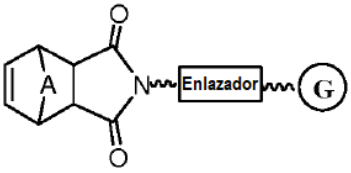
En otra realización preferible de la presente solicitud, la cicloolefina tensional es un sustrato de cicloolefina que tiene la siguiente estructura VIa-VIc;



VIa



VIb



VIc

En donde r = 1, 2, 3 o 4; s = 1, 2, 3 o 4;

A es O, S, alquilo C_1-C_{15}, alcoxi C_1-C_{15}, ariloxi C_1-C_{15}, alquiltio C_1-C_{15}, alcoxicarbonilo C_1-C_{15}, alquilamino C_1-C_{15}, arilamino C_6-C_{15}, alquilaminocarbonilo C_1-C_{15}, arilaminocarbonilo C_6-C_{15}, alquilamido C_1-C_{15}, arilamido C_6-C_{15}, o grupo amido heterocíclico C_1-C_{15};

G es un grupo de compuestos con propiedades y usos específicos; cada uno se selecciona opcionalmente entre fármacos comerciales o monómeros de cristal líquido;

R^{10} y R^{11} son cada uno H, halógeno, alquilo C_1-C_{15}, alcoxi C_1-C_{15}, alquiltio C_1-C_{15}, alquilsiloxi C_1-C_{15}, ariloxi C_6-C_{15}, arilo C_6-C_{15}, heterocíclico C_2-C_{15}, arilo heterocíclico C_3-C_{15}, alquilcarbonilo C_1-C_{15}, alquiloxicarbonilo C_1-C_{15}, ariloxicarbonilo C_6-C_{15}, alquilaminocarbonilo C_1-C_{15}, arilaminocarbonilo C_6-C_{15}, alquilamido C_1-C_{15}, alquilsulfonilo C_1-C_{15}, alquilsulfonamido C_1-C_{15}, monómero de cristal líquido o profármaco modificado;

"Enlazador" es alquilo C_1-C_{15}, alcoxi C_1-C_{15}, alquiltio C_1-C_{15}, alquilsiloxi C_1-C_{15}, ariloxi C_6-C_{15}, arilo C_6-C_{15}, alcoxicarbonilo C_1-C_{15}, ariloxicarbonilo C_6-C_{15}, alquilaminocarbonilo C_1-C_{15}, arilaminocarbonilo C_6-C_{15}, alquilamido C_1-

C_{15}, arilamido C_6-C_{15}, alquilsulfonamido C_1-C_{15}, arilsulfonamido C_6-C_{15}, heteroarilo C_3-C_{15} o grupo heterocíclico C_2-C_{15}.

En otra realización preferible de la presente solicitud, r = 1, 2, 3 o 4; s = 1, 2, 3 o 4;

A es O, S, alquilo C_1-C_8, alcoxi C_1-C_8, ariloxi C_1-C_8, alquiltio C_1-C_{15}, alcoxicarbonilo C_1-C_8, alquilamino C_1-C_8, arilamino C_6-C_{12}, alquilaminocarbonilo C_1-C_8, arilaminocarbonilo C_6-C_{12}, alquilamido C_1-C_8, arilamido C_6-C_{12}, o grupo amido heterocíclico C_1-C_8;

G es un tipo de compuestos con propiedades y usos específicos; cada uno se selecciona opcionalmente de monómeros de cristal líquido comerciales o profármacos modificados;

R^{10} y R^{11} son cada uno H, halógeno, alquilo C_1-C_8, alcoxi C_1-C_8, alquiltio C_1-C_8, alquilsiloxi C_1-C_8, ariloxi C_6-C_{12}, arilo C_6-C_{12}, heterocíclico C_2-C_8, arilo heterocíclico C_3-C_{12}, alquilcarbonilo C_1-C_8, alquiloxicarbonilo C_1-C_8, ariloxicarbonilo C_6-C_{12}, alquilaminocarbonilo C_1-C_8, arilaminocarbonilo C_6-C_{12}, alquilamido C_1-C_8, alquilsulfonilo C_1-C_8, alquilsulfonamido C_1-C_8 monómero de cristal líquido o profármaco modificado;

"Enlazador" es alquilo C_1-C_8, alcoxi C_1-C_8, alquiltio C_1-C_8, alquilsiloxi C_1-C_8, ariloxi C_6-C_{12}, arilo C_6-C_{12}, alcoxicarbonilo C_1-C_8, ariloxicarbonilo C_6-C_{12}, alquilaminocarbonilo C_1-C_8, arilaminocarbonilo C_6-C_{12}, alquilamido C_1-C_8, arilamido C_6-C_{12}, alquilsulfonamido C_1-C_8, arilsulfonamido C_6-C_{12}, heteroarilo C_3-C_{12} o grupo heterocíclico C_2-C_8.

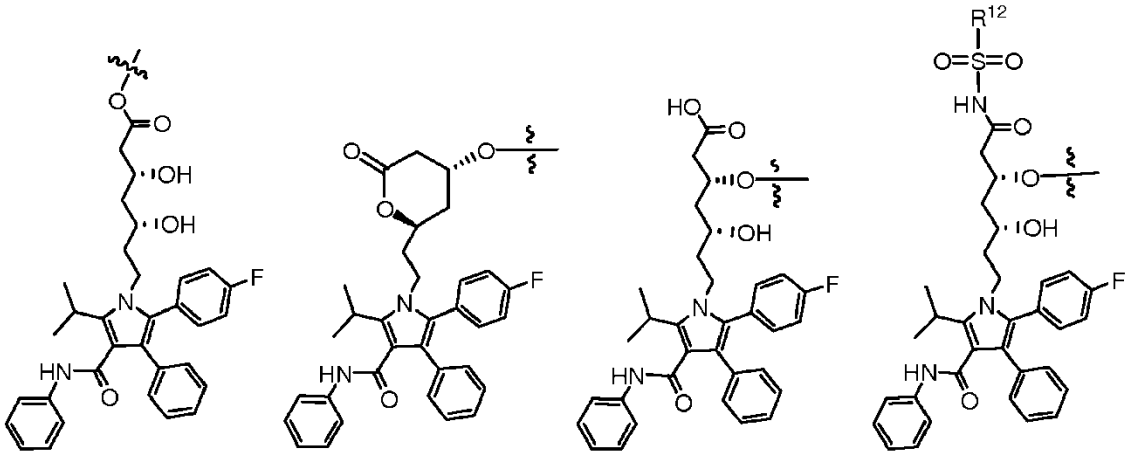
En otra realización preferible de la presente solicitud, en la estructura VIa-VIc, r = 1 o 2, y s = 1 o 2;

A es O, CH_2, alquil-amino C_1-C_5, alcoxi C_1-C_5, alquilaminocarbonilo C_1-C_5 o amido heterocíclico C_1-C_5;

"Enlazador" es alquilo C_1-C_6, alcoxi C_1-C_5, alquiltio C_1-C_5, alcoxicarbonilo C_1-C_5, alquilaminocarbonilo C_1-C_5, arilaminocarbonilo C_6-C_{12}, grupo alquilamido C_1-C_5 o arilamido C_6-C_{12};

R^{10} y R^{11} son cada uno H, alcoxi C_1-C_5, ariloxi C_6-C_{12}, alcoxicarbonilo C_1-C_5, ariloxicarbonilo C_6-C_{12}, alquilaminocarbonilo C_1-C_5, arilaminocarbonilo C_6-C_{12}, alquilamido C_1-C_5, arilamido C_6-C_{12}, monómero de cristal líquido o profármacos modificados.

En otra realización preferible de la presente solicitud, G es un tipo de profármaco opcionalmente modificado del fármaco comercial Lipitor que tiene la siguiente estructura VIIa-VIId:



VIIa **VIIb** **VIIc** **VIId**

en donde R^{12} es ciclopropilo, alquilo C_1-C_{15}, cicloalquilo C_3-C_{15}, alcoxi C_1-C_{15}, arilo C_6-C_{15}, ariloxi C_6-C_{15}, alquilamino C_1-C_{15}, arilamino C_6-C_{15}, alquilsulfonamido C_1-C_{15}, arilsulfonamido C_6-C_{15}, arilo heterocíclico C_3-C_{15} o grupo heterocíclico C_2-C_{15}

En otra realización preferible de la presente solicitud, R^{12} es ciclopropilo, alquilo C_1-C_6, cicloalquilo C_3-C_6, alcoxi C_1-C_6, arilo C_6-C_{12}, ariloxi C_6-C_{12}, alquilamino C_1-C_6, arilamino C_6-C_{12}, alquilsulfonamido C_1-C_6, arilsulfonamido C_6-C_{12}, arilo heterocíclico C_3-C_{12} o grupo heterocíclico C_2-C_6.

La presente solicitud también proporciona un método para fabricar un caucho de nitrilo butadieno modificado (NBR) o caucho de estireno-butadieno (SBR) mediante despolimerización en presencia de uno o más complejos de metales de transición de la presente solicitud a 30-100°C.

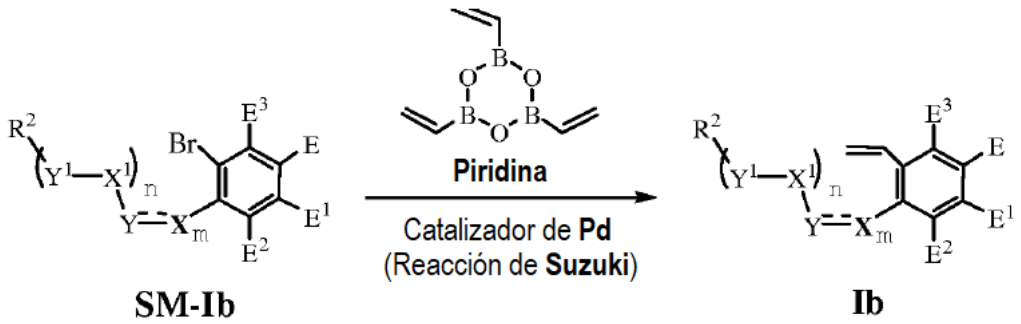
La presente solicitud también proporciona un método para fabricar un HNBR despolimerizado (caucho de nitrilo butadieno hidrogenado) o caucho de estireno-butadieno (SBR) añadiendo uno o más complejos de metales de transición de la presente solicitud primero para llevar a cabo la despolimerización de NBR, seguido de adición de hidrógeno a la reacción a alta presión para la hidrogenación a 60-150°C.

La presente solicitud también proporciona un método para fabricar un caucho de nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR) o caucho de estireno-butadieno agregando hidrógeno a alta presión primero, seguido de la adición de uno o más complejos de metales de transición de la presente solicitud a 60-150°C.

La presente solicitud también proporciona un uso de complejos de metales de transición de la presente solicitud en la despolimerización de un caucho que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono.

La presente solicitud también proporciona un uso de complejos de metales de transición de la presente solicitud en la hidrogenación de un caucho que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono. En un tercer aspecto, la presente invención proporciona los siguientes métodos sintéticos para hacer diferentes tipos de complejos de metales de transición IIb.

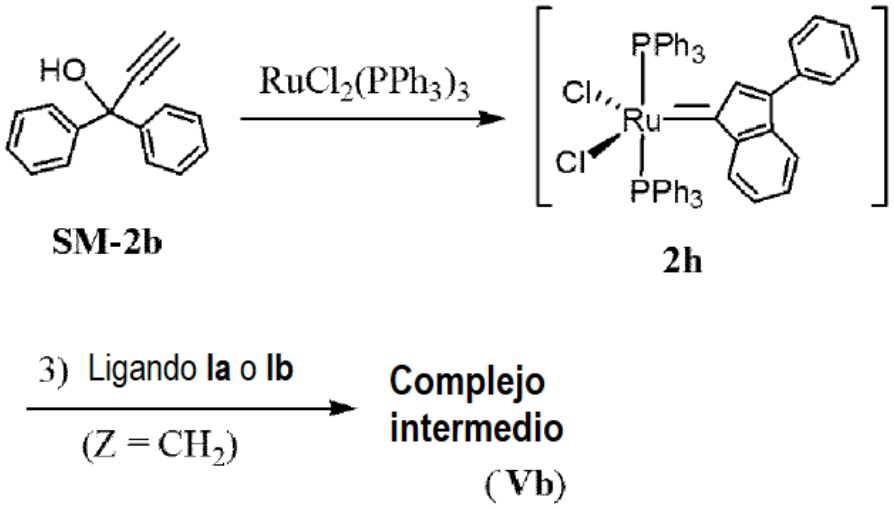
En primer lugar, en la presente invención, cuando Z es CH_2, los ligandos complejos Ib podrían prepararse mediante la siguiente reacción de Suzuki:



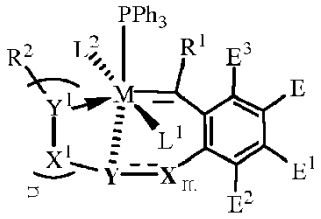
En donde Y, Y^1, R^1, R^2, E, E^1, E^2 y E^3 cada uno es como se define anteriormente.

Los ligandos Ib pueden prepararse mediante el acoplamiento del producto químico SM-Ib con el reactivo de vinil borano en un disolvente orgánico tal como DMF en presencia de catalizador de Pd. SM-Ib fue ordenado por síntesis personalizada de Zannan Pharma Ltd, en China.

Método 1 en el siguiente Esquema 1:



El intermedio del complejo de metal de transición (Vb) que tiene la siguiente estructura:



Vb

(1) El complejo de Ru 2h se prepara mediante la reacción del reactivo SM-2b y $RuCl_2(PPh_3)_3$ en DCM anhidro en un matraz de tres bocas lleno con gas inerte (Ar).

(2) El complejo de Ru 2h obtenido por el paso (1) se hace reaccionar con el ligando complejo Ib para preparar otro complejo de Ru Vb en un matraz lleno con gas inerte (Ar); en donde, Vb son compuestos IIb cuando L es PPh_3; M, L^1, L^2, Y, Y^1, R^1, R^2, E, E^1, E^2 y E^3 son cada uno como se define anteriormente.

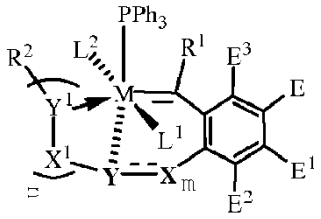
De forma más preferida, L^1 y L^2 son cada uno anión cloruro (Cl^-).

En donde, en la etapa (1), el preferido de E y X^1 es hidrógeno; el uso preferido de solvente orgánico anhidro es de 5 a 30 veces el peso de SM-2; el uso más preferido es 15 veces; la temperatura de reacción preferida es de 25-75°C, la temperatura más preferida es de 50-65°C.

En la etapa (2), la temperatura de reacción preferida es de -50ºC a -85ºC, la temperatura más preferida es de -60ºC a -75ºC; el uso preferido de $ML^1L^2L_3$ es de 0.3-1.0 veces la relación molar de SM-2, el uso más preferido es de 0.6-0.7 veces; el compuesto preferido de $ML^1L^2L_3$ es $RuCl_2(PPh_3)_3$;

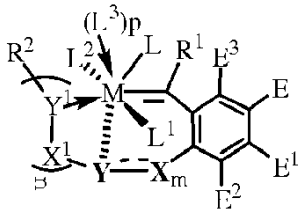
En la etapa (3) del método 1, la temperatura de reacción preferida es de -50°C a -85°C, la temperatura más preferida es de -60°C a -75°C; el uso preferido del complejo ligando Ib es una relación molar de 1-3 del complejo intermedio, el uso preferido es 1.5-2 eq.

Cuando ML^1L^2L es $RuCl_2(PPh_3)_3$, la estructura del producto Vb es la siguiente:



Vb

Método 2: el complejo Vb obtenido por el método 1 se hace reaccionar respectivamente con cualquier ligando L del complejo donador de electrones, excepto PPh_3 para preparar los siguientes complejos metálicos IIb, en donde, p = 0, q = 1, definición de M, L, L^1, L^2, Y, Y^1, R^1, R^2, E, E^1, E^2 y E^3 cada uno es como se definió anteriormente;



IIb

En donde, el preferido, en la estructura de complejos de metales de transición como el producto IIb, donde un ligando preferido L es IIIa o IIId. La temperatura de reacción preferida es de 20°C a 75°C, la temperatura de reacción más preferida reaccionada con el ligando complejo IIIa es de 60°C a 75°C, la temperatura de reacción más preferida

reaccionada con el ligando complejo IIId es de 20°C a 35°C; el uso preferido de IIIa o IIId es 1-3 veces la relación molar del complejo intermedio Vb, la relación molar más preferida es 1.5-2 eq;

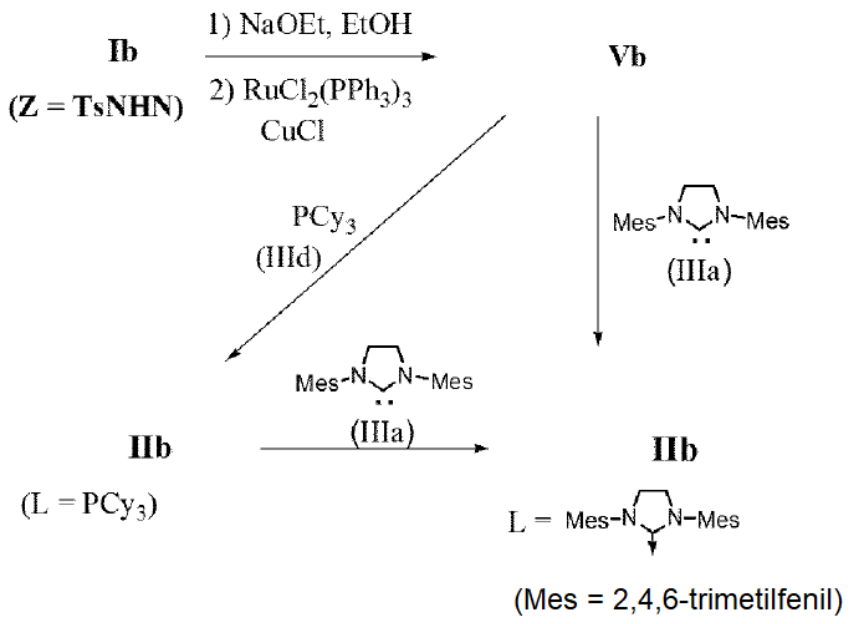
Método 3: cuando L es PCy_3 o PPh_3, el IIb se hace reaccionar respectivamente con cualquier ligando del complejo donador de electrones L (IIIa) o L^3 para preparar el complejo metálico IIb, en donde p = 0, M, L^1, L^2, Y, Y^1, R^1, R^2, E, E^1, E^2, E^3 es cada uno como se define anteriormente.

Método 4: cuando L es PCy_3 o IIIa, el IIb reacciona respectivamente con cualquier ligando L^3 complejo donador de electrones para preparar el complejo metálico IIb, en donde p = 1, M, L^1, L^2, Y, Y^1, R^1, R^2, E, E^1, E^2, E^3 son cada uno como se definió anteriormente. En el método 4, la temperatura de reacción preferida es de 20ºC a 35ºC.

Desde el método 1 al método 4, L^1 y L^2 son cada uno anión cloruro.

Con base en la tecnología desarrollada actualmente, el complejo metálico IIb de la presente invención también podría prepararse mediante los siguientes dos procedimientos alternativos descritos en los Esquemas 2 y 3:

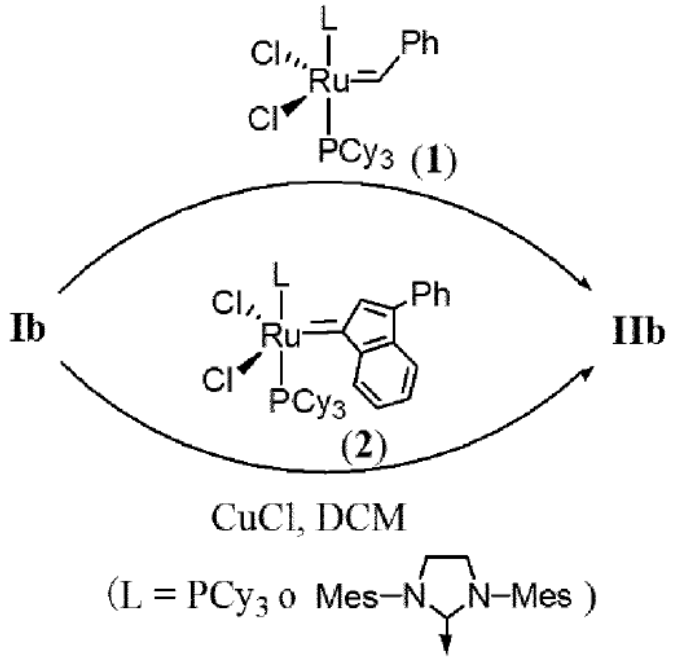
Esquema 2:



En el procedimiento anterior, Z es TsNHN en la estructura Ib.

En el Esquema 2, Ib reacciona con NaOEt en EtOH anhidro para formar carbeno en un matraz lleno con gas inerte, seguido de reacción con $RuCl_2P(Ph_3)_3$ para formar el complejo Vb. El complejo Vb se hace reaccionar con IIIa o IIId de manera efectiva para obtener el complejo IIb en gas inerte, respectivamente.

Esquema 3



Los complejos IIb también podrían prepararse mediante otras dos rutas sintéticas alternativas como se muestra en el Esquema 3.

En el Esquema 3, Ib reacciona con el complejo de Rutenio 1 o 2 directamente para formar el complejo deseado IIb en un matraz lleno con gas inerte (Ar), respectivamente.

Actualmente, la presente invención proporciona los siguientes logros significativos:

1. Se ha diseñado y preparado una nueva clase de nuevos ligandos de carbeno y complejos de rutenio, que tiene una estructura y actividad diferentes con cinco o seis enlaces de coordenadas, especialmente para los nuevos complejos de Ru con seis enlaces de coordenadas para formar al menos un "Ru-N" enlace de coordenadas del nuevo ligando desarrollado Ib. Además, se ha estudiado el efecto electrónico y estérico de diferentes ligandos sustituidos sobre la actividad catalítica y la estabilidad de diversos nuevos complejos de Ru, y se encuentra que algunos de los nuevos catalizadores de Ru en la presente invención tienen una selectividad catalítica mucho mejor y una diversidad física variable. Los catalizadores de Grubbs y Hoveyda en las reacciones ROMP y RCM.

2. Los resultados experimentales muestran que algunos de los nuevos catalizadores de Ru en la presente invención tienen una alta actividad y selectividad para diferentes reacciones ROMP y RCM de olefinas, por lo que la invención proporciona un método sintético útil para llevar a cabo reacciones de metátesis de olefinas de manera efectiva en la preparación de materiales polímeros y productos intermedios farmacéuticos.

3. La presente invención proporciona varios métodos desarrollados para la preparación de ligandos de carbeno y catalizadores de Ru a un coste menor, y también proporciona algunos métodos eficientes para la preparación de diversos materiales poliméricos funcionales con diferentes propiedades físicas y químicas.

4. La presente invención proporciona varios procesos desarrollados para llevar a cabo la reacción ROMP con uno o dos más de nuevos catalizadores activos de Ru para la preparación de materiales poliméricos de alta resistencia y algunos polímeros funcionales unidos a profármacos de moléculas pequeñas y/o materiales de cristal líquido.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1: Estructura de rayos X de monocristal del catalizador de Ru de 8m.

