

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 577**

51 Int. Cl.:

C07F 11/00 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

C07C 6/04 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

C08G 61/00 (2006.01)

C07C 67/333 (2006.01)

C07C 67/475 (2006.01)

C07C 1/213 (2006.01)

C07D 307/28 (2006.01)

C08G 61/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2016** **PCT/EP2016/082600**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017** **WO17109199**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2016** **E 16829085 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019** **EP 3394074**

54 Título: **Catalizadores de alquilideno metálico inmovilizados y su uso en la metátesis de olefinas**

30 Prioridad:

23.12.2015 EP 15003700

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

29.04.2020

73 Titular/es:

VERBIO VEREINIGTE BIOENERGIE AG (100.0%)
Thura Mark 18
06780 Zörbig, DE

72 Inventor/es:

COPERET, CHRISTOPHE;
MOUGEL, VICTOR;
PUCCINO, MARGHERITA;
BUCHMEISER, MICHAEL;
SCHOWNER, ROMAN;
HEGEDUS, CSABA y
TOTH, FLORIAN

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 757 577 T3

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

DESCRIPCIÓN

Catalizadores de alquilideno metálico inmovilizados y su uso en la metátesis de olefinas

5 Campo de la invención

La invención se refiere a catalizadores de alquilideno metálico inmovilizados. Los catalizadores son útiles en la catálisis heterogénea de la metátesis de olefinas.

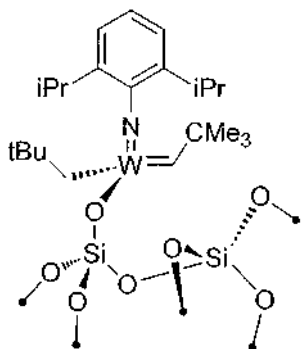
10 Antecedentes de la invención

Debido a la creciente importancia de la metátesis de olefinas, existe una gran necesidad de proporcionar catalizadores adecuados, que funcionen beneficiosamente a escala industrial. Ya se conoce que un número considerable de catalizadores de alquilideno organometálicos catalizan de manera homogénea la metátesis de olefinas. Aunque también se conoce que, en general, los catalizadores heterogéneos pueden separarse más fácilmente de las mezclas de reacción que los catalizadores homogéneos, por ejemplo, por filtración, que es una ventaja particular a escala industrial, comparativamente se ha tenido acceso a pocos catalizadores heterogéneos para la metátesis de olefinas. A modo de ejemplo, a continuación, se analizan brevemente los catalizadores de tungsteno heterogéneos conocidos:

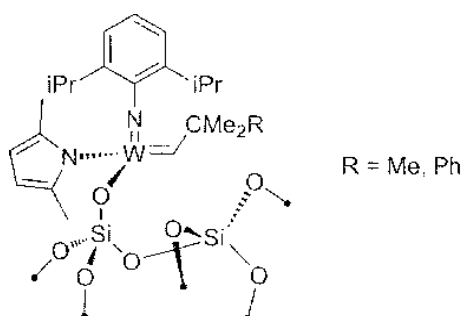
20 WO₃ en SiO₂ puede usarse para reacciones de metátesis; sin embargo, tales catalizadores funcionan típicamente a temperaturas bastante elevadas. Por ejemplo, <http://handle.net/10413/896> describe el rendimiento de un catalizador WO₃/SiO₂ para la metátesis de 1-hexeno en un reactor tubular de lecho fijo isotérmico, de fase gaseosa entre 420 y 500 °C.

25 Mazoyer, E. y otros informan la síntesis de un derivado de alquil oxo tungsteno soportado en sílice como catalizador de la metátesis de olefinas (Chem. Commun. 2010, 46, 8944 - 8946). En este documento, se informó la reacción de (tBuCH₂)₃XWO (X = alquilo, halógeno, alcóxido, ...) con sílice, pretratada a 700 °C, para proporcionar (=SiO)(tBuCH₂)₂Cl(W=O) y/o (≡SiO)(tBuCH₂)₃(W=O), aunque una estructura de alquilideno objetivo era (≡SiO)(tBuCH₂)X(W=O)(=CHt-Bu) (X = Cl o CH₂tBu). Sin embargo, dicho catalizador soportado funciona a temperatura relativamente alta, es decir > 100 °C, y la naturaleza real del sitio activo se desconoce.

Rhersh y otros, Organometallics, 2006, vol. 25, 3554, describen la formación de eteno y butenos, que incluyen 1-buteno, a partir de propeno en una reacción de autometátesis catalizada por un catalizador de tungsteno soportado en sílice. El catalizador se ha caracterizado como sin-[-(SiO)(W(=NAr)(=CHtBu)(CH₂tBu)] (Ar = 2,6-iPrC₆H₃) de la siguiente fórmula:



50 F. Blanc y otros, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 26 de agosto de 2008, vol. 105, núm. 34, 12123-12127, describen posteriormente la formación selectiva de eteno y 2-buteno a partir de propeno en una reacción de autometátesis por un catalizador de tungsteno soportado en sílice. Esta reacción se cataliza de manera heterogénea. El catalizador tiene la siguiente estructura:



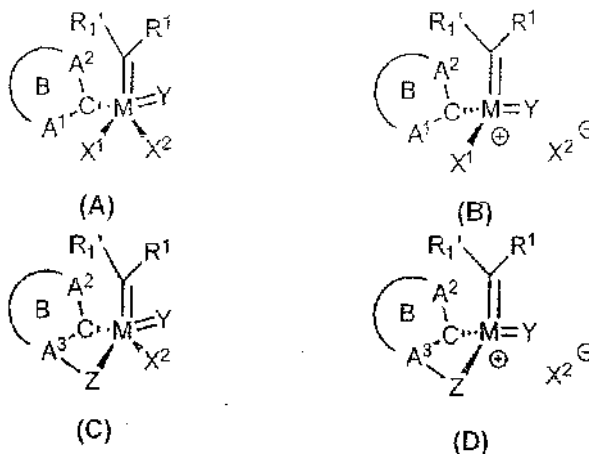
y se prepara mediante el injerto de $[W(=N(2,6\text{-diisopropilfenil})(=CHtBu)(2,5\text{-Me}_2\text{C}_4\text{H}_2)_2]$ en $\text{SiO}_{2-(700)}$.

El documento WO 2015/049047 se refiere a catalizadores de tungsteno soportados de la fórmula general



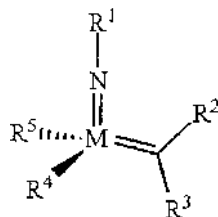
en donde cada uno de R^1 y R^2 es independientemente R , $-\text{OR}$, $-\text{SR}$, $-\text{N}(\text{R})_2$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}$, $-\text{SOR}$, $-\text{SO}_2\text{R}$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})_2$, $-\text{NRC}(\text{O})\text{R}$ o $-\text{NRSO}_2\text{R}$; cada R es independientemente hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de C_{1-20} alifático, C_{1-20} heteroalifático que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno, o azufre, fenilo, ferroceno, un anillo carbocíclico de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado, un anillo bicíclico de 8-10 miembros saturado, parcialmente insaturado o arílico, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 4 a 7 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico bicíclico de 7-10 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico de 8-10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; o: dos grupos R en el mismo átomo de nitrógeno se toman junto con el nitrógeno para formar un anillo de 3-12 miembros saturado, parcialmente insaturado o arílico opcionalmente sustituido que tiene 0-5 heteroátomos adicionales que no incluyen el mismo átomo de nitrógeno seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; o: dos grupos R en el mismo átomo de oxígeno se toman junto con el oxígeno para formar un anillo de 3-12 miembros saturado, parcialmente insaturado o arílico opcionalmente sustituido que tiene 0-5 heteroátomos adicionales que no incluyen el mismo átomo de oxígeno seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre; R^3 y R^4 tienen independientemente el mismo significado que R^1 y R^2 ; o tris(C_{1-20} alquil)sililo, tris(C_{1-20} alquil)sililoxi, tris(C_{1-20} alcoxi)sililo, tris(C_{1-20} alcoxi)sililoxi, tris(aril)sililo, tris(aril)sililoxi, tris(ariloxi)sililo o tris(ariloxi)sililoxi; y en donde $x=1$ o 2 .

El documento WO 2015/162245 A2 se refiere a complejos de carbeno N-heterocíclico alquilideno metálico de las Fórmulas generales (A) a (D)



en donde A^1 representa NR^2 o PR^2 , A^2 representa CR^2R^2 , NR^2 , PR^2 , O o S , A^3 representa N o P y C representa un átomo de carbono de carbeno, el anillo B es un anillo de 5 a 7 miembros no sustituido o mono- o polisustituido, los sustituyentes R^2 y R^2 representan, entre otros, un grupo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquilo lineal o ramificado y, si A^1 y A^2 representan cada uno NR^2 o PR^2 , son iguales o diferentes, M en las Fórmulas (A), (B), (C) o (D) representa Cr , Mo o W , X^1 o X^2 en las Fórmulas (A) a (D) son iguales o diferentes y representan, entre otros, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -carboxilatos y $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -alcóxidos, Y es, entre otros, oxígeno o azufre, Z es, entre otros, un grupo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquilenoxi lineal o ramificado, y R^1 y R^1 en las Fórmulas (A) a (D) son, entre otros, un grupo alifático o aromático. El anillo B puede acoplarse por medio de un espaciador a un soporte sólido tal como vidrio, circonia, titania, sílice o materiales de soporte orgánicos poliméricos, por ejemplo, a base de poli(metacrilatos) o poliestireno/polidivinilbenceno. Los compuestos son adecuados para su uso como catalizadores para reacciones de metátesis de olefinas y se informa que tienen la ventaja, en comparación con los complejos de carbeno de Schrock conocidos, de mostrar una tolerancia claramente mayor a grupos funcionales tales como, en particular, aldehídos, aminas secundarias, nitrilos, ácidos carboxílicos y alcoholes.

