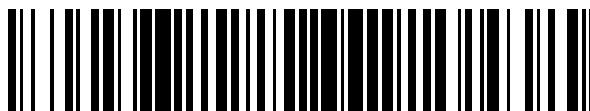


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 898**

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

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.12.2010** **PCT/CN2010/080477**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2011** **WO11079799**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2010** **E 10840586 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019** **EP 2519350**

54 Título: **Catálisis de metátesis altamente activa selectiva para 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:
25.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ZHAN, ZHENG-YUN JAMES

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 720 898 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

Catálisis de metátesis altamente activa selectiva para ROMP y RCM

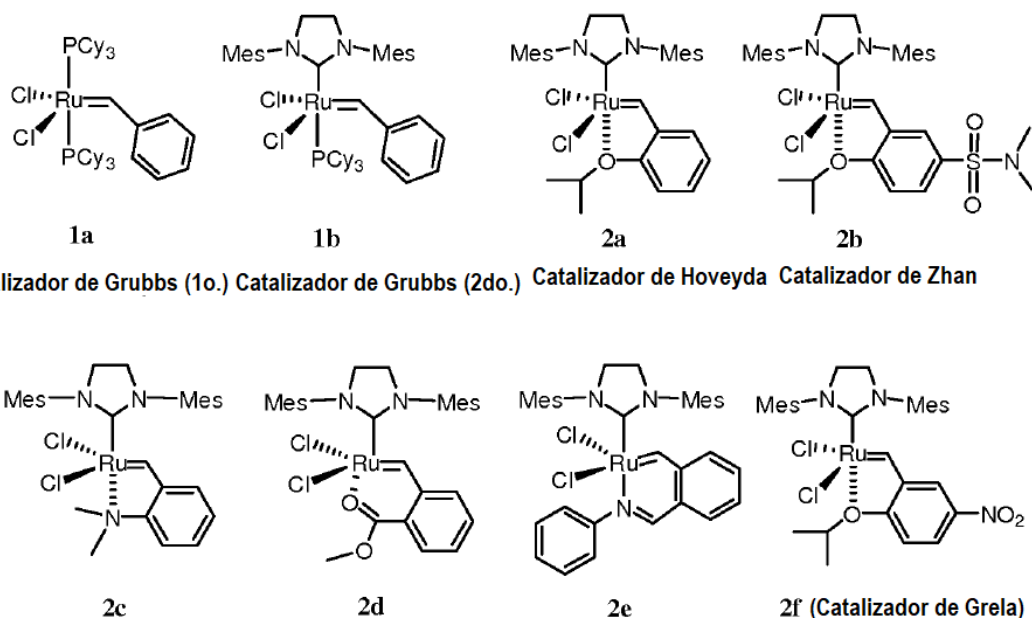
5 Campo de la invención

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

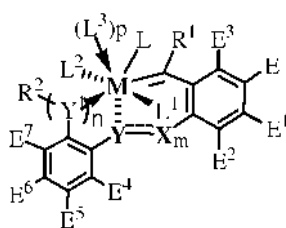
Actualmente, la reacción ROMP se usa ampliamente para la preparación de diversos polímeros funcionales y de alta resistencia. Para superar los problemas de actividad y selectividad para los catalizadores ROMP, se ha convertido en un objetivo desarrollar catalizadores de metátesis más activos y selectivos 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.

El documento WO2010/096445A2 divulga la ROMP de olefinas cíclicas en presencia de complejos de rutenio en los que un rutenio se une a cuatro o cinco ligandos. El documento US2004/0132891 divulga un proceso para la producción de polímeros de caucho de nitrilo hidrogenado, en los que la menor viscosidad Mooney de los polímeros de caucho de nitrilo se preparan usando la 2ª generación de catalizador Grubbs en la que un metal de transición rutenio se une a varios ligandos para formar cinco enlaces. Ninguna de estas dos solicitudes de patente divulga las estructuras de los complejos de rutenio con diversos ligandos nuevos para formar seis enlaces reivindicados en la presente solicitud.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a dos clases de nuevos ligandos de carbeno y sus complejos de rutenio incorporados que se puede usar como catalizadores de metátesis altamente activos selectivos 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 tipo de complejo de metal de transición que tiene la siguiente estructura IIa,



IIa

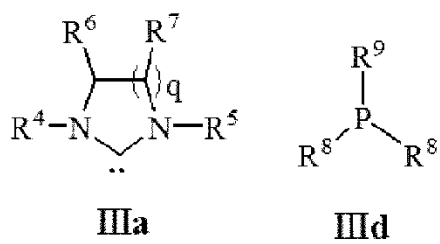
donde:

$m = 0$ o 1 , $n = 1$;

M es rutenio;

cada uno de L^1 y L^2 es anión cloruro;

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 o alquilamino $\text{C}_1\text{-C}_4$; "Y=X" es enlace sencillo;

cuando $m = 0$, Y es NH, alquilamino $\text{C}_1\text{-C}_4$ o arilamino $\text{C}_6\text{-C}_9$;

$n = 1$, $p = 0$,

Y^1 es oxígeno;

R^1 es H;

R^2 es metilo, etilo o isopropilo;

E es H, halógeno, nitro, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxycarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, o alquilaminosulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_8$;

E^1 y E^2 son cada uno H, o halógeno;

E^3 es H;

E^4 es H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

E^5 y E^6 es H, halógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$;

E^7 es H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

En el segundo aspecto, la presente invención proporciona los siguientes métodos sintéticos para hacer diferentes tipos de complejos de metales de transición IIa.

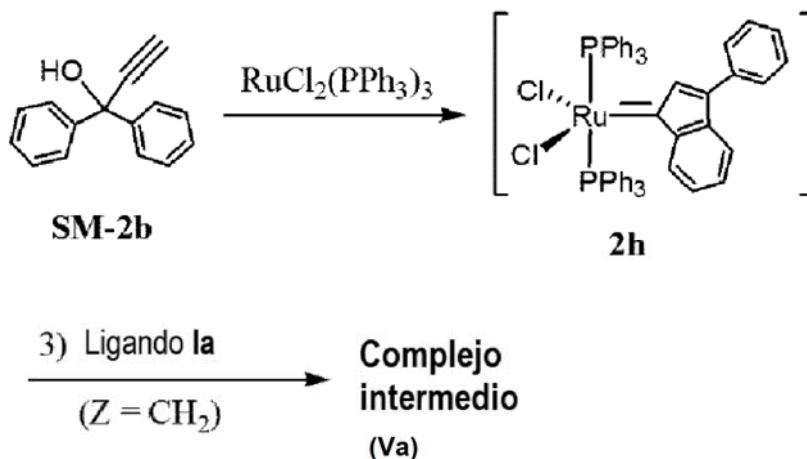
En primer lugar, en la presente invención, cuando Z es CH₂, los ligandos complejos la podrían prepararse mediante la siguiente reacción de Suzuki:



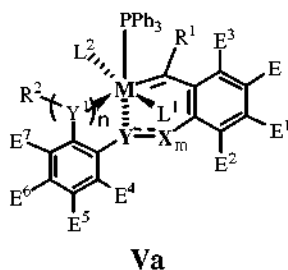
En donde Y, Y¹, R¹, R², E, E¹, E² y E³ cada uno es como se define anteriormente.

Los ligandos la pueden prepararse mediante el acoplamiento de los productos químicos SM 1a o SM-1b con el reactivo de vinil borano en un disolvente orgánico tal como DMF en presencia de catalizador de Pd. SM-1a 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 (Va) que tiene la siguiente estructura:



(1) El complejo de Ru 2h se prepara mediante la reacción del reactivo SM-2b y RuCl₂(PPh₃)₃ en DCM anhidro en un matraz de tres bocas lleno con gas inerte (Ar).

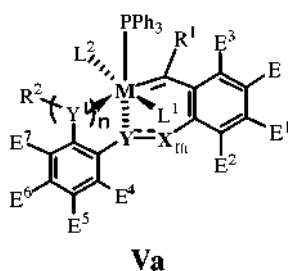
(2) El complejo de Ru 2h obtenido por el paso (1) se hace reaccionar con el ligando complejo la para preparar otro complejo de Ru Va en un matraz lleno con gas inerte (Ar); en donde, Va es el compuesto IIa cuando L es PPh₃; M, L¹, L², Y, Y¹, R¹, R², E, E¹, E² y E³ son cada uno como se define anteriormente.

De forma más preferida, L¹ y L² son cada uno anión cloruro (Cl⁻).

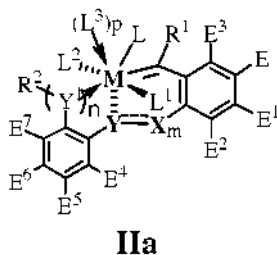
En donde, en la etapa (1), el preferido de E y X¹ es hidrógeno; el uso preferido de solvente orgánico anhidro es de 5 a 30 veces el peso de SM-2; el uso más preferido es 15 veces; la temperatura de reacción preferida es de 25-75 °C, la temperatura más preferida es de 50-65 °C.

- 5 En la etapa (2), 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 de ML¹L²L₃ 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 ML¹L²L₃ es RuCl₂(PPh₃)₃;

- 10 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 Ia o Ib es una relación molar de 1-3 del complejo intermedio, el uso preferido es 1,5-2 eq. Cuando ML¹L²L es RuCl₂(PPh₃)₃, la estructura del producto Va es la siguiente:



- 15 Método 2: el complejo Va obtenido por el método 1 se hace reaccionar respectivamente con cualquier ligando L del complejo donador de electrones, excepto PPh₃ para preparar los siguientes complejos metálicos IIa, en donde, p = 0, q = 1, definición de M, L, L¹, L², Y, Y¹, R¹, R², E, E¹, E² y E³ cada uno es como se definió anteriormente;



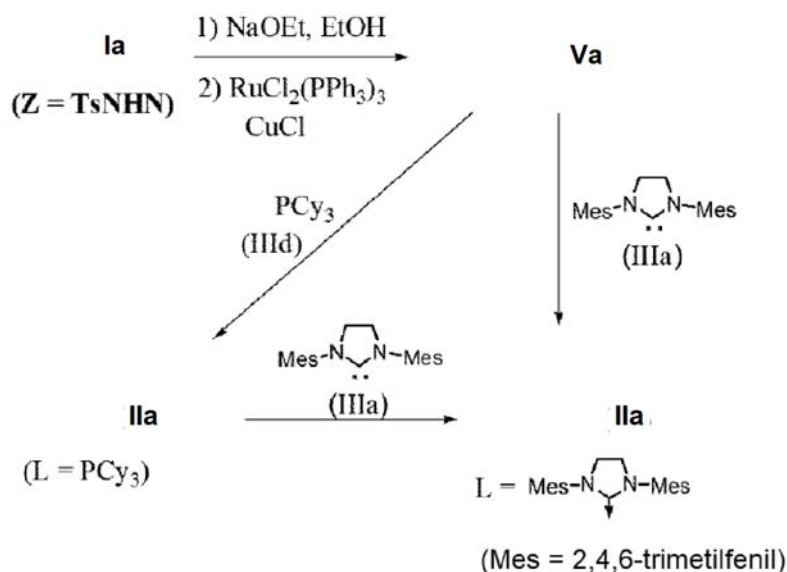
- 20 En donde, el preferido, en la estructura de complejos de metales de transición como el producto IIa, donde un ligando preferido L es IIIa o IIIId. La temperatura de reacción preferida es de 20 °C a 75 °C, la temperatura de reacción más preferida reaccionada con el ligando complejo IIIa es de 60 °C a 75 °C, la temperatura de reacción más preferida reaccionada con el ligando complejo IIIId es de 20 °C a 35 °C; el uso preferido de IIIa o IIIId es 1-3 veces la relación molar del complejo intermedio Va, la relación molar más preferida es 1,5-2 eq;

- 30 Método 3: cuando L es PCy₃ o PPh₃, el IIa se hace reaccionar respectivamente con cualquier ligando del complejo donador de electrones L (IIIa) o L³ para preparar el complejo metálico IIa, en donde p = 0, M, L¹, L², Y, Y¹, R¹, R², E, E¹, E², E³ es cada uno como se define anteriormente.

- 35 Método 4: cuando L es PCy₃ o IIIa, el IIa reacciona respectivamente con cualquier ligando L³ complejo donador de electrones para preparar el complejo metálico IIa, en donde p = 1, M, L¹, L², Y, Y¹, R¹, R², E, E¹, E², E³ son cada uno como se definió anteriormente. En el método 4, la temperatura de reacción preferida es de 20 °C a 35 °C.