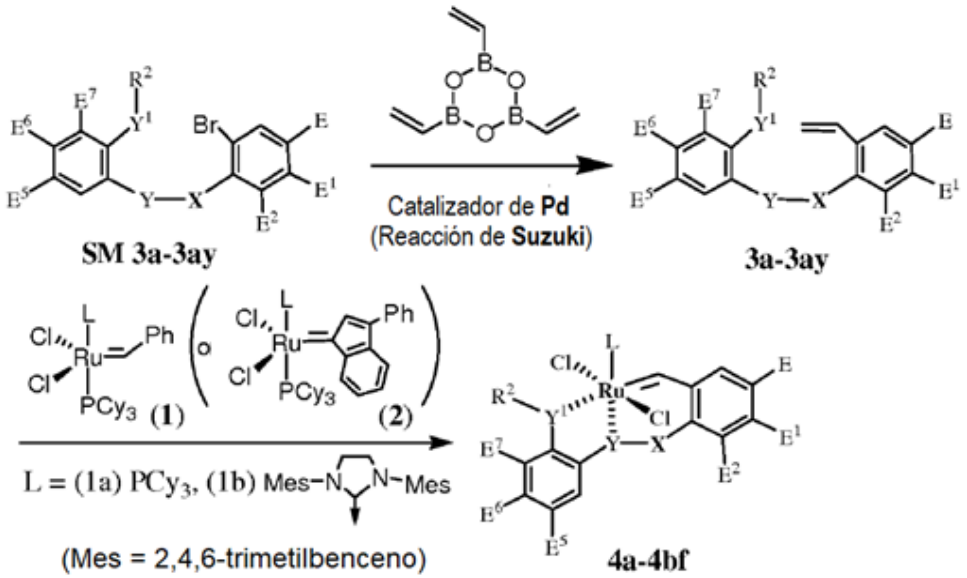
Descripción detallada de la invención

La presente invención comprende dos nuevas clases de ligandos de carbeno y complejos de rutenio como catalizadores para reacciones de metátesis. Para estudiar los efectos electrónicos y estéricos de los ligandos de bencilideno multisustituidos sobre la estabilidad y la actividad de los complejos de Ru, según el siguiente procedimiento reportado en los Esquemas 1-3, se prepararon diferentes tipos de los ligandos complejos (3ba-3bf, 7a-7r) y se hicieron reaccionar con el complejo de Ru 1 para obtener diferentes tipos de nuevo complejo de Ru (4ba-4bf, 8a-8r). Durante la preparación y evaluación de la actividad de diversos complejos de Ru con diversos ligandos de 2-aminobencilideno sustituidos en los siguientes Esquemas 4-8, se han encontrado diferentes tipos de efecto de extracción de electrones y/o donación de electrones y efecto estérico sobre la estabilidad y la actividad selectiva para reacciones ROMP y RCM, como se muestra en los Esquemas 9-16 y las Tablas 1-6.

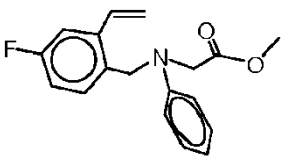
Efecto electrónico significativo de diversos ligandos de bencilideno sustituidos sobre la estabilidad de los complejos de Ru: Según los diferentes métodos y procedimientos sintéticos descritos en los Esquemas 1-3, existen diferentes tipos de nuevos ligandos de olefinas o carbenos (Ib) y complejos de Ru (IIb) preparados en la presente invención. Además, se ha observado y desarrollado selectivamente el efecto sustituyente significativo de diferentes ligandos de bencilideno sustituidos sobre la estabilidad y la actividad de los complejos de Ru, y se han preparado algunos catalizadores de Ru novedosos mucho más activos y selectivos que los catalizadores de Ru reportados anteriormente para diferentes tipos de reacciones ROMP y RCM.

De acuerdo con los métodos sintéticos descritos previamente, se han preparado varios complejos de Ru nuevos 4ba-4bf mediante la reacción enumerada en el Esquema 4, y se ha estudiado la actividad de metátesis correspondiente de cada complejo de Ru para reacciones de RCM y ROMP con diferentes sustratos de olefinas. respectivamente.

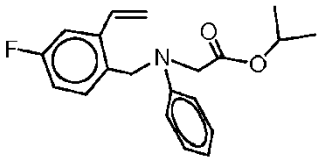
Esquema 4:



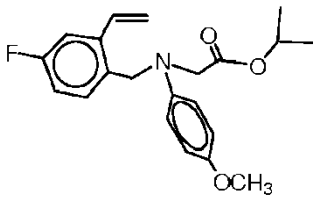
A continuación se enumeran algunas estructuras seleccionadas de los ligandos preparados 3ba-3bf y los correspondientes complejos de rutenio 4ba-4bf (Ia: Cy = ciclohexilo, 1b = 2,4,6-trimetilbenceno):



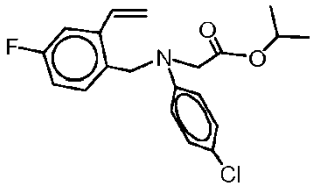
3ba



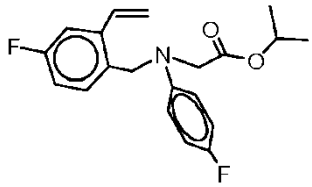
3bb



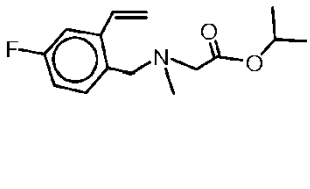
3bc



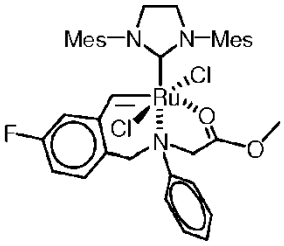
3bd



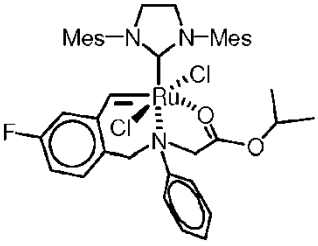
3be



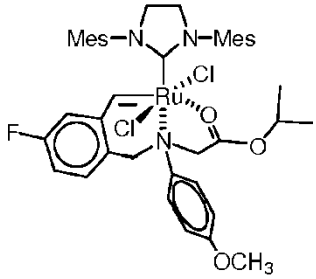
3bf



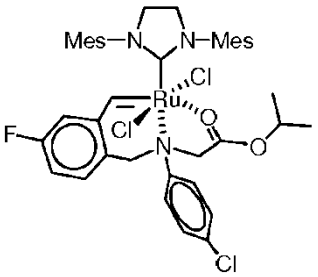
4ba



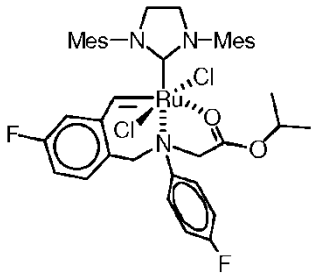
4bb



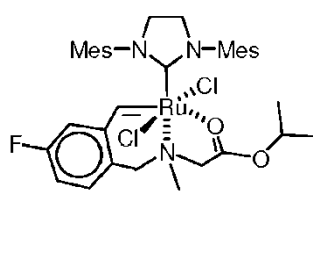
4bc



4bd



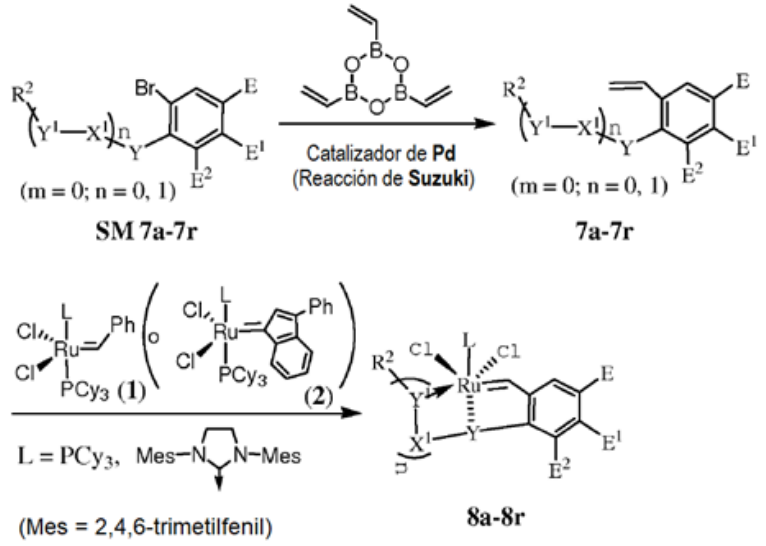
4be



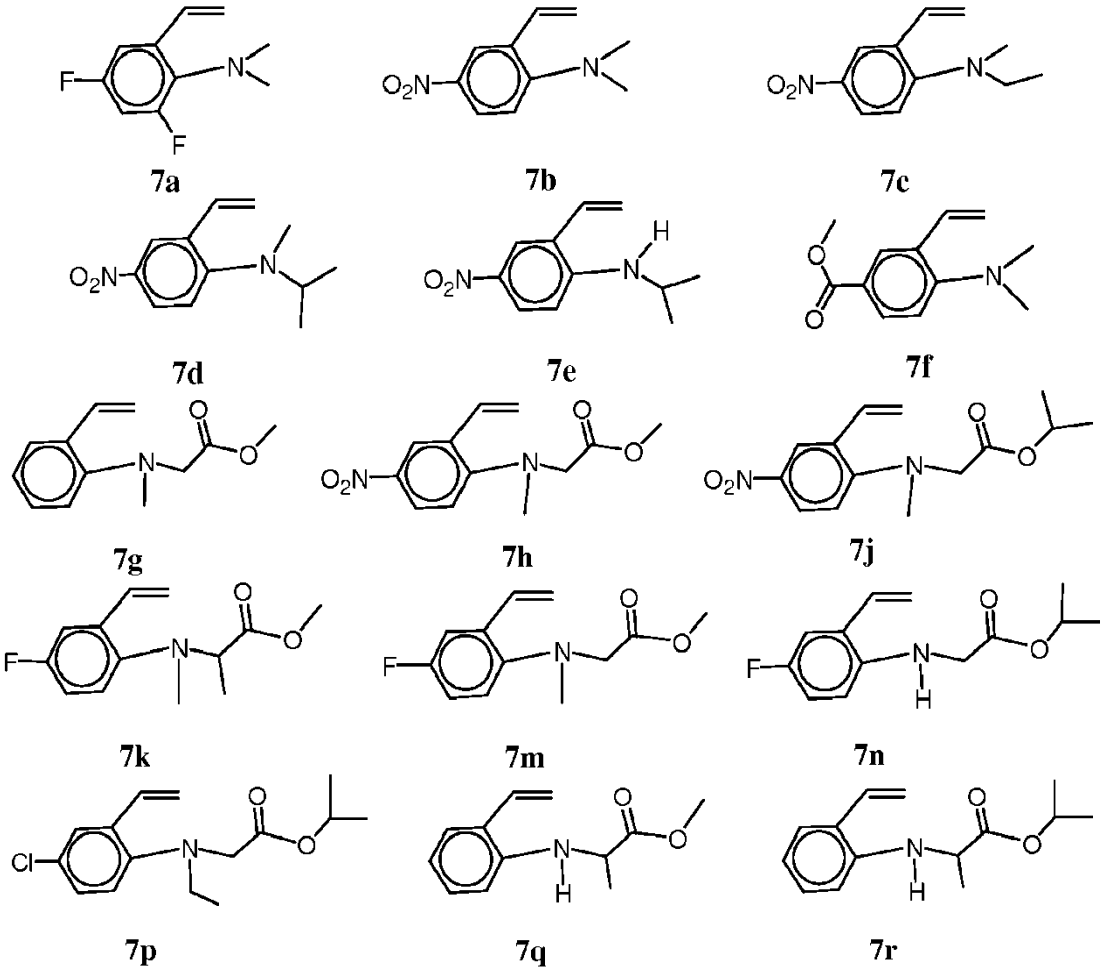
4bf

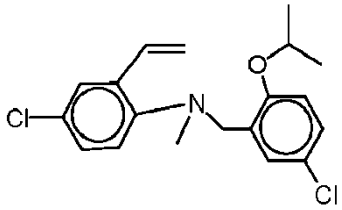
De acuerdo con los métodos sintéticos descritos anteriormente, se han preparado diversos complejos de Ru nuevos 8a-8r mediante la reacción que se indica en el Esquema 6, y se ha estudiado la actividad de metátesis correspondiente de cada complejo de Ru para las reacciones RCM y ROMP con diferentes sustratos de olefinas, respectivamente.

Esquema 6:

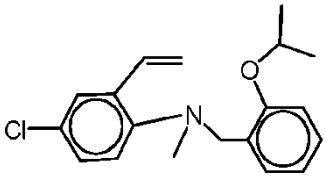


A continuación se enumeran algunas estructuras seleccionadas de los ligandos preparados 7a-7r y los correspondientes complejos de rutenio 8a-8r (la: Cy = ciclohexilo, 1b = 2,4,6,-trimetilbenceno):

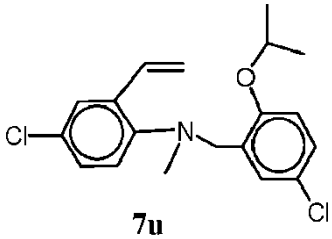




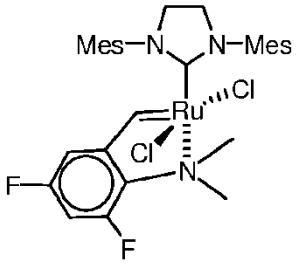
7s



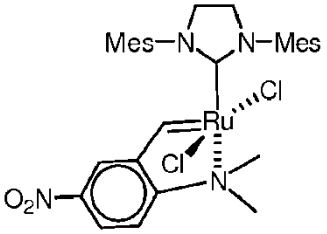
7t



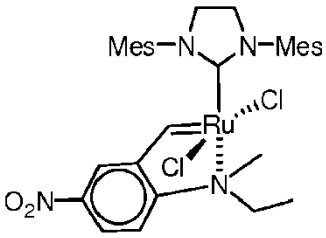
7u



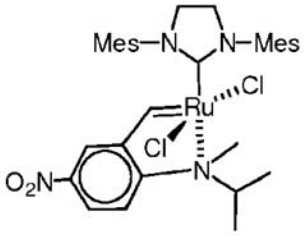
8a



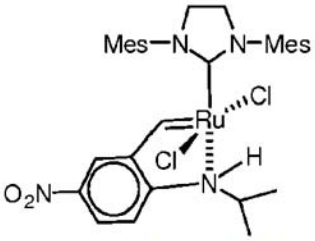
8b



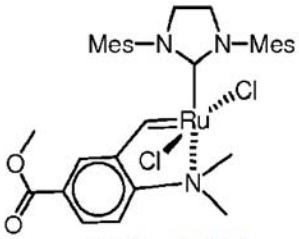
8c



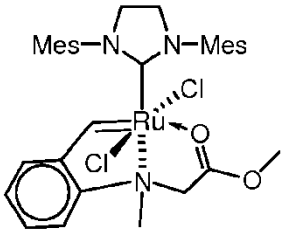
8d



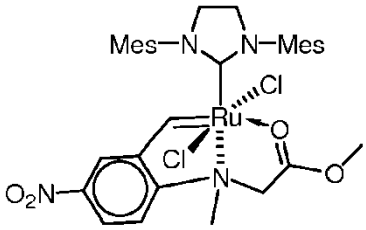
8e (Inestable)



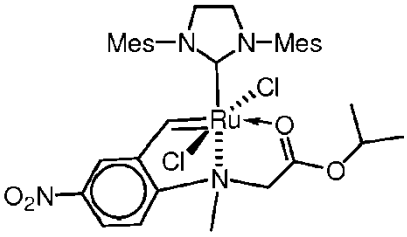
8f (Inestable)



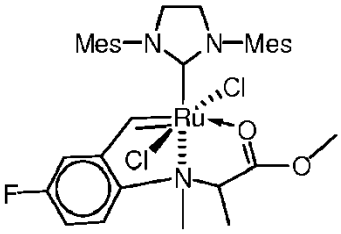
8g



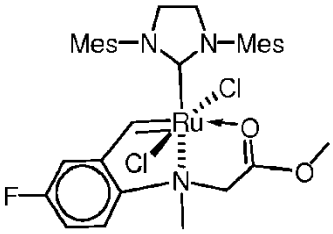
8h



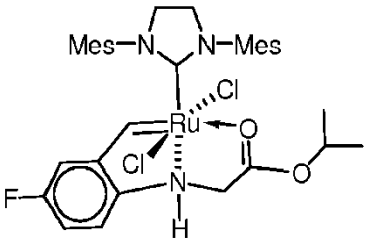
8j



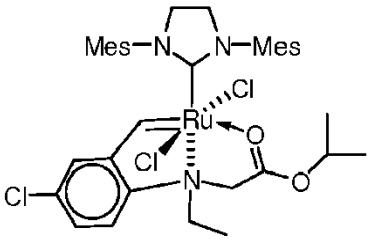
8k



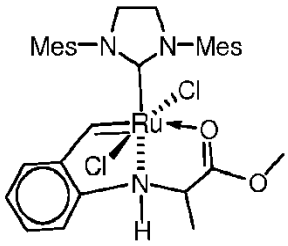
8m



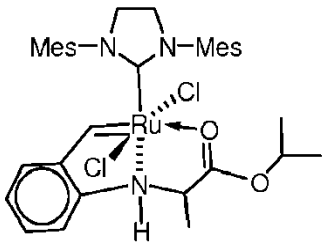
8n



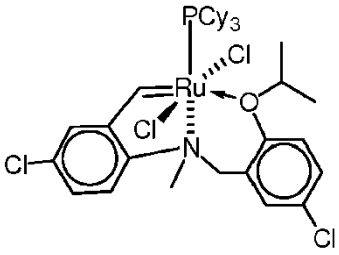
8p



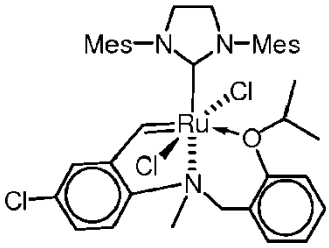
8q



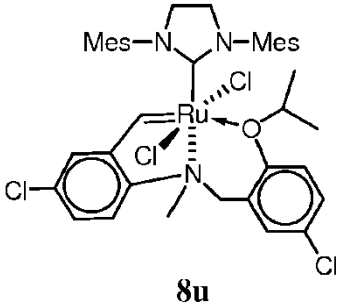
8r



8s



8t



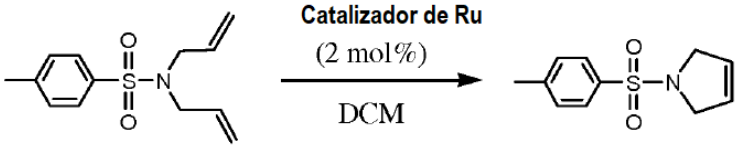
8u

La estructura del catalizador de Ru 8m se confirma por rayos X de un solo cristal como se muestra en la Figura 1.

Hasta ahora, para estudiar la actividad relativa y la selectividad catalítica de los catalizadores 4ba-4bj, 8a-8u preparados anteriormente, se eligieron dos sustratos de olefina 15 y 17 en las ecuaciones 1 y 2 para las reacciones RCM, y diferentes tipos de sustratos de olefina cíclica. 19, 21, 23, 25, 27, 29 y 31 en las ecuaciones 3-9 se seleccionaron para reacciones ROMP, y los resultados cinéticos de diferentes reacciones de RCM y ROMP realizadas para cada nuevo catalizador se enumeran en las Tablas 1, 2, 3, 4 y 5, respectivamente. Otros ocho catalizadores 1a-1b y 2a-2f de Ru conocidos anteriormente enumerados en el Esquema 1 también se seleccionan para evaluar el estudio de la actividad de metátesis con varios sustratos 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29 y 31 en comparación con todos los nuevos catalizadores de Ru en la presente invención.

La evaluación de la actividad catalítica para RCM en la Ecuación 1 con diferentes catalizadores 4a-4bj, 8a-8u se realizó bajo la misma condición de reacción, y los valiosos datos experimentales para diferentes catalizadores de Ru se seleccionan y se enumeran en las Tablas 1-1. a 1-4, respectivamente.

Ecuación 1:



15 **16**

Tabla 1-1: Resultados de la actividad de algunos complejos seleccionados 4ba-4bj para el sustrato 15

Entrada	Catalizador	Conversión (% por HPLC)			
		10 min	30 min	1.5 horas	3.0 horas
16	4ba	62	73	79	85
17	4bb	100			
18	4bc	94	100		
19	4bd	68	81	84	89
20	4be	100			

Entre los complejos de Ru 4ba-4bj, solo algunos de los nuevos complejos (como 4bb y 4be) muestran una alta actividad catalítica, el resto de ellos no enumerados en la Tabla 1-1 tienen actividades más bajas o muy pobres para la reacción de RCM. Basándose en los resultados determinados en la Tabla 1-1, la actividad de los complejos de Ru 4ba-4bj para

RCM se ve afectada significativamente por el efecto electrónico y estérico de diferentes sustituyentes incorporados en diversos nuevos ligandos 3ba-3bj. Sin embargo, algunos de los complejos 4ba-4bj no activos para RCM se pueden usar de manera efectiva en las siguientes ROMP (Ecuaciones 3-9) con alta actividad y selectividad.

Tabla 1-3. Resultados de la actividad de algunos complejos seleccionados 8a-8u para el sustrato 15

Entada	Catalizador	Conversión (% por HPLC)			
		10 min	30 min	1.5 horas	3.0 horas
1	8b	73	79	98	
2	8c	21	36	53	66
3	8g	0	0	0	0
4	8h	96	98	99	
5	8t	53	76	88	99
6	8u	79	93	100	
7	2c	47	69	82	92

Entre los complejos 8a-8u, solo unos pocos complejos (como 8b, 8h y 8r) muestran una buena actividad y mucho mejor que el catalizador 2c reportado, el resto de ellos no enumerados en la Tabla 1-3 tienen actividades peores o muy pobres. Basándose en los resultados determinados en la Tabla 1-3, la actividad de los complejos de Ru 8a-8u para RCM se ve afectada significativamente por el efecto electrónico y estérico de diferentes sustituyentes incorporados en diversos nuevos ligandos 7a-7u. Sin embargo, algunos de los complejos no activos 8a-8u para RCM se pueden usar de manera efectiva en las siguientes ROMP (Ecuaciones 3-9) con alta actividad y selectividad.

Para encontrar algunos catalizadores nuevos con mejor actividad y selectividad, se diseñó llevar a cabo una reacción RCM con un sustrato de dieno 17 sustituido con fenilo como se muestra en la Ecuación 2 en lugar de un sustrato 15 de dieno no sustituido para una evaluación adicional de algunos catalizadores activos seleccionados de los catalizadores 4ba-4bj, 8a-8u según los resultados de la actividad en las Tablas 1-1 a 1-5. Los resultados experimentales de la actividad RCM para el sustrato 17 se enumeran en las Tablas 2.