El documento WO 2015/003815 describe catalizadores de tungsteno de metátesis de la siguiente fórmula



en donde M es W; R¹ es H, arilo, heteroarilo, alquilo o heteroalquilo, opcionalmente sustituido, respectivamente; R² y R³ pueden ser iguales o diferentes y son alquilo, alqueno, heteroalquilo, heteroalqueno, arilo o heteroarilo, opcionalmente sustituido, respectivamente, o hidrógeno; R⁵ es un residuo R⁶-X-, en donde R⁶ es alquilo, arilo, heteroalquilo, heteroarilo, opcionalmente sustituido, respectivamente; (R⁷, R⁸, R⁹)Si; en donde R⁷, R⁸, R⁹ son independientemente alquilo, alcoxi, fenilo o fenoxi, opcionalmente sustituido, respectivamente; (R¹⁰, R¹¹, R¹²)C, en donde R¹⁰, R¹¹, R¹² son independientemente fenilo, alquilo, opcionalmente sustituido, respectivamente; X = O, S o NR¹³, en donde R¹³ es H; o alquilo o arilo, opcionalmente sustituido, respectivamente; o R⁵ es R⁶-CO-NR¹³, en donde R⁶ y NR¹³ tienen el significado como se define anteriormente, o en donde R⁶ y R¹³ en conjunto forman una cadena de carbonos que tiene de 2 a 6 átomos de carbono; R⁵ es un anillo de carbonos que contiene N de 4 a 8 miembros, en donde N se enlaza a M; y R⁴ es un residuo O-Si(O-)₃, y representa sílice a la que enlaza M para formar un resto M-O-Si(O-)₃, preferentemente en donde la sílice está comprendida en un soporte sólido; con la condición de que se excluya un compuesto en el que R¹ = 2,6-diisopropilfenilo, R⁵ dimetilpirrol-1-ilo, R² = tBu y R³ = H.

Objeto de la invención

En vista de los pocos catalizadores heterogéneos conocidos adecuados para la metátesis de olefinas, y en vista de la idoneidad o aplicabilidad limitadas de tales catalizadores con respecto a la variedad de reacciones de metátesis y olefinas empleadas en las reacciones de metátesis, aún existe una gran necesidad de proporcionar catalizadores heterogéneos adicionales que en particular funcionen a escala industrial y que puedan emplearse a bajas temperaturas.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es la provisión de catalizadores inmovilizados que pueden usarse para la catálisis heterogénea de la metátesis de olefinas, y cuya eficacia puede adaptarse deliberadamente a los diversos tipos de metátesis de olefinas, y que funcionan a escala industrial, preferentemente también a bajas temperaturas.

Resumen de la invención

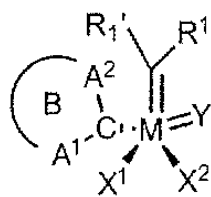
Los inventores de la presente invención han descubierto que el objeto se logra con complejos de alquilideno metálico soportados, es decir, complejos de alquilideno inmovilizados, como se define en las Fórmulas generales I y II a continuación en el **primer aspecto** de la invención.

A diferencia de la catálisis homogénea, donde el catalizador frecuentemente debe separarse de la mezcla de reacción mediante un procesamiento bastante complejo, por medio del cual el catalizador a menudo se destruye o al menos se deteriora considerablemente en su actividad, los catalizadores inmovilizados de acuerdo con la invención pueden separarse de la mezcla de reacción por medio de un procesamiento simple, por ejemplo, por filtración o centrifugación, lo que ofrece acceso a productos con muy baja contaminación por metales. Además, los catalizadores inmovilizados de acuerdo con la invención pueden emplearse ventajosamente a una temperatura bastante baja, por ejemplo, de 15 a 50 °C. Sin embargo, si es necesario, los catalizadores también pueden emplearse a una temperatura bastante alta, por ejemplo, 150 °C o más, donde aún pueden presentar estabilidad suficiente para mantener su actividad.

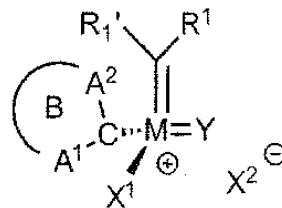
Los catalizadores pueden reusarse en la metátesis de olefinas. Además, dichos catalizadores pueden emplearse ventajosamente en procesos continuos. Esto es particularmente beneficioso a escala industrial.

En cuanto al **segundo aspecto** más adelante, el experto en la técnica no hubiera esperado que un compuesto de la Fórmula general III o IV que comprende un ligando carbeno en forma de anillo B pueda reaccionar con un óxido sólido para formar el compuesto inmovilizado de las Fórmulas generales I o II sin eliminar el ligando anillo B de carbeno (ligando N-heterocíclico) del compuesto de la Fórmula III o IV mediante una sustitución nucleofílica. En vista de esto, la formación de los compuestos inmovilizados de las Fórmulas I y II de acuerdo con la invención que aún comprenden dicho ligando carbeno es sorprendente.

De acuerdo con un **primer aspecto**, la invención se refiere a un compuesto de la Fórmula general I o la Fórmula II



I



II

en donde:

A¹ es NR² o PR²;

A² es CR²R², NR², PR², O o S;

C es un átomo de carbono de carbeno;

el **anillo B** incluye A¹-C-A² y es un anillo de 5 a 7 miembros no sustituido o mono- o multisustituido, que puede contener además de A¹ y A² heteroátomos adicionales seleccionados de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, y cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;

R² y **R²** son independientemente entre sí H, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alqueno lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₃ a C₁₂-cicloalquilo, un residuo de C₆ a C₁₀₀-polioxaalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₅ a C₁₄-arilo o heteroarilo, un residuo de C₃ a C₁₄-ariloxi, un residuo de C₁ a C₁₈-perfluoroalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-percloroalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo parcialmente fluorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo parcialmente clorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₆ a C₁₄-arilo perfluorado o parcialmente fluorado, un residuo de C₆ a C₁₄-arilo perclorado o parcialmente clorado;

y, cuando A¹ y A² son NR² o PR², respectivamente, R² puede ser igual o puede ser diferente, o

R² y R² en conjunto forman un residuo de C₁ a C₁₈-alquileo lineal o ramificado;

M es Cr, Mo o W;

X¹ es un residuo de un óxido sólido, en donde el óxido sólido se enlaza a M por medio de oxígeno, en donde dicho oxígeno es parte de dicho óxido sólido;

X² se selecciona del grupo que comprende o que consiste en halogenuro, preferentemente F y Cl, C₁ a C₁₈-carboxilatos, C₁ a C₁₈-alcóxidos, C₁ a C₁₈-alcóxidos fluorados, C₁ a C₁₈-carboxilatos mono- o polihalogenados, C₆ a C₁₈-monofenolato, bifenolato o terfenolato, no sustituido, mono- o multisustituido, en donde los sustituyentes en el monofenolato, bisfenolato o terfenolato tienen el significado de halógeno o R², C₁ a C₁₈-tiolato, C₆ a C₁₈-monotiofenolato, tiobifenolato o tioterfenolato, no sustituido, mono- o multisustituido, en donde los sustituyentes en el tiomonofenolato, tiobisfenolato o tioterfenolato tienen el significado de halógeno o R², trifluorometano sulfonato, pirrol-1-ilo, opcionalmente sustituido con uno o más de R², -NH-(CO)-R², -N(R²)₂, en donde R² se selecciona independientemente entre sí, o aniones no coordinantes;

Y es oxígeno, azufre, N-adamantilo, N-terc-butilo, N-(C₆₋₁₄)arilo, en donde el arilo puede estar sustituido con uno o más de halógeno, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado o fenilo sustituido o no sustituido, cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;

R¹ y **R₁'** son independientemente entre sí H, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado o C₆ a C₁₄-arilo no sustituido o sustituido, en donde los sustituyentes tienen el significado de R².

En una modalidad preferida, **M** es Mo o W, preferentemente W.

En otra modalidad preferida, **Y** es oxígeno.

Aún en otra modalidad preferida, **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí H y terc-butilo, o H y CMe₂Ph; o en donde al menos uno de **R¹** y **R₁'** es orto-alcóxifenilo, preferentemente en donde el alcóxi es C₁ a C₆-alcóxi; o en donde **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí H y orto-alcóxifenilo, preferentemente en donde el alcóxi es C₁ a C₆-alcóxi.

Aún en otra modalidad preferida, el **anillo B** es un heterociclo seleccionado del grupo que comprende o que consiste en: imidazol-2-ilideno 1,3-disustituido, imidazolidin-2-ilideno 1,3-disustituido, tetrahidropirimidin-2-ilideno 1,3-disustituido, diazepin-2-ilideno 1,3-disustituido, dihidrodiazepin-2-ilideno 1,3-disustituido, tetrahidrodiazepin-2-ilideno 1,3-disustituido, tiazol-2-ilideno N-sustituido, tiazolin-2-ilideno N-sustituido, triazol-2-ilideno N-sustituido, dihidrotriazol-2-ilideno N-sustituido, triazolin-2-ilideno mono- o multisustituido, tiadiazol-2-ilideno N-sustituido, tiadiazolin-2-ilideno mono- o multisustituido y tetrahidrotriazol-2-ilideno mono- o multisustituido, en donde el heterociclo puede tener uno o más sustituyentes adicionales, en donde dichos sustituyentes tienen independientemente el significado de R² o halógeno o NR².

En una modalidad preferida adicional, el **anillo B** se selecciona de 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno, 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-di-terc-butilimidazol-2-ilideno, 1,3-di-terc-butilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazol-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-dimetil-bencimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazolidin-2-ilideno, 1-mesitil-3-[2-(piridin-2-il)-2-et-2-il]imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-etil-2-il)-

imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazolidin-2-ilideno, 4,5-dicloro-1,3-dimetil-2-imidazol-2-ilideno, 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno, 3,5-tetrametil-1-mesitil-pirrolidin-2-ilideno.

En una modalidad, cuando X^2 es un anión no coordinante, dicho anión en la Fórmula II se selecciona por ejemplo de tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-t-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato.

En una modalidad preferida adicional, el óxido sólido se selecciona del grupo que comprende o que consiste en: sílice, titania, circonia, óxido de cerio, alúmina, o una mezcla de dos o más de los mismos.

En una modalidad preferida adicional, el óxido sólido es sílice y X^1 es $O-Si(O)_3$.

En una modalidad preferida adicional, la sílice está comprendida en un soporte sólido.