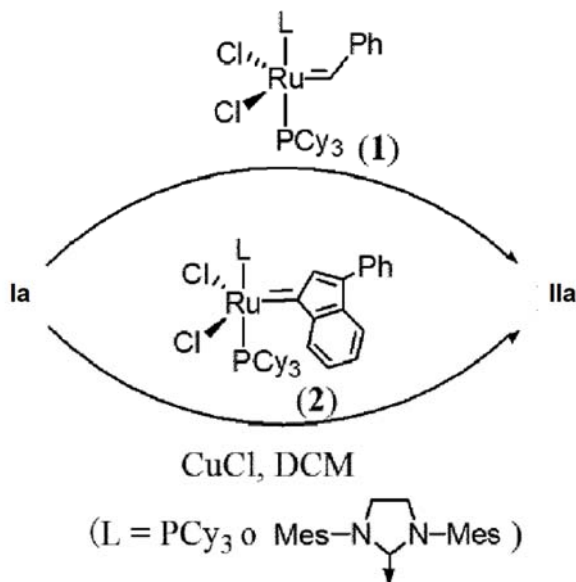
Desde el método 1 al método 4, L¹ y L² son cada uno anión cloruro.

Con base en la tecnología desarrollada actualmente, el complejo metálico IIa 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 TsNH en la estructura Ia.

- 5 En el Esquema 2, Ia reacciona con NaOEt en EtOH anhidro para formar carbeno en un matraz lleno con gas inerte, seguido de reacción con $\text{RuCl}_2\text{P}(\text{Ph}_3)_3$ para formar el complejo Va. El complejo Va se hace reaccionar con IIIa o IIIId de manera efectiva para obtener el complejo IIa en gas inerte, respectivamente.

Esquema 3

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

- 15 En el Esquema 3, Ia reacciona con el complejo de rutenio 1 o 2 directamente para formar el complejo deseado IIa en un matraz lleno con gas inerte (Ar), respectivamente.

En el segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para llevar a cabo de forma eficaz una reacción de metátesis con sustrato de olefina, que comprende metátesis de cierre de anillo intramolecular (RCM),

metátesis cruzada intermolecular (CM), metátesis de dieno acíclico (ADMET) o polimerización de metátesis de apertura de anillo (ROMP) de sustrato de cicloolefina de forma selectiva en presencia de los nuevos catalizadores de rutenio.

5 En la tercera realización preferida, la presente invención proporciona un método para fabricar un caucho de nitrilo-butadieno (NBR) o caucho de estireno-butadieno (SBR) modificados, mediante despolimerización en presencia de uno o más catalizadores mezclados de la presente invención, a 30-100 °C.

10 En la cuarta realización preferida, la presente invención proporciona un método para fabricar un HNBR (caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado) o caucho de estireno-butadieno despolimerizados, mediante adición de uno o más catalizadores mezclados de la presente invención, primero para llevar a cabo la despolimerización del NBR, seguido de la adición de hidrógeno a la reacción a presión elevada para deshidrogenación a 60-150 °C.

15 En la quinta realización preferida, la presente invención proporciona un método para fabricar un caucho de nitrilo-butadieno (HNBR) o caucho de estireno-butadieno hidrogenados, mediante la adición a presión elevada primero, seguido de la adición de uno o más catalizadores mezclados de la reivindicación 5 a 60-150 °C.

20 En la sexta realización preferida, la presente invención proporciona un uso de los catalizadores de la presente invención en la despolimerización de un caucho que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono.

En la séptima realización preferida, la presente invención proporciona un uso de los catalizadores de la presente invención en la hidrogenación de un caucho que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono.

25 La presente invención se refiere a una clase de nuevos ligandos de carbeno y complejos de rutenio como catalizadores para los usos de llevar a cabo reacciones de metátesis de forma eficaz, por ejemplo, la preparación de los materiales poliméricos de alta resistencia y/o rigidez, polímeros funcionales unidos con profármacos de molécula pequeña y materiales de cristal líquido.

Actualmente, la presente invención proporciona los siguientes logros significativos:

- 30
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 enlace de coordenadas "Ru-N" de los nuevos ligandos la desarrollados. Además, se ha estudiado el efecto electrónico y estérico de diferentes
 - 35 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
 - 45 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.

50 Breve descripción de los dibujos

Figura 1: Estructura de rayos X de monocristal del catalizador de Ru de 8m. (No es parte de la presente solicitud)

55 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 (3a-3bf) y se hicieron reaccionar con el complejo de Ru 1 para obtener diferentes tipos de nuevo complejo de Ru (4a-4bf). 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

60 para reacciones ROMP y RCM, como se muestra en los Esquemas 9-16 y las Tablas 1-6.

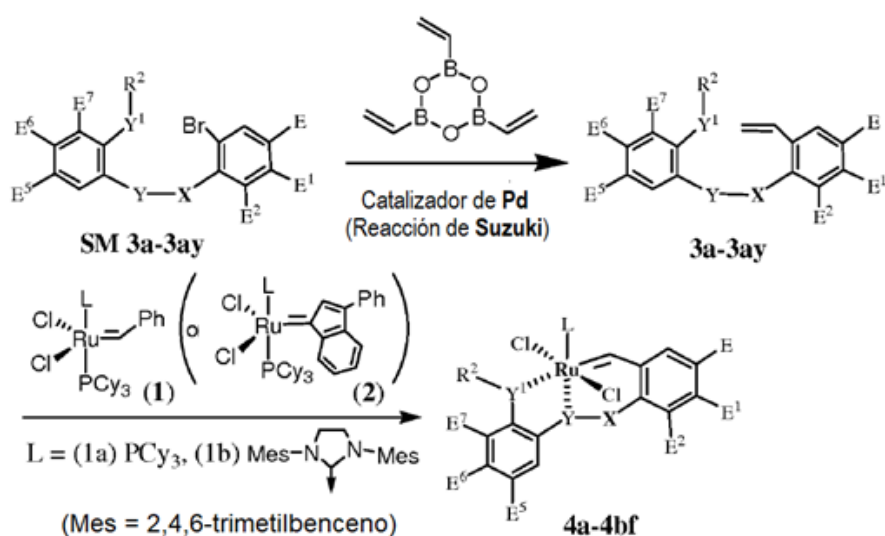
65

Efecto electrónico significativo de diversos ligandos de bencilideno sustituidos sobre la estabilidad de los complejos de Ru:

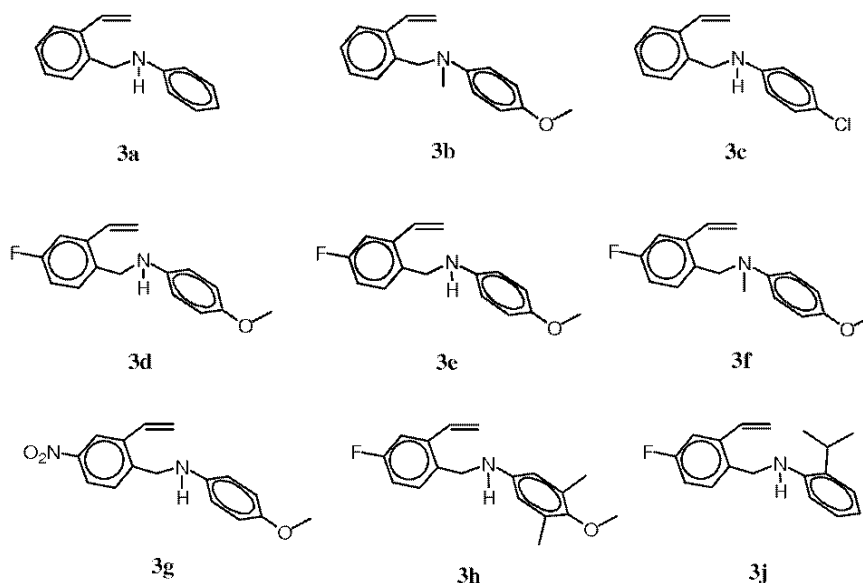
Según los diferentes métodos y procedimientos sintéticos descritos en los Esquemas 1-3, existen diferentes tipos de nuevos ligandos de olefinas o carbenos (Ia) y complejos de Ru (IIa) preparados en la presente invención. Además, se ha observado y desarrollado selectivamente el efecto sustituyente significativo 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.

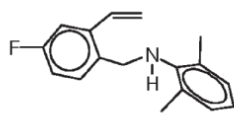
- 10 De acuerdo con los métodos sintéticos descritos previamente, se han preparado varios complejos de Ru nuevos 4a-4bf mediante la reacción enumerada en el Esquema 4, y se ha estudiado la actividad de metátesis correspondiente de cada complejo de Ru para reacciones de RCM y ROMP con diferentes sustratos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

Esquema 4:

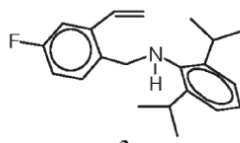


- 15 A continuación se enumeran algunas estructuras seleccionadas de los ligandos preparados 3a-3bf y los correspondientes complejos de rutenio 4a-4bf (Ia: Cy = ciclohexilo, 1b = 2,4,6-trimetilbenceno):