Ecuación 2:

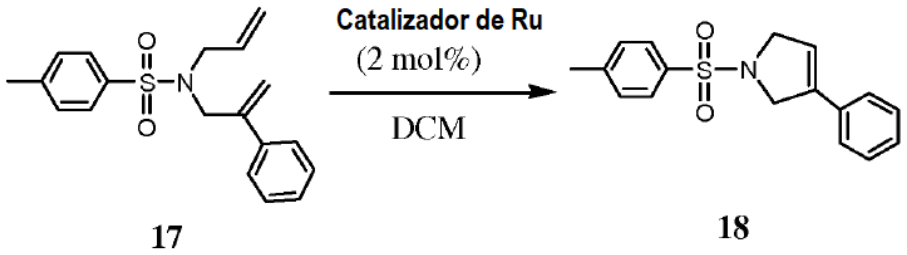


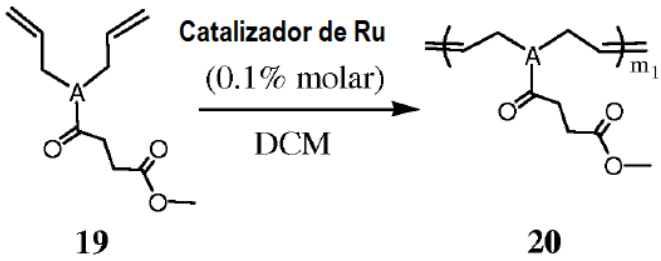
Tabla 2: Resultados de la actividad de algunos complejos de Ru seleccionados para el sustrato 17

Entrada	Catalizador	Conversión (% por HPLC)			
		10 min	30 min	1.5 horas	3.0 horas
8	4be	49	73	86	91
10	8h	75	88	96	99

Para desarrollar catalizadores ROMP más efectivos y preparar una mejor calidad de nuevos polímeros funcionales, y también para medir mejor la diferencia de varios catalizadores activos de Ru, la evaluación de la actividad catalítica para diferentes reacciones ROMP en las ecuaciones 3-9 con diferentes catalizadores 4ba-4bj, 8a-8u se realizó bajo la misma condición de reacción, y algunos resultados valiosos para diferentes catalizadores de Ru se seleccionan o

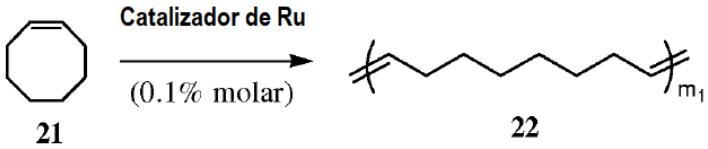
enumeran en las Tablas 3 a 6, respectivamente. Sobre la base de la prueba general, es útil encontrar algunos catalizadores activos y selectivos para las reacciones ROMP y RCM, respectivamente.

Ecuación 3:



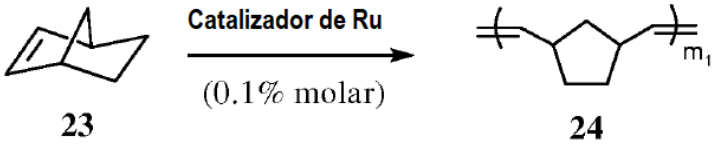
Después de examinar con la mayoría de los nuevos catalizadores de Ru, se encuentra que algunos catalizadores como 8g y 8m podrían catalizar selectivamente la reacción ROMP de manera efectiva.

Ecuación 4:



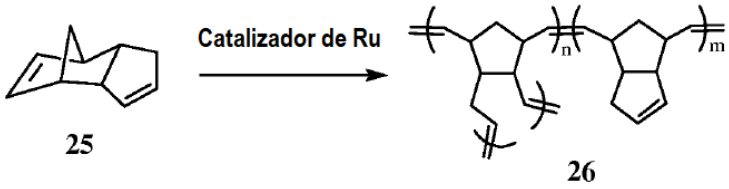
Después de examinar con la mayoría de los nuevos catalizadores de Ru, se encuentra que algunos catalizadores como el 8j podrían catalizar la reacción ROMP de manera efectiva.

Ecuación 5:



Los resultados de ROMP muestran que los catalizadores 8b y 8h de la presente invención tienen mejor actividad y selectividad para la polimerización de norborneno (23). La polimerización catalítica se completó en 10-60 min, y el producto polimérico (24) tiene una mejor resistencia a la tracción cuando se prepara como película.

Ecuación 6:



Los resultados de ROMP muestran que los catalizadores 8a, 8b, 8c, 8h, 8m y 8q de la presente invención tienen mejor actividad y selectividad para la polimerización de DCPD (25). La polimerización ROMP se completó en 5-60 min para

diferentes catalizadores de Ru. Se prefiere que la temperatura de reacción sea 40-60°C. Al utilizar uno o dos catalizadores mixtos más, se sorprende al obtener el polímero de alta rigidez y alta rigidez PDCPD.

Las pruebas de propiedades de diversas muestras de PDCPD (26) en la presente invención muestran que varios productos de PDCPD tienen una mejor resistencia a la tracción (55-62Mpa) y resistencia a la flexión (78-83Mpa) que los de los productos comerciales de PDCPD como "Pentam , Metton y Prometa" (resistencia a la tracción: 40-50Mpa y resistencia a la flexión: 66-75Mpa) reportados por otras compañías preparados con sus propios catalizadores ROMP en Japón y Estados Unidos, ventaja que en la presente invención proporcionará un método alternativo para fabricar material PDCPD de alta calidad para usos generales en la industria de polímeros.

Los catalizadores de la presente invención pueden usarse para la despolimerización de un caucho que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono. La despolimerización se realiza mediante la reacción de metátesis del doble enlace carbono-carbono en el caucho en presencia de uno o más de los catalizadores de la presente invención. El caucho despolimerizado tiene un peso molecular más bajo y una menor viscosidad Mooney, el cual se puede utilizar mejor a temperaturas más bajas, hasta -40°C.

Los catalizadores de la presente invención se pueden usar en la hidrogenación de un caucho que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono. El doble enlace carbono-carbono en el caucho se hidrogena a alta presión de hidrógeno en presencia de uno o más de los catalizadores de la presente invención. El caucho hidrogenado se obtiene y se puede utilizar como un caucho más estable y de mayor resistencia.

El caucho que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono puede ser despolimerizado, y seguido de hidrogenación a alta presión de hidrógeno para producir un caucho de menor peso molecular y menor viscosidad en presencia de uno o más catalizadores de la presente invención, que se puede utilizar a temperaturas inferiores tan bajas como -55°C.

El caucho que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono se puede hidrogenar a alta presión de hidrógeno y despolimerizar simultáneamente en presencia de uno o más catalizadores de la presente invención, que se pueden usar a temperaturas más bajas tan bajas como -55°C.

Los ejemplos representativos de cauchos incluyen, entre otros, caucho de nitrilo butadieno, caucho de polibutadieno, caucho de estireno-butadieno (SBR), estireno-butadieno-estireno (SBS) o cualquier otro caucho que contenga doble enlace carbono-carbono.

Con base en los resultados de la Ecuación 10 a la Ecuación 12, se determina que el peso molecular (Mw) y la viscosidad Mooney de varias marcas de NBR (por ejemplo, N41, DN3335, DN3350 y DN2850) se reducen obviamente alrededor de 30-70% según sea necesario por la despolimerización e hidrogenación de metátesis al agregar hidrógeno en clorobenceno o cloroformo en presencia de los catalizadores de Ru (por ejemplo, 4ba-4bj, 8g-8u) para obtener diferentes tipos de productos HNBR según sea necesario con menor peso molecular (rango de viscosidad Mooney: 20-100MU) y alto grado de hidrogenación (90-99.5%).

Hasta ahora, se ha encontrado que la mayoría de los nuevos catalizadores de Ru desarrollados (4ba-4bj, 8a-8u) se pueden usar para reducir el peso molecular del caucho de nitrilo butadieno (NBR) y el caucho de butilo por despolimerización catalítica. Además, el caucho de nitrilo butadieno hidrogenado de calidad modificada (HNBR) con diferente peso molecular se ha preparado agregando diferentes catalizadores de Ru nuevos e hidrógeno (H_2) a alta presión (2.0-15 Mpa) en algunos solventes orgánicos, como clorobenceno o solución de cloroformo. Tal como se mencionó anteriormente, el NBR depolimerizado se puede usar a una temperatura más baja a -40°C, y el NBR despolimerizado e hidrogenado (HNBR) se puede usar a una temperatura tan baja como -55°C con una resistencia mejorada y una mejor resistencia a los rayos UV.

Con base en nuestro amplio estudio, se encuentra que algunos de los nuevos catalizadores de Ru (como 4ba-4bj, 8g-8u) tienen una buena actividad para la despolimerización de la metátesis para preparar diferentes tipos de NBR de bajo peso molecular, seguido de hidrogenación a alta presión de hidrógeno (preferido entre 4-9 Mpa) para preparar un alto grado de hidrogenación y diversos pesos moleculares de productos HNBR.

En general, basándose en los estudios de actividad y selectividad en las ecuaciones 1-10, se encuentra que algunos de los nuevos catalizadores de Ru como 4ab, 8g y 8h tienen una actividad y selectividad mucho mejores que otros catalizadores de metátesis probados e reportados para las reacciones ROMP y RCM, respectivamente. Además, se encuentra que el efecto electrónico de los ligandos de bencilideno multisustituidos sobre la actividad y la selectividad de los complejos de Ru es uno de los factores más importantes para el desarrollo de nuevos catalizadores de metátesis activos y selectivos para las reacciones ROMP y RCM. Con base en el estudio intensivo, la presente invención proporciona algunos métodos útiles para llevar a cabo las reacciones ROMP, RCM, CM y ADMET con uno o dos más mezclados de novedosos catalizadores activos de Ru para la preparación de algunos polímeros funcionales, cauchos de menor peso molecular y/o intermedios farmacéuticos, respectivamente.

Ejemplos

General: Los espectros de infrarrojos (IR) se registraron en un espectrofotómetro AVATAR™ 360 E.S.P™ con transformadas de Fourier (Unidad: cm^{-1}). Las bandas se caracterizan como amplias (br), fuertes (s), medias (m) y débiles (w). Los espectros de ^1H RMN se registraron en un espectrómetro Varian-400 (400 MHz). Los desplazamientos químicos se reportan en ppm desde tetrametilsilano con la resonancia del solvente como patrón interno ($CDCl_3$: 7.26 ppm). Los datos se presentan de la siguiente manera: desplazamiento químico, multiplicidad (s = singlete, d = doblete, t = triplete, q = cuarteto, br = ancho, m = multiplete), constantes de acoplamiento (Hz), integración y asignación. Los espectros de ^{19}F y ^{31}P RMN se registraron en espectrómetros Varian-400 (400 MHz) y Gemini-2000 (300 MHz). Los desplazamientos químicos de las resonancias de flúor se determinaron con respecto al ácido trifluoroacético como patrón externo (CF_3CO_2H: 0.00 ppm), y los desplazamientos químicos de las resonancias de fósforo se determinaron con respecto al ácido fosfórico como patrón externo (H_3PO_4: 0.00 ppm). Los espectros de masas se obtuvieron en un Thermo Finnigan LCQ Advantage. A menos que se indique lo contrario, todas las reacciones se llevaron a cabo en horno (135°C) y en artículos de vidrio secados a la llama con técnicas de línea de vacío bajo una atmósfera inerte de Ar seco. THF y Et_2O se destilaron de un matraz seco con sodio metálico, DCM, pentano y hexanos se destilaron de hidruro de calcio. Se prepararon diferentes ligandos de 2-alcoxiestireno sustituidos de acuerdo con los procedimientos de la literatura como se muestra en los Esquemas 1-3. Los productos químicos SM-Ia y SM-Ib se obtuvieron de fuentes comerciales o se solicitaron mediante síntesis personalizada de Zannan Pharma Ltd., China. Los procedimientos generales para la preparación de diferentes complejos de Ru se describen en los ejemplos 1 y 2, respectivamente. Los procedimientos generales para la evaluación de las reacciones RCM y ROMP se describen en los ejemplos 104-107, respectivamente.

Ejemplo 1 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4a

Se añadió SM-3a (5.0 mmol) en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 50 mL lleno con gas inerte (Ar), y luego se agregó DME (10 mL) y agua desionizada (3 mL). Se añadió K_2CO_3 (1.5 eq) y la solución fue protegida con N_2. La reacción se calentó a 85ºC, se añadieron complejo de 2,4,6-trivinil-ciclotriboroxano piridina (0.5 eq) y $Pd(PPh_3)_4$ (2%) hasta que se completó durante la noche. (monitorizado por TLC). La mezcla de reacción se filtró y se extrajo con DCM dos veces, luego se purificó por columna instantánea eluyendo con un gradiente de disolvente (PE/EA 400/1 a 100/1) y se secó al vacío para obtener 0.9 g de productos en forma de un aceite amarillo 3a (rendimiento: 86 %). El producto fue confirmado por ^{1}HRMN.

Ligando 3a ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.56 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H aromático), 7.37-7.18 (m, 5H, H aromático, $CH=CH_2$), 7.02 (dd, *J* = 17.4 Hz, 10.8 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 6.76-6.64 (m, 3H, H aromático), 5.72 (d, *J* = 17.4 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.34 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 4.33 (s, 2H, NCH_2), 3.83 (s, 1H, NH).

$(H_2IM)(PCy_3)Cl_2Ru$ = CHPh (fórmula 1b, 860 mg, 1.0 mmol) y CuCl (270 mg, 2.5 mmol, 2.5 eq) se agregaron a un recipiente de fondo redondo de dos bocas y 100 mL lleno con gas inerte (Ar), y luego se agrega DCM (15 mL) y el ligando 3a (250 mg, 1.2 mmol, 1.2 eq) a la solución de DCM a 20-25°C. La reacción se agitó hasta completarse en 30-60 min. (monitorizada por TLC). La mezcla de reacción se filtró y se concentró, luego se purificó por columna instantánea eluyendo con un gradiente de disolvente (Pentano/DCM 2/1 a DCM). El producto sólido purificado se lavó con metanol y se secó al vacío para obtener 27 mg de producto sólido verde 4a, rendimiento: 4%. El producto verde fue confirmado por ^{1}HRMN.

Complejo de Ru (4a) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 19.09 (s,1H, Ru=CH), 7.51-6.70 (m, 13H), 5.31 (m, 1H), 4.30 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H), 4.04 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.61 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H), 2.45 (s, 12H), 2.33 (s, 6H).

Ejemplo 2 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4b

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3b es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.15 g de producto de aceite amarillo 3b (rendimiento: 91%).

Ligando 3b ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.54 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 7.27-7.23 (m, 3H), 7.02 (dd, *J* = 11.1 Hz, 17.0 Hz, 1H), 6.87-6.84 (m, 2H), 6.75-6.72 (m, 2H), 5.69 (dd, *J* = 1.5 Hz, 17.0 Hz, 1H), 5.35 (dd, *J* = 1.5 Hz, 11.1 Hz, 1H), 4.47 (s, 2H), 3.78 (s, 3H), 2.93 (s, 3H).

$PCy_3)_2Cl_2Ru$=CHPh (fórmula 1a, 830 mg, 1.0 mmol) y CuCl (270 mg, 2.5 mmol, 2.5 eq) se agregaron en un matraz de 100 mL de fondo redondo de dos bocas lleno con gas inerte (Ar), y se siguieron añadiendo DCM (15 mL) y ligando 3b (250 mg, 1.2 mmol, 1.2 eq) a la solución de DCM a 20-25°C. La reacción se agitó hasta completar en 30-60 min. (monitorizado por TLC). La mezcla de reacción se filtró y se concentró, luego se purificó por columna instantánea eluyendo con un gradiente de disolvente (Pentano/DCM 2/1 a DCM). El producto sólido purificado se lavó con metanol

y se secó al vacío para obtener 195 mg de producto sólido verde 4b, rendimiento: 29%. El producto verde fue confirmado por ^{1}HRMN.

Complejo de Ru (4b) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 19.31 (d, *J* = 8.4 Hz, Ru=CH), 7.57-7.50 (m, 4H), 7.31-7.29 (m, 1H), 7.15 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 6.84-6.81 (m, 2H), 5.78 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.62 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 2.51 (s, 3H), 2.22-1.13 (m, 33H, PCy_3).

Ejemplo 3 (No es parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4c

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3c es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.66 g de producto de aceite amarillo 3c (rendimiento: 54%).

Ligando 3c ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.56 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H aromático), 7.34-7.26 (m, 3H, H aromático, $CH=CH_2$), 7.13 (d, *J* = 9 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 6.98 (dd, *J* = 17.4 Hz, 10.8 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 6.56 (d, *J* = 9 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.71 (dd, *J* = 17.4 Hz, 1.2 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.35 (dd, *J* = 10.8 Hz, 1.2 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 4.30 (s, 2H, NCH_2), 3.86 (s, 1H, NH).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4c es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 35 mg de producto sólido verde 4c (rendimiento: 5%).

Complejo de Ru (4c) ^{1}HRMN (400 MHz): δ 19.09 (s,1H, Ru=CH), 7.50-6.69 (m, 12H), 5.27 (m, 1H), 4.33 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H), 4.04 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.59 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H), 2.45 (s, 12H), 2.37 (s, 6H).

Ejemplo 4 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4d

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3d es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.74 g de producto de aceite amarillo 3d (rendimiento: 62%).

Ligando 3d ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.32-7.23 (m, 2H), 7.04-6.91 (m, 2H), 6.82 (dd, *J* = 2.0 Hz, 6.6 Hz, 2H), 6.62 (dd, *J* = 2.4 Hz, 6.6 Hz, 2H), 5.73 (d, *J* = 17.1 Hz, 1H), 5.39 (d, *J* = 11.1 Hz, 1H), 4.25 (s, 2H), 3.77 (s, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4d es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 231 mg de producto sólido verde 4d (rendimiento: 32%).

Complejo de Ru (4d) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.68 (s, Ru=CH), 7.23-6.65 (m, 10H), 6.36 (dd, *J* = 2.8, 9.6 Hz, 1H), 6.03 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H), 4.14-3.90 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.85 (s, 3H), 3.47 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H), 2.89-1.62 (m, 18H)

.Ejemplo 5 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4e

La estructura del ligando 3e es la misma que 3d para la preparación del complejo de Ru 4e, solo que se usó otro reactivo del complejo de Ru en lugar del reactivo 1b de Ru.

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4e es el mismo que en el Ejemplo 2 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 243 mg de producto sólido verde 4e (35% de rendimiento).

Complejo de Ru (4e) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 19.28 (d, *J* = 8.4 Hz, Ru=CH), 7.45 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.31-7.16 (m, 3H), 6.83 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 5.13 (t, *J* = 12.4 Hz, 1H), 7.96 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 3.85 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 2.28-1.24 (m, 33H, PCy_3).

Ejemplo 6 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4f

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3f es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.79 g de producto de aceite amarillo 3f (rendimiento: 63%).

Ligando 3f ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.21 (m, 2H), 6.94 (m, 2H), 6.85 (m, 2H), 6.73 (m, 2H), 5.68 (dd, *J* = 1.2 Hz, 16.8 Hz, 1H), 5.38 (dd, *J* = 1.5 Hz, 11.4 Hz, 1H), 4.40 (s, 2H), 3.77 (s, 3H), 2.89 (s, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4f es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 103 mg de producto sólido verde 4f (rendimiento: 14%).

Complejo de Ru (4f) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.99 (s, Ru=CH), 7.48-7.44 (m, 1H), 7.19-6.86 (m, 7H), 6.72-6.66 (m, 1H), 5.29 (t, *J* = 13.2 Hz, 1H), 4.19-3.58 (m, 8H), 2.52-2.37 (m, 18H).

Ejemplo 7 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4g

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3g es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escalada de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.70 g de producto de aceite amarillo 3 g (rendimiento: 56%). El producto 3g se confirma por LC-MS ($M+H^+$): m/z calculado: 285.1, encontrado: 285.1, y se usa directamente para la preparación del complejo de Ru 4g.

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4g es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 61 mg de producto sólido verde 4 g (rendimiento: 8%).

Complejo de Ru (4g) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 19.11 (s,1H, Ru=CH), 8.36 (dd, *J* = 2.0, 8.0 Hz, 1H), 7.29-6.65 (m, 10H), 5.30 (t, *J* = 13.6 Hz, 1H), 4.23 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 4.10 (s, 3H), 3.80 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.69 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 2.65-2.08 (m, 18H).

Ejemplo 8 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4h.

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3h es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.47 g de producto sólido amarillo 3h (rendimiento: 32%).

Ligando 3h ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.32 (dd, *J* = 5.6 Hz, 8.0 Hz, 1H), 7.25 (dd, *J* = 2.8 Hz, 10.4 Hz, 1H), 7.00-6.92 (m, 2H), 6.34 (s, 2H), 5.72 (d, *J* = 17.2 Hz, 1H), 5.38 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.23 (s, 2H), 3.68 (s, 3H), 2.24 (s, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4h es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 315 mg de producto sólido verde 4h (rendimiento: 42%).

Complejo de Ru (4h) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): 19.02 (s, 1H, Ru=CH), 7.21-6.82 (m, 8H), 6.40 (dd, *J* = 9.6 Hz, 1.6 Hz), 5.21 (m, 1H), 4.06-4.00 (m, 5H), 3.70 (s, 3H), 3.54 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 2.48-2.18 (m, 24H).

Ejemplo 9 (No es parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4j

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3j es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.91 g de producto líquido amarillo 3j (rendimiento: 93%).

Ligando 3j ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.34-7.26 (m, 2H), 7.22-7.13 (m 2H), 6.98-6.95 (m, 2H), 6.81 (m, 1H), 6.70-6.68 (m, 1H), 5.73 (d, *J* = 17.2 Hz, 1H), 5.36 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.32 (s, 2H), 2.81 (m, 1H), 1.24 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4j es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 353 mg de producto sólido verde 4j (rendimiento: 48%).

Complejo de Ru (4j) ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.88 (s,1H, Ru=CH), 7.57-6.44 (m, 11H), 5.36 (t, *J* = 13.2 Hz, 1H), 4.16-4.02 (m, 5H), 4.01 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 2.75-2.00 (m, 19H), 1.01-0.90 (m, 6H).

Ejemplo 10 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4k

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3k es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.57 g de producto de aceite amarillo 3k (rendimiento: 83%).

Ligando 3k ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.26 Hz) : 7.317 (dd, 1H, *J* = 6 Hz,8.4 Hz), 7.256 (dd, *J* = 2.8 Hz, 10.4 Hz, 1H), 7.094-7.017 (m, 3H), 6.961 (td, *J* = 2.8 Hz, 8.8 Hz, 1H), 6.873 (t, 1H, *J* = 6.8 Hz), 5.735 (d, *J* = 17.2 Hz 1H,), 5.412 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.133(s, 2H), 2.276(s, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4k es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 490 mg de producto sólido verde 4k (rendimiento: 68%).

Complejo de Ru (4k) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.90 (s, 1H, Ru=CH), 7.27-6.77 (m, 9H), 6.41 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 5.43 (t, *J* = 13.2 Hz, 1H), 4.18-4.00 (m, 5H), 3.25 (d, J = 13.6 Hz, 1H), 2.76-1.27 (m, 24H).

Ejemplo 11 (No es parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4m.

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3m es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.76 g de un producto de aceite amarillo de 3m (rendimiento: 49%). El producto 3m se confirma por LC-MS ($M+H^+$): m/z calculado: 311.2, encontrado: 311.2, y se usa directamente para la preparación del complejo de Ru 4m.

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4m es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 404 mg de producto sólido verde 4m (rendimiento: 52%).Complejo de Ru (4m) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.95 (s,1H, Ru=CH), 7.43-6.36 (m, 10H), 4.00 (m, 6H), 2.67-2.06 (m, 20H), 0.90-0.83 (m, 12H).

Ejemplo 12 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4n

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3n es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.63 g de producto de aceite amarillo 3n (rendimiento: 45%).

Ligando 3n ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.33 (dd, *J* = 6.8 Hz, 6.8 Hz, 1H), 7.26 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 7.08 (dd, *J* = 10.8 Hz, 17.6 Hz, 1H), 6.69 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.86 (s, 2H), 5.74 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 5.42 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.08 (s, 2H), 2.25 (s, 9H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4n es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 470 mg de producto sólido verde 4n (rendimiento: 64%).

Complejo de Ru(4n): ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.88 (s,1H, Ru=CH), 7.25-6.36 (m, 9H), 5.40 (t, *J* = 13.2 Hz, 1H), 4.14-4.00 (m, 6H), 2.77-1.90 (m, 27H).

Ejemplo 13 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4p

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3p es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.85 g de producto de aceite amarillo 3p (rendimiento: 67%).

Ligando 3p ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ=7.26Hz):7.368 (dd, 1H, *J*=6.00 Hz, 8.40 Hz), 7.258-7.126 (m, 4H), 7.019-6.922 (m, 3H), 5.632 (dd, 1H, *J* = 1.20 Hz, 17.60 Hz), 5.287 (dd, 1H, *J* = 1.20 Hz, 11.20 Hz), 4.072 (s, 2H), 2.537 (s, 3H), 2.290 (s, 3H)

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4p es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 184 mg de producto sólido verde 4p (rendimiento: 26%).