En una modalidad,

M se selecciona de Mo o W;

Y se selecciona de oxígeno, azufre, N-adamantilo, N-terc-butilo, N-(C₆₋₁₄)arilo, en donde el arilo puede estar sustituido con uno o más de halógeno, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado, C₁ a C₁₈-alquiloxi lineal o ramificado o fenilo sustituido o no sustituido, cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;

el **anillo B** se selecciona de 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno, 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazol-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazol-2-ilideno, 1,3-diisopropilidazolidin-2-ilideno, 1,3-dimetil-bencimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazolidin-2-ilideno, 1-mesitil-3-[2-(piridin-2-il)-2-et-2-il]imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-1-(2-fenil-et-2-il)-imidazolidin-2-ilideno, 4,5-dicloro-1,3-dimetil-2-imidazol-2-ilideno, 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno, 3,5-tetrametil-1-mesitil-pirrolidin-2-ilideno;

R¹ y **R₁'** son independientemente entre sí H y terc-butilo, o H y CMe₂Ph; o en donde al menos uno de **R¹** y **R₁'** es orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi; o en donde **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí H y orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi;

X¹ es $(-O)_3Si-O$; y

X² se selecciona del grupo que comprende o que consiste en haluro, preferentemente F y Cl, C₁ a C₁₈-alcóxidos, C₁ a C₁₈-alcóxidos fluorados, trifluorometano sulfonato, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-t-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato.

En una modalidad,

M se selecciona de Mo o W;

Y se selecciona de oxígeno, N-adamantilo, N-terc-butilo, N-(C₆₋₁₄)arilo, en donde el arilo puede estar sustituido con uno o más de halógeno, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado, C₁ a C₁₈-alquiloxi lineal o ramificado o fenilo sustituido o no sustituido, cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;

el **anillo B** se selecciona de 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno, 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazol-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazol-2-ilideno, 1,3-diisopropilidazolidin-2-ilideno, 1,3-dimetil-bencimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazolidin-2-ilideno, 1-mesitil-3-[2-(piridin-2-il)-2-et-2-il]imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-1-(2-fenil-et-2-il)-imidazolidin-2-ilideno, 4,5-dicloro-1,3-dimetil-2-imidazol-2-ilideno, 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno, 3,5-tetrametil-1-mesitil-pirrolidin-2-ilideno;

R¹ y **R₁'** son independientemente entre sí H y terc-butilo, o H y CMe₂Ph; o en donde al menos uno de **R¹** y **R₁'** es orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi; o en donde **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí H y orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi;

X¹ es $(-O)_3Si-O$; y

X² se selecciona del grupo que comprende o que consiste en F y Cl, C₁ a C₁₈-alcóxidos fluorados, trifluorometano sulfonato, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-t-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato.

En una modalidad,

M se selecciona de Mo o W;

Y se selecciona de oxígeno, N-adamantilo, N-terc-butilo, N-(C₆₋₁₄)arilo, en donde el arilo puede estar sustituido con uno o más de halógeno, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado, C₁ a C₁₈-alquiloxi lineal o ramificado o fenilo sustituido o no sustituido, cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;

el **anillo B** se selecciona de 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno, 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazol-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazol-2-ilideno, 1,3-diisopropilidazolidin-2-ilideno, 1,3-dimetil-bencimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazolidin-2-ilideno, 1-mesitil-3-[2-(piridin-2-il)-2-et-2-il]imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-1-(2-fenil-et-2-il)-imidazolidin-2-ilideno, 4,5-dicloro-1,3-dimetil-2-imidazol-2-ilideno, 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno, 3,5-tetrametil-1-mesitil-pirrolidin-2-ilideno;

R¹ y **R₁'** son independientemente entre sí H y terc-butilo, o H y CMe₂Ph; o en donde al menos uno de **R¹** y **R₁'** es orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi; o en donde **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí

H y orto-alcóxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi;

X¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² se selecciona del grupo que comprende o que consiste en F y Cl, trifluorometano sulfonato, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-t-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato.

En una modalidad,

M es W;

Y es oxígeno;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y CMe₂Ph;

X¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es trifluorometano sulfonato;

o

M es W;

Y es oxígeno;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y CMe₂Ph;

X¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es W;

Y es N-terc-butilo;

el **anillo B** es 4,5-dicloro-1,3-dimetil-imidazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y terc-butilo; **X**¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es Cl;

o

M es W;

Y es N-terc-butilo;

el **anillo B** es 4,5-dicloro-1,3-dimetil-imidazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y terc-butilo; **X**¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es tetrakis(nonafluoro-t-butoxi)aluminato;

o

M es W;

Y es O;

el **anillo B** es 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y CMe₂Ph; **X**¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-2,6-diclorofenilo;

el **anillo B** es 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y CMe₂Ph; **X**¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-2-trifluorometilfenilo;

el **anillo B** es 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y CMe₂Ph; **X**¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-3,5-dimetilfenilo;

el **anillo B** es 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y CMe₂Ph; **X**¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-2,6-dimetilfenilo;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y CMe₂Ph; **X**¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-2,6-dimetilfenilo;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno;

R^1 y R_1' son independientemente entre sí H y CMe_2Ph ; X^1 es $(-O-)_3Si-O-$; y X^2 es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es O;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno;

R^1 y R_1' son independientemente entre sí H y 2-metoxifenilo; X^1 es $(-O-)_3Si-O-$, y

X^2 es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-2,6-dimetilfenilo;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno;

R^1 y R_1' son independientemente entre sí H y 2-metoxifenilo; X^1 es $(-O-)_3Si-O-$; y

X^2 es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-2,6-dimetilfenilo;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno;

R^1 y R_1' son independientemente entre sí H y 2-metoxifenilo; X^1 es $(-O-)_3Si-O-$; y

X^2 es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-2-*terc*-butilfenilo;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno;

R^1 y R_1' son independientemente entre sí H y CMe_2Ph ;

X^1 es $(-O-)_3Si-O-$; y

X^2 es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es W;

Y es O;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno;

R^1 y R_1' son independientemente entre sí H y CMe_2Ph ;

X^1 es $(-O-)_3Si-O-$; y

X^2 es tetrakis(pentafluorofenil)borato.

De acuerdo con un **segundo aspecto**, la invención se refiere a un método para elaborar un compuesto de la Fórmula general I o II como se define en el **primer aspecto**, o cualquier modalidad definida en el mismo, que comprende al menos la siguiente etapa (S):

(S) hacer reaccionar un óxido sólido con un compuesto de la Fórmula general III o IV



III

IV

en donde A^1 , A^2 , C , **anillo B**, X^2 , R^1 y R_1' tienen el significado como se define en el **primer aspecto** con respecto a los compuestos de la Fórmula general I y II; y

X^1 es C_{0-8} sulfonato, preferentemente FSO_2O , CF_3SO_2O , $C_4F_9SO_2O$, CH_3SO_2O , $p-CH_3C_6H_4SO_2O$; halogenuro, preferentemente cloruro, bromuro y yoduro; nitrato y fosfato y C_{1-8} ésteres de fosfato; C_{1-8} alcoholato y C_{1-8} alcoholato fluorado, preferentemente $(CF_3)(CH_3)CH-O$, $(CF_3)_2CH-O$ o $(CF_3)_3C-O$, o C_6F_5-O .

En una modalidad preferida, el método comprende además la etapa (R) antes de la etapa (S):

(R): calentar el óxido sólido al vacío.

En una modalidad adicional, puede llevarse a cabo una etapa de pasivación de, por ejemplo, sililación de trimetilo, antes o después del injerto del catalizador en el óxido sólido.

En una modalidad preferida, el óxido sólido es sílice.

En una modalidad preferida, la sílice está comprendida en un soporte sólido.

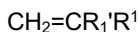
De acuerdo con un **tercer aspecto**, la invención se refiere a un método para formar una olefina a partir de una primera y una segunda olefinas en una reacción de metátesis, que comprende la etapa (T):

(T): hacer reaccionar la primera olefina con la segunda olefina en presencia de un compuesto de la Fórmula general I o II como se define en el **primer aspecto**, o elaborado de acuerdo con un método como se define en el **segundo aspecto**.

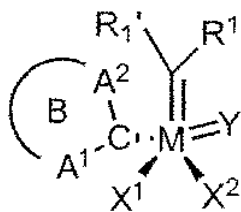
en donde la primera y la segunda olefinas pueden ser iguales o pueden ser diferentes entre sí.

De acuerdo con un **cuarto aspecto**, la invención se refiere a un método para convertir un compuesto de la Fórmula general I o la Fórmula general II como se define en el **primer aspecto** en un compuesto de la Fórmula general VI o la Fórmula general VII, el método comprende al menos la etapa (U):

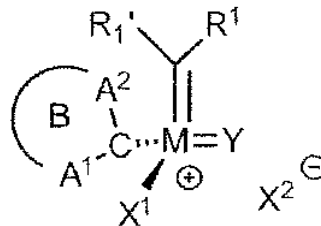
(U): hacer reaccionar dicho compuesto de la Fórmula general I con un compuesto de la Fórmula general V para producir dicho compuesto de la Fórmula general VI, o hacer reaccionar dicho compuesto de la Fórmula general II con un compuesto de la Fórmula general V para producir dicho compuesto de la Fórmula general VII,



V



VI



VII

en donde al menos uno de R'_1 y R^1 en el compuesto de la Fórmula V es diferente de al menos uno de R'_1 y R^1 como se define en la Fórmula general I o la Fórmula general II, y en donde R'_1 y R^1 en la Fórmula general VI y la Fórmula general VII tienen el mismo significado que en la Fórmula general V.

Breve análisis de las figuras

La **Figura 1** muestra los espectros de FTIR de transmisión de los compuestos $1@\text{SiO}_2$ y $2@\text{SiO}_2$ de acuerdo con la invención en comparación con los espectros de FTIR de $\text{SiO}_{2-(700)}$. El eje X denota los números de onda (cm^{-1}) y el eje Y la absorción.

La **Figura 2** muestra la conversión de non-4-eno en la metátesis del mismo con el uso del compuesto $1@\text{SiO}_2$ de acuerdo con la invención (0,1 % en moles, 30 °C). El eje x denota el tiempo en minutos y el eje y la conversión en %.