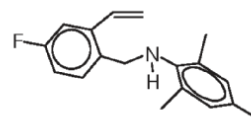




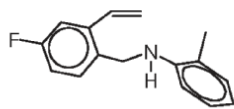
3k



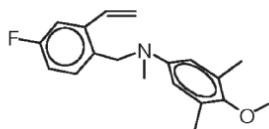
3m



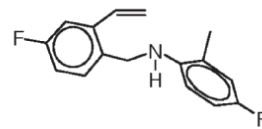
3n



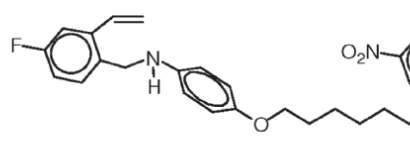
3p



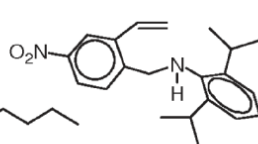
3q



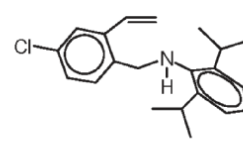
3r



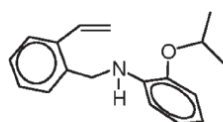
3s



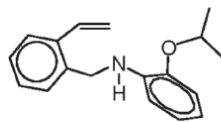
3t



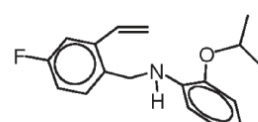
3u



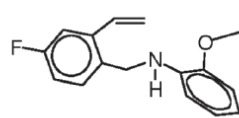
3v



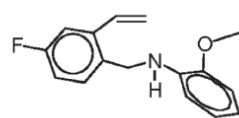
3w



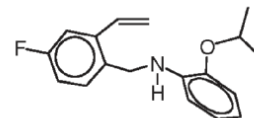
3x



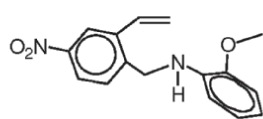
3y



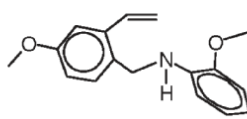
3z



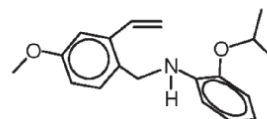
3aa



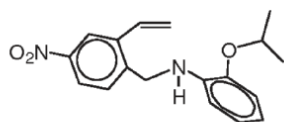
3ab



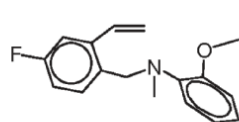
3ac



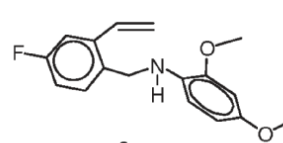
3ad



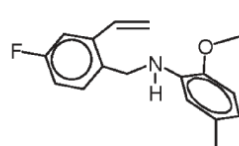
3ae



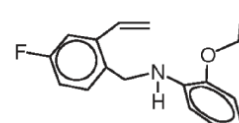
3af



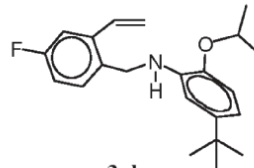
3ag



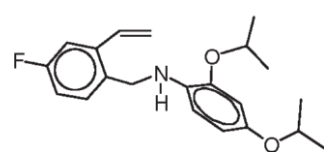
3ah



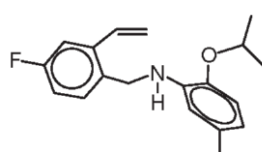
3aj



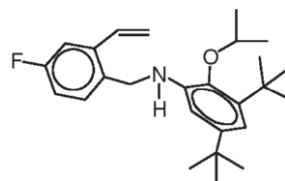
3ak



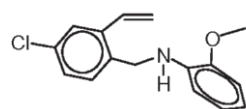
3am



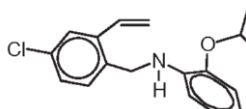
3an



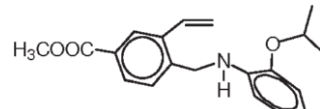
3ap



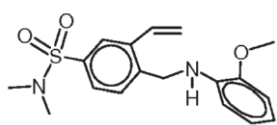
3aq



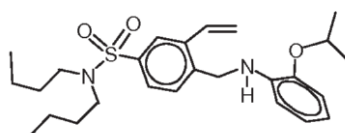
3ar



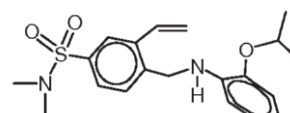
3as



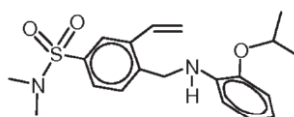
3at



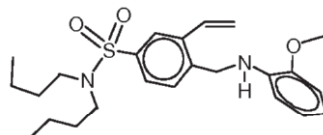
3au



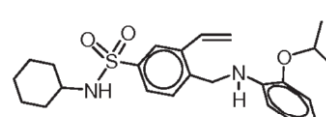
3av



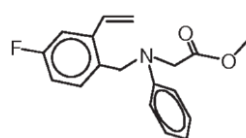
3aw



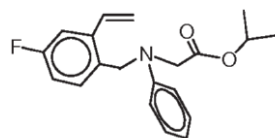
3ax



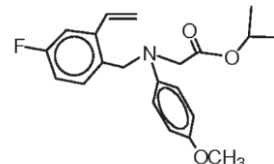
3ay



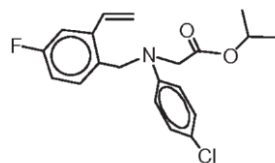
3ba



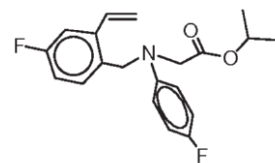
3bb



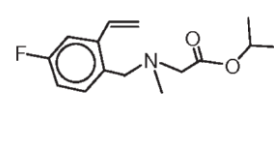
3bc



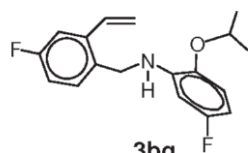
3bd



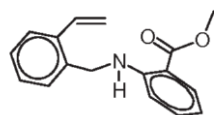
3be



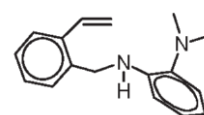
3bf



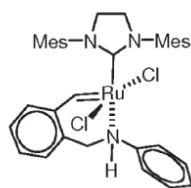
3bg



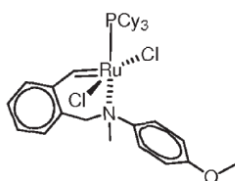
3bh



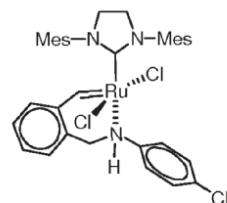
3bj



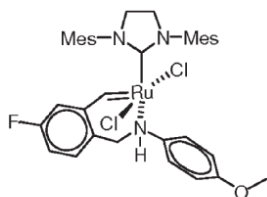
4a



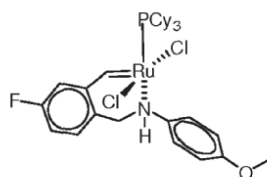
4b



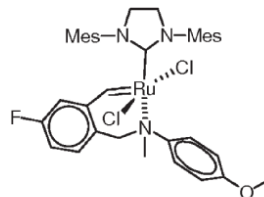
4c



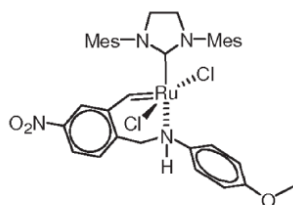
4d



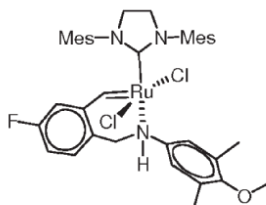
4e



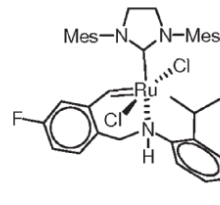
4f



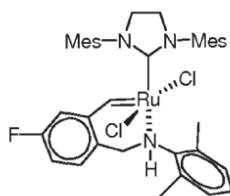
4g



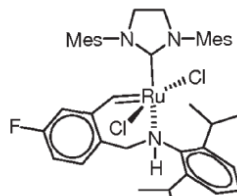
4h



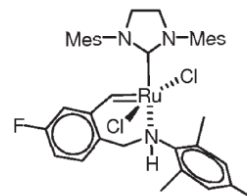
4j



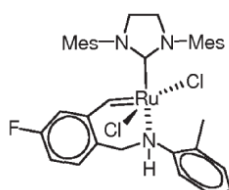
4k



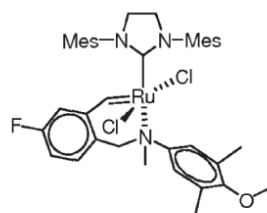
4m



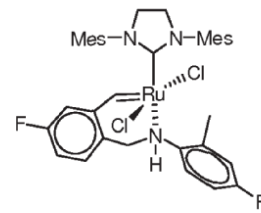
4n



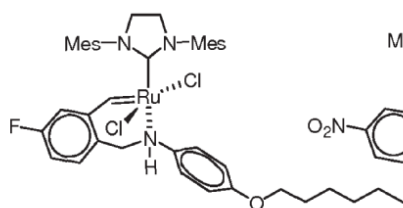
4p



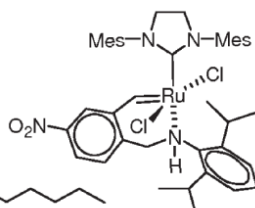
4q



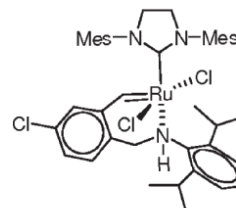
4r



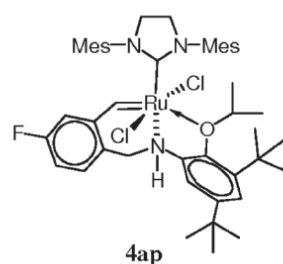
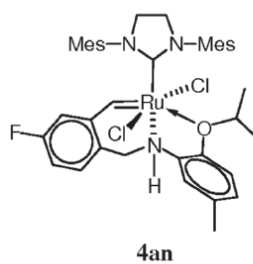
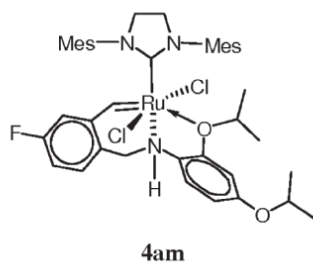
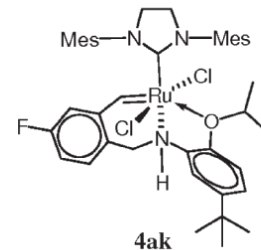
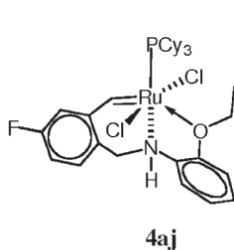
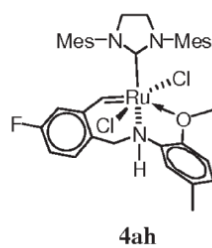
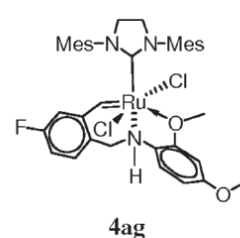
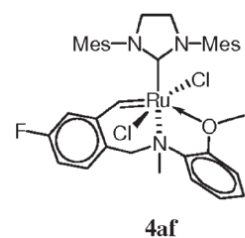
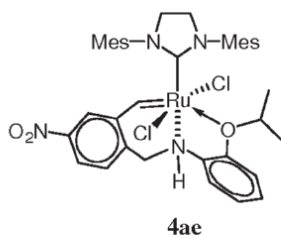
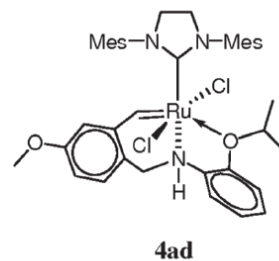
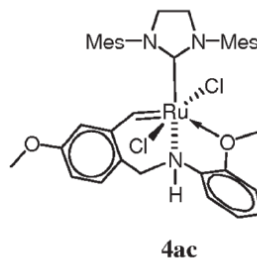
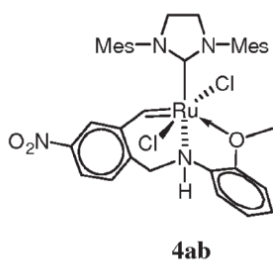
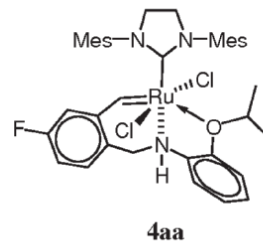
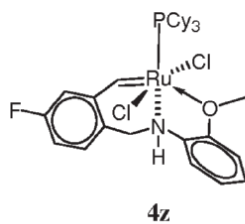
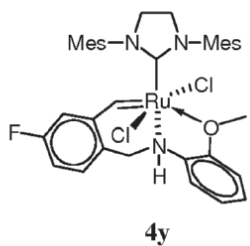
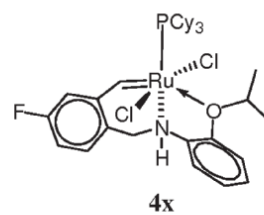
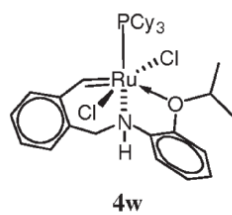
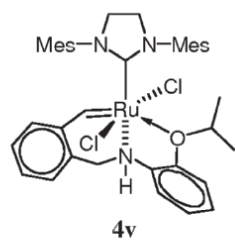
4s

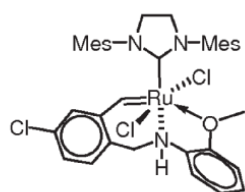
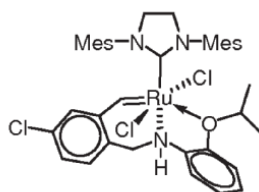
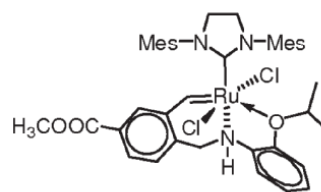
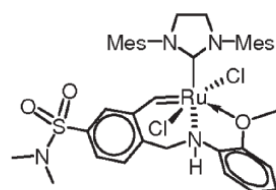
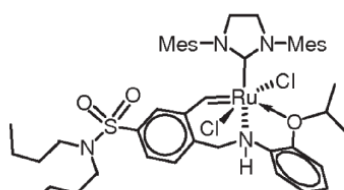
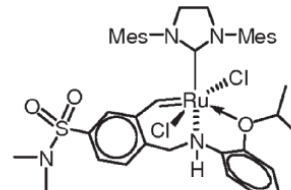
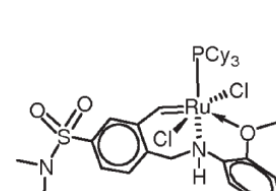
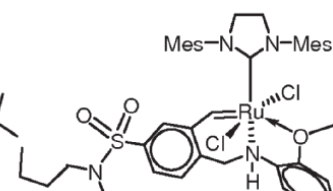
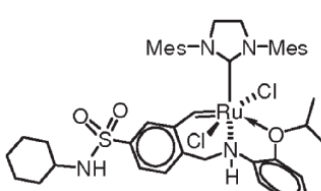
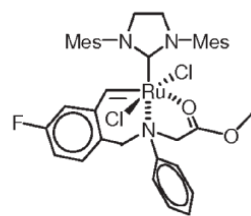
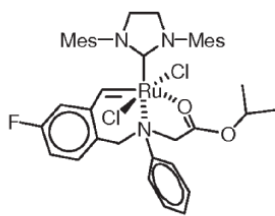
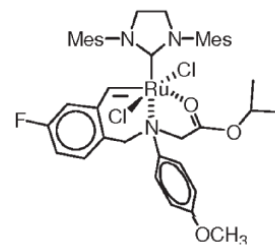
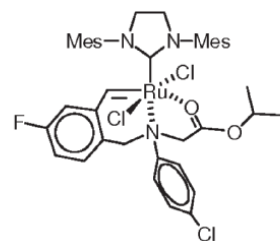
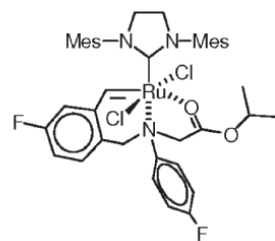
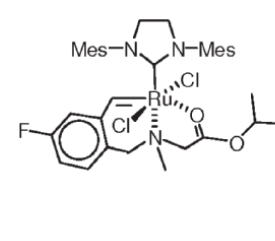
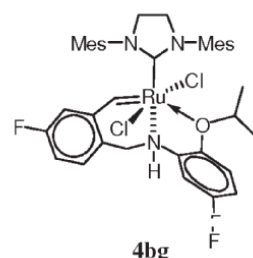