Complejo de Ru (4p) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.91 (s,1H, Ru=CH), 7.63-6.42 (m, 10H), 5.27 (t, *J* = 13.2 Hz, 1H), 4.13-4.01 (m, 5H), 3.44 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 2.46-2.00 (m, 21H).

Ejemplo 14 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4q

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3q es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.69 g de producto de aceite amarillo 3q (rendimiento: 46%).

Ligando 3q ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.21 (dd, *J* = 2.8 Hz, 10.0 Hz, 1H), 7.15 (dd, *J* = 5.6 Hz, 7.6 Hz, 1H), 6.97-6.88 (m, 2H), 6.39 (s, 2H), 5.68 (d, *J* = 17.2 Hz, 1H), 5.36 (dd, *J* = 0.8 Hz, 11.2 Hz, 1H), 4.40 (s, 2H), 3.67 (s, 3H), 2.87 (s, 3H), 2.24 (s, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4q es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 291 mg de producto sólido verde 4q (rendimiento: 38%).

Complejo de Ru (4q) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.75 (s,1H, Ru=CH), 7.26-6.21 (m, 9H), 4.05-3.85 (m, 5H), 3.72 (s, 3H), 3.34 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 2.82-0.95 (m, 30H).

Ejemplo 15 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4r

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3r es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.55 g de producto de aceite amarillo 3r (rendimiento: 44%).

Ligando 3r ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.33-7.25 (m, 2H), 7.00-6.93 (m, 2H), 6.84 (bd, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.55 (dd, *J* = 4.4 Hz, 9.6 Hz, 1H), 5.74 (d, *J* = 17.2 Hz, 1H), 5.40 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.29 (s,2H), 3.46 (bs, 1H), 2.12 (s, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4r es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 101 mg de producto sólido verde 4r (rendimiento: 14%).

Complejo de Ru (4r) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.89 (s,1H, Ru=CH), 7.69-6.43 (m, 10H), 5.23 (dd, *J* = 13.2, 11.3 Hz, 1H), 4.16-3.94 (m, 5H), 3.46 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H), 2.62-1.00 (m, 21H).

Ejemplo 16 (No es parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4s

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3s es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.83 g de producto de aceite amarillo 3s (rendimiento: 51%).

Ligando 3s ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.30 (dd, *J* = 6.0 Hz, 8.5 Hz, 1H), 7.23 (dd, *J* = 3.0 Hz, 10.0 Hz, 1H), 6.70-6.90 (m, 2H), 6.79 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.58 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 5.70 (d, *J* = 18.0 Hz, 1H), 5.37 (d, *J* = 11.0 Hz, 1H), 4.23 (s, 2H), 3.88 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 1.73 (m, 2H), 1.44 (m, 2H), 1.35-1.31 (m, 4H), 0.90 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4s es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1,0 mmol. Se obtuvieron 679 mg de producto sólido verde 4s (rendimiento: 85%).

Complejo de Ru (4s) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.68 (s,1H, Ru=CH), 7.28-6.42 (m, 10H), 6.37 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 5.05 (m, 1H), 4.06-3.93 (m, 7H,), 3.57 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H), 2.89-1.29 (m, 29H).

Ejemplo 17 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4t

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3t es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.67 g de producto amarillo 3t (rendimiento: 38%). El producto 3t se confirma por LC-MS ($M+H^+$): m/z calculado: 339.2, encontrado: 339.2, y se usa directamente para la preparación del complejo de Ru 4t.

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4t es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 185 mg de producto verde sólido 4t (rendimiento: 23%).

Complejo de Ru (4t) ^{1}HRMN (300 MHz, $CDCl_3$): δ 18.97 (s,1H, Ru=CH), 8.54-8.45 (m, 2H), 6.66-6.96 (m, 8H), 4.16-4.10 (m, 1H), 4.03 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 2.63-1.75 (m, 22H), 0.92 (d, *J* = 7.6Hz), 0.83 (d, *J* = 7.6Hz).

Ejemplo 18 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4u

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3u es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.39 g de producto de aceite amarillo 3u (rendimiento: 28%).

Ligando 3u ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.53 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.39 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.28-7.26 (m, 1H), 7.21-7.12 (m, 3H), 7.03 (dd, *J* = 10.8 Hz, 17.6Hz, 1H), 5.73 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 5.43 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.07 (s, 2H), 3.26 (m, 2H), 1.25 (d, *J* = 6.4 Hz, 12 H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4u es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 254 mg de producto sólido verde 4u (rendimiento: 32%).

Complejo de Ru (4u) ^{1}HRMN (300 MHz, CDCl3): δ 19.03 (s,1H, Ru=CH), 7.48-6.63 (m, 10H), 5.53 (m, 1H), 4.81-4.78 (m, 1H), 4.00 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 2.51-2.49 (m, 1H), 2.51-2.32 (m, 18H), 1.12 (d, *J* = 7.6Hz), 1.04 (d, *J* = 7.6Hz).

Ejemplo 19 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4v

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3v es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.08 g de producto de aceite amarillo 3v (rendimiento: 81%).

Ligando 3v ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.56 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.34 (dd, *J* = 1.6 Hz, 7.6 Hz, 1H), 7.30-7.26 (m, 2H), 7.03 (dd, *J* = 11.2 Hz, 17.2 Hz, 1H), 6.86-6.80 (m, 2H), 6.68-6.62 (m, 2H), 5.72 (dd, *J* = 1.2 Hz, 17.2 Hz, 1H), 5.33 (dd, *J* = 1.2 Hz, 11.2 Hz, 1H), 4.56 (m, 1H), 4.36 (s, 2H), 1.33 (d, *J* = 6 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4v es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 73 mg de producto sólido verde 4v (rendimiento: 10%).

Complejo de Ru (4v) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.97 (s, Ru=CH), 7.50-6.58 (m, 11H), 5.26-3.52 (m, 8H), 3.48-2.07 (m, 18H), 1.23 (d, *J* = 6.4 Hz, 6H).

Ejemplo 20 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4w

La estructura del ligando 3w es la misma que la de 3v para la preparación del complejo de Ru 4w, solo se utilizó otro reactivo de complejo de Ru 1a en lugar del reactivo de Ru 1b.

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4w es el mismo que en el Ejemplo 2 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 219 mg de producto sólido verde 4w (rendimiento: 31%).

Complejo de Ru (4w) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 19.56 (d, *J* = 9.9 Hz, Ru=CH), 8.20 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.66-6.84 (m, 6H), 5.46 (d, *J* = 12 Hz, 1H), 5.22 (t, *J* = 6 Hz, 1H), 4.56 (m, 1H), 3.95 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 2.34-0.87 (m, 39H, PCy_3).

Ejemplo 21 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4x

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3x es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.96 g de producto de aceite amarillo 3x (rendimiento: 76%).

Ligando 3x ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.27 (dd, *J* = 4.5 Hz, 6.15 Hz, 1H), 7.21-7.17 (m, 1H), 6.95-6.88 (m, 2H), 6.82-6.75 (m, 2H), 6.64-6.60 (m, 1H), 6.55 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 5.66 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H), 5.32 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 4.48 (m, 1H), 4.26 (s, 2H), 1.27 (d, *J* = 4.5 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4x es el mismo que en el Ejemplo 2 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 420 mg de producto sólido verde 4x (rendimiento: 58%).

Complejo de Ru (4x) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 19.55 (d, *J* = 9.9 Hz, Ru=CH), 8.14 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.36-6.83 (m, 6H), 5.46 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 5.13 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H), 4.56 (m, 1H), 3.90 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 2.30-1.25 (m, 39H, PCy_3).

Ejemplo 22 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4y

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3y es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.58 g de producto de aceite amarillo 3y (rendimiento: 47%).

Ligando 3y ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.33 (dd, *J* =5.6 Hz, 8.4Hz, 1H), 7.25 (dd, *J* = 2.8 Hz, 10 Hz, 1H), 7.05-6.82 (m, 3H), 6.81 (dd, *J* = 1.6 Hz, 8 Hz, 1H), 6.74-6.69 (m, 1H), 6.62 (dd, *J* = 1.6 Hz, 8Hz, 1H), 5.57 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 5.40 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.31 (s, 2H), 3.84 (s, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4y es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 267 mg de producto sólido verde 4y (rendimiento: 37%).

Complejo de Ru(4y): ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.83 (s, Ru=CH), 7.50-6.39 (m, 11H), 5.21 (t, *J* = 12.4 Hz, 1H), 4.69-3.46 (m, 9H), 2.62-2.08 (m, 18H).

Ejemplo 23 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4z

La estructura del ligando 3z es la misma que la de 3y para la preparación del complejo de Ru 4z, solo se utilizó otro complejo intermedio de Ru 1a en lugar de Ru, intermedio 1b.

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4z es el mismo que en el Ejemplo 2 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 362 mg de producto sólido verde 4z (rendimiento: 52%).

Complejo de Ru (4z) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 19.35 (d, *J* = 9.9 Hz, Ru=CH), 8.11 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.34-6.85 (m, 6H), 5.48 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 5.27 (t, *J* = 6 Hz, 1H), 3.93 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 2.33-1.24 (m, 33H, PCy_3).

Ejemplo 24 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4aa

La estructura del ligando 3aa es la misma que la de 3x para la preparación del complejo de Ru 4aa, solo se usó otro complejo intermedio de Ru intermedio 1b en lugar de Ru intermedio 1a.

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4aa es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 631 mg de producto sólido verde 4aa (rendimiento: 84%).

Complejo de Ru (4aa) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.89 (s, Ru=CH), 7.60-6.45 (m, 11H), 5.13-3.52 (m, 8H), 2.95-2.10 (m, 18H), 0.95 (d, *J* = 6.4 Hz, 6H)

Ejemplo 25 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4ab

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3ab es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.32 g de producto de aceite amarillo 3ab (rendimiento: 26%).

Ligando 3ab ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.36 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 8.05 (dd, *J*= 2.8 Hz, 8.4 Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.01 (dd, *J* = 10.5 Hz, 17.1 Hz, 1H), 6.85-6.69 (m, 3H), 6.44 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 5.86 (dd, *J* = 0.9 Hz, 17.1 Hz, 1H,), 5.53 (dd, *J* = 0.9Hz, 10.5 Hz, 1H), 4.46 (s, 2H), 3.87 (s, 3H)

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4ab es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 300 mg de producto sólido verde 4ab (rendimiento: 40%).

Complejo de Ru (4ab) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 16.52 (s, Ru=CH), 7.58 (m, 1H), 7.09 (s, 4H), 6.93-6.60 (m, 6H), 4.52 (m, 1H), 4.35 (s, 2H), 4.18 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.89 (s, 6H), 2.49 (s, 12H), 2.40 (s, 6H).

Ejemplo 26 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4ac

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3ac es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.09 g de producto de aceite amarillo 3ac (rendimiento: 91%).

Ligando 3ac ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.49 (s, 1H, NH), 7.27 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H aromático), 7.09-7.00 (m, 2H, H aromático, $CH=CH_2$), 6.88-6.63 (m, 5H, H aromático), 5.75 (d, *J* = 17.4 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.38 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 4.28 (s, 2H, NCH_2), 3.81 (s, 6H, OCH_3).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4ac es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 367 mg de producto verde sólido 4ac (rendimiento: 50%).

Complejo de Ru (4ac) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 19.03 (s, Ru=CH), 8.38 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.69 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.21-7.03 (m, 5H), 6.83-6.59 (m, 3H), 5.24 (t, *J* =12.0 Hz, 1H), 4.66 (d, *J* =12.0 Hz, 1H), 4.45 (m, 1H), 4.20-4.05 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.62 (d, *J* =120 Hz, 1H), 2.69-2.03 (m, 18H), 1.18 (d, *J* = 5.6 Hz, 6H).

Ejemplo 27 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4ad

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3ad es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.01 g de producto de aceite amarillo 3ad (rendimiento: 79%).

Ligando 3ad ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.48 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, H aromático), 7.27-7.24 (m, 1H, H aromático), 7.04 (dd, *J* = 18Hz, 10.8 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 6.85-6.79 (m, 3H, H aromático), 6.67-6.61 (m, 2H, H aromático), 5.74 (dd, *J* = 18 Hz, 1.2 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.28 (dd, *J* = 10.8 Hz, 1.2 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 4.59-4.53 (m, 2H, OCH, NH), 4.29 (s, 2H, NCH_2), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 1.37 (d, *J* = 6.4 Hz, 6H, $OCH(CH_3)_2$).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4ad es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 374 mg de producto verde sólido 4ad (rendimiento: 49%).

Complejo de Ru (4ad) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 16.52 (s, Ru=CH), 7.59 (m, 1H), 7.09 (s, 4H), 6.92-6.84 (m, 4H), 6.75-6.66 (m, 2H), 4.59 (m, 1H), 4.35 (s, 2H), 4.18 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.89 (s, 3H), 2.49 (s, 12H), 2.40 (s, 6H, 18H), 0.93 (m, 6H).

Ejemplo 28 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4ae

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3ae es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.32 g de producto de aceite amarillo 3ae (rendimiento: 27%).

Ligando 3ae ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.36 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 8.05 (dd, *J* = 2.4 Hz, 8.4 Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.01 (dd, *J* = 10.8 Hz, 17.1 Hz, 1H), 6.84-6.75 (m, 2H), 6.71-6.65 (m, 2H), 6.42 (dd, *J* = 1.8 Hz, 7.8 Hz, 1H), 5.85 (dd, *J* = 0.9 Hz, 17.1 Hz, 1H), 5.53 (dd, *J* = 0.9 Hz, 10.8 Hz, 1H), 4.58 (m, 1H), 4.47 (s, 1H), 1.36 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4ae es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 389 mg de producto verde sólido 4ae (rendimiento: 50%).

Complejo de Ru (4ae) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 19.03 (s,1H, Ru=CH), 8.38 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.69 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.21-7.03 (m, 5H), 6.83-6.59 (m, 3H), 5.24 (t, *J* =12.0 Hz, 1H), 4.66 (d, *J* =12.0 Hz, 1H), 4.45 (m, 1H), 4.20-4.05 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.62 (d, *J* =12.0 Hz, 1H), 2.69-2.03 (m, 18H), 1.18 (d, *J* = 5.6 Hz, 6H).

Ejemplo 29 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4af

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3af es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.76 g de producto de aceite amarillo 3af (rendimiento: 65%).

Ligando 3af ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.38-7.34 (m, 2H, H aromático), 7.22-7.10 (m, 2H, H aromático, $CH=CH_2$), 7.01-6.88 (m, 4H, H aromático), 5.63 (d, *J* = 17.1 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.29 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 4.20 (s, 2H, NCH_2), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 2.63 (s, 3H, NCH_3).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4af es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 111 mg de producto sólido verde 4af (rendimiento: 15%).

Complejo de Ru (4af) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.54 (s,1H, Ru=CH), 7.45 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.24-7.19 (m, 4H), 7.06-6.96 (m, 6H), 6.14 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 5.39 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 4.07-3.77 (m, 7H), 3.52 (s, 3H), 2.65-2.30 (m, 18H).

Ejemplo 30 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4ag

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3ag es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.84 g de producto de aceite amarillo 3ag (rendimiento: 76%).

Ligando 3ag ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.26 Hz): 7.32 (dd, *J* = 5.70 Hz, 8.40 Hz, 1H), 7.24 (dd, *J* = 9.9 Hz, 2.4 Hz, 1H), 7.03-6.90 (m, 2H), 6.54-6.39 (m, 3H), 5.71 (dd, *J* = 1.2 Hz, 17.4 Hz, 1H), 5.37 (dd, *J* = 1.2 Hz, 10.8 Hz, 1H), 4.25 (s, 2H), 4.07 (bs, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.76 (s, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4ag es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 302 mg de producto verde sólido 4ag (40% de rendimiento).

Complejo de Ru (4ag) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.83 (s,1H, Ru=CH), 7.36-6.14 (m, 10H), 5.12 (t, *J* = 12.4 Hz, 1H), 4.50-3.42 (m, 12H), 2.62-2.05 (m, 18H).

Ejemplo 31 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4ah

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3ah es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.46 g de producto de aceite amarillo 3ah (rendimiento: 38%).

Ligando 3ah ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.34-7.23 (m, 2H), 7.03-6.91 (m, 2H), 6.69(dd, *J* = 1.2 Hz, 8.10 Hz , 1H), 7.52-6.45 (m, 2H), 5.72 (d, *J* = 17.4 Hz, 1H), 5.38 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H), 4.32 (bs, 1H), 4.28 (s, 2H), 2.27 (s, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4ah es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 376 mg de producto verde sólido 4ah (rendimiento: 51%).

Complejo de Ru (4ah) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.90 (s,1H, Ru=CH), 7.60-6.36 (m, 10H), 5.25 (t, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.78 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 4.05 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.53 (s, 3H), 3.43 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 2.56-2.13 (m, 21H).

Ejemplo 32 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4aj

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3aj es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.22 g de producto de aceite amarillo 3aj (rendimiento: 90%).

Ligando 3aj ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.35-7.21 (m, 2H), 7.03-6.77 (m, 4H), 6.71-6.58 (m, 2H), 5.71 (d, *J* = 17.7 Hz, 1H), 5.38 (d, *J* = 11.1 Hz, 1H), 4.31 (s, 2H), 4.06 (q, *J* = 11.1 Hz, 2H), 1.40 (t, *J* = 11.1Hz, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4aj es el mismo que en el Ejemplo 2 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 390 mg de producto sólido verde 4aj (rendimiento: 55%).

Complejo de Ru (4aj) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ19.45 (d, J = 9.6 Hz, Ru=CH), 8.18 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.40-7.33 (m, 2H), 7.21-7.11 (m, 2H), 6.95-6.88 (m, 2H), 5.52 (m, 1H), 5.23 (m, 1H), 4.16-3.94 (m, 3H), 2.36-0.81 (m, 36H, PCy_3).

Ejemplo 33 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4ak

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3ak es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.65 g de producto de aceite amarillo 3ak (rendimiento: 52%).

Ligando 3ak ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.47 (dd, *J* = 6.0 Hz, 8.4 Hz, 1H), 7.21 (dd, *J* = 10.4 Hz, 2.4 Hz, 1H), 7.13 (dd, *J* = 11.2 Hz, 17.2 Hz, 1H), 6.97-6.92 (m, 3H), 6.79 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 5.63 (d, *J* = 17.2 Hz, 1H), 5.28 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.57 (m, 1H), 4.21 (s, 2H), 2.66 (s, 3H), 1.29-1.27 (m, 15H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4ak es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 299 mg de producto verde sólido 4ak (rendimiento: 37%).

Complejo de Ru (4ak) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 19.08 (s,1H, Ru=CH), 7.97-6.33 (m, 10H), 5.08 (m, 2H), 4.34 (m, 1H), 4.02 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.41 (m, 1H), 2.53-2.31 (m, 18H), 1.29 (s, 9H), 0.89-0.87 (m, 6H).

Ejemplo 34 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4am.

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3am es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.10 g de producto de aceite amarillo 3am (rendimiento: 86%).

Ligando 3am ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.32 (m, 1H), 7.26-7.21 (m, 1H), 7.00-6.93 (m, 2H), 6.52-6.42 (m, 3H), 5.71 (d, *J* = 17.4 Hz, 1H), 5.37 (d, *J* = 11.1 Hz, 1H), 4.50 (m, 1H), 4.38 (m, 1H), 4.26 (s, 2H), 1.31 (m, 12H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4am es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 437 mg de producto sólido verde 4am (rendimiento: 54%).

Complejo de Ru (4am) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.85 (s,1H, Ru=CH), 7.26-6.07 (m, 10H), 5.04 (t, *J* = 13.2 Hz, 1H), 4.48 (m, 1H), 4.39-4.33 (m, 2H), 4.15-4.02 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.65 (m, 1H), 2.66-2.05 (m, 18H), 1.55 (m, 6H), 1.38 (m, 6H).

Ejemplo 35 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4an

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3an es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.66 g de producto de aceite amarillo 3an (rendimiento: 41%).

Ligando 3an ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.34-7.22 (m, 2H), 7.02-6.93 (m, 2H), 6.70 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.48-6.43 (m, 1H), 5.71 (d, *J* = 17.4 Hz, 1H), 5.37 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.46 (m, 1H), 4.40 (bs, 1H), 4.28 (s, 2H), 2.25 (s, 3H), 1.30 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4an es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 359 mg de producto sólido verde 4an (rendimiento: 46%).

Complejo de Ru (4an) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.98 (s,1H, Ru=CH), 7.66-6.39 (m, 10H), 5.17 (t, *J* = 13.2 Hz, 1H), 4.71 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 4.36 (m, 1H), 4.06 (brs, 4H, NCH_2CH_2N), 3.42 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 2.63-2.09 (m, 21H), 1.09 (m, 6H).

Ejemplo 36 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4ap

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3ap es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.70 g de producto de aceite amarillo 3ap (rendimiento: 57%).

Ligando 3ap ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.33-7.25 (m, 2H), 7.04 (dd, *J* = 10.8 Hz, 17.2 Hz, 1H), 6.96-6.92 (m, 1H), 6.79 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.54 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 5.72 (d, *J* = 17.2 Hz, 1H), 5.37(d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.55 (m, 1H), 4.23 (s, 2H), 3.99 (bs, 1H), 1.40 (s, 9H), 1.29 (s, 9H), 1.20 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4ap es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 380 mg de producto verde sólido 4ap (rendimiento: 44%).

Complejo de Ru (4ap) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.99 (s,1H, Ru=CH), 7.45-6.36 (m, 9H), 5.05 (m, 2H), 3.98-3.91 (m, 5H), 3.72 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 2.48-2.34 (m, 19H), 1.45-0.95 (m, 21H).

Ejemplo 37 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4aq

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3aq es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.63 g de un producto de aceite amarillo 3aq (rendimiento: 52%).

Ligando 3aq ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.54 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.23 (dd, *J* = 2.0 Hz, 8.4 Hz, 1H), 6.98 (dd, *J* = 11.2 Hz, 17.2 Hz, 1H), 6.89 (td, *J* = 1.6 Hz, 7.6 Hz, 1H), 6.83 (td, *J* = 1.6 Hz, 8.0 Hz, 1H), 6.73 (td, *J* = 1.6 Hz, 8.0Hz, 1H), 6.59 (dd, *J* = 1.6 Hz, 7.6 Hz, 1H), 5.74 (dd, *J* = 0.80 Hz, 17.2 Hz, 1H), 5.40 (dd, *J* = 0.80 Hz, 11.2 Hz, 1H), 4.33 (s, 2H), 3.86 (s, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4aq es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 665 mg de producto sólido verde 4aq (rendimiento: 90%).

Complejo de Ru (4aq) ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.75 (s,1H, Ru=CH), 7.50-7.44 (m, 2H), 7.04-6.36 (m, 9H), 5.32-5.21 (m, 1H), 4.65 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 4.16-4.04 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.59 (s, 3H), 3.48 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 2.62-2.32 (m, 18H).

Ejemplo 38 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4ar

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3ar es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.56 g de producto de aceite amarillo 3ar (rendimiento: 44%).

Ligando 3ar ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.52 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.31 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.22 (dd, *J* = 2.0 Hz, 8.4 Hz, 1H), 6.96 (dd, *J* = 11.2 Hz, 17.2 Hz, 1H), 6.86-6.81 (m, 2H), 6.68 (td, *J* = 1.2 Hz, 7.6Hz 1H,), 6.56 (dd, *J* = 1.6 Hz, 7.6 Hz, 1H), 5.73 (dd, *J* = 0.8 Hz, 17.2 Hz, 1H,), 5.39 (dd, *J* = 0.8 Hz, 11.2 Hz, 1H), 4.56 (m, 1H), 4.33 (s, 3H), 1.35 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4ar es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 499 mg de producto sólido verde 4ar (rendimiento: 65%).