La **Figura 3** muestra la selectividad de E/Z en % (eje y) contra el tiempo en minutos (eje x) para la autometátesis de cis-4-noneno por el compuesto $1@\text{SiO}_2$ de acuerdo con la invención (0,1 % en moles). E (círculos blancos); Z (rombos negros).

La **Figura 4** muestra la conversión de cis-4-noneno en la metátesis del mismo con el uso del compuesto $2@\text{SiO}_2$ de acuerdo con la invención (0,1 % en moles, 30 °C). El eje x denota el tiempo en minutos y el eje y la conversión en %.

La **Figura 5** muestra la selectividad de E/Z en % (eje y) contra el tiempo en minutos (eje x) para la autometátesis de cis-4-noneno por el compuesto $2@\text{SiO}_2$ de acuerdo con la invención (0,1 % en moles). E (círculos blancos); Z (rombos negros).

La **Figura 6** muestra la conversión de non-4-eno en la metátesis del mismo con el uso del compuesto $2@\text{SiO}_2$ de acuerdo con la invención (0,02 % en moles, 30 °C). El eje x denota el tiempo en minutos y el eje y la conversión en %.

La **Figura 7** muestra la selectividad de E/Z en % (eje y) contra el tiempo en minutos (eje x) para la autometátesis de cis-4-noneno por el compuesto $2@\text{SiO}_2$ de acuerdo con la invención (0,02 % en moles). E (círculos blancos); Z (rombos negros).

La **Figura 8** muestra la conversión de propeno por el compuesto $2@\text{SiO}_2$ de acuerdo con la invención en condiciones de flujo en un reactor de flujo (eje x: tiempo en días; eje Y conversión en %).

La **Figura 9** muestra los TON (eje y) de la metátesis de propeno por el compuesto $2@\text{SiO}_2$ en condiciones de flujo (eje x: tiempo en días).

Descripción detallada de la invención

Definiciones como se usan en esta descripción

A continuación, todos los términos entre comillas se usan en el significado de la invención.

El término "que comprende" se usa en el significado de "que incluye, pero no se limita a".

El término "que consiste en" se usa en el significado de "que incluye y se limita a".

5 El término " C_{1-20} alifático" abarca tanto alquilo como alquenilo.

10 El término "alquilo" abarca grupos alifáticos saturados, que incluyen grupos alquilo de cadena lineal, grupos alquilo de cadena ramificada, grupos cicloalquilo (alíciclicos), grupos cicloalquilo sustituidos con alquilo y grupos alquilo sustituidos con cicloalquilo y grupos alquilo sustituidos con arilo. En ciertas modalidades, un alquilo de cadena lineal o cadena ramificada tiene aproximadamente 20 átomos de carbono o menos en su cadena principal (por ejemplo, C_{1-20} para cadena lineal, C_{3-20} para cadena ramificada). Del mismo modo, los cicloalquilos tienen de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono en su estructura de anillo, y alternativamente aproximadamente 5, 6 o 7 carbonos en la estructura de anillo. En algunas modalidades, un grupo alquilo puede ser un grupo alquilo de cadena corta, en donde un grupo alquilo de cadena corta comprende 10 átomos de carbono o menos en su cadena principal (por ejemplo, C_{1-10} para alquilos de cadena lineal corta).

15 En una modalidad, el término "alquilo" abarca C_{1-4} alquilo tal como metilo, isopropilo ("iPr") o t-butilo ("tBu"). El término "tBuF3" denota un grupo butilo terciario $(CF_3)(CH_3)_2C$. El término "tBuF6" denota un grupo butilo terciario $(CF_3)_2(CH_3)C$. El término "tBuF9" denota un grupo butilo terciario $(CF_3)_3C$.

20 El término "alquilo" abarca además residuos hidrocarbonados unidos por puente tales como el residuo adamantilo, particularmente el residuo adamant-1-ilo.

25 El término "alquilo" abarca además sistemas de anillos anillados tales como el residuo fluoren-9-ilo tal como el residuo 9-fenil-fluoren-9-ilo.

El término "alquenilo" se refiere a grupos olefínicos como se describe a continuación. El grupo alquenilo puede estar opcionalmente sustituido con los sustituyentes definidos anteriormente.

30 El término " C_{1-20} heteroalquilo" se refiere a grupos alquilo en los que uno o más átomos es un heteroátomo (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, azufre y similares). Los ejemplos de grupos heteroalquilo incluyen, pero no se limitan a, alcoxi, poli(etilenglicol)-, amino sustituido con alquilo, tetrahidrofurano, piperidinilo, morfolinilo, etc.

35 El término "alcoxi" se refiere al grupo -O-alquilo, en donde alquilo tiene el significado como se define anteriormente en relación con el término "alquilo".

40 El término "anillo arílico" se refiere a grupos carbocíclicos aromáticos, opcionalmente sustituidos, que tienen un solo anillo (por ejemplo, fenilo), múltiples anillos (por ejemplo, bifenilo) o múltiples anillos fusionados en los que al menos uno es aromático (por ejemplo, 1,2,3,4-tetrahidronaftilo, naftilo, antrilo o fenantrilo). Es decir, al menos un anillo puede tener un sistema de electrones π conjugado, mientras que otros anillos adyacentes pueden ser cicloalquilos, cicloalquilenilos, cicloalquiniolos, arilos y/o heterociclos. El grupo arilo puede estar opcionalmente sustituido.

45 El término "ariloxi" se refiere al grupo -O-arilo, en donde arilo tiene el significado como se define anteriormente en relación con el término "anillo arílico".

El término " C_{1-8} ésteres de fosfato" se refiere a un éster de ácido fosfórico en el que el resto de alcohol comprende de 1 a 8 átomos de carbono.

50 El término " C_{1-8} alcoholato" denota un alcoholato que comprende de 1 a 8 átomos de carbono.

55 El término "grupos arilo carbocíclicos" se refiere a grupos arilo en donde los átomos del anillo en el anillo aromático son átomos de carbono. Los grupos arilo carbocíclicos incluyen grupos arilo carbocíclicos monocíclicos y compuestos policíclicos o fusionados (por ejemplo, dos o más átomos del anillo adyacentes son comunes a dos anillos adyacentes) tales como grupos naftilo. En algunos casos, los grupos arilo pueden incluir grupos arilo carbocíclicos monocíclicos y compuestos policíclicos o fusionados (por ejemplo, dos o más átomos del anillo adyacentes son comunes a dos anillos adyacentes) tales como el grupo naftilo. Los ejemplos no limitantes de grupos arilo incluyen fenilo, naftilo, tetrahidronaftilo, indanilo, indenilo y similares.

60 El término "heteroarilo" se refiere a grupos arilo en los que uno o más átomos es un heteroátomo (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, azufre y similares), opcionalmente sustituido. Los ejemplos de grupos arilo y heteroarilo incluyen, pero no se limitan a, fenilo, pirrolilo, furanilo, imidazolilo, oxazolilo, tiazolilo, triazolilo, pirazolilo, piridinilo, pirazinilo, piridazinilo y pirimidinilo, y similares.

65 Se considera que los términos "sustituido" y "opcionalmente sustituido" incluyen todos los sustituyentes permisibles de los compuestos orgánicos, "permisible" está en el contexto de las reglas químicas de valencia conocidas por los expertos en la técnica. Los ejemplos de sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, alquilo, arilo, arilalquilo, alquilo cíclico,

5 heterocicloalquilo, hidroxilo, alcoxi, ariloxi, perhaloalcoxi, arilalcoxi, heteroarilo, heteroariloxi, heteroarilalquilo, heteroarilalcoxi, azido, amino, halógeno, alquiltio, oxo, acilalquilo, carboxi ésteres, carboxilo, -carboxamido, nitro, aciloxi, aminoalquilo, alquilaminoarilo, alquilarilo, alquilaminoalquilo, alcoxiarilo, arilamino, arilalquilamino, alquilsulfonilo, -carboxamidoalquilarilo, -carboxamidoarilo, hidroxialquilo, haloalquilo, alquilaminoalquilcarboxi-, aminocarboxamidoalquil-, ciano, alcoxialquilo, perhaloalquilo, arilalquiloalquilo.

10 El término "*soporte sólido*" abarca cualquier material que incluye un óxido sólido tal como sílice como tal o sílice en combinación con otros materiales. En consecuencia, la sílice puede usarse en forma de un óxido mixto, por ejemplo, un óxido mixto de sílice y alúmina o sílice y circonia u óxidos tales como TiO_2 , V_2O_5 , MoO_2 , WO_3 , silicatos, zeolitas, o sulfatos o fosfatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos.

Preferentemente, en la presente invención, se usa sílice como soporte sólido.

15 El término "*sílice*" abarca compuestos de la Fórmula SiO_2 y abarca además sílice porosa o no porosa.

El término "*sílice*" abarca compuestos de la Fórmula SiO_2 que comprenden grupos organosililo tales como grupos trimetilsililo.

20 El término "*sílice*" abarca además sílice parcialmente deshidroxilada y/o deshidratada. La deshidroxilación y/o deshidratación pueden realizarse con el uso de temperatura elevada o temperatura elevada y vacío. El contenido residual de hidroxilo puede determinarse por valoración con MeMgCl .

El término " $\text{SiO}_{2-(700)}$ " denota sílice parcialmente deshidroxilada y deshidratada a 700 °C.

25 El término "*metátesis*" se refiere a la metátesis de alquenos (olefinas) y a los diversos tipos de metátesis tales como metátesis cruzada, metátesis de apertura de anillo, metátesis de polimerización de apertura de anillo, metátesis de cierre de anillo, etenólisis, auto u homometátesis.

30 El término "*metátesis cruzada*" abarca la reacción entre dos olefinas diferentes.

El término "*metátesis de apertura de anillo*" abarca la apertura de anillo de un alqueno cíclico.

35 El término "*metátesis de polimerización de apertura de anillo*" abarca la apertura de anillo de un alqueno cíclico, en donde el producto de anillo abierto se polimeriza en una polimerización de crecimiento de cadena para formar un polímero que contiene enlaces olefinicos.

El término "*metátesis de cierre de anillo*" abarca el cierre de anillo de un dieno.