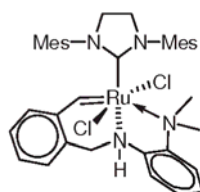
4t



4u



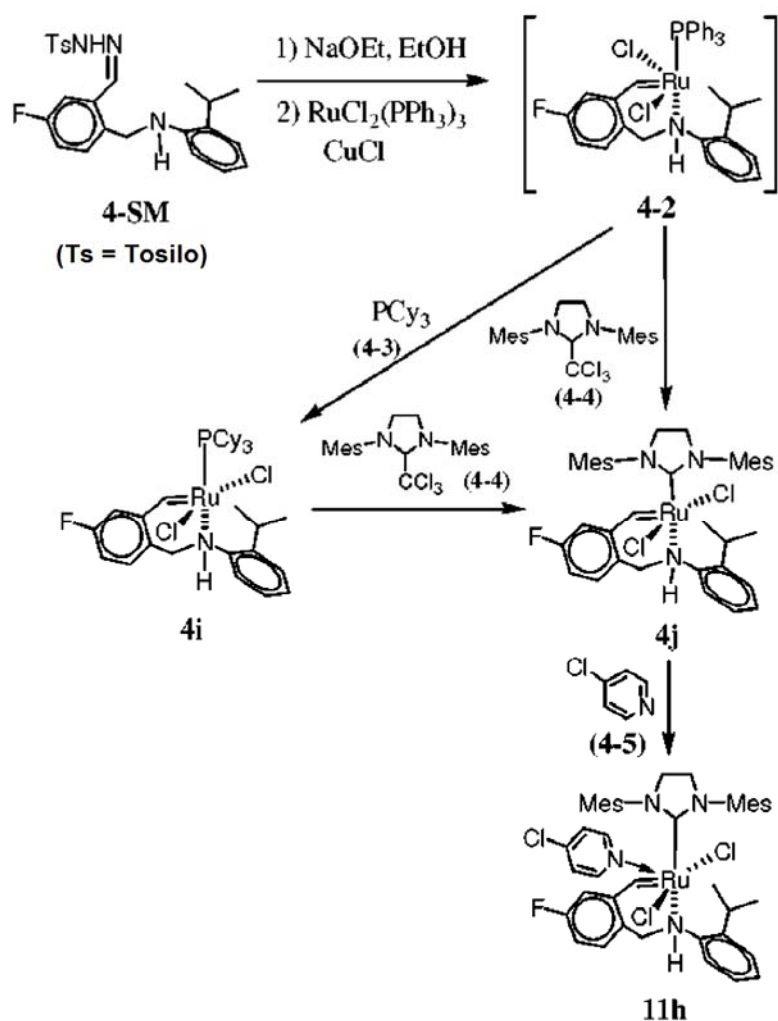
**4aq****4ar****4as****4at****4au****4av****4aw****4ax****4ay****4ba****4bb****4bc****4bd****4be****4bf****4bg**



4bj

Dos procedimientos de producción alternativos para la preparación de algunos catalizadores de metátesis altamente activos: para preparar diferentes tipos de catalizador de Ru a menor coste, en base a algunas referencias (Zhan *et al.* documento US20070043180A1 y documento WO2007003135A1) y a nuevos procesos desarrollados tal como se describen en los esquemas 9 y 10, existe el siguiente procedimiento alternativo desarrollado en el esquema 9 para la producción a escala de diferentes catalizadores de Ru en la presente invención.

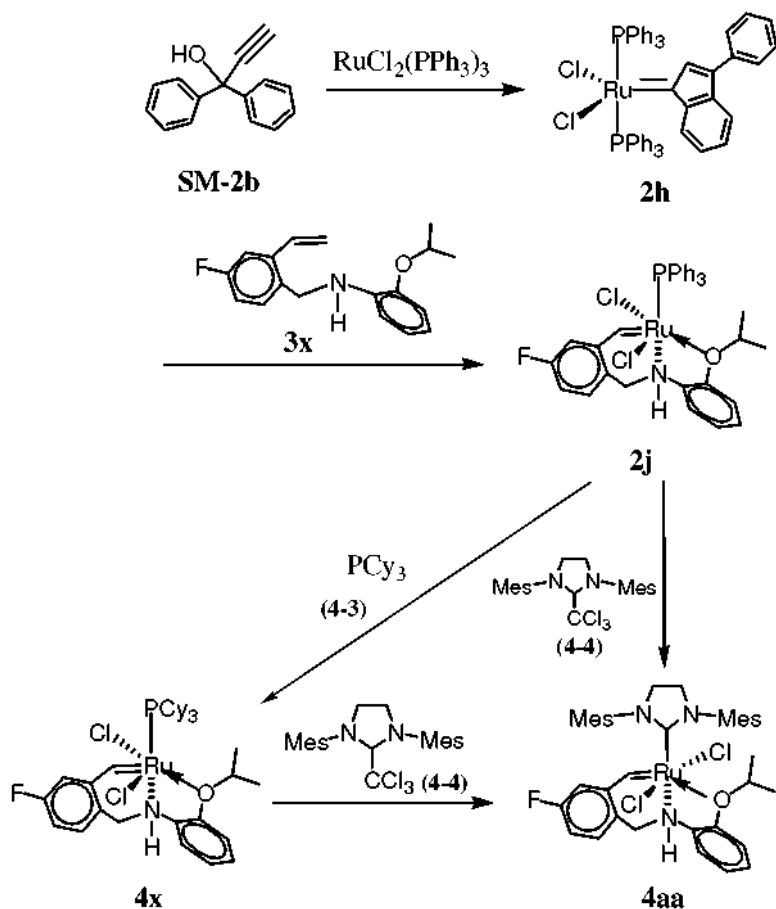
5



Esquema 9: una vía conveniente para la preparación de algunos complejos de Ru

En el esquema 9, el material de partida 4-SM se hizo reaccionar con etóxido sódico para producir primero el intermedio de carbeno 4-1, seguido de reacción con RuCl₂(PPh₃)₃ directamente para formar el intermedio de complejo de Ru 4-2. El ligando trifenilfosfino (PPh₃)₃ del intermedio de Ru 4-2 se sustituyó por otro ligando PCy₃ (4-3, IIIId) para formar un complejo de Ru 4i. El ligando de fosfino del intermedio de Ru 4-2 se volvió a sustituir por un ligando NHC (H₂Mes, 4-4, IIIa) para formar otro complejo de Ru 4j. El complejo de Ru 4j podría reaccionar directamente con otro ligando de 4-cloropiridina (4-5) para fabricar el complejo de Ru 11h.

10



Esquema 10: Una vía conveniente para la preparación de algunos complejos de Ru

- 5 En el esquema 10 el complejo de Ru 2h se prepara mediante la reacción de los reactivos SM-2b y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en DCM anhidro en un matraz de tres bocas relleno con gas inerte (Ar), seguido de reacción del complejo de Ru 2h con el complejo de ligando 3x (Ia) para formar otro complejo de Ru (Va) en un matraz relleno con gas inerte (Ar). El ligando de trifenilfosfina (PPh_3) del intermedio de Ru 2j se sustituyó por otro ligando de fosfina PCy_3 (4-3, IIIId) para formar un nuevo complejo de Ru 4x. El ligando de fosfina del intermedio de Ru 2j o 4x se volvió a sustituir con otro ligando de NHC (H_2IMes , 4-4, IIIa) para formar otro complejo de Ru 4aa.

Hasta ahora, para estudiar la actividad relativa y la selectividad catalítica de los catalizadores 4a-4bj, 6a-6j, 8a-8u, 10a-10j y 11a-11r 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, se realizó bajo la misma condición de reacción, y los valiosos datos experimentales para diferentes catalizadores de Ru se seleccionan y se enumeran en la tabla 1-1.

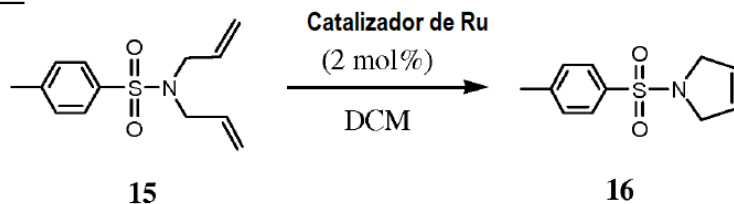
Ecuación 1:

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

Entrada	Catalizador	Conversión (% por HPLC)			
		10 min	30 min	1,5 horas	3,0 horas
1	4a	40	81	98	
2	4b	52	85	98	
3	4e	0	0	0	
4	4f	84	94	96	100
5	4g	94	100		
6	4h	3	5	11	16
7	4u	96	100		
8	4y	43	66	87	94
9	4aa	21	59	82	92
10	4ab	94	100		
11	4ac	70	90	100	
12	4af	93	97		
13	4aj	95	99		
14	4ap	71	82	93	98
15	4at	24	48	73	100
16	4ba	62	73	79	85
17	4bb	100			
18	4bc	94	100		
19	4bd	68	81	84	89
20	4be	100			

- 5 Entre los complejos de Ru 4a-4bj, solo algunos de los nuevos complejos (como 4f, 4g, 4u, 4ab, 4aj, 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 4a-4bj para RCM se ve afectada significativamente por el efecto electrónico y estérico de diferentes sustituyentes incorporados en diversos nuevos ligandos 3a-3bj. Sin embargo, algunos de los complejos
- 10 4a-4bj no activos 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
- 15 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 4a-4bj, según los resultados de la actividad en la tabla 1-1. Los resultados experimentales de la actividad RCM para el sustrato 17 se enumeran en la tabla 2.

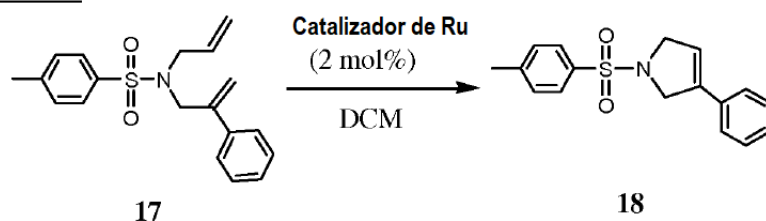
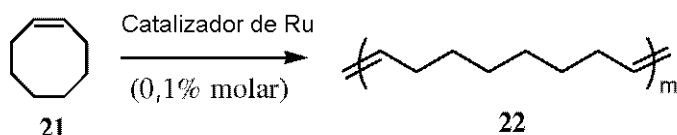
Ecuación 2:

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
1	4f	67	86	94	99
2	4g	61	78	86	98
5	4ab	63	85	96	99
6	4ad	51	68	79	95
7	4af	72	86	92	99
8	4be	49	73	86	91

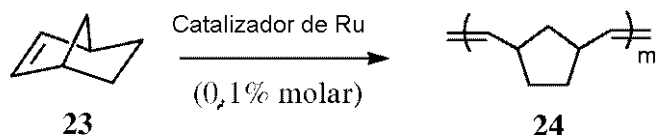
Para desarrollar catalizadores ROMP más efectivos y preparar una mejor calidad de nuevos polímeros funcionales, y también para medir mejor la diferencia de varios catalizadores activos de Ru, la evaluación de la actividad catalítica para diferentes reacciones ROMP en las ecuaciones 3-9 con diferentes catalizadores 4a-4bj, 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 4



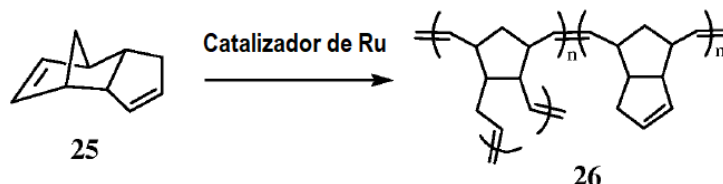
Después de examinar con la mayoría de los nuevos catalizadores de Ru, se encuentra que algunos catalizadores como 4d podrían catalizar la reacción ROMP de manera efectiva.