Complejo de Ru (4ar) ^{1}HRMN (300 MHz, $CDCl_3$): δ 18.82 (s,1H, Ru=CH), 7.47-7.43 (m, 2H), 7.01-6.56 (m, 9H), 5.12-5.09 (m, 1H), 4.56-4.45 (m, 2H), 4.40-4.15 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.48-3.45 (m, 1H), 2.64-2.04 (m, 18H), 1.10 (d, *J* = 6.4 Hz, 6H).

Ejemplo 39 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4as

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3as es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.45 g de producto de aceite amarillo 3as (rendimiento: 34%).

Ligando 3as ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.20 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 7.90 (dd, *J* = 1.5 Hz, 8.0 Hz, 1H), 7.45 (d, *J* = 8.0 Hz 1H,), 7.01 (dd, *J* = 11.5 Hz, 17.0 Hz, 1H), 6.83-6.80 (m, 2H), 6.67 (td, *J* = 2.0 Hz, 7.0 Hz, 1H), 6.52 (dd, *J* = 2.0 Hz, 7.5 Hz, 1H), 5.80 (d, *J* = 17.0 Hz, 1H), 5.42 (d, *J* = 11.5 Hz, 1H), 4.56 (m, 1H), 4.42 (s, 2H), 3.93 (s, 3H), 1.34 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4as es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 467 mg de producto verde sólido 4as (rendimiento: 59%).

Complejo de Ru (4as) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.82 (s,1H, Ru=CH), 8.15 (dd, *J* = 6.4, 1.2 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.44 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.05-6.99 (m, 5H), 8.15 (d, *J* = 6.4Hz, 2H), 6.59-6.56 (m, 1H), 5.22 (m, 1H), 4.63 (m, 1H), 4.41(m,1H), 3.96 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.55-3.52 (m, 1H), 2.66-2.33 (m, 18H), 1.14 (d, *J* = 6.4 Hz, 6H).

Ejemplo 40 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4at

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3at es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.53 g de producto de aceite amarillo 3at (rendimiento: 33%).

Ligando 3at ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.91 (s, 1H), 7.63 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.03 (dd, *J* = 11.2 Hz, 17.2 Hz, 1H), 6.88-6.82 (m, 2H), 6.74 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.53 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 5.81 (d, *J* = 17.2 Hz, 1H), 5.49 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.44 (s, 2H), 3.88(s, 3H), 2.74 (s, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4at es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 341 mg de producto sólido verde 4at (rendimiento: 42%).

Complejo de Ru (4at) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 19.02 (s,1H, Ru=CH), 7.87 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 7.2, 1.2 Hz, 1H), 7.25-7.03 (m, 9H), 5.37-5.30 (m, 1H), 4.76-4.74 (m, 1H), 4.16-4.01 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.58-3.54 (m, 4H), 2.75 (s, 6H), 2.73-1.98 (m, 18H).

Ejemplo 41 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4au

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3au es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.58 g de producto oleoso amarillo 3au (rendimiento: 39%).

Ligando 3au ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.93 (s, 1H), 7.64 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.50 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.01 (dd, *J* = 10.8 Hz, 16.8 Hz, 1H), 6.84-6.69 (m, 3H), 6.49 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 5.74 (d, *J* = 16.8 Hz, 1H), 5.47 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.59-4.53 (m, 1H), 4.43 (s, 2H), 3.14 (t, *J* = 8 Hz, 4H), 1.51 (m, 4H), 1.36 (d, *J* = 5.6 Hz, 6H), 1.33-1.27 (m, 4H), 0.90 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4au es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 471 mg de producto sólido verde 4au (rendimiento: 51%).

Complejo de Ru (4au) ^{1}HRMN (300 MHz, $CDCl_3$): δ 19.06 (s,1H, Ru=CH), 7.87 (d, *J* = 7.6Hz, 1H), 7.42 (d, *J* = 7.6Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 7.11-6.56 (m, 8H), 5.22-5.19 (m, 1H), 4.63-4.64 (m, 1H), 4.45-4.42 (m, 1H), 4.14-4.01 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.56-3.53 (m, 1H), 3.12-3.07 (m, 4H), 2.67-2.36 (m, 18H), 1.99-1.00 (m, 24H).

Ejemplo 42 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4av

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3av es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.65 g de producto sólido blanco 3av (rendimiento: 39%).

Ligando 3av ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.26 Hz) : 7.894 (s, 1H), 7.624 (d,1H, *J* = 8 Hz), 7.553 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.017 (dd, *J* = 10.8 Hz, 17.2 Hz, 1H), 6.844-6.789 (m, 2H), 6.711 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 6.698 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 5.800 (d, *J* = 17.2 Hz, 1H), 5.493 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.584 (m, 1H), 4.453 (s, 2H), 2.737 (s, 6H), 1.365 (d, *J* = 6 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4av es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 622 mg de producto verde sólido 4av (rendimiento: 74%).

Complejo de Ru (4av) ^{1}HRMN (300 MHz, $CDCl_3$): δ 19.06 (s,1H, Ru=CH), 7.87 (d, *J* = 7.6Hz, 1H), 7.42 (d, *J* = 7.6Hz, 1H), 7.11-6.56 (m, 9H), 5.27-5.20 (m, 1H), 4.64-4.61 (m, 1H), 4.46-4.44 (m, 1H), 4.14-4.01 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.59-3.56 (m, 1H), 3.12-3.07 (m, 4H), 2.75 (s, 6H), 2.67-2.36 (m, 18H), 1.13 (d, *J* = 6.0Hz, 6H).

Ejemplo 43 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4aw.

La estructura del ligando 3aw es la misma que la de 3av para la preparación del complejo de Ru 4aw, solo se utilizó otro reactivo del complejo de Ru 1a en lugar del reactivo Ru 1b.

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4aw es el mismo que en el Ejemplo 2 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 626 mg de producto sólido verde 4aw (rendimiento: 77%).

Complejo de Ru (4aw) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 19.56 (d, *J* = 9.6 Hz, Ru=CH), 8.21 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.09 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.10 (dd, *J* = 7.6, 2 Hz, 1H), 7.34-6.87 (m, 4H), 5.47-5.44 (m, 1H), 5.33-5.27 (m, 1H), 4.62-4.56 (m, 1H), 3.99-3.96 (m, 1H), 2.80 (s, 6H), 2.30-1.24 (m, 39H, PCy_3).

Ejemplo 44 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4ax

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3ax es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.77 g de producto amarillo 3ax (rendimiento: 55%). El producto 3t se confirma por LC-MS ($M+H^+$): m/z calculado: 431.2, encontrado: 431.2, y se usa directamente para la preparación del complejo de Ru 4ax.

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4ax es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 421 mg de producto sólido verde 4ax (rendimiento: 47%).

Complejo de Ru (4ax) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.99 (s,1H, Ru=CH), 7.88 (dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, 1H), 7.44 (dd, *J* = 7.2, 1.2 Hz, 1H), 7.28-6.63 (m, 9H), 5.35-5.28 (m, 1H), 4.75-4.72 (m, 1H), 4.16-4.12 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.61 (s, 3H), 3.56-3.52 (m, 4H), 3.10-3.06 (m, 4H), 2.63-2.05 (m, 18H), 1.37-0.98 (m, 14H).

Ejemplo 45 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4ay

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3ay es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.56 g de producto de aceite amarillo 3ay (rendimiento: 31%).

Ligando 3ay ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.02 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.72 (dd, *J* = 1.6 Hz, 8.4 Hz, 1H), 7.51 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.01 (dd, *J* = 10.8 Hz, 17.6 Hz, 1H), 6.84-6.80 (m, 2H), 6.70 (td, *J* = 1.2 Hz, 7.6 Hz, 1H), 6.48 (dd, *J* = 1.2 Hz, 8.0 Hz, 1H), 5.80 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 5.48 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 4.67 (bs, 1H), 4.58 (m, 1H), 4.44 (s, 2H), 3.22-3.15 (bm, 1H), 1.81-1.77 (bm, 2H), 1.68-1.63 (bm, 2H), 1.36 (d, *J* = 6 Hz, 6H), 1.32-1.12 (m, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4ay es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 241 mg de producto sólido verde 4ay (rendimiento: 27%).

Complejo de Ru (4ay) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 19.03 (s, 1H, Ru=CH), 7.60 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.43 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.14 (s, 1H), 7.09-7.00 (m, 5H), 6.81-6.57(m, 3H), 5.22 (m, 1H), 4.64-4.61 (m, 1H), 4.64-4.42 (m, 2H), 4.15-4.02 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.16 (m, 1H), 3.17 (m, 1H), 2.67-2.00 (m, 18H), 1.85-1.00 (m, 16H).

Ejemplo 46

Síntesis del complejo de Ru 4ba.

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3ba es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.96 g de producto de aceite amarillo 3ba (rendimiento: 67%).

Ligando 3ba ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7.23 (m, 4H), 6.92 (m, 2H), 6.80 (m, 1H), 6.67 (m, 2H), 5.68 (d, 1H), 5.39 (d, 1H), 4.64 (s, 2H), 4.06 (s, 2H), 3.75 (s, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4ba es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 176 mg de producto sólido verde 4ba (rendimiento: 22%).

Complejo de Ru (4ba) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.74 (s, 1H, Ru=CH), 7.25-7.24 (m, 1H), 7.19(s, 1H), 7.14-7.04 (m, 7H), 6.93 (s, 1H), 6.71 (s, 1H), 6.41-6.40 (d, *J*=9.0 Hz, 1H), 6.10-6.07 (d, *J*=12.0 Hz, 1H), 4.52-4.49 (d, *J*=13.5Hz, 1H), 4.33-4.29 (d, *J*=18.5 Hz, 1H), 4.09 (s, 2H), 3.92 (s, 2H), 3.31 (s, 3H), 2.96-2.92 (d, *J*=19.0Hz, 1H), 2.83 (s, 3H), 2.71(s, 3H), 2.47 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 2.02 (s, 3H).

Ejemplo 47

Síntesis del complejo de Ru 4bb

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3bb es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.13 g de producto de aceite amarillo 3bb (rendimiento: 71%).

Ligando 3bb ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7.21 (m, 4H), 6.90 (m, 2H), 6.78 (m, 1H), 6.67 (d, 2H), 5.68 (d, 1H), 5.38 (d, 1H), 5.06 (m, 1H), 4.64 (s, 2H), 3.99 (s, 2H), 1.23 (d, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4bb es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 237 mg de producto sólido verde 4bb (rendimiento: 30%).

Complejo de Ru (4bb) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.74 (s, 1H, Ru=CH), 7.27-7.25 (dd, *J*=8.0, 3.0 Hz, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.14-7.05 (m, 7H), 6.93 (s, 1H), 6.71 (s, 1H), 6.42-6.40 (d, *J*=9.0 Hz, 1H), 6.07-6.05 (d, *J*=12.5 Hz, 1H), 4.65-4.61 (m, 1H), 4.51-4.49 (d, *J*=12.5 Hz, 1H), 4.24-4.20 (d, *J*=18.0 Hz, 1H), 4.10 (s, 2H), 3.92 (s, 2H), 2.90-2.86 (d, *J*=18 Hz, 1H), 2.83 (s, 3H), 2.71 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 0.90-0.82 (d, *J*=33.0, 6.5 Hz, 6H).

Ejemplo 48

Síntesis del complejo de Ru 4bc

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3bc es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.74 g de producto de aceite amarillo 3bc (rendimiento: 43%).

Ligando 3bc ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7.23 (m, 2H), 6.92 (m, 2H), 6.81 (m, 2H), 6.67 (m, 2H), 5.67 (d, 1H), 5.37 (d, 1H), 5.05 (m, 1H), 4.57 (s, 2H), 3.98 (s, 2H), 3.77 (s, 3H), 1.22 (d, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4bc es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 578 mg de producto sólido verde 4bc (rendimiento: 73%).

Complejo de Ru (4bc) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.72 (s, 1H, Ru=CH), 7.24-7.22 (dd, *J*=8.5, 2.5 Hz, 1H), 7.16 (s, 1H), 7.07-7.04 (m, 4H), 6.91 (s, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.66 (s, 1H), 6.64(s, 1H), 6.39-6.38 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 6.02-6.00 (d, *J*=12.0 Hz, 1H), 4.64-4.59 (m, 1H), 4.50-4.47 (d, *J*=13.0 Hz, 1H), 4.13-4.09 (d, *J*=18 Hz, 1H), 4.08 (s, 2H), 3.90 (s, 2H), 3.83(s, 3H), 2.81 (s, 3H), 2.81-2.79 (d, *J*=11.5 Hz, 1H), 2.69 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 2.01 (s, 3H), 0.89-0.81 (dd, *J*=34.0, 6.0 Hz, 6H).

Ejemplo 49

Síntesis del complejo de Ru 4bd

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3bd es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.96 g de producto de aceite amarillo 3bd (rendimiento: 52%).

Ligando 3bd ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7.21 (m, 2H), 7.16 (m, 2H), 6.86 (m, 2H), 6.58 (m, 2H), 5.68 (d, 1H), 5.39 (d, 1H), 5.06 (m, 1H), 4.60 (s, 2H), 3.97 (s, 2H), 1.23 (d, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4bd es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 236 mg de producto verde sólido 4bd (rendimiento: 29%).

Complejo de Ru (4bd) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.72 (s, 1H, Ru=CH), 7.28-7.26 (m, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.10-7.05 (m, 6H), 6.94 (s, 1H), 6.82 (s, 1H), 6.41-6.39 (d, *J*=9.5 Hz, 1H), 6.07-6.04 (d, *J*=12.0 Hz, 1H), 4.68-4.64 (m, 1H), 4.45-4.43 (d, *J*=12.5 Hz, 1H), 4.24-4.20 (d, *J*=18.0 Hz, 1H), 4.09 (s, 2H), 3.93(s, 2H), 2.91-2.87 (d, *J*=18.5 Hz, 1H), 2.81 (s, 3H), 2.70 (s, 3H), 2.47 (s, 6H), 2.10 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 0.93-0.87 (dd, *J*=24.0, 7.0 Hz, 6H).

Ejemplo 50

Síntesis del complejo de Ru 4be

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3be es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.46 g de producto de aceite amarillo 3be (rendimiento: 84%).

Ligando 3be H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7.23 (m, 2H), 6.91 (m, 4H), 6.61 (m, 2H), 5.68 (d, 1H), 5.38 (d, 1H), 5.05 (m, 1H), 4.58 (s, 2H), 3.95 (s, 2H), 1.23 (d, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo 4be de Ru es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 396 mg de producto sólido verde 4be (rendimiento: 49%).

Complejo de Ru (4be) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.71 (s, 1H, Ru=CH), 7.29-7.25 (dd, *J*=8.5, 2.5 Hz, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.13-7.06 (m, 4H), 6.94 (s, 1H), 6.82-6.77 (m, 3H), 6.42-6.39 (dd, *J*=9.5, 2.5 Hz, 1H), 6.08-6.05 (d, *J*=13.0 Hz, 1H), 4.66-4.64 (m, 1H), 4.47-4.45 (d, *J*=12.5 Hz, 1H), 4.21-4.18 (d, *J*=18 Hz, 1H), 4.10 (s, 2H), 3.93 (s, 2H), 3.89-3.86 (d, *J*=18 Hz, 1H), 2.83 (s, 3H), 2.70 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 0.92-0.85 (dd, *J*=26.5, 7.0 Hz, 3H).

Ejemplo 51

Síntesis del complejo de Ru 4bf

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3bf es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.68 g de producto de aceite amarillo 3bf (rendimiento: 51%).

Ligando 3bf ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7.26 (m, 1H), 7.22 (m, 2H), 6.92 (m, 1H), 5.68 (d, 1H), 5.37 (d, 1H), 5.09 (m, 1H), 3.74 (s, 2H), 3.26 (s, 2H), 2.30 (m, 3H), 1.26 (d, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4bf es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 76 mg de producto sólido verde 4bf (rendimiento: 10%).

Complejo de Ru (4bf) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.54 (s, 1H, Ru=CH), 7.16-6.87 (m, 7H), 6.15-6.13 (dd, *J*=10.0, 2.0 Hz, 1H), 5.44-5.41 (d, *J*=13.5 Hz, 1H), 4.76-4.71 (m, 1H), 4.37-4.34 (d, *J*=15.5 Hz, 1H), 3.96 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.07-3.05 (d, *J*=13 Hz, 1H), 2.75-2.40 (m, 18H), 1.66 (s, 3H), 1.21-1.17 (dd, *J*=13.0, 6.5 Hz, 6H).

Ejemplo 52 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4bg

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3bg es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.83 g de 3bg de producto de aceite amarillo (rendimiento: 59%).

Ligando 3bg ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7. 24 (m, 2H), 6.93 (m, 2H), 6.70 (m, 1H), 6.30 (m, 2H), 5.71 (d, 1H), 5.40 (d, 1H), 4.58 (s, 1H), 4.44 (m, 1H), 4.29 (s, 2H), 1.28 (d, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4bg es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 302 mg de 4bg de producto sólido verde (rendimiento: 39%).

Complejo de Ru (4bg) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.91 (s, 1H, Ru=CH), 7.60-7.58 (dd, *J* = 9.5, 2.5 Hz, 1H), 7.24-7.20 (m, 1H), 7.13-7.05 (m, 3H), 6.94-6.92 (dd, *J* = 8.0, 6.0 Hz, 1H), 6.80 (brs, 1H), 6.74-6.70 (m, 1H), 6.64-6.61 (dd, *J* = 9.0, 5.0 Hz, 1H), 6.45-6.43 (dd, *J* = 10.5, 3.0 Hz, 1H), 5.20-5.15 (t, *J* = 13.5, 1H, NCH_2), 4.69-4.67 (d, *J* = 12.5 Hz, 1H, NCH_2), 4.38-4.33 (m, 1H, $OCH(CH_3)_2$), 4.12-4.08(m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.47-3.45 (d, *J* = 12.5 Hz, 1H, NH), 2.65 (s, 6H), 2.56 (s, 6H), 2.26 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.14-1.12 (dd, *J* = 6.0, 4.0 Hz, 6H, $OCH(CH_3)_2$).

Ejemplo 53 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4bh

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3bh es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.94 g de producto de aceite amarillo 3bh (rendimiento: 78%).

Ligando 3bh ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7.99 (s, 1H), 7.95-7.93 (m, 1H), 7.55-7.53 (d, 1H), 7.36-7.32 (m, 2H), 7.30-7.23 (m, 2H), 7.03-6.98 (m, 1H), 6.66-6.61 (m, 2H), 5.72-5.68 (m, 1H), 5.36-5.34 (m, 1H), 4.46-4.45 (d, 2H), 3.85 (s, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4bh es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 542 mg de producto sólido verde 4bh (rendimiento: 74%).

Complejo de Ru (4bh) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.89 (s, 1H, Ru=CH), 7.91-7.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.76-7.74 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1H), 7.51-7.48 (td, *J* = 8.5, 7.0, 1.5 Hz, 1H), 7.25-7.21(td, *J* = 13.5, 11.0, 2.0 Hz, 1H), 7.19-7.16 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.12-7.09 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.04-7.03 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.00-6.88 (m, 3H), 6.78-6.76 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 6.65 (brs, 1H, NH), 6.64-6.59 (t, *J* = 12.5 Hz, 1H, NCH_2), 4.08(brs, 2H, NCH_2CH_2N), 3.99 (brs, 2H, NCH_2CH_2N), 3.72-3.69 (dd, *J* = 13.5, 2.0 Hz, 1H, NCH_2), 3.67 (s, 3H, $COOCH_3$), 2.62-2.03 (m, 18H).

Ejemplo 54 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4bj

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 3bj es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.99 g de producto de aceite amarillo 3bj (rendimiento: 82%).

Ligando 3bj ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7.58-7.57 (d, 1H), 7.38-7.36 (d, 1H), 7.32-7.25 (m, 2H), 7.08-7.00 (m, 3H), 6.74-6.70 (m, 1H), 6.65-6.63 (d, 1H), 5.73-5.69 (m, 1H), 5.33-5.30 (m, 1H), 4.90 (s, 1H), 4.35 (s, 2H), 2.63 (s, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 4bj es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 508 mg de producto sólido verde 4bj (rendimiento: 69%).

Complejo de Ru (4bj) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.90 (s, 1H, Ru=CH), 7.63-7.61 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.49-7.46 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.19-7.16 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.11-6.95 (m, 6H), 6.87-6.84 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.80-6.79 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.72 (brs, 1H), 6.68-6.65 (d, *J* = 11.5 Hz, 1H, NCH_2), 5.50-5.45 (t, *J* = 13.0 Hz, 1H, NCH_2), 4.15-3.96 (m ,4H, NCH_2CH_2N), 3.51-3.48 (d, *J* = 13.5 Hz, 1H, NH), 2.66-2.30 (m, 21H, CH_3, NCH_3 aromáticos), 2.05 (brs, 3H, NCH_3).

Ejemplo 55 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 6a

SM1-5a (5.0 mmol) y SM2-5a (5.0 mmol) se agregaron a 50 mL de un matraz de fondo redondo de tres bocas lleno con gas inerte (Ar), y luego se agregó DCM anhidro (10 mL) y se añadió Na_2SO_4 (5 eq). La reacción se agitó hasta que se completó durante la noche (controlada por TLC). La mezcla de reacción se filtró y el producto de imina en crudo 5a (1.25 g, 97%) se obtuvo eliminando todo el disolvente DCM al vacío. El producto de imina en crudo 5a se usó directamente en la siguiente etapa para preparar el complejo de Ru 6a.

A un matraz de fondo redondo de dos bocas de 50 mL, después de llenarlo con atmósfera de Ar, se agregaron el ligando 5a (1.0 mmol) y CuCl (3.0 mmol, 3 eq) y 30 mL de DCM seco, seguido de llenado tres veces con Ar y protegido con balón de Ar en sistema cerrado. Se añadió el complejo de Ru 1b (1.0 mmol) bajo protección de Ar, y la mezcla se agitó durante 0.5 horas a temperatura ambiente.

Una vez completada la reacción, la solución se filtró y el filtrado se concentró y se esparció con gel de sílice. El producto en crudo se obtuvo mediante cromatografía en columna de gel de sílice y se lavó con metanol o pentano-DCM para obtener 453 mg de un producto sólido de color verde amarillo 6a, rendimiento: 79%.

Complejo de Ru (6a) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.53 (s, 1H, Ru=CH), 8.59 (s, 1H), 7.28-6.49 (m, 11H), 4.160 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 2.50 (s, 12H), 2.42 (s, 6H).

Ejemplo 56 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 6b

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 5b es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.21 g de producto de imina en crudo 5b (rendimiento: 95%), y se usó directamente en la siguiente etapa para preparar el complejo de Ru 6b.

A un matraz de fondo redondo de dos bocas de 50 mL, después de llenar con atmósfera de Ar, se agregaron el ligando 5b (1.0 mmol) y CuCl (3.0 mmol, 3 eq) y 30 mL de DCM seco, seguido de relleno tres veces con Ar y protegido con balón de Ar en sistema cerrado. Se añadió el complejo de Ru 1a (1.0 mmol) bajo protección de Ar y la mezcla se agitó durante 0.5 horas a temperatura ambiente.

Una vez completada la reacción, la solución se filtró y el filtrado se concentró y se esparció con gel de sílice. El producto en crudo se obtuvo mediante cromatografía en columna de gel de sílice y se lavó con metanol o pentano-DCM para obtener 414 mg de un producto sólido 6b amarillo verdoso, rendimiento: 77%.

Complejo de Ru (6b) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 19.20 (d, *J* = 10.8 Hz, Ru=CH), 8.82 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.84 (m, 1H), 7.80 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.45 (m, 4H), 2.46-1.29 (m, 33H, PCy_3).

Ejemplo 57 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 6c

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 5c es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.16 g de producto de imina en crudo 5c (rendimiento: 92%), y se usó directamente en la siguiente etapa para preparar el complejo de Ru 6c.

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 664 mg de producto sólido de color verde amarillo 6c (rendimiento del 96%).