40 El término "*etenólisis*" abarca la reacción de una olefina que tiene un enlace olefínico interno con etileno.

El término "*auto u homometátesis (SM)*" abarca la reacción entre dos olefinas idénticas. El término se usa como sinónimo del término "*homometátesis cruzada (HCM)*" y abarca además la formación de una olefina interna a partir de dos olefinas idénticas.

45 El término "*reacción*" abarca una reacción en la que se forma un nuevo enlace en un compuesto.

El término "*doble enlace olefínico*" se refiere a un doble enlace carbono-carbono o doble enlace etilénico en una primera olefina y una segunda olefina.

50 El término "*primera o segunda olefinas*" se usa en una modalidad como sinónimo del término "*primera y segunda olefinas*".

55 El término "*olefina*" como se usa en los términos "*primera olefina*" y "*segunda olefina*" se refiere a cualquier especie que tiene al menos un doble enlace etilénico tal como olefinas alifáticas de cadena lineal y ramificada, olefinas cicloalifáticas u olefinas sustituidas con arilo. Las olefinas pueden comprender doble(s) enlace(s) terminal(es) ("*olefina terminal*") y/o doble(s) enlace(s) interno(s) ("*olefina interna*") y pueden ser cíclicas o acíclicas, lineales o ramificadas, opcionalmente sustituidas. El número total de átomos de carbono puede ser de 2 a 100, o de 2 a 40; los dobles enlaces de una olefina terminal pueden ser mono- o bisustituidos y el doble enlace de una olefina interna puede ser bi-, tri- o tetrasustituido. En algunos casos, una olefina interna está bisustituida.

60 Los ejemplos no limitantes de olefinas terminales son olefinas internas alquílicas lineales sustituidas y no sustituidas tales como C_4 - C_{30} olefinas (por ejemplo, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, alilbenceno, aliltrimetilsilano, metil-10-undecenoato, éster de pinacol de ácido alilborónico, alilbenciléter, N-alil-4-metilbencenosulfonamida, alilalanilina, metil-9-decenoato, aliloxi(tercbutil)dimetilsilano, alilciclohexano, etc.).

65 En una modalidad, la olefina que tiene un doble enlace olefínico terminal es de la Fórmula $\text{RCH}=\text{CH}_2$, en donde R se

selecciona de H, alquilo, alqueno, arilo, heteroalquilo, heteroalqueno, heteroarilo o acilo, opcionalmente sustituido.

El término "*olefina cíclica*" se refiere a cualquier especie cíclica que comprende al menos un doble enlace etilénico en un anillo. Los átomos del anillo pueden estar opcionalmente sustituidos. El anillo puede comprender cualquier número de átomos de carbono y/o heteroátomos. En algunos casos, la olefina cíclica puede comprender más de un anillo. Un anillo puede comprender al menos 3, al menos 4, al menos 5, al menos 6, al menos 7, al menos 8 o más átomos. Los ejemplos no limitantes de olefinas cíclicas incluyen norborneno, dicitropentadieno, compuestos de biciclo, compuestos de oxabicyclo y similares, todos opcionalmente sustituidos. Los "*compuestos de biciclo*" son una clase de compuestos que consisten en dos anillos solamente, que tienen dos o más átomos en común. Los "*compuestos de oxabicyclo*" son una clase de compuestos que consisten en dos anillos solamente, que tienen dos o más átomos en común, en donde al menos un anillo comprende un átomo de oxígeno.

En una modalidad, la primera y la segunda olefinas o la primera y la segunda olefinas pueden tener uno o más grupos funcionales.

Preferentemente, la primera y la segunda olefinas o la primera o la segunda olefinas pueden tener uno o más grupos funcionales seleccionados independientemente del grupo que consiste en éter, éster, amida, amina, halógeno, nitrilo, tioéter, tioéster, arilo o heteroarilo.

En una modalidad preferida adicional, la primera y la segunda olefinas o la primera o la segunda olefinas tienen uno o más grupos funcionales seleccionados independientemente de alcoxi, ariloxi, perhaloalcoxi, arilalcoxi, heteroarilo, heteroariloxi, heteroarilalquilo, heteroarilalcoxi, amino, halógeno, alquiltio, oxo, carboxi ésteres, carboxamido, aciloxi, aminoalquilo, alquilaminoarilo, alquilaminoalquilo, alcoxiarilo, arilamino, arilalquilamino, alquilsulfonilo, carboxamidoalquilario, carboxamidoarilo, hidroxialquilo, haloalquilo, alquilaminoalquilcarboxi-, aminocarboxamidoalquil-, ciano, alcoxiarilo, perhaloalquilo, arilalquiloalquilo.

Primer aspecto: compuestos de acuerdo con la invención

De acuerdo con un **primer aspecto**, la invención se refiere a un compuesto de la Fórmula general I o la Fórmula II



En su significado más amplio, el término o símbolo "**M**" denota cualquier metal que puede formar un compuesto de la Fórmula I o la Fórmula II.

Específicamente, **M** denota un metal del grupo VI B de la Tabla Periódica.

Más específicamente, **M** denota Cr, Mo o W.

Aún más específicamente, **M** denota Mo o W.

En una modalidad preferida, **M** es W.

En su significado más amplio, el término o símbolo "**anillo B**" denota cualquier sistema de anillo que puede formar un carbeno que a su vez puede formar un enlace entre el átomo de carbono de carbeno del anillo y **M**.

En una modalidad, el término o símbolo "**anillo B**" denota un heterociclo que puede formar un carbeno.

Más específicamente, el término o símbolo "**anillo B**" es un anillo de 5 a 7 miembros no sustituido, mono- o multisustituido.

Aún más específicamente, el término o símbolo "**anillo B**" incluye **A1-C-A2** y es un anillo de 5 a 7 miembros no sustituido o mono- o multisustituido, que puede contener además de **A1** y **A2** heteroátomos adicionales seleccionados de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, y cuyos sustituyentes tienen el significado de **R2**.

R2 es H, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alqueno lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₃ a C₁₂-cicloalquilo, un residuo de C₆ a C₁₀₀-polioxaalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₅ a C₁₄-arilo o heteroarilo, un residuo de C₃ a C₁₄-ariloxi, un residuo de

C₁ a C₁₈-perfluoroalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-percloroalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo parcialmente fluorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo parcialmente clorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₆ a C₁₄-arilo perfluorado o parcialmente fluorado, un residuo de C₆ a C₁₄-arilo perclorado o parcialmente clorado.

En una modalidad, **A¹** es NR² o PR².

En una modalidad, **A²** es CR²R^{2'}, NR², PR², O o S.

R^{2'} es H, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alqueno lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₃ a C₁₂-cicloalquilo, un residuo de C₆ a C₁₀₀-polioxaalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₅ a C₁₄-arilo o heteroarilo, un residuo de C₃ a C₁₄-ariloxi, un residuo de C₁ a C₁₈-perfluoroalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-percloroalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo parcialmente fluorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo parcialmente clorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₆ a C₁₄-arilo perfluorado o parcialmente fluorado, un residuo de C₆ a C₁₄-arilo perclorado o parcialmente clorado.

En una modalidad, cuando A¹ y A² son NR² o PR², respectivamente, R² puede ser igual o puede ser diferente, o R² y R^{2'} en conjunto forman un residuo de C₁ a C₁₈-alqueno lineal o ramificado.

En una modalidad, **R²** y **R^{2'}** son independientemente entre sí H, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alqueno lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₃ a C₁₂-cicloalquilo, un residuo de C₆ a C₁₀₀-polioxaalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₅ a C₁₄-arilo o heteroarilo, un residuo de C₃ a C₁₄-ariloxi, un residuo de C₁ a C₁₈-perfluoroalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-percloroalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo parcialmente fluorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo parcialmente clorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₆ a C₁₄-arilo perfluorado o parcialmente fluorado, un residuo de C₆ a C₁₄-arilo perclorado o parcialmente clorado; y, cuando A¹ y A² son NR² o PR², respectivamente, R² puede ser igual o puede ser diferente, o R² y R^{2'} en conjunto forman un residuo de C₁ a C₁₈-alqueno lineal o ramificado.

C es un átomo de carbono de carbeno.

En su significado más amplio, **X¹** en un compuesto de la Fórmula I o la Fórmula II es un residuo de un óxido sólido, en donde el óxido sólido se enlaza a **M** por medio de oxígeno, en donde dicho oxígeno es parte de dicho óxido sólido.

El término "**X¹**" es un residuo de un óxido sólido, en donde el óxido sólido se enlaza a **M** por medio de oxígeno" significa que **X¹** es un residuo de un óxido sólido, en donde el óxido sólido se enlaza a **M** por medio de oxígeno, en donde dicho oxígeno es parte de dicho óxido sólido. Por ejemplo, si el óxido sólido es sílice, titanía, circonía, óxido de cerio o alúmina, dicho oxígeno que se enlaza a **M** se enlaza a su vez a Si, Ti, Zr, Ce o Al.

A modo de ejemplo adicional, si el óxido sólido es sílice, este término se usa como sinónimo del término "en donde el óxido sólido es sílice y **X¹** es O-Si(O-)₃". Por lo tanto, el óxido sólido se enlaza directamente a **M**.

En su significado más amplio, **X²** se selecciona del grupo que comprende o que consiste en halogenuro, preferentemente F y Cl, C₁ a C₁₈-carboxilatos, C₁ a C₁₈-alcóxidos, C₁ a C₁₈-alcóxidos fluorados, C₁ a C₁₈-carboxilatos mono- o polihalogenados, C₆ a C₁₈-monofenolato, bifenolato o terfenolato no sustituido, mono- o multisustituido, en donde los sustituyentes en el monofenolato, bifenolato o terfenolato tienen el significado de halógeno o R², C₁ a C₁₈-tiolato, C₆ a C₁₈-monotiofenolato, tiobifenolato o tioterfenolato no sustituido, mono- o multisustituido, en donde los sustituyentes en el tiomonofenolato, tiobifenolato o tioterfenolato tienen el significado de halógeno o R², trifluorometano sulfonato, pirrol-1-ilo, opcionalmente sustituido con uno o más de R², -NH-(CO)-R², -N(R²)₂, en donde R² se selecciona independientemente entre sí, o aniones no coordinantes.