Ecuación 5:



Los resultados de ROMP muestran que los catalizadores 4b, 4f, 4v, 4y y 4aa 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:



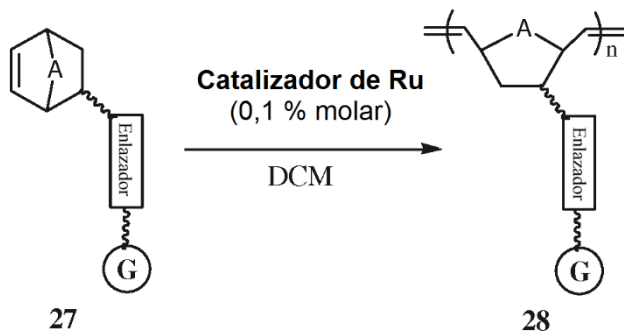
Los resultados de ROMP muestran que los catalizadores 4b, 4f, 4v, 4y, 4aa, 4ag, 4ar y 4au de la presente invención tienen mejor actividad y selectividad para la polimerización de DCPD (25). La polimerización ROMP se completó en 5-60 min para diferentes catalizadores de Ru. Se prefiere que la temperatura 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 (55-62 Mpa) y resistencia a la flexión (78-83 Mpa) que los de los productos comerciales de PDCPD como "Pentam, Metton y Prometa" (resistencia a la tracción: 40-50 Mpa y resistencia a la flexión: 66-75 Mpa) 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.

Ecuación 7:

5



A continuación se detalla alguna estructura seleccionada de los polímeros 28a-28g preparados y los resultados ROMP se enumeran en la tabla 3:

10

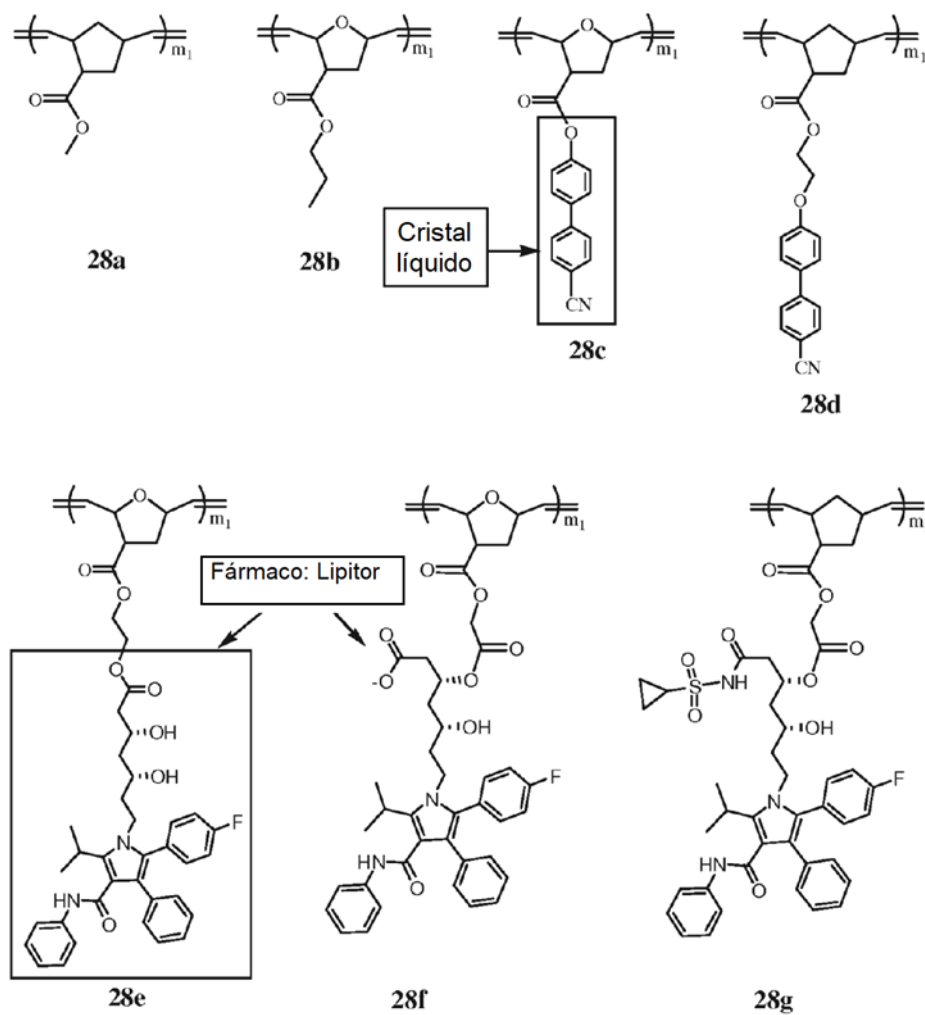


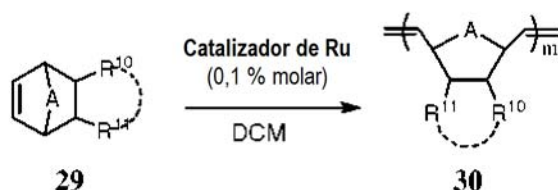
Tabla 3: Resultados ROMP seleccionados

SM	Cantidad (g)	Disolvente	Catalizador (0,1 %)	Rendimiento (%)	Polímero	Apariencia
27a	0,5	DCM	4d	90	28a	sólido de color blanco
27b	0,5	DCM	4d	93	28b	sólido de color blanco
27c	0,5	DCM	4d	97	28c	sólido de color blanco
27d	0,5	DCM	4d	95	28d	sólido de color blanco
27e	0,5	DCM	4d	93	28e	sólido de color blanco
27f	0,5	DCM	4d	81	28f	sólido de color blanco
27g	0,5	DCM	4d	87	28g	sólido de color blanco

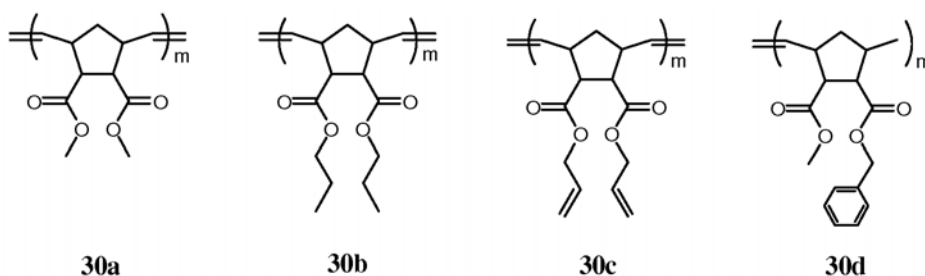
Los resultados de la tabla 3 muestran que, el cristal líquido de molécula pequeña o el monómero de profármaco puede reaccionar con los nuevos catalizadores de Ru seleccionados de la presente invención para formar cristal líquido de macromolécula polimerizado (28c y 28d) y profármacos unidos a polímero (28e, 28f y 28g) con propiedades y aplicaciones especiales. Los resultados del ensayo de actividad muestran que varios catalizadores nuevos (tales como 4d, 4f) de la presente invención tienen mejor actividad catalítica para los monómeros de olefina (27a-27g) y la reacciones ROMP se completaron en 5-15 horas. El rendimiento es mejor del 80 % con condiciones de polimerización optimizadas en presencia del nuevo catalizador de Ru 4d.

Los resultados del ensayo de polimerización muestran que los diferentes catalizadores de Ru de la presente invención tienen actividad y selectividad significativamente diferentes para diferentes monómeros de cicloolefina. En particular algunos catalizadores de Ru (por ejemplo, 4d) tienen menores actividades catalíticas en la reacción RCM, pero tienen muy buena actividad en las reacciones ROMP, lo que demuestra que varios catalizadores de Ru nuevos en la presente invención tienen alta selectividad y actividad catalítica para ROMP y RCM, respectivamente.

Ecuación 8:



A continuación se detalla alguna estructura seleccionada de los polímeros 30a-30n preparados y algunos resultados ROMP seleccionados se enumeran en la tabla 4:



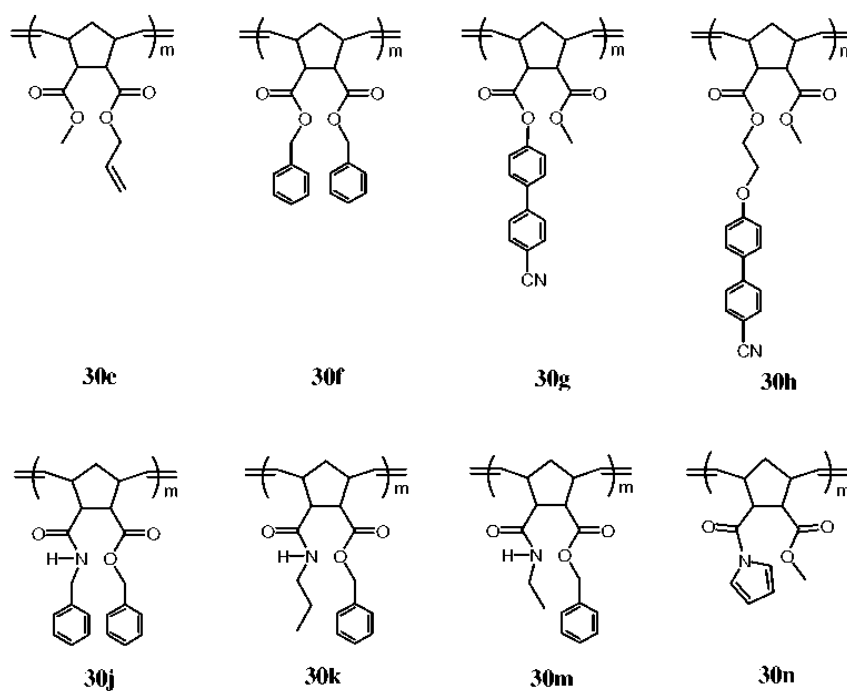
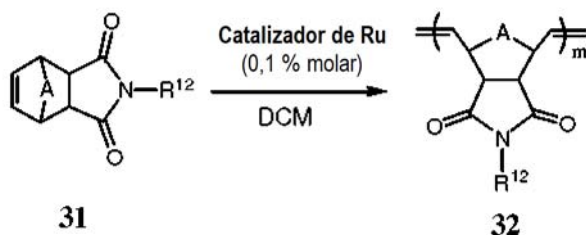


Tabla 4: resultados ROMP seleccionados

SM	Cantidad (g)	Disolvente	Catalizador (0,1 %)	Rendimiento (%)	Polímero	Apariencia
29a	0,5	DCM	4d	75	30a	sólido de color blanco
29b	0,5	DCM	4d	90	30b	sólido de color blanco
29c	0,5	DCM	4d	71	30c	sólido de color blanco
29d	0,5	DCM	4d	60	30d	sólido de color blanco
29f	0,5	DCM	4d	85	30f	sólido de color blanco
29g	0,5	DCM	4d	97	30g	sólido de color blanco
29h	0,5	DCM	4d	98	30h	sólido de color blanco
29j	0,5	DCM	4d	97	30j	sólido de color blanco
29k	0,5	DCM	4d	96	30k	sólido de color blanco
29m	0,5	DCM	4d	95	30m	sólido de color blanco
29n	0,5	DCM	4d	93	30n	sólido de color blanco

- 5 Los resultados de la tabla 4 muestran que la mayoría de los monómeros de cicloolefina con diferentes grupos funcionales (29a-29n) se polimerizaron en presencia de nuevos catalizadores de Ru tales como 4d seleccionados de la presente invención para formar polímeros funcionales con diferentes propiedades químicas y físicas.