Complejo de Ru (6c) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.52 (s, 1H, Ru=CH), 8.60(s, 1H), 7.28-7.13 (m, 7H), 7.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.80 (m, 1H), 6.09 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 4.16 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.84 (s, 3H), 2.51 (m, 18H).

Ejemplo 58 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 6d

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 5d es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.18 g de producto de imina en crudo 5d (rendimiento: 94%), y se usó directamente para la siguiente etapa para preparar el complejo de Ru 6d.

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 68 mg de producto sólido de color verde amarillo 6d (31% de rendimiento).

Complejo de Ru (6d): ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.73 (s, 1H, Ru=CH), 8.62 (s, 1H), 7.67-7.46 (m, 3H), 7.11 (s, 4H), 6.78-6.65 (m, 5H), 4.13 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.81 (s, 3H), 2.49 (m, 18H).

Ejemplo 59 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 6e

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 5e es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.13 g de producto de imina en crudo 5e (rendimiento: 93%), y se usó directamente en la siguiente etapa para preparar el complejo de Ru 6e.

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 41 mg de producto sólido de color verde amarillo 6e (24% de rendimiento).

Complejo de Ru (6e) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.74 (s, 1H, Ru=CH), 8.60 (s, 1H), 7.69-7.49 (m, 3H), 7.12-7.04 (m, 8H), 6.80 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 4.13 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 2.50 (m, 18H).

Ejemplo 60 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 6f

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 5f es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.28 g de producto de imina en crudo 5f (rendimiento: 94%), y se usó directamente en la siguiente etapa para preparar el complejo de Ru 6f.

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 664 mg de producto sólido amarillo verdoso 6f (17% de rendimiento).

Complejo de Ru (6f) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.60 (s, 1H, Ru=CH), 8.58 (s, 1H), 7.48-7.29 (m, 2H), 7.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.74-6.69 (m, 3H), 4.17 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.85 (s, 3H), 2.52 (m, 18H).

Ejemplo 61 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 6g.

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 5g es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.23 g de producto de imina en crudo 5g (rendimiento: 96%), y se usó directamente en la siguiente etapa para preparar el complejo de Ru 6g.

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 35 mg de 6g de producto sólido verde (22% de rendimiento).

Complejo de Ru (6g) ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.66 (s, 1H, Ru=CH), 8.56 (s, 1H), 7.50-7.34 (m, 2H), 7.26 (s, 4H), 7.00-6.40 (m, 5H), 4.14 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.81 (s, 3H), 2.49 (m, 18H).

Ejemplo 62 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 6h.

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 5h es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.29 g de producto de imina en crudo 5h (rendimiento: 96%), y se usó directamente para la siguiente etapa para preparar el complejo de Ru 6h.

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 106 mg de producto sólido de color verde amarillo 6h (37% de rendimiento).

Complejo de Ru (6h) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 16.52 (s, 1H, Ru=CH), 8.43 (s, 1H, N=CH), 8.10 (s, 1H), 7.46-7.22 (m, 2H), 7.73-6.96 (m, 8H), 4.19 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.95 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 2.49 (s, 12H), 2.48 (s, 6H).

Ejemplo 63 (No es parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 6j

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 5j es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.31 g de producto de imina en crudo 5j (rendimiento: 97%), y se usó directamente en la siguiente etapa para preparar el complejo de Ru 6j.

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 52 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 190 mg de producto sólido rojo 6j, y el producto 6j es inestable y difícil de detectar la estructura por ^{1}HRMN. Pero el complejo de Ru crudo 6j pudo usarse directamente para la reacción de metátesis.

Ejemplo 64

Síntesis del complejo de Ru 8a

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7a es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.26 g de producto oleoso 7a (rendimiento: 28%).

Ligando 7a ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.21 (dd, *J* = 18.0, 11.20 Hz, 1H), 7.00 (td, *J* = 9.2, 2.8, 1.6 Hz, 1H), 6.73-6.67 (m, 1H), 5.67 (dd, *J* = 18.0, 1.2 Hz, 1H), 5.34 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 2.77 (d, *J* = 2.4 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8a es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 208 mg de producto sólido verde 8a, rendimiento: 32%.

Complejo de Ru (8a) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ16.80 (s, 1H, Ru=CH), 7.07 (s, 4H, H aromático), 6.94 (m, 1H), 6.30 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H), 4.11 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 2.69 (s, 6H), 2.49 (s, (s, 12H), 2.42 (s, 6H).

Ejemplo 65

Síntesis del complejo de Ru 8b

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7b es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.89 g de producto sólido 7b (rendimiento: 92%).

Ligando 7b ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.25 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 8.05 (dd, *J* = 8.7 Hz, 2.4 Hz, 1H), 6.90 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 6.82 (dd, *J* = 17.4, 11.1 Hz, 1H), 5.77 (dd, *J* = 17.7, 0.9 Hz, 1H), 5.37 (dd, *J* = 10.8, 0.6 Hz, 1H), 2.92 (s, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8b es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 59 mg de producto sólido verde 8b (rendimiento: 9%).

Complejo de Ru (8b) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 16.97 (s, 1H, Ru=CH), 8.40 (dd, *J* = 8.8, 2.4 Hz, 1H), 7.65 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.29 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.07 (s, 4H), 4.20 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 2.57 (s, 6H), 2.47 (s, 12H), 2.39 (s, 6H).

Ejemplo 66

Síntesis del complejo de Ru 8c

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7c es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.96 g de producto de aceite amarillo 7c (rendimiento: 96%).

Ligando 7c ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.19 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 7.98 (dd, *J* =9.0, 2.8 Hz, 1H), 6.86 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 6.73 (dd, *J* = 17.6 Hz, 11.2 Hz, 1H), 5.69 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 5.29 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 3.12 (q, 2H, *J* = 6.8 Hz), 2.78 (s, 3H), 1.09 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8c es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 161 mg de producto sólido verde 8c (24% de rendimiento).

Complejo de Ru (8c) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 16.69 (s, 1H, Ru=CH), 8.36 (dd, *J* = 8.8, 2.4 Hz, 1H), 7.62 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.18 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.17-7.00 (m, 4H), 4.16-3.80 (m, 6H), 2.84-2.08 (m, 21H), 0.57 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H).

Ejemplo 67

Síntesis del complejo de Ru 8d

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7d es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.02 g de producto de aceite amarillo 7d (rendimiento: 92%).

Ligando 7d ^{1}H RMN(400 MHz, $CDCl_3$): 8.27(d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 8.05 (dd, *J* = 9.0, 3.0 Hz, 1H),6.92 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 6.75 (dd, *J* = 18.0, 10.8 Hz, 1H), 5.77 (dd, *J* = 17.7, 0.9 Hz, 1H), 5.34 (dd, *J* = 1.2 Hz, 10.8 Hz, 1H),3.71 (m, 1H), 2.74 (s, 3H), 1.13 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8d es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 103 mg de producto verde sólido 8d, rendimiento: 15%.

El producto es inestable, por lo que es difícil detectar la estructura por ^{1}HRMN. Pero el complejo de Ru en crudo 8d pudo usarse directamente para la reacción de metátesis.

Ejemplo 68

Síntesis del complejo de Ru 8e

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7e es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.63 g de producto de aceite amarillo 7e (rendimiento: 37%).

Ligando 7e ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.11-8.06 (m, 2H, H aromático), 6.65-6.55 (m, 2H, H aromático, $CH=CH_2$), 5.61 (d, *J* = 17.1 Hz, $CH=CH_2$), 5.47 (d, *J* = 10.8 Hz, $CH=CH_2$), 4.43 (s, 1H, NH), 3.78-3.74 (m, 1H, NCH), 1.28 (d, *J* = 7.8 Hz, $NCH(CH_3)_2$).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8e es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 74 mg de producto verde sólido 8e, rendimiento: 15%.

El producto es inestable, por lo que es difícil detectar la estructura por ^{1}HRMN. Pero el complejo de Ru en crudo 8e pudo usarse directamente para la reacción de metátesis.

Ejemplo 69

Síntesis del complejo de Ru 8f

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7f es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.68 g de producto de aceite amarillo 7f (rendimiento: 66%).

Ligando 7f ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.11 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.89 (dd, *J* = 8.8, 2.0 Hz, 1H), 6.96 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.91 (dd, *J* = 12.0, 18.4 Hz, 1H), 5.76 (dd, *J* = 18.40, 1.20 Hz, 1H), 5.31 (dd, *J* = 12.0, 1.2 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 2.83 (s, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8f es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 396 mg de producto sólido verde 8f (rendimiento: 59%).

Complejo de Ru (8f) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ16.80 (s, 1H, Ru=CH), 8.18 (dd, *J* = 8.8, 2.4 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.07 (s, 4H), 4.11 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.91 (s, 3H), 2.58 (s, 6H), 2.47 (s, 12H), 2.43 (s, 6H).

Ejemplo 70

Síntesis del complejo de Ru 8g.

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7g es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.03 g de producto de aceite amarillo 7 g (rendimiento: 96%).

Ligando 7g ^{1}H RMN ($CDCl_3$, 400Hz): δ 7.45-7.44 (m, 1H), 7.25-7.21 (m, 1H), 7.12-7.10 (m, 1H), 7.05-6.99 (m, 2H), 5.69-5.65 (m, 1H), 5.27-5.25 (m, 1H),3.80 (s, 2H), 3.70 (s, 3H), 2.90 (s, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8g es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 530 mg de 8 g de producto sólido verde (rendimiento: 79%).

Complejo de Ru (8g) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 16.70 (s, 1H, Ru=CH), 7.37 (m, 1H), 7.04-6.91 (m, 6H), 6.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 5.05 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 3.88-3.85 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.52 (s, 3H), 3.44 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 2.85-1.50 (m, 21H).

Ejemplo 71

Síntesis del complejo de Ru 8h.

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7h es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.64 g de producto 7h (rendimiento: 51%). El producto 7h se confirma por LC-MS ($M+H^+$): m/z calculado: 251.2, encontrado: 251.2, y se usa directamente para la preparación del complejo de Ru 8h.

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8h es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 530 mg de producto sólido verde 8h (rendimiento: 74%).

Complejo de Ru (8h) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 16.56 (s, 1H, Ru=CH), 8.33 (dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, 1H), 7.56 (d, *J* = 2.4 Hz), 7.20-6.94 (m, 5H), 5.22 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.21-3.96 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.56 (s, 3H), 3.54 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 2.94-0.92 (m, 21H).

Ejemplo 72

Síntesis del complejo de Ru 8j

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7j es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.58 g de producto de aceite amarillo 7j (rendimiento: 46%).

Ligando 7j ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.24 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 8.08 (dd, *J* = 8.8, 2.8 Hz, 1H), 7.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.79 (dd, J = 17.6, 10.8 Hz, 1H), 5.79 (dd, J = 17.6, 1.2 Hz, 1H), 5.4 (dd, J = 10.8, 1.2 Hz, 1H), 5.05 (m, 1H), 3.94 (s, 2H), 3.024 (s, 3H), 1.24 (d, J = 6.4 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8j es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 320 mg de producto sólido verde 8j (rendimiento: 43%).

Complejo de Ru (8j) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 16.64 (s, 1H, Ru=CH), 8.34 (dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.25-6.93 (m, 5H), 5.17 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 4.84-4.83 (m, 1H), 4.14-3.93 (m, 4H, NCH_2CH_2N), 3.45 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 2.89-1.19 (m, 27 H).

Ejemplo 73

Síntesis del complejo de Ru 8k.

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7k es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.53 g de producto 7k (rendimiento: 44%). El producto 7k se confirma por LC-MS ($M+H^+$): m/z calculado: 251.2, encontrado: 251.2, y se usa directamente para la preparación del complejo de Ru 8k.

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8k es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 530 mg de producto sólido verde 8k (rendimiento: 74%).

Complejo de Ru (8k) ^{1}HRMN (400MHz, $CDCl_3$): δ 16.70 (s, 1H, Ru=CH), 7.18-7.13 (m, 3H), 7.05 (s, 1H), 6.96-6.94 (m, 2H), 6.48-6.45 (dd, *J*=8.0, 2.0 Hz, 1H), 5.19-5.16 (d, *J*=15.5 Hz, 1H), 4.17 (s, 2H), 3.94 (s, 2H), 3.62 (s, 3H), 3.50-3.47 (d, *J*=15.5 Hz, 1H), 2.94 (s, 3H), 2.80 (s, 3H), 2.49 (s, 3H), 2.32 (s, 6H), 2.00 (s, 6H).

Ejemplo 74

Síntesis del complejo de Ru 8m.

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7m es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.76 g de un producto de aceite amarillo de 7 m (rendimiento: 68%).

Ligando 7m ^{1}H-RMN ($CDCl_3$, 400Hz): δ 7.15-7.13 (m, 1H), 7.11-7.08 (m, 1H), 7.05-6.99 (m, 1H), 6.93-6.89 (m, 1H), 5.68-5.65 (m, 1H), 5.32-5.30 (d, 1H), 3.74 (s, 2H), 3.69 (s, 3H), 2.86 (s, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8m es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 430 mg de producto sólido verde 8m (rendimiento: 41%).

Complejo de Ru (8m) ^{1}HRMN (400MHz, $CDCl_3$): δ 16.67 (s, 1H, Ru=CH), 7.10-7.16 (m, 3H), 7.02 (s, 1H), 6.91-6.94 (m, 2H), 6.43-6.45 (dd, *J*=8.75,2.5 Hz, 1H), 5.13-5.16 (d, *J*=15.5 Hz, 1H), 4.15 (s, 2H), 3.91(s, 2H), 3.59 (s, 3H), 3.44-3.47 (d, *J*=15.0 Hz, 1H), 2.92 (s, 3H), 2.77(s, 3H), 2.47 (s, 3H), 2.29 (s, 6H), 1.97 (s, 6H).

Ejemplo 75

Síntesis del complejo de Ru 8n

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7n es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.79 g de producto de aceite amarillo 7n (rendimiento: 71%).

Ligando 7n ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.02 (dd, J = 9.6, 3.2 Hz, 1H), 6.87 (td, *J* = 8.8, 3.2 Hz, 1H), 6.79 (dd, , *J* = 17.2, 11.2 Hz, 1H), 6.43 (dd, *J* = 8.8, 4.8 Hz, 1H), 5.65 (dd, *J* = 17.2, 1.6 Hz, 1H), 5.39 (dd, *J* = 11.2, 1.6 Hz, 1H), 5.11 (m, 1H), 3.85 (s, 2H), 1.27 (d, *J* = 6.4 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8n es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 599 mg de producto sólido verde 8n (rendimiento: 87%).

Complejo de Ru (8n) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ16.82 (s, 1H, Ru=CH), 7.12-7.02 (m, 5H), 6.64 (m, 1H), 6.51-6.48 (m, 1H), 4.15 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.95-3.92 (m, 1H), 3.74 (s, 3H), 2.50-2.37 (m, 18H), 0.96 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H).

Ejemplo 76

Síntesis del complejo de Ru 8p

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7p es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.365 g de producto 7p (rendimiento: 27%).

Ligando 7p ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.42 (m, 1H), 7.17-7.15 (m, 1H), 7.09-7.06 (m, 1H), 7.04-6.98 (m, 1H), 5.69-5.65 (m, 1H), 5.30-5.27 (m, 1H), 5.0-4.95 (m, 1H), 3.75 (s, 2H), 3.23-3.19 (m, 2H), 1.19-1.18 (d, 6H), 1.07-1.04 (m, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8p es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 167 mg de producto verde sólido 8p (rendimiento: 23%).

Complejo de Ru (8p) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ16.52 (s, 1H, Ru=CH), 7.34-32 (dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 6.93 (s, 1H), 6.79-6.77 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.66 (s, 1H), 5.08-5.05 (d, *J* = 14.5 Hz, 1H), 4.81-4.76 (m, 1H), 4.16 (s, 2H, NCH_2CH_2N), 3.90 (s, 2H, NCH_2CH_2N), 3.62-3.59 (d, *J*= 16.0 Hz, 1H, NCH_2), 2.91 (s,

3H), 2.81 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.16-2.09 (m, 2H, NCH_2CH_3), 1.95 (s, 3H), 1.24-1.19 (dd, *J* = 17.5, 6.0 Hz, 6H, $OCH(CH_3)_2$), 0.53-0.50 (t, *J* = 5.5 Hz, 3H, NCH_2CH_3).

Ejemplo 77

Síntesis del complejo de Ru 8q

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7q es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 487 mg de producto de aceite amarillo 7q (rendimiento: 38%).

Ligando 7q ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.29-7.26 (m, 1H), 7.17-7.14 (m, 1H), 6.85-6.14 (m, 2H), 6.56-6.55 (d, 1H), 5.65-5.62 (m, 1H), 5.37-5.30 (m, 1H), 4.19-4.15 (m, 1H), 3.74 (s, 3H), 1.57-1.50 (d, 3H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8q es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 147 mg de producto marrón sólido 8q (rendimiento: 21%).

Complejo de Ru (8q) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ16.91 (s, 1H, Ru=CH), 7.43-7.40 (m, 1H), 7.08-7.03 (m, 5H), 6.85-6.84 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 6.72-6.70 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 4.12 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 4.07 (s, 1H, NH), 4.02-3.98 (m, 1H, NCH), 3.76 (s, 3H, $COOCH_3$), 2.52 (s, 9H), 2.39 (brs, 9H), 1.02-1.01 (d, *J* = 6.0 Hz, 3H)

Ejemplo 78

Síntesis del complejo de Ru 8r

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7r es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.06 g de producto de aceite amarillo 7r (rendimiento: 83%). El producto 7r se confirma por LC-MS ($M+H^+$): m/z calculado: 285.1, encontrado: 285.1, y se usa directamente para la preparación del complejo de Ru 8r.

El procedimiento sintético para la preparación del complejo de Ru 8r es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 386 mg de producto marrón sólido 8r por precipitación en hexano y MeOH, y el producto crudo 8r es inestable y difícil de detectar la estructura por ^{1}HRMN. Pero el complejo de Ru crudo 6j pudo usarse directamente para la reacción de metátesis.

Ejemplo 79

Síntesis del complejo de Ru 8s

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7s es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.18 g de producto de aceite amarillo 7s (rendimiento: 67%).

Ligando 7s ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.44 (d, J = 2.7Hz, 1H, H aromático), 7.64 (d, J = 3.0 Hz, 1H, H aromático), 7.16-7.12 (m, 2H, H aromático), 7.08-6.92 (m, 2H, H aromático, $CH=CH_2$), 6.76 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H aromático), 5.66 (dd, J = 17.7, 1.5Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.25 (dd, J = 10.8, 0.9 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 4.46 (t, J = 6.0 Hz, 1H, OCH), 4.06 (s, 2H, NCH_2), 2.63 (d, J = 8.4 Hz, 3H, NCH_3), 1.31-1.26 (m, 6H, $OCH(CH_3)_2$).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 8s es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 379 mg de producto verde sólido 8s (rendimiento: 48%).

Complejo de Ru (8s) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ17.58 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ru=CH), 7.59-7.55 (m, 2H), 7.48 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.22 (dd, *J* = 2.4, 8.8 Hz, 1H), 7.14 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.78 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 4.80 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H), 4.50-4.47 (m, 1H), 4.05 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H), 2.704 (s, 3H), 2.38-0.78 (m, 39H, PCy_3).

Ejemplo 80

Síntesis del complejo de Ru 8t

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7t es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.83 g de producto 7t (rendimiento: 51%). El producto 7q se confirma por LC-MS ($M+H^+$): m/z calculado: 316.1, encontrado: 316.1, y se usa directamente para la preparación del complejo de Ru 8t.

El procedimiento para la preparación del complejo 8t de Ru es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 602 mg de producto verde sólido 8t (rendimiento: 77%).

Complejo de Ru (8t) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ16.87 (s, 1H, Ru=CH), 7.41 (dd, *J* = 2, 8.4 Hz, 1H), 7.19-7.13 (m, 5H), 7.031 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.93 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 6.77-6.76 (m, 2H), 6.65 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 4.66 (d, *J* = 12.4 Hz, 1H), 4.48-4.43 (m, 1H), 4.02-3.98 (m, 5H), 2.54-2.30 (m, 18H), 2.25 (s, 3H), 1.29 (d, *J* = 6 Hz, 6H).

Ejemplo 81

Síntesis del complejo de Ru 8u

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 7u es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.21 g de producto de aceite amarillo 7u (rendimiento: 71%).

Ligando 7u ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.44 (d, J = 2.7Hz, 1H, H aromático), 7.64 (d, J = 3.0 Hz, 1H, H aromático), 7.16-7.12 (m, 2H, H aromático), 7.08-6.92 (m, 2H, H aromático, $CH=CH_2$), 6.76 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H aromático), 5.66 (dd, J = 17.7, 1.5Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.25 (dd, J = 10.8, 0.9 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 4.46 (t, J = 6.0 Hz, 1H, OCH), 4.06 (s, 2H, NCH_2), 2.63 (d, J = 8.4 Hz, 3H, NCH_3), 1.31-1.26 (m, 6H, $OCH(CH_3)_2$).

El procedimiento para la preparación del complejo 8u de Ru es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 302 mg de producto sólido verde 8u (rendimiento: 37%).

Complejo de Ru (8u) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ16.84 (s, 1H, Ru=CH), 7.18 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.81 (m, 5H), 6.75 (m, 1H), 6.62 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.32 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 4.29-4.24 (m, 1H), 4.11 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.85 (d, *J* = 14.0 Hz, 1H), 3.09 (d, *J* = 14.0 Hz, 1H), 2.74 (s, 3H), 2.43-2.28 (m, 18H), 1.10 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H).

Ejemplo 82 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 10a

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 9a es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.97 g de producto de aceite amarillo 9a (rendimiento: 93%).

Ligando 9a ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.80 (dd, *J* = 8.4, 5.7 Hz, 1H), 7.38 (dd, *J* = 17.7, 11.1 Hz, 1H), 7.14 (dd, *J* = 10.5, 2.7 Hz, 1H), 6.90 (td, *J* = 8.4, 2.1 Hz,1H), 5.55 (d, *J* = 17.7 Hz, 1H), 5.30 (d, *J* = 11.1 Hz, 1H), 5.17-5.09 (m,1H),1.27 (d, *J* = 6.3 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 10a es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 128 mg de producto verde sólido 10a (rendimiento: 19%). El producto es inestable, por lo que es difícil detectar la estructura por ^{1}HRMN. Pero el complejo de Ru crudo 10a pudo usarse directamente para la reacción de metátesis.

Ejemplo 83 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 10b

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 9b es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.89 g de producto de aceite amarillo 9b (rendimiento: 87%).

Ligando 9b ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.80 (dd, *J* = 8.4, 5.7 Hz, 1H), 7.38 (dd, *J* = 17.7, 11.1 Hz, 1H), 7.14 (dd, *J* = 10.5, 2.7 Hz, 1H), 6.90 (td, *J* = 8.4, 2.1 Hz,1H), 5.55 (d, *J* = 17.7 Hz, 1H), 5.30 (d, *J* = 11.1 Hz, 1H), 5.17-5.09 (m,1H),1.27 (d, *J* = 6.3 Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 10b es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 97 mg de producto verde sólido 10b (rendimiento: 15%). El producto es inestable, por lo que es difícil detectar la estructura por ^{1}HRMN. Pero el complejo de Ru crudo 10b pudo usarse directamente para la reacción de metátesis.

Ejemplo 84 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 10c

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 9c es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.82 g de producto 9c (rendimiento: 76%). El producto 9c se confirma por LC-MS ($M+H^+$): m/z calculado: 208.1, encontrado: 208.0, y se usa directamente para la preparación del complejo de Ru 10c.

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 10c es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 29 mg de producto verde sólido 10c (rendimiento: 5%).

Complejo de Ru (10c) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.68 (s, 1H, Ru=CH), 8.44 (dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, 1H), 8.20 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.60 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.13 (s, 4H), 4.14 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 3.97 (s, 3H), 2.48 (s, 12H), 2.459 (s, 6H).