Cuando **X²** es un anión no coordinante en el compuesto de la Fórmula II, dicho anión es un anión que puede estabilizar el catión respectivo en el compuesto de la Fórmula II. Por lo tanto, son adecuados todos los aniones que tienen un carácter nucleofílico bajo de modo que no formen un enlace covalente entre **M** y **X²**.

En una modalidad preferida, **X²** se selecciona de tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-t-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato.

Además, si el compuesto de la Fórmula II se proporciona en solución, como solvente en particular son adecuados los solventes apróticos, tales como dimetilformamida, dimetil acetamida y dimetilsulfóxido.

Y es oxígeno, azufre, N-adamantilo, N-terc-butilo, N-(C₆₋₁₄)arilo, en donde el arilo puede estar sustituido con uno o más de halógeno, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado o fenilo sustituido o no sustituido, cuyos sustituyentes tienen el significado de R².

R¹ y **R₁'** son independientemente entre sí H, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado o C₆ a C₁₄-arilo no sustituido o sustituido, en donde los sustituyentes tienen el significado de R².

En una modalidad, **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi; o en donde **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí H y orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi.

En una modalidad preferida,

A¹ es NR² o PR²;

A² es CR²R^{2'}, NR², PR², O o S;

C es un átomo de carbono de carbeno;

el **anillo B** incluye A¹-C-A² y es un anillo de 5 a 7 miembros no sustituido o mono- o multisustituido, que puede contener además de A¹ y A² heteroátomos adicionales seleccionados de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, y cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;

R² y **R^{2'}** son independientemente entre sí H, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alqueno lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₃ a C₁₂-cicloalquilo, un residuo de C₆ a C₁₀₀-polioxaalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₅ a C₁₄-arilo o heteroarilo, un residuo de C₃ a C₁₄-ariloxi, un residuo de C₁ a C₁₈-perfluoroalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-percloroalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo parcialmente fluorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo parcialmente clorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₆ a C₁₄-arilo perfluorado o parcialmente fluorado, un residuo de C₆ a C₁₄-arilo perclorado o parcialmente clorado;

y, cuando A¹ y A² son NR² o PR², respectivamente, R² puede ser igual o puede ser diferente, o

R² y R^{2'} en conjunto forman un residuo de C₁ a C₁₈-alquileo lineal o ramificado; **M** es Cr, Mo o W;

X¹ es un residuo de un óxido sólido, en donde el óxido sólido se enlaza a M por medio de oxígeno; **X²** se selecciona del grupo que comprende o que consiste en C₁ a C₁₈-carboxilatos, C₁ a C₁₈-alcóxidos, C₁ a C₁₈-alcóxidos fluorados, C₁ a C₁₈-carboxilatos mono- o polihalogenados, C₆ a C₁₈-monofenolato, bifenolato o terfenolato no sustituido, mono- o multisustituido, trifluorometano sulfonato, aniones no coordinantes, en donde los sustituyentes en el monofenolato, bisfenolato o terfenolato tienen el significado de halógeno o R²;

Y es oxígeno, azufre, N-adamantilo, N-terc-butilo, N-(C₆₋₁₄)arilo, en donde el arilo puede estar sustituido con uno o más de halógeno, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado o fenilo sustituido o no sustituido, cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;

R¹ y **R₁'** son independientemente entre sí H, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado o C₆ a C₁₄-arilo no sustituido o sustituido, en donde los sustituyentes tienen el significado de R².

En una modalidad preferida adicional,

A¹ es NR² o PR²;

A² es CR²R^{2'}, NR², PR², O o S;

C es un átomo de carbono de carbeno;

el **anillo B** incluye A¹-C-A² y es un anillo de 5 a 7 miembros no sustituido o mono- o multisustituido, que puede contener además de A¹ y A² heteroátomos adicionales seleccionados de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, y cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;

R² y **R^{2'}** son independientemente entre sí H, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alqueno lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₃ a C₁₂-cicloalquilo, un residuo de C₆ a C₁₀₀-polioxaalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₅ a C₁₄-arilo o heteroarilo, un residuo de C₃ a C₁₄-ariloxi, un residuo de C₁ a C₁₈-perfluoroalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-percloroalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo parcialmente fluorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo parcialmente clorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₆ a C₁₄-arilo perfluorado o parcialmente fluorado, un residuo de C₆ a C₁₄-arilo perclorado o parcialmente clorado;

y, cuando A¹ y A² son NR² o PR², respectivamente, R² puede ser igual o puede ser diferente, o

R² y R^{2'} en conjunto forman un residuo de C₁ a C₁₈-alquileo lineal o ramificado; **M** es Cr, Mo o W;

X¹ es un residuo de un óxido sólido, en donde el óxido sólido se enlaza a M por medio de oxígeno; **X²** en el compuesto de la Fórmula I se selecciona del grupo que comprende o que consiste en C₁ a C₁₈-carboxilatos, C₁ a C₁₈-alcóxidos, C₁ a C₁₈-alcóxidos fluorados, C₁ a C₁₈-carboxilatos mono- o polihalogenados, C₆ a C₁₈-monofenolato, bifenolato o terfenolato no sustituido, mono- o multisustituido, trifluorometano sulfonato, en donde los sustituyentes en el monofenolato, bisfenolato o terfenolato tienen el significado de halógeno o R²;

X² en el compuesto de la Fórmula II es un anión no coordinante, preferentemente seleccionado de tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-t-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato;

Y es oxígeno, azufre, N-adamantilo, N-terc-butilo, N-(C₆₋₁₄)arilo, en donde el arilo puede estar sustituido con uno o más de halógeno, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado o fenilo sustituido o no sustituido, cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;

R¹ y **R₁'** son independientemente entre sí H, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado o C₆ a C₁₄-arilo no sustituido o sustituido, en donde los sustituyentes tienen el significado de R²; o **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi; o en donde **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí H y orto-

alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi.

En otra modalidad preferida, **Y** es oxígeno. Por lo tanto, los catalizadores de acuerdo con la invención representan en una modalidad complejos de oxo alquilideno tales como complejos de tungsteno oxo alquilideno.

El resto "**=CR¹R₁'**" en los compuestos de la Fórmula I y la Fórmula II denota un grupo alquilideno. En una modalidad, **=CR¹R₁'** se selecciona de **=CHC(CH₃)₃** o **=CH(C(CH₃)₂C₆H₅)**.

En una modalidad, al menos uno de **R¹** y **R₁'** es orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alquilo.

En una modalidad preferida, **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí H y terc-butilo, o H y CMe₂Ph (Ph es fenilo). Por lo tanto, en una modalidad, **R¹** es H y **R₁'** es terc-butilo. En otra modalidad, **R¹** es terc-butilo y **R₁'** es H. En una modalidad, **R¹** es H y **R₁'** es CMe₂Ph. En otra modalidad, **R¹** es CMe₂Ph y **R₁'** es H.

En otra modalidad preferida, **R¹** y **R₁'** se seleccionan independientemente entre sí entre H y orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alquilo.

Los residuos alcoxi adecuados son preferentemente metoxi, etoxi y n- e isopropoxi.

Aún en otra modalidad preferida, el **anillo B** es un heterociclo como se define anteriormente con respecto a un compuesto de la Fórmula I o la Fórmula II.

En una modalidad, dicho residuo de dicho **anillo B** se selecciona del grupo que comprende o que consiste en: imidazol-2-ilideno 1,3-disustituido, imidazolidin-2-ilideno 1,3-disustituido, tetrahidropirimidin-2-ilideno 1,3-disustituido, diazepin-2-ilideno 1,3-disustituido, dihidrodiazepin-2-ilideno 1,3-disustituido, tetrahidrodiazepin-2-ilideno 1,3-disustituido, tiazol-2-ilideno N-sustituido, tiazolin-2-ilideno N-sustituido, triazol-2-ilideno N-sustituido, dihidrotriazol-2-ilideno N-sustituido, triazolin-2-ilideno mono- o multisustituido, tiadiazol-2-ilideno N-sustituido, tiadiazolin-2-ilideno mono- o multisustituido y tetrahidrotriazol-2-ilideno mono- o multisustituido; en donde el heterociclo puede tener uno o más sustituyentes adicionales, en donde dichos sustituyentes tienen independientemente el significado de R² o halógeno o NR².

En una modalidad preferida adicional, el **anillo B** se selecciona de 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno, 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazol-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazol-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-dimetil-bencimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazolidin-2-ilideno, 1-mesitil-3-[2-(piridin-2-il)-2-et-2-il]imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-etil-2-il)-imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazolidin-2-ilideno, 4,5-dicloro-1,3-dimetil-2-imidazol-2-ilideno, 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno, 3,3,5,5-tetrametil-1-mesitil-pirrolidin-2-ilideno.

El catalizador de acuerdo con la invención es heterogéneo, es decir, comprende un soporte sólido que comprende un óxido sólido.

En una modalidad preferida, el **óxido sólido** se selecciona del grupo que comprende o que consiste en: sílice, titania, circonia, óxido de cerio, alúmina, o una mezcla de dos o más de los mismos.

En una modalidad preferida adicional, el **óxido sólido** es sílice y **X¹** es O-Si(O-)₃.

En otras modalidades, el **óxido sólido** es titania y **X¹** es O-Ti(O-)₃, o circonia y **X¹** es O-Zr(O-)₃, u óxido de cerio y **X¹** es O-Ce(O-)₃ u O-Ce(O-)₂, u óxido de aluminio y **X¹** es O-Al(O-)₂. En una modalidad preferida adicional, el **óxido**, preferentemente sílice, está comprendido en un soporte sólido.