Ecuación 9:



- 10 A continuación se detalla alguna estructura seleccionada de los polímeros 32a-32m preparados y algunos resultados ROMP seleccionados se enumeran en la tabla 5:

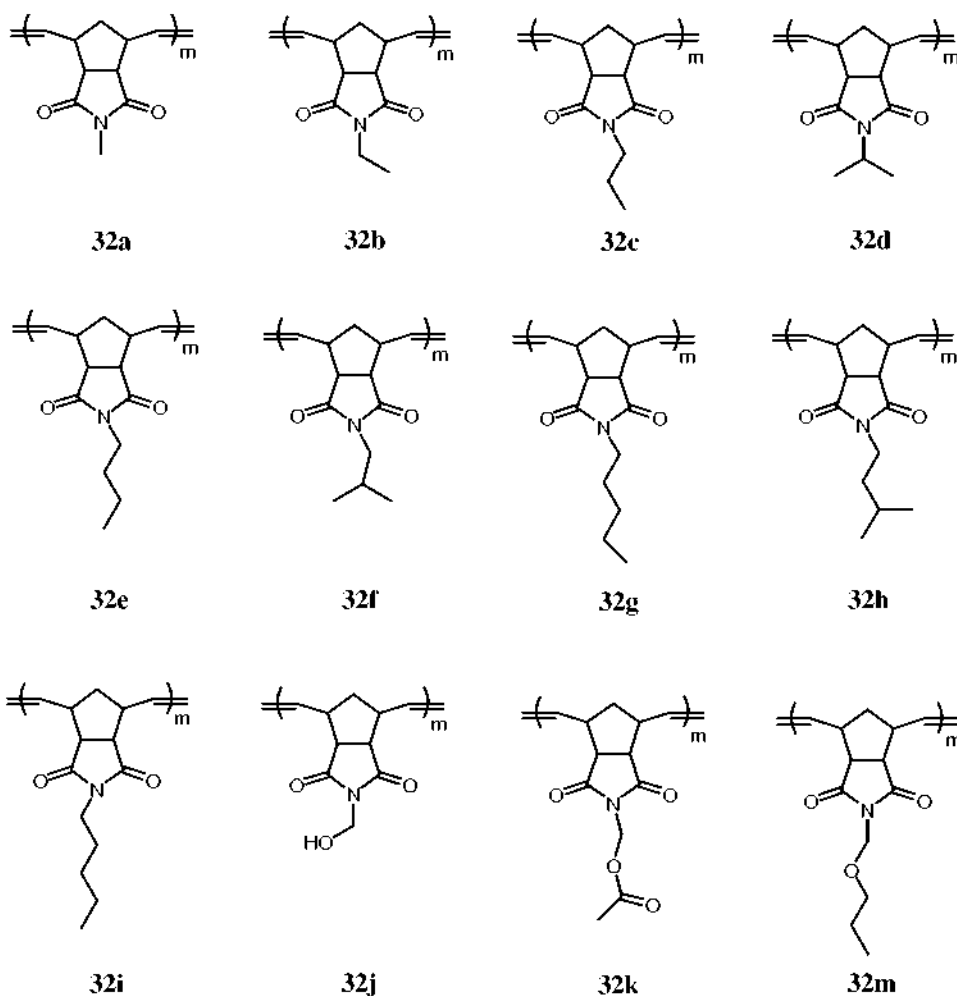


Tabla 5: resultados ROMP seleccionados

SM	Cantidad (g)	Disolvente	Catalizador (0,1 %)	Rendimiento (%)	Polímero	Apariencia
31a	0,5	DCM	4d	96	32a	sólido de color blanco
31b	0,5	DCM	4d	92	32b	sólido de color blanco
31c	0,5	DCM	4d	92	32c	sólido de color blanco
31d	0,5	DCM	4d	89	32d	sólido de color blanco
31e	0,5	DCM	4d	91	32e	sólido de color blanco
31f	0,5	DCM	4d	87	32f	sólido de color blanco
31g	0,5	DCM	4d	91	32g	sólido de color blanco
31h	0,5	DCM	4d	85	32h	sólido de color blanco
31i	0,5	DCM	4d	87	32i	sólido de color blanco
31j	0,5	DCM	4d	97	32j	sólido de color blanco
31k	0,5	DCM	4d	87	34k	sólido de color blanco
31m	0,5	DCM	4d	98	32m	sólido de color blanco

- 5 Los resultados de la tabla 5 muestran que la mayoría de los monómeros de cicloolefina con diferentes grupos funcionales (31a-31m) se polimerizaron en presencia de un nuevo catalizador de Ru 4d seleccionado de la presente invención para formar polímeros funcionales con diferentes propiedades químicas y físicas. Además, diversos productos 32a, 32b, 32c y 34m podrían usarse para formar una película con alta resistencia (por encima de 50 Mpa).
- 10 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.

5 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.

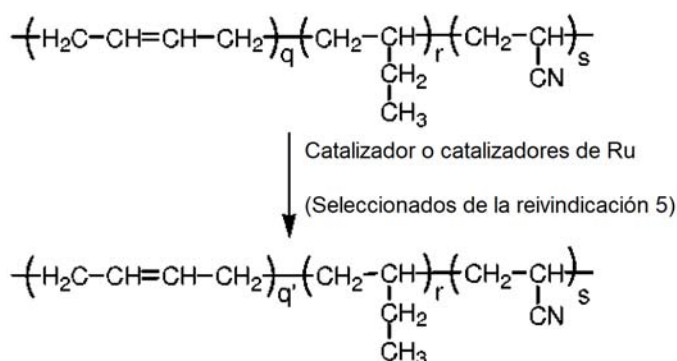
10 El caucho que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono puede ser despolimerizado, y seguido de hidrogenación a alta presión de hidrógeno para producir un caucho de menor peso molecular y menor viscosidad en presencia de uno o más catalizadores de la presente invención, que se puede utilizar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

15 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.

20 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.

Por ejemplo, el NBR se despolimeriza usando catalizador 4ab como se muestra en la ecuación 10 y las propiedades físicas del NBR despolimerizado se enumeran en la tabla 6.

Ecuación 10:



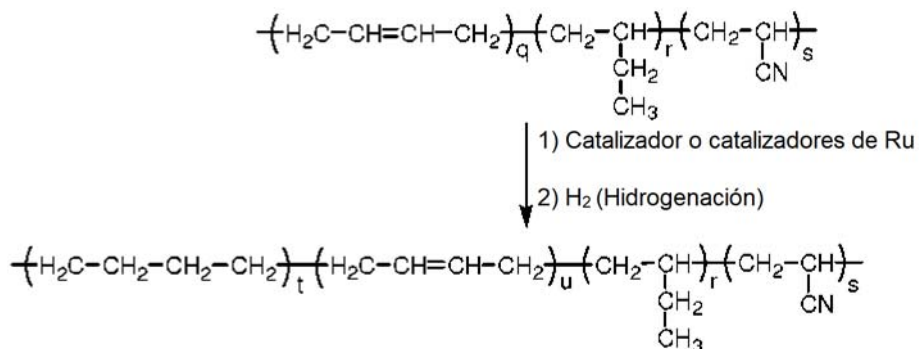
25 (en la ecuación, en donde $q > q'$)

Tabla 6: resultados de la despolimerización mediante catalizadores de Ru

N.º de entrada	Muestras	Mw	Mn	Viscosidad Mooney
1	NBR (N41), RM	4,11E+05	1,81E+05	77,5
2	0,04 % en peso catalizador (4ab)	2,78E+05	1,586E+5	60,3
3	0,07 % en peso catalizador (4ab)	2,16E+05	1,05E+05	54,1
4	0,10 % en peso catalizador (4ab)	1,11E+05	7,41E+04	37,9
Notas: Mw y Mn: Peso molecular. RM: Material de partida.				

Hasta ahora se ha determinado que el peso molecular (Mw) y la viscosidad Mooney de diversos cauchos de nitrilo butadieno (por ejemplo, los disponibles comercialmente de la compañía Zeon (Japón) con el nombre comercial N41, DN3335, DN3350 y DN2850) se reducen significativamente en aproximadamente el 30-70 %, según sea necesario mediante despolimerización por metátesis en clorobenceno o cloroformo en presencia de catalizadores de la presente invención (por ejemplo, catalizador 4ab seleccionado entre 4a-4bj).

Ecuación 11:



5 En la ecuación 11, $q > (t + u)$.

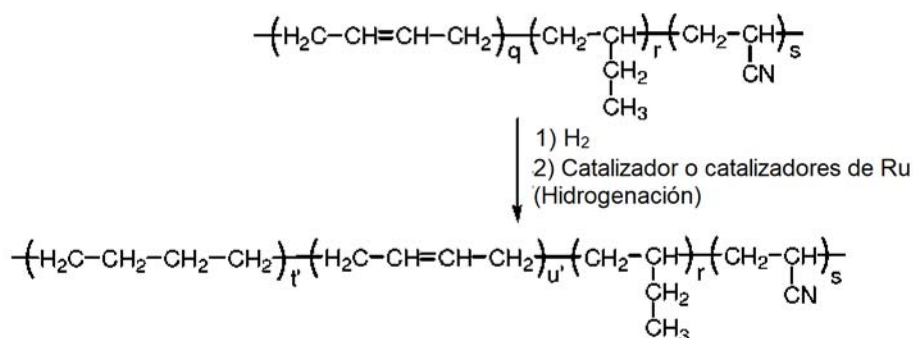
El proceso para la ecuación 11 se llevó a cabo añadiendo primero catalizador de metátesis de Ru (4aa) para la despolimerización, seguido de la adición de hidrógeno para hidrogenación en clorobenceno. Se determina que el peso molecular (Mw) y la viscosidad Mooney de diversos cauchos de nitrilo butadieno (por ejemplo, los disponibles comercialmente de la compañía Zeon (Japón) con el nombre comercial N41, DN3335, DN3350 y DN2850 se reducen significativamente en aproximadamente el 30-70 %, según sea necesario mediante despolimerización por metátesis en clorobenceno o cloroformo en presencia de los catalizadores de la presente invención (por ejemplo, 4a-4bj) y el grado de deshidrogenación se determina que estén entre 90-99,5 % según sea necesario. Los resultados de la despolimerización y la hidrogenación se enumeran en la tabla 7 siguiente.

Tabla 7: resultados de la despolimerización y la hidrogenación mediante catalizadores de Ru

N.º de entrada	Muestras	Mw	Mn	Índice de yodo	Grado de [H]
1	NBR (N41), RM	4,11E+05	1,81E+05	290	---
2	0,04 % en peso, catalizador (4aa)	2,70E+05	1,62E+05	23,5	> 90 %
3	0,07 % en peso, catalizador (4aa)	1,60E+05	1,12E+05	12,6	> 95 %
4	0,10 % en peso, catalizador (4aa)	2,10E+04	1,32E+04	3,5	> 99 %

Notas: Mw y Mn: peso molecular; [H]: hidrogenación;
RM: material de partida, que está sin despolimerizar y sin hidrogenar.

Ecuación 12:



20 En la ecuación 12, $q > (t' + u')$.

El proceso para la ecuación 12 se llevó a cabo añadiendo primero hidrógeno, seguido de la adición de catalizador de metátesis de Ru (4aa) para conducir la hidrogenación y la despolimerización de manera simultánea en clorobenceno. Se determina que el grado de hidrogenación se determina que está entre 90-99,5 %, según sea necesario (determinado por RMN 1H) y el peso molecular (Mw) y la viscosidad Mooney de diversos cauchos de nitrilo butadieno (por ejemplo, el disponible comercialmente de la compañía Zeon (Japón) con el nombre comercial N41, DN3335, DN3350, y DN2850) se reducen a alrededor del 10-50 %, según sea necesario, mediante despolimerización en clorobenceno o cloroformo en presencia de catalizadores (por ejemplo, 4a-4bj). Los resultados de la despolimerización y la hidrogenación se enumeran en la tabla 8.

Tabla 8: Resultados de hidrogenación y despolimerización mediante catalizadores de Ru

N.º de entrada	Muestras	Mw	Mn	Índice de yodo	Grado de [H]
1	NBR (N41), RM	4,11E+05	1,81E+05	290	---
2	0,04 % en peso, catalizador (4aa)	3,07E+05	1,87E+05	15,3	> 95 %
3	0,07 % en peso, catalizador (4aa)	2,10E+05	1,18E+05	11,8	> 96 %
4	0,10 % en peso, catalizador (4aa)	1,80E+05	1,07E+05	3,1	> 99 %

RM: material de partida, que está sin polimerizar y sin hidrogenar.