Ejemplo 85 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 10d

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 9d es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.78 g de producto 9d (rendimiento: 72%). El producto 9d se confirma por LC-MS ($M+H^+$): m/z calculado: 236.1, encontrado: 236.1, y se usa directamente para la preparación del complejo de Ru 10d.

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 10d es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 238 mg de producto verde sólido 10d (rendimiento: 34%).

Complejo de Ru (10d) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.71 (s, 1H, Ru=CH), 8.42 (dd, *J* = 9.0, 2.4 Hz, 1H), 8.18 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.60 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.13 (s, 4H), 5.25 (m, 1H), 4.13 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 2.46 (m, 18H), 1.24 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H,).

Ejemplo 86 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 10e

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 9e es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 0.92 g de producto 9e (rendimiento: 82%). El producto 9e se confirma por LC-MS ($M+H^+$): m/z calculado: 225.1, encontrado: 225.1, y se usa directamente para la preparación del complejo de Ru 10e.

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 10e es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 235 mg de producto verde sólido 10e (rendimiento: 34%).

Complejo de Ru (10e) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.56 (s, 1H, Ru=CH), 7.98 (d, *J* =8.8 Hz, 1H), 8.18 (dd, *J* = 8.8, 2.4 Hz, 1H), 7.11 (s, 4H), 7.06 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 5.23 (m, 1H), 4.11 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 2.45 (m, 18H), 1.28 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H).

Ejemplo 87 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 10f

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 9f es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.13 g de producto de aceite amarillo 9f (rendimiento: 81%).

Ligando 9f ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.52 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 7.26 (dd, *J* = 8.7Hz, 3.0 Hz, 1H), 6.89 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 5.75 (m, 1H), 5.21 (m, 1H), 5.07-4.97 (m, 2H), 3.17-3.16 (m, 2H), 2.82 (s, 3H), 2.35-2.28 (m, 2H), 1.35 (d, *J* = 6.0Hz, 6H).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 10f es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 274 mg de producto verde sólido 10f (rendimiento: 37%).

Complejo de Ru (10f) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.74 (s, 1H, Ru=CH), 8.21 (dd, *J* = 8.0, 2.4 Hz, 1H), 8.08 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.12 (s, 4H), 5.32 (m, 1H), 5.25 (m, 1H), 4.13 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 2.47 (m, 18H), 1.43 (d, *J* = 6.0 Hz), 1.24 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H).

Ejemplo 88 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 10g.

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 9g es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.43 g de producto de aceite amarillo 9 g (rendimiento: 79%).

Ligando 9g ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.88 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H, H aromático), 7.86-7.21 (m, 5H, H aromático, $CH=CH_2$), 6.83 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H, H aromático), 5.68 (d, *J* = 16.8 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.40 (d, *J* = 11.1 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.32 (s, 2H, OCH_2), 4.55 (m, 1H, $OCH(CH_3)_2$), 1.31 (d, *J* = 8.1 Hz, 6H, $OCH(CH_3)_2$).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 10g es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 440 mg de 10 g de producto sólido verde (rendimiento: 53%).

Complejo de Ru (10g) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.60 (s, 1H, Ru=CH), 8.01 (d, *J* =8.4 Hz, 1H), 7.59 (dd, *J* = 1.6, 8.4 Hz, 1H), 7.31-7.23 (m, 1H), 7.24 (dd, *J* = 2.8, 8.8 Hz, 1H), 6.81 (d, *J* =8.8 Hz, 1H), 6.71 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 5.33 (s, 2H), 4.52 (m, 1H), 4.16 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 2.51 (s, 12H), 2.48 (s, 6H), 1.28 (d, 6H, *J* = 6.0 Hz).

Ejemplo 89 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 10h.

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 9h es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.38 g de producto de aceite amarillo 9h (rendimiento: 83%).

Ligando 9h ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.87 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H aromático), 7.55-7.24 (m, 6H, H aromático, $CH=CH_2$), 6.95-6.90 (m, 1H, H aromático), 5.66 (d, *J* = 21.6 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.42-5.32 (m, 3H, $CH=CH_2$, OCH_2), 4.60 (m, 1H, $OCH(CH_3)_2$), 1.25 (d, *J* = 8.1 Hz, 6H, $OCH(CH_3)_2$).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 10h es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 183 mg de 10h de producto sólido verde (rendimiento: 23%).

Complejo de Ru (10h) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.60 (s, 1H, Ru=CH), 8.00 (d, *J* =8.8 Hz, 1H), 7.55 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.32-7.29 (m, 1H), 7.14 (s, 4H), 7.01-6.70 (m, 4H), 5.38 (s, 2H), 4.56 (m, 1H), 4.16 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 2.71 (s, 12H), 2.52 (s, 6H), 1.32 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H).

Ejemplo 90 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 10j

El procedimiento sintético para la preparación del ligando 9j es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 5.0 mmol. Se obtuvieron 1.19 g de producto de aceite amarillo 9j (rendimiento: 63%).

Ligando 9j ^{1}H-RMN (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.42 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, H aromático), 8.14 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H, H aromático), 8.11 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, H aromático), 7.48-7.24 (m, 3H, H aromático, $CH=CH_2$), 6.84 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, H aromático), 5.84 (d, *J* = 17.7 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.53 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5.37 (s, 2H, OCH_2), 4.57 (m, 1H, $OCH(CH_3)_2$), 1.32 (d, *J* = 8.1 Hz, 6H, $OCH(CH_3)_2$).

El procedimiento para la preparación del complejo de Ru 10j es el mismo que en el Ejemplo 1 en una escala de 1.0 mmol. Se obtuvieron 345 mg de producto sólido amarillo 10j (rendimiento: 41%).

Se confirma para el complejo de Ru (10j) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.75 (s, 1H, Ru=CH), 8.45 (dd, *J* =8.8, 1.6 Hz, 1H), 8.21 (d, *J* =8.8 Hz, 1H), 7.64 (d, *J* =1.6 Hz, 1H), 7.39-7.25 (m, 2H), 7.17 (s, 4H), 6.83 (d, *J* =8.8 Hz, 1H), 5.37 (s, 2H), 4.53 (m, 1H), 4.15 (s, 4H, NCH_2CH_2N), 2.51 (m, 18H), 1.40 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H).

Ejemplo 91 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11a

El complejo de Ru (catalizador Grela 2f, 1.0 mmol) y el ligando de piridina 4-clorina (10 mmol) se hicieron reaccionar directamente para formar otro complejo de Ru 11a en 20 mL de DCM anhidro en un matraz de tres bocas de 100 mL lleno con gas inerte (Ar), y la mezcla de reacción se agitó durante 0.5 h a temperatura ambiente. Una vez completado, se agregaron 20 mL de pentano (-10°C) a la solución de reacción, luego se filtró y se lavó con MeOH para obtener 747 mg de un producto sólido de color verde amarillo 11a, rendimiento: 95%.

Complejo de Ru (11a) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 17.00 (s, 1H), 8.47-6.83 (m, 11H), 4.91 (m, 1H), 4.17 (s, 4H), 2.48-2.41 (m, 18H), 1.26 (d, *J* = 4.4 Hz, 6H).

Ejemplo 92 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11b

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 85. Se obtuvieron 394 mg de producto sólido 11b de color verde amarillo (rendimiento: 48%).

Complejo de Ru (11b) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 16.49 (s, 1H), 8.90-8.50 (m, 2H), 7.86 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.47 (dd, *J* = 2.0, 7.2Hz, 1H), 7.33 (m, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.08 (s, 3H), 6.90 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 6.74-6.72 (m, 1H), 4.87-4.84 (m, 1H), 4.19 (s, 4H), 2.48-2.42 (m, 18H), 1.27 (d, *J* = 4.0 Hz, 6H).

Ejemplo 93 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11c

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 85. Se obtuvieron 733 mg de producto sólido de color verde amarillo 11c (rendimiento: 95%).

Complejo de Ru (11c) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 16.56 (s, 1H), 7.47 (dd, *J* = 2.0, 7.2 Hz, 1H), 7.31-7.27 (m, 5H), 7.20-7.19 (m, 3H), 7.08-6.94 (m, 1H),6.72 (d, *J* = 6.4Hz, 1H), 4.85-4.81 (m, 1H), 4.18 (s, 3H), 3.85 (s, 4H), 2.48-2.31 (m, 18H), 1.26 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H).

Ejemplo 94 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11d

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 85. Se obtuvieron 403 mg de producto sólido 11d amarillo-verde (rendimiento: 52%).

Complejo de Ru (11d) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 16.49 (s, 1H), 8.67 (m, 2H), 7.47 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 7.37 (m, 3H), 7.08 (s, 3H),6.73 (d, *J* = 6.8Hz, 1H), 4.85-4.83 (m, 1H), 4.19 (s, 4H), 2.48-2.41 (m, 18H), 1.26 (d, *J* = 4.4 Hz, 6H).

Ejemplo 95 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11e

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 85. Se obtuvieron 458 mg de producto sólido 11e de color verde amarillo (rendimiento: 59%).

Se confirma para el complejo de Ru (11e) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 16.52 (s, 1H), 8.60-8.51 (m, 2H), 7.67 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.46 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.06 (s, 4H), 6.88 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.71 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.84-4.81 (m, 1H), 4.16 (s, 4H), 2.45-2.39 (m, 18H), 1.24 (d, *J* = 4.0 Hz, 6H).

Ejemplo 96 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11f

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 85. Se obtuvieron 733 mg de producto sólido 11f de color amarillo-verde (rendimiento: 97%).

Complejo de Ru (11f) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 16.57 (s, 1H), 7.63-6.69 (m, 11H), 4.83-4.81 (m, 1H), 4.16 (s, 4H), 2.45-2.39 (m, 21H), 1.24 (d, *J* = 4.0 Hz, 6H).

Ejemplo 97 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11g

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 85. Se obtuvieron 330 mg de 11 g de producto sólido de color verde amarillo (rendimiento: 37%).

Complejo de Ru (11g) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.67 (s, 1H), 8.40 (m, 1H), 7.47-6.91 (m, 13H), 6.58 (m, 1H), 4.12 (m, 6H), 2.63-2.27 (m, 19H), 1.00 (d, *J* = 4.0 Hz, 6H).

Ejemplo 98 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11h.

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 85. Se obtuvieron 619 mg de producto sólido de color verde amarillo 11h (rendimiento: 73%).

Complejo de Ru (11h) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.67 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 7.45-7.35 (m, 3H), 7.19-6.93 (m, 10H), 6.60 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.15 (m, 6H), 2.52-2.28 (m, 19H), 1.08-0.89 (m, 6H).

Ejemplo 99 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11j

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 85. Se obtuvieron 416 mg de producto sólido de color verde amarillo 11j (rendimiento: 49%).

Complejo de Ru (11j) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.67 (s, 1H), 8.40 (m, 1H), 7.69-6.90 (m, 13H), 6.60 (m, 1H), 4.12 (m, 6H), 2.62-2.17 (m, 19H), 1.00 (d, *J* = 4.0 Hz, 6H).

Ejemplo 100 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11k

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 85. Se obtuvieron 561 mg de producto sólido de color verde amarillo 11k (rendimiento: 63%).

Complejo de Ru(11k) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ18.69 (s, 1H), 8.42 (s, 2H), 7.62-6.93 (m, 16H), 6.60 (dd, *J* = 2.0, 7.6 Hz, 2H), 4.14 (s, 6H), 2.52-2.27 (m, 18H), 0.98 (d, *J* = 4.4 Hz, 6H).

Ejemplo 101 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11m.

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 85. Se obtuvieron 685 mg de un producto sólido de color verde amarillo 11m (rendimiento: 78%).

Complejo de Ru (11m): ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 16.85 (s, 1H), 8.42-7.07 (m, 15H), 4.95 (m, 1H), 4.19 (s, 4H), 2.45-2.29 (m, 18H), 1.29 (d, *J* = 4.4 Hz, 6H).

Ejemplo 102 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11n

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 85. Se obtuvieron 704 mg de producto sólido 11n de color amarillo-verde (rendimiento: 85%).

Complejo de Ru (11n) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ16.85 (s, 1H), 8.47-6.85 (m, 16H), 4.94 (m, 1H), 4.19 (s, 4H), 2.40-2.29 (m, 18H), 1.29 (d, *J* = 4.4 Hz, 6H).

Ejemplo 103 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11p

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 85. Se obtuvieron 797 mg de producto sólido 11p de color amarillo-verde (rendimiento: 96%).

Complejo de Ru (11p) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ17.00 (s, 1H), 8.47-6.82 (m, 11H), 4.90 (m, 1H), 4.17 (s, 4H), 2.48-2.41 (m, 18H), 1.26 (d, *J* = 4.4 Hz, 6H).

Ejemplo 104 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11q

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 85. Se obtuvieron 365 mg de un producto sólido de color verde amarillo 11q (rendimiento: 47%).

Complejo de Ru (11q) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 17.33 (s, 1H), 8.71 (s, 1H), 8.56 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 7.84 (d, *J* = 6.0Hz, 1H), 7.41-7.34 (m, 1H), 7.23-7.21 (m, 1H), 7.01 (dd, *J* = 3.2, 9.6 Hz), 5.23-5.21 (m, 1H), 2.37-0.90 (m, 33H).

Ejemplo 105 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11r

El procedimiento sintético es el mismo que en el Ejemplo 85. Se obtuvieron 604 mg de producto sólido 11r de color amarillo-verde (rendimiento: 69%).

Complejo de Ru (11r) ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.65 (s, 1H), 8.56 (s, 1H), 7.50-6.39 (m, 20H), 4.14 (s, 4H), 3.80 (s, 3H), 2.42-2.29 (m, 18H).

Ejemplo 106 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4i

El material de partida 4-SM (44 g, 100 mmoles) y etanol anhidro (250 mL) se agregaron a un matraz de tres bocas de 500 mL lleno con gas inerte (Ar), seguido de la adición rápida de NaOEt (400 mmoles, 4.0 eq) con agitación. La mezcla de reacción se calentó a 60ºC. Una vez completada la reacción en 0.5-1.0 h, se agregaron 120 mL de agua al matraz y la capa acuosa se extrajo con pentano (200 mL x 3) y las capas orgánicas combinadas se lavaron con solución de salmuera (150 mL x 2), luego se secaron sobre $NaSO_4$ y se concentraron para obtener aproximadamente 50 mL de carbina en crudo intermedio 4-1 directamente para el siguiente paso a 0-5°C.

Se disolvió $RuCl_2(PPh_3)_3$ (29 g, 30 mmol) en 250 mL de DCM anhidro en un matraz de tres bocas de 500 mL lleno con gas inerte (Ar), y la solución de DCM se enfrió a -70°C, luego el producto intermedio de carbina crudo previamente preparado 4-1 (50 mL) se añadió a la solución de DCM a -70°C. Después de 10 minutos, la solución se calentó a temperatura ambiente y se añadió CuCl (100 mmol). Una vez completada en 30 minutos, la solución de reacción se filtró y se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice (solución de elución: n-hexano:DCM = 2:1 hasta DCM puro). El producto se concentró y se lavó con n-hexano anhidro. Después de secar al vacío, se obtuvo el compuesto intermedio de Ru 4-2 (19.3 g).

El intermedio 4-2 (10.0 mmol) y triciclohexilfosfina (PCy_3, 20 mmol, 2.0 eq.) se disolvieron en DCM (30 mL) en un matraz de tres bocas de 250 mL lleno con gas inerte (Ar), luego se agitó a 20°C durante unos 30 min. Una vez completado, el producto crudo se purificó por columna instantánea para obtener un sólido verde oscuro. El producto sólido se lavó con metanol anhidro y n-hexano para obtener el producto sólido verde 4i (rendimiento crudo: 60-70%). El producto 4i no es estable y es difícil analizar la estructura por ^{1}HRMN. Sin embargo, el complejo de Ru 4i se puede usar directamente para preparar 4j en el siguiente paso.

Ejemplo 107 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4j

El complejo de Ru 4i (5.0 mmol) y un ligando $H_2IMes(H)(CCl_3)$ (4-4, 10.0 mmol, 2.0 eq.) se disolvieron en tolueno anhidro (30 mL) en un matraz de dos bocas de 100 mL con gas Ar. La mezcla de reacción se calentó a 80ºC durante 1.5 h. Una vez que se completó la reacción, la solución se enfrió y se filtró, luego se purificó por columna instantánea para obtener un producto verde oscuro. El producto crudo se lavó con metanol y pentano-DCM para ofrecer 2.3 g de producto sólido verde estable 4j (rendimiento: 59%).

El complejo de Ru 4j se confirma por ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.88 (s,1H, Ru=CH), 7.57-6.44 (m, 11H, H aromático), 5.36 (t, *J* = 13.2 Hz, 1H, NH), 4.16-4.02 (m, 5H, NCH_2, NCH_2CH_2N), 4.01 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H, NCH_2), 2.75-2.00 (m, 19H, $CH(CH_3)_2$, CH_3 aromático), 1.01-0.90 (m, 6H, $CH(CH3)_2$).

Ejemplo 108 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 11h.

El complejo de Ru 4j (0.2 mmol) y el ligando de 4-clorina piridina (4-5, 2.0 mmol) se hicieron reaccionar directamente para formar otro complejo de Ru 11h en 10 mL de DCM anhidro en un matraz de tres bocas de 100 mL lleno con gas inerte (Ar). El método de preparación y el resultado del complejo de Ru 11h fueron los mismos que los descritos en el Ejemplo 92. Se obtuvieron 619 mg de producto sólido de color verde amarillo 11h (rendimiento: 73%).

El complejo de Ru 11h se confirma por ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 18.67 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 7.45-7.35 (m, 3H), 7.19-6.93 (m, 10H), 6.60 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.15 (m, 6H), 2.52-2.28 (m, 19H), 1.08-0.89 (m, 6H).

Ejemplo 109 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 2j

Se disolvieron SM-2b (10.4 g, 50 mmol) y $RuCl_2(PPh_3)_3$ (48 g, 50 mmol) en 250 mL de THF anhidro en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 mL lleno con gas inerte (Ar) y reaccionaron para formar el complejo de Ru 2h. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta que se completó (controlada por TLC), y el producto de reacción 2h se resolvió por precipitación en hexano y se secó sobre 42g (rendimiento: 95%).

Se disolvieron 2h (8.9 g, 10 mmol) y un nuevo ligando 3x (3.1 g, 11 mmol) con CuCl (12 mmol) en 100 mL de DCM anhidro en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 500 mL lleno con gas inerte (Ar) y reaccionaron para formar otro complejo de Ru 2j. La mezcla de reacción se agitó hasta que se completó (controlada por TLC), y el producto de reacción 2j se trató y se secó (6.2 g, rendimiento: 89%). El producto 2j no es muy estable y se usa directamente para el siguiente paso para preparar los nuevos complejos de Ru desarrollados IIa y IIb.

Ejemplo 110 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4x

Se disolvieron 2j (0.71 g, 1.0 mmol) y un ligando de fosfina PCy_3 (4-3, 1.5 mmol) se disolvieron en 10 mL de DCM anhidro en un matraz de tres bocas de 50 mL lleno con gas inerte (Ar) y se hicieron reaccionar para formar el complejo de Ru 4x. La mezcla de reacción se agitó hasta que se completó (controlada por TLC), el producto de reacción se precipitó en MeOH y se filtró y se purificó por columna de matraz. Se obtuvieron 0.56 g de producto sólido verde 4x, rendimiento: 78%.

El complejo de Ru 4x preparado en este Ejemplo 110 se confirma por ^{1}HRMN de la misma manera que en el Ejemplo 21.

Ejemplo 111 (No forma parte de la presente solicitud)

Síntesis del complejo de Ru 4aa

El complejo de Ru 4x (0.72 g, 1.0 mmol) y el ligando heterocíclico H_2IMes(H)(CCl_3) (4-4, 48 g, 50 mmol) se disolvieron en 10 mL de tolueno anhidro en un matraz de tres bocas de 50 mL lleno con gas inerte (Ar) y reaccionaron para formar el complejo de Ru 4x. La mezcla de reacción se agitó hasta que se completó (controlada por TLC), la solución de reacción se filtró y se purificó por columna en matraz. Se obtuvieron 0.55 g de producto sólido verde 4x (rendimiento: 73%).

El complejo de Ru 4aa preparado en este Ejemplo 111 se confirma por ^{1}HRMN como el del Ejemplo 24.

Ejemplo 112

Reacción RCM

Prueba de RCM seleccionando los complejos de Ru de los Ejemplos 1-108 como catalizador. Procedimiento general para RCM catalizada por el complejo de Ru en DCM: Se disolvió sustrato de olefina (15 o 17, 50 mg/cada una, respectivamente) en 1.0 mL de DCM recién destilado en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 15 mL bajo Ar a 20-25°C, luego se añadió catalizador de Ru (2% molares de complejo de Ru seleccionado de los Ejemplos 1-103, respectivamente) a la solución de DCM. Los datos cinéticos para la conversión de las reacciones RCM en las ecuaciones 1-2 se determinaron mediante HPLC a los 10 minutos, 30 minutos, 1.5 horas, 3.0 horas y hasta que se completó durante la noche. Se determinó el producto RCM (16 y 18, respectivamente) y los resultados de conversión de las reacciones RCM se presentan en las Tablas 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5 y 2 anteriores, respectivamente.

El producto RCM 16 está confirmado por ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.72 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 5.66 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 4.11 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 2.42 (s, 3H). *m*/*z* calculado: 222.1; encontrado: 222.2.

El producto RCM 18 está confirmado por ^{1}HRMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.78 (d, 2H, *J* = 8.21Hz), 7.31 (m, 7H), 6.01 (m, 1H), 4.47 (m, 2H), 4.30 (m, 2H), 2.41 (s, 3H). ($M+H^+$): *m*/*z* calculado: 300.1, encontrado: 300.2.

Ejemplo 113

Selección del catalizador para la reacción de metátesis cruzada

Prueba de CM seleccionando los complejos de Ru de los Ejemplos 1-108 como catalizadores. Procedimiento general para CM Catalizado por el Complejo de Ru en DCM: Se disolvió el sustrato de olefina (19, 200 mg/cada uno, respectivamente) en 3.0 mL de DCM recién destilado en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 15 mL bajo Ar a 20-25°C, luego se añadió catalizador de Ru (0.1% molares de complejo de Ru seleccionado de los Ejemplos 1-103, respectivamente) a la solución de DCM. Los resultados de la reacción de CM se describen en la sección de la Ecuación 3 anterior.

Ejemplo 114

Selección de catalizador para reacción ROMP sin solvente

Prueba de ROMP seleccionando los Complejos de Ru de los Ejemplos 1-108 como catalizadores. Procedimiento General para ROMP catalizado por el Complejo de Ru sin disolvente para algunos sustratos de olefina líquida: Sustrato de olefina (21, 23 o 25, 5 mL/cada uno, respectivamente) se añadió a una botella de fondo plano de 25 mL bajo Ar a 40-50°C, luego se añadió con agitación catalizador de Ru (0.1% molar de complejo de Ru seleccionado de los Ejemplos 1-103, respectivamente). Los datos cinéticos y los resultados de ROMP para los productos 22, 24 y 26 se describen en cada sección de la Ecuación 4-6 anterior, respectivamente.

Ejemplo 115

Catalizador de selección para la reacción ROMP con disolvente

Prueba de ROMP seleccionando los Complejos de Ru de los Ejemplos 1-108 como catalizadores. Procedimiento General para ROMP catalizado por el Complejo de Ru en solución: 0.5 g de sustrato de cicloolefina (21, 23, 25, 27, 29 o 31, respectivamente) se disolvió en 10 mL de DCM destilado recientemente en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 25 mL bajo Ar a 20-25°C, luego se añadió catalizador de Ru (0.1% molar de complejo de Ru seleccionado de los Ejemplos 1-103, respectivamente) a la solución de DCM. Los resultados de ROMP para los productos 22, 24, 26, 28, 30 y 32 se describen en cada sección de la Ecuación 4-9 anterior, respectivamente.