En una modalidad, **M** se selecciona de Mo o W;

Y se selecciona de oxígeno, azufre, N-adamantilo, N-*terc*-butilo, N-(C₆₋₁₄)arilo, en donde el arilo puede estar sustituido con uno o más de halógeno, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado, C₁ a C₁₈-alquiloxi lineal o ramificado o fenilo sustituido o no sustituido, cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;

el **anillo B** se selecciona de 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno, 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazol-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazol-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-dimetil-bencimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazolidin-2-ilideno, 1-mesitil-3-[2-(piridin-2-il)-2-et-2-il]imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazolidin-2-ilideno, 4,5-dicloro-1,3-dimetil-2-imidazol-2-ilideno, 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno, 3,5-tetrametil-1-mesitil-pirrolidin-2-ilideno;

R¹ y **R₁'** son independientemente entre sí H y *terc*-butilo, o H y CMe₂Ph; o en donde al menos uno de **R¹** y **R₁'** es orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alquilo; o en donde **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí H y orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alquilo;

X¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² se selecciona del grupo que comprende o que consiste en haluro, preferentemente F y Cl, C₁ a C₁₈-carboxilatos, C₁ a C₁₈-alcóxidos, C₁ a C₁₈-alcóxidos fluorados, C₁ a C₁₈-carboxilatos mono- o polihalogenados, C₆ a C₁₈-monofenolato,

bifenolato o terfenolato no sustituido, mono- o multisustituido, trifluorometano sulfonato, en donde los sustituyentes en el monofenolato, bisfenolato o terfenolato tienen el significado de halógeno o R²; y tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-t-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato.

En una modalidad,

M se selecciona de Mo o W;

Y se selecciona de oxígeno, N-adamantilo, N-terc-butilo, N-(C₆₋₁₄)arilo, en donde el arilo puede estar sustituido con uno o más de halógeno, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado o fenilo sustituido o no sustituido, cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;

el **anillo B** se selecciona de 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno, 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-di-terc-butilimidazol-2-ilideno, 1,3-di-terc-butilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazol-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-dimetil-bencimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazolidin-2-ilideno, 1-mesitil-3-[2-(piridin-2-il)-2-et-2-il]imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazolidin-2-ilideno, 4,5-dicloro-1,3-dimetil-2-imidazol-2-ilideno, 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno, 3,5-tetrametil-1-mesitil-pirrolidin-2-ilideno;

R¹ y **R₁'** son independientemente entre sí H y terc-butilo, o H y CMe₂Ph; o en donde al menos uno de **R¹** y **R₁'** es orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alquilo; o en donde **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí H y orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alquilo;

X¹ es (-O)₃Si-O-; y

X² se selecciona del grupo que comprende o que consiste en F y Cl, C₁ a C₁₈-alcóxidos, C₁ a C₁₈-alcóxidos fluorados, trifluorometano sulfonato, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-t-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato.

En una modalidad,

M se selecciona de Mo o W;

Y se selecciona de oxígeno, N-adamantilo, N-terc-butilo, N-(C₆₋₁₄)arilo, en donde el arilo puede estar sustituido con uno o más de halógeno, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado o fenilo sustituido o no sustituido, cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;

el **anillo B** se selecciona de 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno, 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-di-terc-butilimidazol-2-ilideno, 1,3-di-terc-butilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazol-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-dimetil-bencimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazolidin-2-ilideno, 1-mesitil-3-[2-(piridin-2-il)-2-et-2-il]imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazolidin-2-ilideno, 4,5-dicloro-1,3-dimetil-2-imidazol-2-ilideno, 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno, 3,5-tetrametil-1-mesitil-pirrolidin-2-ilideno;

R¹ y **R₁'** son independientemente entre sí H y terc-butilo, o H y CMe₂Ph; o en donde al menos uno de **R¹** y **R₁'** es orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alquilo; o en donde **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí H y orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alquilo;

X¹ es (-O)₃Si-O-; y

X² se selecciona del grupo que comprende o que consiste en F y Cl, trifluorometano sulfonato, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-t-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato.

La siguiente tabla presenta algunas modalidades preferidas [OTf = triflato; B(Ar^F)₄ = tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato; B(C₆F₅)₄ = tetrakis(pentafluorofenil)borato; Me = metilo, Ph = fenilo; ≡SiO es (-O)₃Si-O-]

#	M	Anillo B	CR ¹ R ¹	X ¹	X ²	Y
1@SiO ₂	W	1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno(IMes)	=CHCMe ₂ Ph	≡SiO	OTf	O
2@SiO ₂	W	1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno	=CHCMe ₂ Ph	≡SiO	B(Ar ^F) ₄	O
3@SiO ₂	W	4,5-dicloro-1,3-dimetil-imidazol-2-ilideno	=CHCMe ₃	≡SiO	Cl	N ^t Bu
4@SiO ₂	W	4,5-dicloro-1,3-dimetil-imidazol-2-ilideno	=CHCMe ₃	≡SiO	Al[OC(CF ₃) ₃] ₄	N ^t Bu
5@SiO ₂	W	1,3,5-Ph ₃ -triazol-2-ilideno	=CHCMe ₂ Ph	≡SiO	B(Ar ^F) ₄	O
6@SiO ₂	Mo	1,3,5-Ph ₃ -triazol-2-ilideno	=CHCMe ₂ Ph	≡SiO	B(Ar ^F) ₄	N-2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃
7@SiO ₂	Mo	1,3,5-Ph ₃ -triazol-2-ilideno	=CHCMe ₂ Ph	≡SiO	B(Ar ^F) ₄	N-2-CF ₃ -C ₆ H ₄

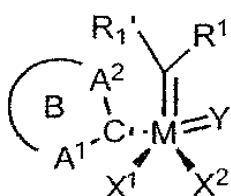
5	8@SiO ₂	Mo	1,3,5-Ph ₃ -triazol-2-ilideno	=CHCMe ₂ Ph	=SiO	B(Ar ^F) ₄	N-3,5-Me ₂ -C ₆ H ₃
	9@SiO ₂	Mo	1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno	=CHCMe ₂ Ph	=SiO	B(Ar ^F) ₄	N-2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃
10	10@SiO ₂	Mo	1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno (H ₂ IMes)	=CHCMe ₂ Ph	=SiO	B(Ar ^F) ₄	N-2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃
	11@SiO ₂	W	1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno	=CH-(2-metoxifenilo)	=SiO	B(Ar ^F) ₄	O
15	12@SiO ₂	Mo	1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno	=CH-(2-metoxifenilo)	=SiO	B(Ar ^F) ₄	N-2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃
	13@SiO ₂	Mo	1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno	=CH-(2-metoxifenilo)	=SiO	B(Ar ^F) ₄	N-2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃
20	14@SiO ₂	Mo	1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno	=CHCMe ₂ Ph	=SiO	B(Ar ^F) ₄	N-2- <i>terc</i> -butil C ₆ H ₄
25	15@SiO ₂	W	1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno	=CHCMe ₂ Ph	=SiO	B(C ₆ F ₅) ₄	O
[Los compuestos en los que X ² = B(Ar ^F) ₄ o B(C ₆ F ₅) ₄ entran en la Fórmula general II]							

Los compuestos de la Fórmula general I y la Fórmula general II pueden contener además un ligando neutro. Los ligandos neutros se seleccionan, por ejemplo, de nitrilos tales como acetonitrilo o benzonitrilo, fosfinas tales como trimetilfosfina o dimetilfenilfosfina y éteres tales como tetrahydrofurano.

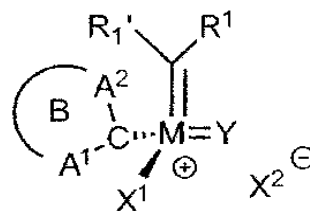
Segundo aspecto: método para elaborar los compuestos de acuerdo con la invención

De acuerdo con un **segundo aspecto**, la invención se refiere a un método para elaborar un compuesto de la Fórmula general I o II como se define en el **primer aspecto**, o cualquier modalidad definida en el mismo, que comprende al menos la siguiente etapa (S):

(S) hacer reaccionar un óxido sólido con un compuesto de la Fórmula general III o IV



III



IV

en donde **M**, **A¹**, **A²**, **C**, anillo **B**, **X²**, **R¹** y **R^{1'}** tienen el significado como se define en el **primer aspecto** con respecto a los compuestos de la Fórmula general I y II.

X¹ como se usa con respecto al método de acuerdo con el **segundo aspecto**, a diferencia del significado como se usa con respecto a los compuestos de acuerdo con el **primer aspecto**, puede ser cualquier grupo que pueda reemplazarse por un átomo de oxígeno del óxido sólido, respectivamente, el residuo del óxido sólido. Por lo tanto, en su significado más amplio, **X¹** denota un grupo saliente.

Básicamente, todos los grupos salientes pueden emplearse como **X¹** tales como un C₀₋₈ sulfonato tal como fluorosulfonato (FSO₂O), triflato (CF₃SO₂O), nonaflato (C₄F₉SO₂O), mesilato (CH₃SO₂O), tosilato (p-CH₃C₆H₄SO₂O), halogenuro tal como cloruro, bromuro y yoduro, nitrato y fosfato y C₁₋₈ ésteres de fosfato, alcoholato tal como C₁₋₈ alcoholatos que contienen flúor tales como (CF₃)(CH₃)CH-O, (CF₃)₂CH-O o (CF₃)₃C-O, o fenolatos tales como C₆F₅-O.

En una modalidad, **X¹** es sulfonato, preferentemente un C₀₋₈ sulfonato que contiene flúor.

En una modalidad, **X¹** se selecciona del grupo que comprende o que consiste en: FSO₂O, CF₃SO₂O, C₄F₉SO₂O, CH₃SO₂O, p-CH₃C₆H₄SO₂O, (CF₃)(CH₃)CH-O, (CF₃)₂CH-O, (CF₃)₃C-O y C₆F₅-O.

En otra modalidad, X^1 es C_{1-8} alcoholato, preferentemente un C_{1-8} alcoholato que contiene flúor.

En una modalidad preferida particular, X^1 se selecciona de $(CF_3)(CH_3)CH-O$, $(CF_3)_2CH-O$ y $(CF_3)_3C-O$.

En otra modalidad preferida, X^1 es C_6F_5-O .

Los compuestos de la Fórmula III y IV como se usan como materiales de partida en el método de acuerdo con la invención como se define en el **segundo aspecto** para elaborar los compuestos de la Fórmula I y II de acuerdo con la invención como se define en el **primer aspecto** se conocen o pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos.