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, 4a-4bj) para obtener diferentes tipos de productos HNBR según sea necesario con menor peso molecular (rango de viscosidad Mooney: 20-100 MU) y alto grado de hidrogenación (90-99,5 %).

Hasta ahora, se ha encontrado que la mayoría de los nuevos catalizadores de Ru desarrollados (4a-4bj) 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 (H₂) a alta presión (2,0-15 Mpa) en algunos solventes orgánicos, como clorobenceno o solución de cloroformo. Tal como se mencionó anteriormente, el NBR despolimerizado 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 4a-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 4d, 4f, 4g y 4ab tienen una actividad y selectividad mucho mejores que otros catalizadores de metátesis probados y 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 (CDCl₃: 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 ¹⁹F y ³¹P 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 (CF₃CO₂H: 0,00 ppm), y los desplazamientos químicos de las resonancias de fósforo se determinaron con respecto al ácido fosfórico como patrón externo (H₃PO₄: 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 Et₂O 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-alcóxistireno 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

Síntesis del complejo de Ru 4a

- 5 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 85 °C, 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 1H RMN.

10 Ligando 3a 1H -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).

15 $(H_2IM)(PCy_3)Cl_2Ru = CHPh$ (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 1H RMN.

25 Complejo de Ru (4a) 1H RMN (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

30 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 %).

35 Ligando 3b 1H -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).

40 $PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh$ (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 1H RMN.

45 Complejo de Ru (4b) 1H RMN (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).

50 Ejemplo 3

Síntesis del complejo de Ru 4c

55 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 %).

60 Ligando 3c 1H -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 %).

65

Complejo de Ru (4c) ¹HRMN (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, NCH₂CH₂N), 3,59 (d, J = 12,9 Hz, 1H), 2,45 (s, 12H), 2,37 (s, 6H).

Ejemplo 4

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 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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, NCH₂CH₂N), 3,85 (s, 3H), 3,47 (d, J = 12,8 Hz, 1H), 2,89-1,62 (m, 18H)

Ejemplo 5

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 1a 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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, PCy₃).

Ejemplo 6

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 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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

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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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, NCH₂CH₂N), 3,69 (d, J = 13,2 Hz, 1H), 2,65-2,08 (m, 18H).

Ejemplo 8

Síntesis del complejo de Ru 4h.

- 5 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 ^1H -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).

- 10 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 %).

- 15 Complejo de Ru (4h) ^1H RMN (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

Síntesis del complejo de Ru 4j

- 20 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 %).

- 25 Ligando 3j ^1H -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 %).

- 30 Complejo de Ru (4j) ^1H -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

- 35 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 %).

- 40 Ligando 3k ^1H -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).

- 45 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) ^1H RMN (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).

- 50 Ejemplo 11

Síntesis del complejo de Ru 4m.

- 55 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 ($\text{M}+\text{H}^+$): m/z calculado: 311,2, encontrado: 311,2, y se usa directamente para la preparación del complejo de Ru 4m.

- 60 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) ^1H RMN (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).

- 65

Ejemplo 12

Síntesis del complejo de Ru 4n

- 5 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 %).

10 Ligando 3n ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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 %).

- 15 Complejo de Ru(4n): ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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

20 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 %).

- 25 Ligando 3p ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ=7,26 Hz):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)

30 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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).

35 Ejemplo 14

Síntesis del complejo de Ru 4q

- 40 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 %).

45 Ligando 3q ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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 %).

- 50 Complejo de Ru (4q) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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

55 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 %).

- 60 Ligando 3r ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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 %).

- 65 Complejo de Ru (4r) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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

Síntesis del complejo de Ru 4s

- 5 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 %).

10 Ligando 3s ^1H -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 %).

- 15 Complejo de Ru (4s) ^1H RMN (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

- 20 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 ($\text{M}+\text{H}^+$): m/z calculado: 339,2, encontrado: 339,2, y se usa directamente para la preparación del complejo de Ru 4t.

- 25 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 %).

30 Complejo de Ru (4t) ^1H RMN (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, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2,63-1,75 (m, 22H), 0,92 (d, $J = 7,6$ Hz), 0,83 (d, $J = 7,6$ Hz).

Ejemplo 18

Síntesis del complejo de Ru 4u

- 35 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 %).

40 Ligando 3u ^1H -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, 17,6 Hz, 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 %).

- 45 Complejo de Ru (4u) ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): 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, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2,51-2,49 (m, 1H), 2,51-2,32 (m, 18H), 1,12 (d, $J = 7,6$ Hz), 1,04 (d, $J = 7,6$ Hz).

- 50 Ejemplo 19

Síntesis del complejo de Ru 4v

- 55 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 %).

60 Ligando 3v ^1H -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 %).

- 65 Complejo de Ru (4v) ^1H RMN (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

Síntesis del complejo de Ru 4w

- 5 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 %).

- 10 Complejo de Ru (4w) ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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, PCy₃).

15 Ejemplo 21

Síntesis del complejo de Ru 4x

- 20 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 %).

- 25 Ligando 3x ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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 %).

- 30 Complejo de Ru (4x) ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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, PCy₃).

Ejemplo 22

35 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 %).

- 40 Ligando 3y ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 7,33 (dd, J = 5,6 Hz, 8,4 Hz, 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, 8 Hz, 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).

- 45 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): ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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).

50 Ejemplo 23

Síntesis del complejo de Ru 4z

- 55 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 %).

- 60 Complejo de Ru (4z) ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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, PCy₃).

Ejemplo 24

Síntesis del complejo de Ru 4aa

- 5 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 %).

- 10 Complejo de Ru (4aa) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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

- 15 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 %).

- 20 Ligando 3ab ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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 = 0,9 Hz, 10,5 Hz, 1H), 4,46 (s, 2H), 3,87 (s, 3H)

- 25 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 %).

- 30 Complejo de Ru (4ab) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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, NCH₂CH₂N), 3,89 (s, 6H), 2,49 (s, 12H), 2,40 (s, 6H).

Ejemplo 26

Síntesis del complejo de Ru 4ac

- 35 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 %).

- 40 Ligando 3ac ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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=CH₂), 6,88-6,63 (m, 5H, H aromático), 5,75 (d, J = 17,4 Hz, 1H, CH=CH₂), 5,38 (d, J = 10,8 Hz, 1H, CH=CH₂), 4,28 (s, 2H, NCH₂), 3,81 (s, 6H, OCH₃).

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 %).

- 45 Complejo de Ru (4ac) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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, NCH₂CH₂N), 3,62 (d, J = 12,0 Hz, 1H), 2,69-2,03 (m, 18H), 1,18 (d, J = 5,6 Hz, 6H).

Ejemplo 27

- 50 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 %).

- 55 Ligando 3ad ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 7,48 (d, J = 2,1 Hz, 1H, H aromático), 7,27-7,24 (m, 1H, H aromático), 7,04 (dd, J = 18 Hz, 10,8 Hz, 1H, CH=CH₂), 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=CH₂), 5,28 (dd, J = 10,8 Hz, 1,2 Hz, 1H, CH=CH₂), 4,59-4,53 (m, 2H, OCH, NH), 4,29 (s, 2H, NCH₂), 3,86 (s, 3H, OCH₃), 1,37 (d, J = 6,4 Hz, 6H, OCH(CH₃)₂).

- 60 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 %).

- 65 Complejo de Ru (4ad) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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, NCH₂CH₂N), 3,89 (s, 3H), 2,49 (s, 12H), 2,40 (s, 6H, 18H), 0,93 (m, 6H).

Ejemplo 28

Síntesis del complejo de Ru 4ae

- 5 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 %).

10 Ligando 3ae ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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).

15 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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, NCH₂CH₂N), 3,62 (d, J = 12,0 Hz, 1H), 2,69-2,03 (m, 18H), 1,18 (d, J = 5,6 Hz, 6H).

Ejemplo 29

Síntesis del complejo de Ru 4af

- 25 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 %).

30 Ligando 3af ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 7,38-7,34 (m, 2H, H aromático), 7,22-7,10 (m, 2H, H aromático, CH=CH₂), 7,01-6,88 (m, 4H, H aromático), 5,63 (d, J = 17,1 Hz, 1H, CH=CH₂), 5,29 (d, J = 10,8 Hz, 1H, CH=CH₂), 4,20 (s, 2H, NCH₂), 3,88 (s, 3H, OCH₃), 2,63 (s, 3H, NCH₃).

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 %).

35 Complejo de Ru (4af) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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

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 %).

45 Ligando 3ag ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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).

50 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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

Síntesis del complejo de Ru 4ah

- 60 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 %).

65 Ligando 3ah ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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, NCH₂CH₂N), 3,53 (s, 3H), 3,43 (d, J = 12,0 Hz, 1H), 2,56-2,13 (m, 21H).

Ejemplo 32

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 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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 = 11,1 Hz, 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): δ 19,45 (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, PCy₃).

Ejemplo 33

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 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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, NCH₂CH₂N), 3,41 (m, 1H), 2,53-2,31 (m, 18H), 1,29 (s, 9H), 0,89-0,87 (m, 6H).

Ejemplo 34

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 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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, NCH₂CH₂N), 3,65 (m, 1H), 2,66-2,05 (m, 18H), 1,55 (m, 6H), 1,38 (m, 6H).

Ejemplo 35

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 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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 (sa, 4H, NCH₂CH₂N), 3,42 (d, J = 13,2 Hz, 1H), 2,63-2,09 (m, 21H), 1,09 (m, 6H).

Ejemplo 36

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 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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

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 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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, 8,0 Hz, 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) ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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, NCH₂CH₂N), 3,59 (s, 3H), 3,48 (d, J = 13,2 Hz, 1H), 2,62-2,32 (m, 18H).

Ejemplo 38

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 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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, 7,6 Hz, 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) ¹HRMN (300 MHz, CDCl₃): 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, NCH₂CH₂N), 3,48-3,45 (m, 1H), 2,64-2,04 (m, 18H), 1,10 (d, J = 6,4 Hz, 6H).

Ejemplo 39

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 $^1\text{H-RMN}$ (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) $^1\text{HRMN}$ (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, $J = 6,4$ Hz, 2H), 6,59-6,56 (m, 1H), 5,22 (m, 1H), 4,63 (m, 1H), 4,41 (m, 1H), 3,96 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,55-3,52 (m, 1H), 2,66-2,33 (m, 18H), 1,14 (d, $J = 6,4$ Hz, 6H).

Ejemplo 40

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 $^1\text{H-RMN}$ (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) $^1\text{HRMN}$ (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, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,58-3,54 (m, 4H), 2,75 (s, 6H), 2,73-1,98 (m, 18H).

Ejemplo 41

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 $^1\text{H-RMN}$ (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) $^1\text{HRMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 19,06 (s, 1H, Ru=CH), 7,87 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,42 (d, $J = 7,6$ Hz, 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, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 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

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 $^1\text{H-RMN}$ (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) ¹HRMN (300 MHz, CDCl₃): δ 19,06 (s, 1H, Ru=CH), 7,87 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 7,42 (d, J = 7,6 Hz, 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, NCH₂CH₂N), 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 = 6,0 Hz, 6H).

Ejemplo 43

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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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, PCy₃).

Ejemplo 44

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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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, NCH₂CH₂N), 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

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 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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, NCH₂CH₂N), 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 ¹H RMN (CDCl₃, 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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=13,5 Hz, 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=19,0 Hz, 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 ¹H RMN (CDCl₃, 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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 ¹H RMN (CDCl₃, 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) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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 ¹H RMN (CDCl₃, 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 sólido verde 4bd (rendimiento: 29 %).

Complejo de Ru (4bd) ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃): 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 ^1H 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) ^1H RMN (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 ^1H 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) ^1H RMN (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, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 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

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 ^1H 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) ^1H RMN (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 (sa, 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, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 4,12-4,08 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 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, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$).

Ejemplo 53

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 ^1H 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) $^1\text{HRMN}$ (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 (sa, 1H, NH), 6,64-6,59 (t, $J = 12,5$ Hz, 1H, NCH_2), 4,08 (sa, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,99 (sa, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 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

10 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 %).