Ejemplo 116

Selección de catalizadores para la despolimerización del caucho de nitrilo butadieno por metátesis

Prueba de despolimerización de la metátesis seleccionando los complejos de Ru de los Ejemplos 1-108 como catalizadores

Procedimiento general para la despolimerización catalizada por el complejo de Ru: se disolvieron 60 g de caucho de nitrilo butadieno (NBR) en 500 mL de clorobenceno anhidro en un reactor de acero bien sellado de 1.0 L bajo Ar a 30°C, luego el catalizador Ru (4ab 0.04% en peso), uno de los complejos de Ru seleccionados de los Ejemplos 1-108) se añadió a la solución de clorobenceno. La despolimerización con catalizador de Ru se realizó durante la noche para producir caucho de peso molecular más bajo como se muestra en la Ecuación 10. El producto de caucho de butilo despolimerizado se precipitó en MeOH y se secó con un rendimiento del 97%. El producto de caucho final tiene un Mw de 2.78E+05, un Mn de 1.586E+5 y una viscosidad Mooney de 60.3.

Ejemplo 117

Selección de catalizadores para reacciones de metátesis y de hidrogenación de caucho de nitrilo butadieno

Prueba de metátesis e hidrogenación seleccionando los complejos de Ru de los Ejemplos 1-108 como catalizadores

Procedimiento general para la metátesis y la hidrogenación catalizada por el Complejo de Ru en solución: se disolvieron 60 g de sustrato de nitrilo butadieno caucho (NBR, materia prima) en 500 mL de clorobenceno anhidro en un reactor de acero de 1.0 L bien sellado bajo Ar, luego catalizador de Ru (4aa se añadió 0.07% en peso de complejo de Ru seleccionado de los Ejemplos 1-108, respectivamente) a la solución de clorobenceno, seguido de la adición de hidrógeno a alta presión de 5MPa, y finalmente se calentó hasta 130°C durante la noche. El producto de caucho de nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR) se preparó con un peso molecular más bajo y un mayor grado de hidrogenación, como se muestra en la Ecuación 11. El producto de caucho de butilo despolimerizado e hidrogenado se precipitó en MeOH y se secó sobre un 98% de rendimiento. El producto final tiene un Mw de 1.60E+05, un Mn de 1.12E+05, un valor de yodo de 12.6 y un grado de hidrogenación superior al 95%.

Ejemplo 118

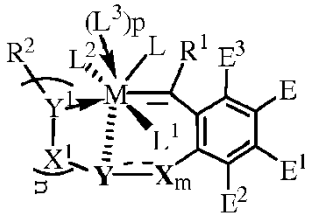
Selección de catalizadores para reacciones de hidrogenación y metátesis de caucho de nitrilo butadieno

Prueba de metátesis e hidrogenación seleccionando los complejos de Ru de los Ejemplos 1-108 como catalizadores

Procedimiento general para la metátesis y la hidrogenación catalizada por el Complejo de Ru en solución: se disolvieron 60 g de sustrato de nitrilo butadieno caucho (NBR) en 500 mL de clorobenceno anhidro en un reactor de acero bien sellado de 1.0 L bajo Ar, luego se añadió hidrógeno 5MPa de alta presión, seguido de la adición de catalizador de Ru (4aa, 0.1% en peso de complejo de Ru seleccionado de los Ejemplos 1-108) en la solución de clorobenceno, luego se calentó hasta 130°C durante la noche. El producto de caucho de nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR) por catalizador de Ru se preparó con mayor grado de hidrogenación y menor peso molecular como se muestra en la Ecuación 12. El producto de caucho de butilo hidrogenado se precipitó en MeOH y se secó con un 98% de rendimiento. El producto final tiene un Mw de 1.80E+05, un Mn de 1.07E+05, un valor de yodo de 3.1 y un grado de hidrogenación superior al 99%.

REIVINDICACIONES

1. Un complejo de metal de transición que tiene la siguiente estructura IIb,



IIb

en donde:

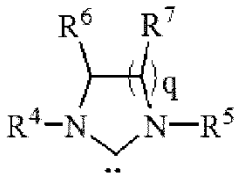
m = 0 o 1, n = 1;

p = 0;

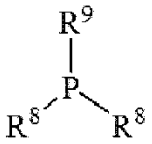
M es rutenio;

L^1 y L^2 son iguales o diferentes y cada uno se selecciona de anión halógeno (Cl-, Br- o I-);

L es un ligando donador de electrones que tiene la siguiente estructura IIIa o IIId:



IIIa



IIId

y en IIIa, q = 1, R^4 y R^5 son cada uno 2,4,6-trimetilfenilo, R^6 y R^7 son cada uno H; o en IIId, R^8 y R^9 son cada uno ciclohexilo (Cy);

cuando m = 1, X es CH_2; Y es NH, alquilimino C_1-C_{20} o arilamino C_6-C_{20}; "Y --- X" es enlace sencillo;

cuando m = 0, Y es NH, alquilimino C_1-C_{20}, o arilamino C_6-C_{20};

X^1 e Y^1 son cada uno oxígeno, carbonilo, arilo C_6-C_{20} o CH_2;

R^1 es H;

R^2 es H, o alquilo C_1-C_{20};

E es H, halógeno, nitro, alcoxi C_1-C_4, alcoxicarbonilo C_1-C_4, o alquilaminosulfonilo C_1-C_8;

E^1 y E^2 son cada uno H, o halógeno;

E^3 es H;

E^4 es H o alquilo C_1-C_4;

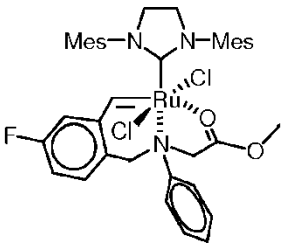
E^5 y E^6 es H, halógeno, alquilo C_1-C_4 o alcoxi C_1-C_6;

E^7 es H o alquilo C_1-C_4.

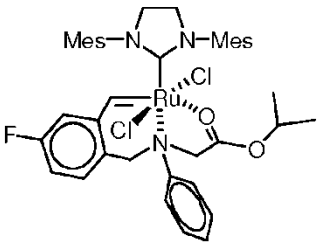
2. El complejo de metal de transición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

R^2 es metilo, etilo o isopropilo.

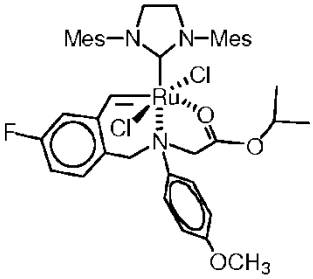
3. El complejo de metal de transición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el complejo de metal de transición está representado por una cualquiera de las siguientes estructuras,



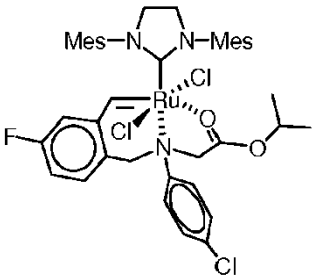
4ba



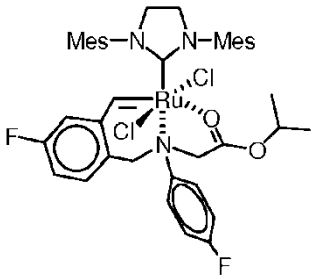
4bb



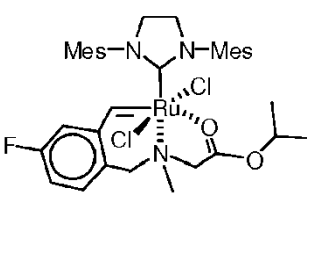
4bc



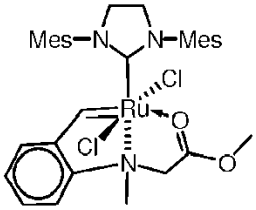
4bd



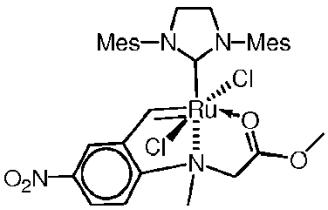
4be



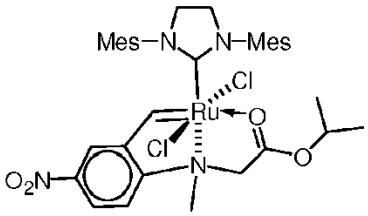
4bf



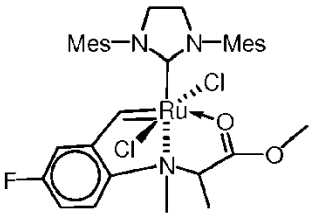
8g



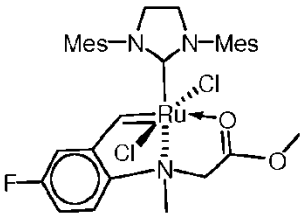
8h



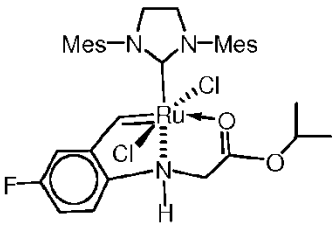
8j



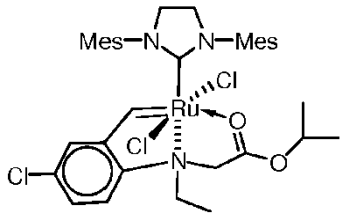
8k



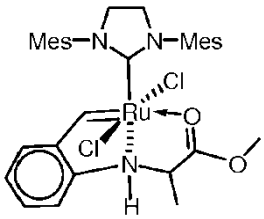
8m



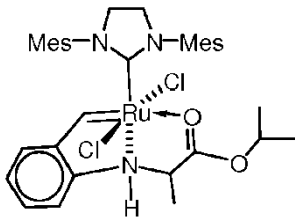
8n



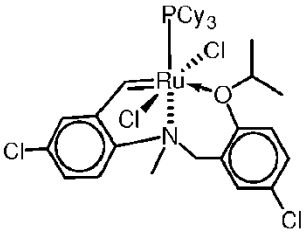
8p



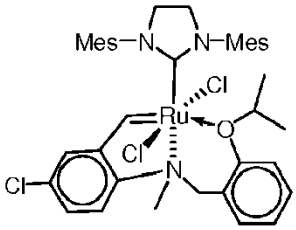
8q



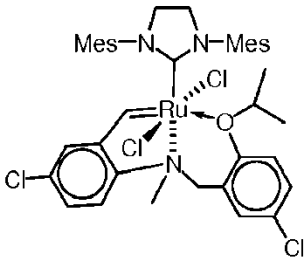
8r



8s



8t

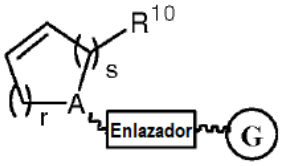


8u

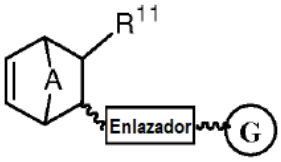
4. Un método para llevar a cabo una reacción de metátesis con un sustrato de olefina, que comprende metátesis de cierre de anillo intramolecular (RCM), metátesis cruzada intermolecular (CM), metátesis de dieno acíclico (ADMET) o polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP) de sustrato de cicloolefina en presencia de uno o más complejos de metales de transición de la reivindicación 1.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el sustrato de cicloolefina para ROMP se selecciona de diciclopentadieno (DCPD), norborneno, cicloocteno o un tipo de cicloolefina tensional; cada uno está opcionalmente sustituido o no sustituido con uno o más de F, Cl, Br, alquilo C_1-C_{15}, alcoxi C_1-C_{15}, alquiltio C_1-C_{15}, alqueniloxi C_2-C_{15}, silanilo C_1-C_{15}, alquilsiloxi C_1-C_{15}, arilo C_6-C_{15}, ariloxi C_6-C_{15}, alquilcarbonilo C_1-C_{15}, arilcarbonilo C_6-C_{15}, alcoxicarbonilo C_1-C_{15}, ariloxicarbonilo C_6-C_{15}, alquilaminocarbonilo C_1-C_{15}, arilaminocarbonilo C_6-C_{15}, alquilamido C_1-C_{15}, arilamido C_6-C_{15}, alquilaminosulfonilo C_1-C_{15}, arilaminosulfonilo C_6-C_{15},sulfonilamido C_1-C_{15}, heteroarilo C_3-C_{15} o grupo heterocíclico C_2-C_{15}.

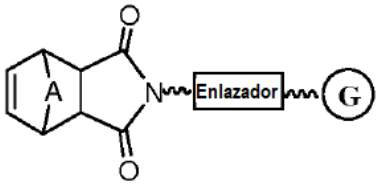
6. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la cicloolefina tensional es un sustrato de cicloolefina que tiene la siguiente estructura VIa-VIc;



VIa



VIb



VIc

En donde r = 1, 2, 3 o 4; s = 1, 2, 3 o 4;

A es O, S, alquilo C_1-C_{15}, alcoxi C_1-C_{15}, ariloxi C_1-C_{15}, alquiltio C_1-C_{15}, alcoxicarbonilo C_1-C_{15}, alquilamino C_1-C_{15}, arilamino C_6-C_{15}, alquilaminocarbonilo C_1-C_{15}, arilaminocarbonilo C_6-C_{15}, alquilamido C_1-C_{15}, arilamido C_6-C_{15}, o grupo amido heterocíclico C_1-C_{15};

G es un grupo de compuestos con propiedades y usos específicos; cada uno se selecciona opcionalmente entre fármacos comerciales o monómeros de cristal líquido;

R^{10} y R^{11} son cada uno H, halógeno, alquilo C_1-C_{15}, alcoxi C_1-C_{15}, alquiltio C_1-C_{15}, alquilsiloxi C_1-C_{15}, ariloxi C_6-C_{15}, arilo C_6-C_{15}, heterocíclico C_2-C_{15}, arilo heterocíclico C_3-C_{15}, alquilcarbonilo C_1-C_{15}, alquiloxicarbonilo C_1-C_{15}, ariloxicarbonilo C_6-C_{15}, alquilaminocarbonilo C_1-C_{15}, arilaminocarbonilo C_6-C_{15}, alquilamido C_1-C_{15}, alquilsulfonilo C_1-C_{15}, alquilsulfonamido C_1-C_{15}, monómero de cristal líquido o profármaco modificado;

"Enlazador" es alquilo C_1-C_{15}, alcoxi C_1-C_{15}, alquiltio C_1-C_{15}, alquilsiloxi C_1-C_{15}, ariloxi C_6-C_{15}, arilo C_6-C_{15}, alcoxicarbonilo C_1-C_{15}, ariloxicarbonilo C_6-C_{15}, alquilaminocarbonilo C_1-C_{15}, arilaminocarbonilo C_6-C_{15}, alquilamido C_1-C_{15}, arilamido C_6-C_{15}, alquilsulfonamido C_1-C_{15}, arilsulfonamido C_6-C_{15}, heteroarilo C_3-C_{15} o grupo heterocíclico C_2-C_{15}.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde r = 1, 2, 3 o 4; s = 1, 2, 3 o 4;

A es O, S, alquilo C_1-C_8, alcoxi C_1-C_8, ariloxi C_1-C_8, alquiltio C_1-C_{15}, alcoxicarbonilo C_1-C_8, alquilamino C_1-C_8, arilamino C_6-C_{12}, alquilaminocarbonilo C_1-C_8, arilaminocarbonilo C_6-C_{12}, alquilamido C_1-C_8, arilamido C_6-C_{12}, o grupo amido heterocíclico C_1-C_8;

G es un tipo de compuestos con propiedades y usos específicos; cada uno se selecciona opcionalmente de monómeros de cristal líquido comerciales o profármacos modificados;

R^{10} y R^{11} son cada uno H, halógeno, alquilo C_1-C_8, alcoxi C_1-C_8, alquiltio C_1-C_8, alquilsiloxi C_1-C_8, ariloxi C_6-C_{12}, arilo C_6-C_{12}, heterocíclico C_2-C_8, arilo heterocíclico C_3-C_{12}, alquilcarbonilo C_1-C_8, alquiloxicarbonilo C_1-C_8, ariloxicarbonilo C_6-C_{12}, alquilaminocarbonilo C_1-C_8, arilaminocarbonilo C_6-C_{12}, alquilamido C_1-C_8, alquilsulfonilo C_1-C_8, alquilsulfonamido C_1-C_8 monómero de cristal líquido o profármaco modificado;

"Enlazador" es alquilo C_1-C_8, alcoxi C_1-C_8, alquiltio C_1-C_8, alquilsiloxi C_1-C_8, ariloxi C_6-C_{12}, arilo C_6-C_{12}, alcoxicarbonilo C_1-C_8, ariloxicarbonilo C_6-C_{12}, alquilaminocarbonilo C_1-C_8, arilaminocarbonilo C_6-C_{12}, alquilamido C_1-C_8, arilamido C_6-C_{12}, alquilsulfonamido C_1-C_8, arilsulfonamido C_6-C_{12}, heteroarilo C_3-C_{12} o grupo heterocíclico C_2-C_8.

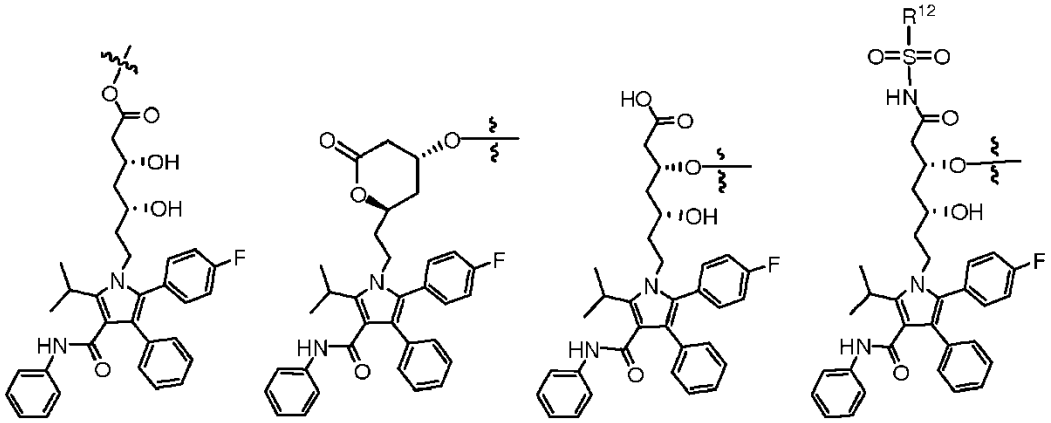
8. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde en la estructura VIa-VIc, r = 1 o 2, y s = 1 o 2;

A es O, CH_2, alquilamino C_1-C_5, alcoxi C_1-C_5, alquilaminocarbonilo C_1-C_5 o grupo amido heterocíclico C_1-C_5;

"Enlazador" es alquilo C_1-C_6, alcoxi C_1-C_5, alquiltio C_1-C_5, alcoxicarbonilo C_1-C_5, alquilaminocarbonilo C_1-C_5, arilaminocarbonilo C_6-C_{12}, alquilamido C_1-C_5 o grupo arilamido C_6-C_{12};

R^{10} y R^{11} son cada uno H, alcoxi C_1-C_5, ariloxi C_6-C_{12}, alcoxicarbonilo C_1-C_5, ariloxicarbonilo C_6-C_{12}, alquilaminocarbonilo C_1-C_5, arilaminocarbonilo C_6-C_{12}, alquilamido C_1-C_5, arilamido C_6-C_{12}, monómero de cristal líquido o profármacos modificados.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde G es un tipo de profármaco opcionalmente modificado del fármaco comercial Lipitor que tiene la siguiente estructura VIIa-VIId:



VIIa **VIIb** **VIIc** **VIId**

en donde R^{12} es ciclopropilo, alquilo C_1-C_{15}, cicloalquilo C_3-C_{15}, alcoxi C_1-C_{15}, arilo C_6-C_{15}, ariloxi C_6-C_{15}, alquilamino C_1-C_{15}, arilamino C_6-C_{15}, alquilsulfonamido C_1-C_{15}, arilsulfonamido C_6-C_{15}, arilo heterocíclico C_3-C_{15} o grupo heterocíclico C_2-C_{15}.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde R^{12} es ciclopropilo, alquilo C_1-C_6, cicloalquilo C_3-C_6, alcoxi C_1-C_6, arilo C_6-C_{12}, ariloxi C_6-C_{12}, alquilamino C_1-C_6, arilamino C_6-C_{12}, alquilsulfonamido C_1-C_6, arilsulfonamido C_6-C_{12}, arilo heterocíclico C_3-C_{12} o grupo heterocíclico C_2-C_6.

11. Un método para fabricar un caucho modificado de nitrilo butadieno (NBR) o caucho de estireno-butadieno (SBR) mediante despolimerización en presencia de uno o más complejos de metales de transición de la reivindicación 1 a 30-100°C.

12. Un método para fabricar un HNBR despolimerizado (caucho de nitrilo butadieno hidrogenado) o caucho de estireno-butadieno (SBR) mediante la adición de uno o más complejos de metales de transición de la reivindicación 1 para llevar a cabo la despolimerización de NBR, seguido de la adición de hidrógeno a la reacción bajo alta presión para la hidrogenación a 60-150°C.

13. Un método para fabricar un caucho de nitrilo butadieno hidrogenado (HNBR) o caucho de estireno-butadieno agregando hidrógeno a alta presión primero, y luego agregando uno o más complejos de metales de transición de la reivindicación 1 a 60-150°C.

14. Un uso de complejos de metales de transición de la reivindicación 1 en la despolimerización de un caucho que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono.

15. Un uso de complejos de metales de transición de la reivindicación 1 en la hidrogenación de un caucho que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono.

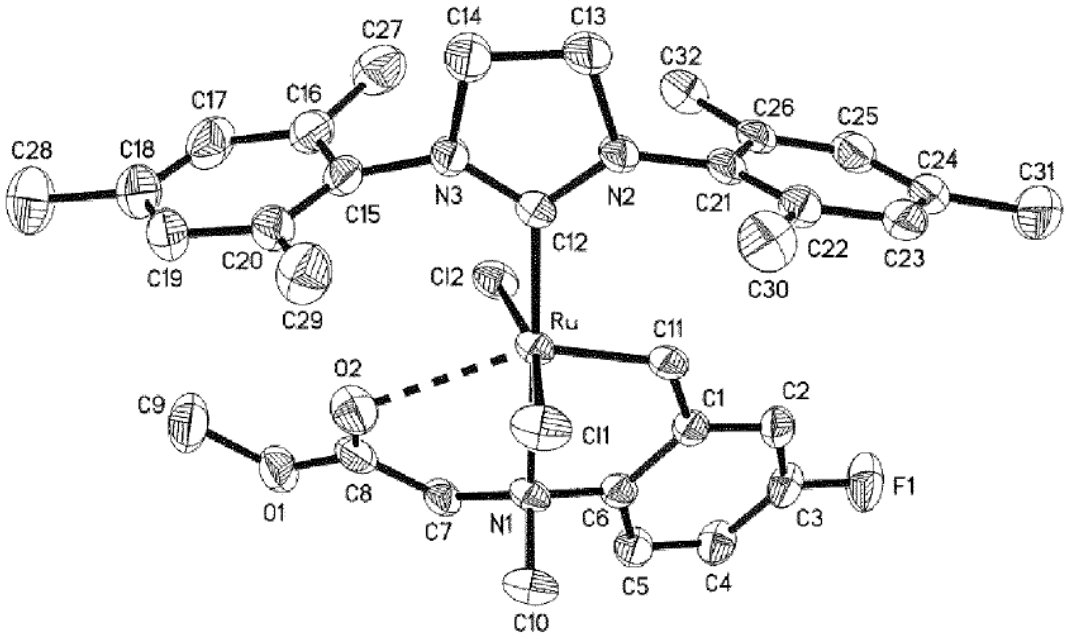

C27
C14
C13
C32
C17
C16
C26
C25
C28
C18
C24
C31
N3
N2
C15
C21
C12
C22
C23
C19
C20
C30
Cl2
C29
Ru
C11
O2
C1
C2
C9
Cl1
F1
O1
C8
C7
N1
C6
C3
C5
C4
C10

Figura 1