15 Ligando 3bj $^1\text{H RMN}$ (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 %).

20 Complejo de Ru (4bj) $^1\text{HRMN}$ (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 (sa, 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, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3,51-3,48 (d, $J = 13,5$ Hz, 1H, NH), 2,66-2,30 (m, 21H, CH_3 , NCH_3 aromáticos), 2,05 (sa, 3H, NCH_3).

25 Ejemplo 106

Síntesis del complejo de Ru 4i

30 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 60 °C. 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.

40 Se disolvió $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (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).

45 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 $^1\text{HRMN}$. Sin embargo, el complejo de Ru 4i se puede usar directamente para preparar 4j en el siguiente paso.

Ejemplo 107

Síntesis del complejo de Ru 4j

55 El complejo de Ru 4i (5,0 mmol) y un ligando $\text{H}_2\text{IMes(H)}(\text{CCl}_3)$ (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 80 °C 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 %).

60 El complejo de Ru 4j se confirma por $^1\text{HRMN}$ (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 , $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4,01 (d, $J = 13,2$ Hz, 1H, NCH_2), 2,75-2,00 (m, 19H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, CH_3 aromático), 1,01-0,90 (m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

65 Ejemplo 108

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 $^1\text{HRMN}$ (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 110

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 $^1\text{HRMN}$ de la misma manera que en el Ejemplo 21.

Ejemplo 111

Síntesis del complejo de Ru 4aa

El complejo de Ru 4x (0,72 g, 1,0 mmol) y el ligando heterocíclico $\text{H}_2\text{IMes(H)}(\text{CCl}_3)$ (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 $^1\text{HRMN}$ 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 $^1\text{HRMN}$ (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 $^1\text{HRMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,78 (d, 2H, $J = 8,21$ Hz), 7,31 (m, 7H), 6,01 (m, 1H), 4,47 (m, 2H), 4,30 (m, 2H), 2,41 (s, 3H). $(\text{M}+\text{H}^+)$: 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

5 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

15 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

25 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

30 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

40 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

45 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 5 MPa, 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

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

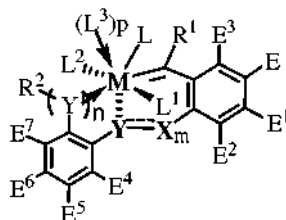
Prueba de metátesis e hidrogenación seleccionando los complejos de Ru de los Ejemplos 1-108 como catalizadores

60 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 5 MPa 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 IIa,



IIa

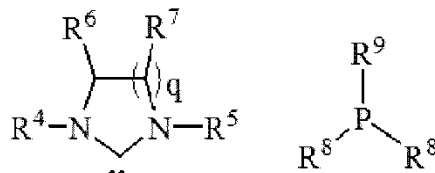
en donde:

$m = 0$ o 1 , $n = 1$;

M es rutenio;

cada uno de L^1 y L^2 es anión cloruro);

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 o alquilamino $\text{C}_1\text{-C}_4$; "Y --- X" es enlace sencillo;

cuando $m = 0$, Y es NH, alquilamino $\text{C}_1\text{-C}_4$ o arilamino $\text{C}_6\text{-C}_9$; $n = 1$, $p = 0$;

Y^1 es oxígeno;

R^1 es H;

R^2 es metilo, etilo o isopropilo;

E es H, halógeno, nitro, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxycarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, o alquilaminosulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_8$;

E^1 y E^2 son cada uno H, o halógeno;

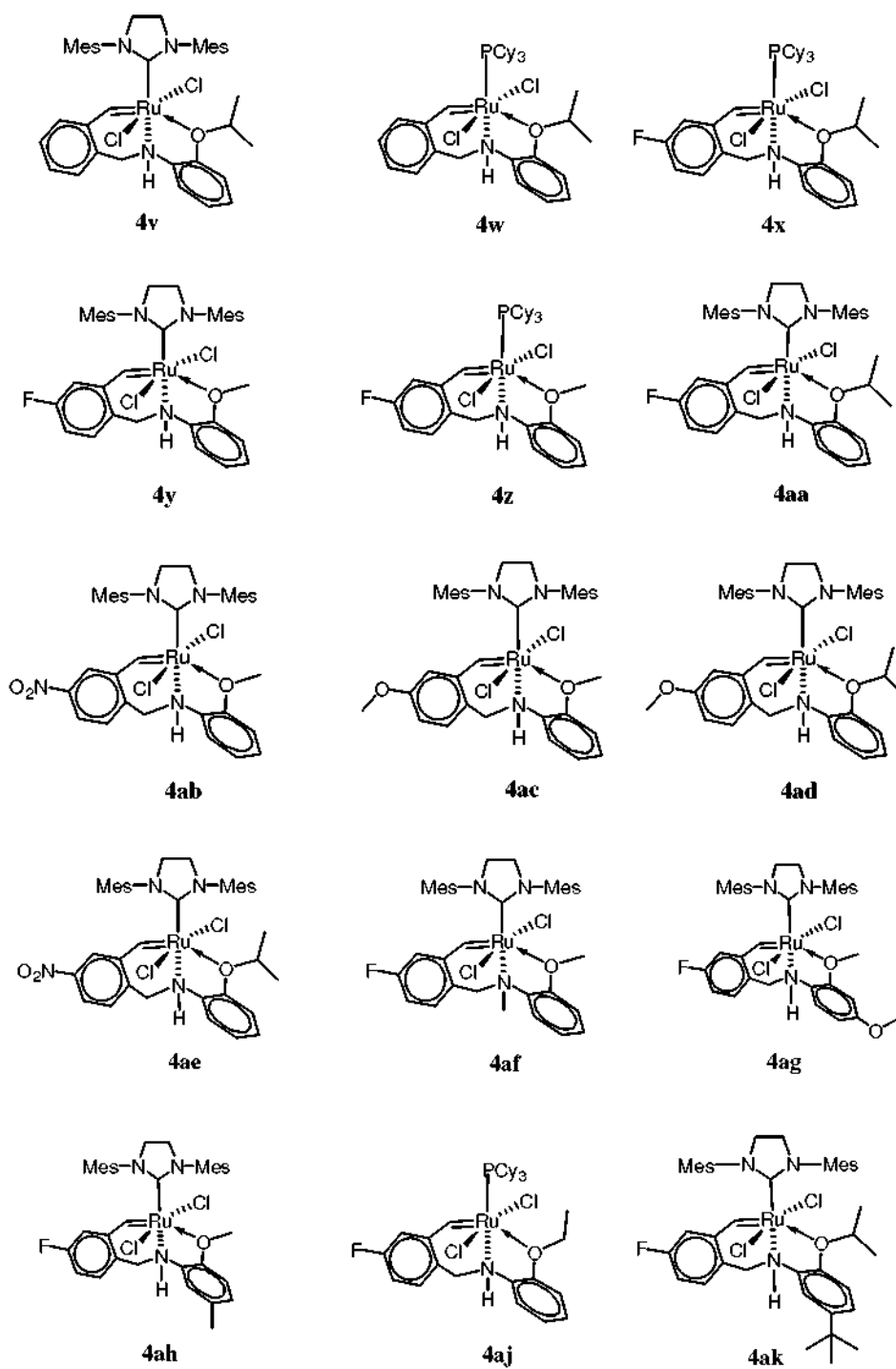
E^3 es H;

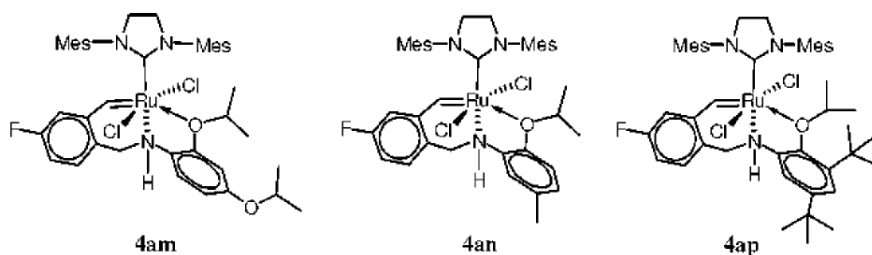
E^4 es H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

E^5 y E^6 es H, halógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$;

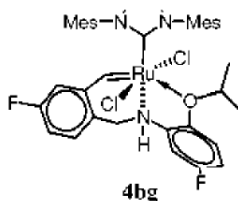
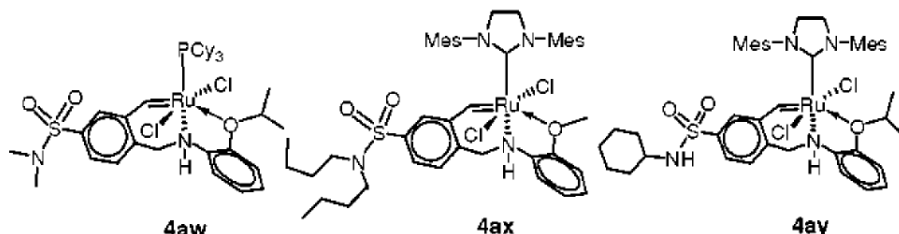
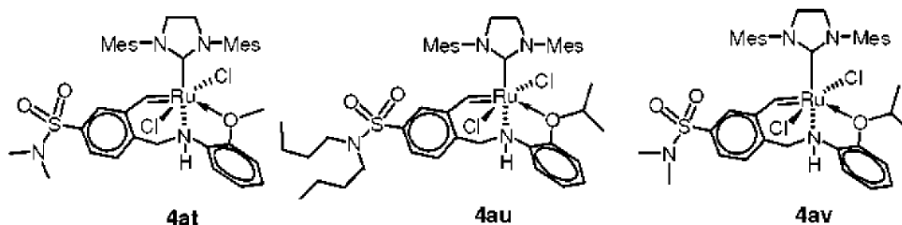
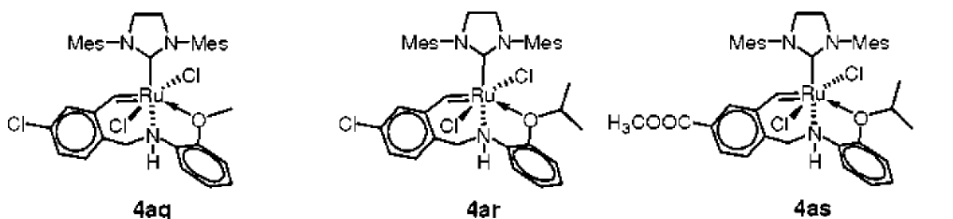
E^7 es H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

2. 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,





27.58343.12 EP.25W – Noviembre de 2016



3. Un método para llevar a cabo una reacción de metátesis con un sustrato de olefina, que comprende metátesis de
 5 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.

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

5. 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 primero la despolimerización de NBR, seguido de la adición de hidrógeno a la reacción a alta presión para la hidrogenación a 60-150 °C.

5 6. Un método para fabricar un caucho de nitrilo butadieno (HNBR) o caucho de estireno-butadieno hidrogenados, 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.

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

8. 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.

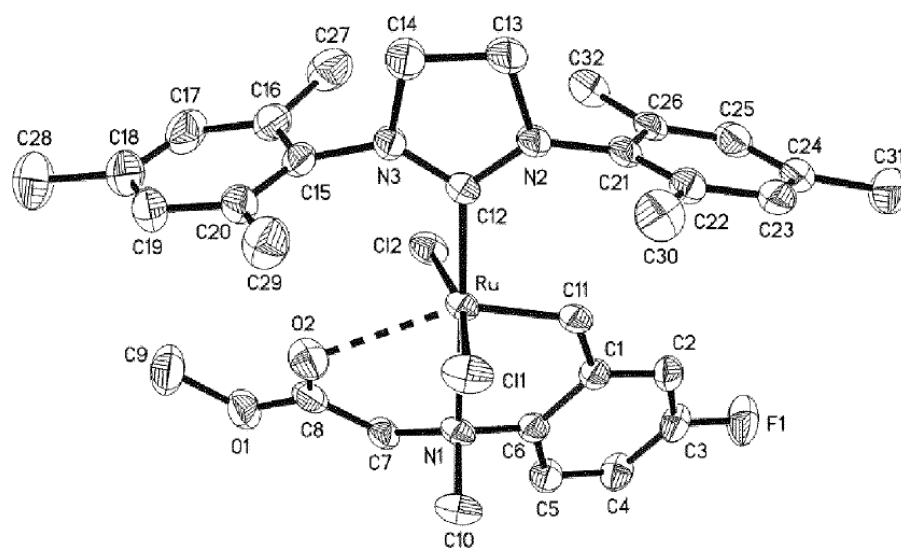


Figura 1