El contenido de hidroxilo del **óxido sólido** en la etapa (S) puede seleccionarse libremente en dependencia de la temperatura de secado y el tiempo de secado. En consecuencia, los óxidos sólidos usados para elaborar los compuestos de la Fórmula I y de la Fórmula II de acuerdo con la invención pueden ajustarse de manera personalizada a las propiedades requeridas del compuesto de alquilideno a inmovilizar. En este sentido es notable que en dependencia del número de mmol de grupos hidroxilo por gramo de óxido sólido, la cantidad de compuesto de alquilideno por gramo de óxido sólido y, en última instancia, la actividad del catalizador resultante puede ajustarse en dependencia de las necesidades.

Preferentemente, antes de la etapa (S), el óxido sólido, preferentemente sílice, se calienta en un intervalo de temperaturas de 150 a 1000 °C, preferentemente con el empleo de vacío o un flujo de aire seco o gas inerte tal como nitrógeno o argón.

En consecuencia, el método como se define en el segundo aspecto comprende además (R) antes de la etapa (S):
(R): calentar el óxido sólido.

En una modalidad preferida adicional, el óxido sólido, preferentemente sílice, se somete a una temperatura en el intervalo de 300 a 800 °C bajo una presión en el intervalo de 10^{-6} mbar a 1 bar o un flujo de aire seco o gas inerte tal como nitrógeno o argón, preferentemente durante un período en el intervalo de 4 a 24 h. La temperatura y la presión pueden aplicarse en rampas.

Preferentemente, el contenido de hidroxilo determinado por medio de valoración con MeMgCl está en el intervalo de 0,05 mmol a 2,00 mmol por g de óxido sólido, preferentemente sílice, con mayor preferencia de 0,1 mmol a 2 mmol por g de óxido sólido.

A modo de ejemplo, en una modalidad, la sílice se deshidroxila parcialmente y se deshidrata a 700 °C ($SiO_{2-(700)}$).

Sin embargo, también pueden usarse otras temperaturas o intervalos de temperaturas en dependencia de los requisitos del catalizador que se preparará y se usará como catalizador heterogéneo.

Por lo tanto, preferentemente, en el método de acuerdo con la invención se usa una sílice que está parcialmente deshidroxilada y deshidratada. Preferentemente, la sílice se deshidroxila y se deshidrata a temperatura elevada, preferentemente a temperatura elevada y al vacío o un flujo de aire seco o gas inerte tal como nitrógeno o argón. El término "*temperaturas relativamente bajas*" se refiere a un intervalo de temperaturas de 150 a 300 °C, preferentemente de 180 a 250 °C, con mayor preferencia 200 °C. El término "*temperaturas relativamente altas*" se refiere a un intervalo de temperaturas de 400 a 1000 °C, preferentemente 600 a 800 °C, con mayor preferencia 700 °C. El término "*temperaturas medias*" se refiere preferentemente a un intervalo de temperaturas de 200 a 600 °C, con mayor preferencia de 300 a 500 °C.

En consecuencia, en una modalidad, el método comprende al menos la etapa (R.1) o (R.2) o (R.3) antes de la etapa (S):

(R.1) calentar la sílice o calentar la sílice al vacío; o

(R.2) calentar la sílice o calentar la sílice al vacío o calentar la sílice en un flujo de aire seco o gas inerte en un intervalo de temperaturas de 150 °C a 300 °C; o

(R.3) calentar la sílice o calentar la sílice al vacío o calentar la sílice en un flujo de aire seco o gas inerte en un intervalo de temperaturas de 600 °C a 800 °C.

Alternativamente, el método comprende al menos la etapa (R.4):

(R.4) calcinar la sílice a 500 °C, rehidratar el producto calcinado a 200 °C y deshidroxilar el producto rehidratado a 200 °C o más.

La reacción de un compuesto de la Fórmula III o la Fórmula IV con un óxido sólido tal como sílice se realiza preferentemente en un solvente orgánico para el compuesto.

En el caso de un compuesto de la Fórmula III como material de partida, pueden usarse solventes tales como un solvente aromático, por ejemplo, benceno o tolueno.

En el caso de un compuesto de la Fórmula IV como material de partida, se usa un solvente aprótico tal como los solventes apróticos mencionados anteriormente.

La reacción puede realizarse a temperatura ambiente tal como 20 a 30 °C.

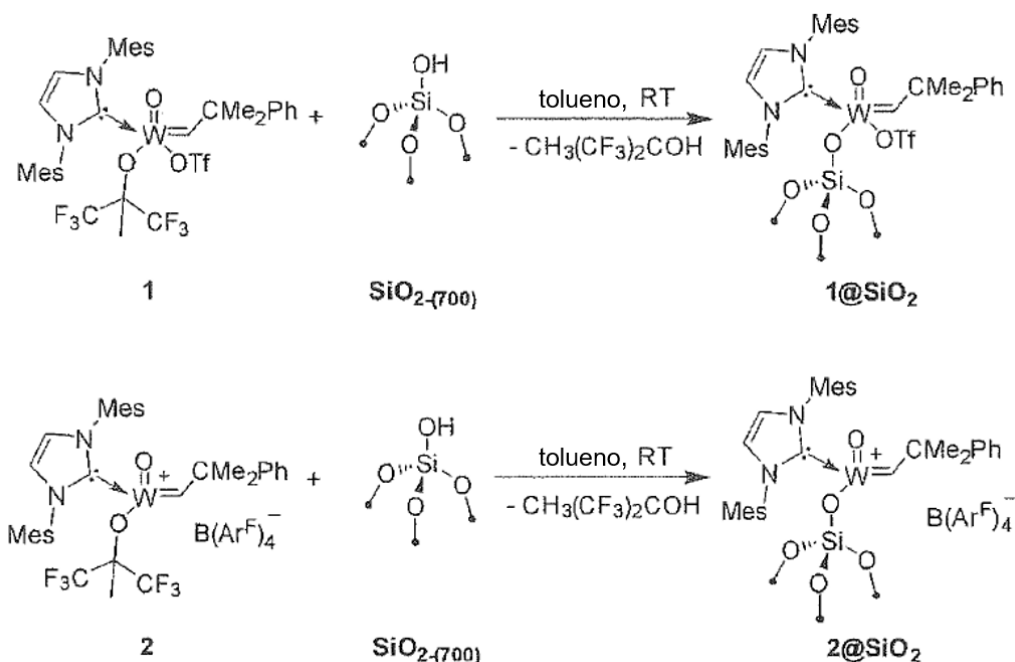
En una modalidad, cuando una mezcla de un compuesto de la Fórmula III o IV, el soporte sólido y el solvente se agitan durante un período de tiempo en el intervalo de 2 a 10 horas, la reacción se termina.

La reacción puede controlarse mediante NMR en solución mientras se cuantifica el grupo saliente liberado en su forma protonada, por ejemplo, $t\text{BuF}_6\text{OH}$ liberado.

Posteriormente, el compuesto objetivo formado de la Fórmula I o la Fórmula II puede aislarse por filtración.

El contenido de metal en términos de **M** en el compuesto aislado de la Fórmula I o II puede determinarse por análisis elemental. La presencia de, por ejemplo, silanol residual puede determinarse, por ejemplo, por medio de espectroscopía infrarroja tal como FTIR. Comúnmente, puede observarse una disminución significativa en la intensidad del segmento de silanol aislado a 3647 cm^{-1} con respecto a $\text{SiO}_{2-(700)}$, aparecieron bandas anchas con centro en 3590 cm^{-1} y 2500 cm^{-1} en los espectros, además de las bandas ν_{CH} y δ_{CH} asociadas con los ligandos orgánicos entre 3500 cm^{-1} y 2500 cm^{-1} . La banda ancha puede asociarse a silanoles de superficie residuales que interactúan con residuos aromáticos cercanos, lo que es consistente con un injerto parcial de estas moléculas relativamente grandes (ver la **Figura 1**)

El siguiente esquema muestra a modo de ejemplo la preparación de los compuestos **1@SiO₂₋₍₇₀₀₎** y **2@SiO₂₋₍₇₀₀₎**:



Tercer aspecto: reacciones de metátesis que usan los compuestos de acuerdo con la invención

Los compuestos definidos en el **primer aspecto** pueden usarse para hacer reaccionar compuestos que tienen un doble enlace olefínico en una reacción de metátesis.

En consecuencia, la invención se refiere además a un método para formar una olefina a partir de una primera y una segunda olefinas en una reacción de metátesis, que comprende la etapa (T):

(T) hacer reaccionar la primera olefina con la segunda olefina en presencia de un compuesto de la Fórmula general I o II como se define en el **primer aspecto**, o elaborado de acuerdo con un método como se define en el **segundo aspecto**, en donde la primera y la segunda olefinas pueden ser iguales o pueden ser diferentes entre sí.

En una modalidad, la primera y la segunda olefinas o la primera y la segunda olefinas pueden tener uno o más grupos funcionales.

Preferentemente, la primera y la segunda olefinas o la primera o la segunda olefinas pueden tener uno o más grupos funcionales seleccionados independientemente del grupo que consiste en éter, éster, amida, amina, halógeno, nitrilo, tioéter, tioéster, arilo o heteroarilo.

En una modalidad preferida adicional, la primera y la segunda olefinas o la primera o la segunda olefinas tienen uno o más grupos funcionales seleccionados independientemente de alcoxi, ariloxi, perhaloalcoxi, arilalcoxi, heteroarilo,

heteroariloxi, heteroarilalquilo, heteroarilalcoxi, amino, halógeno, alquiltio, oxo, carboxi ésteres, carboxamido, aciloxi, aminoalquilo, alquilaminoarilo, alquilaminoalquilo, alcoxiarilo, arilamino, arilalquilamino, alquilsulfonilo, carboxamidoalquilarilo, carboxamidoarilo, hidroxialquilo, haloalquilo, alquilaminoalquilcarboxi-, aminocarboxamidoalquil-, ciano, alcoxialquilo, perhaloalquilo, arilalquioxialquilo.

5 La estructura de la primera y la segunda olefinas puede seleccionarse muy libremente.

Preferentemente,

- (a) la primera olefina y la segunda olefina son idénticas [homo o autometátesis (SM)]; o
- 10 (b) la primera y la segunda olefinas son diferentes entre sí [metátesis cruzada (CM)]; o
- (c) la primera olefina tiene un doble enlace olefínico interno y la segunda olefina es etileno [etenólisis]; o
- (d) la primera olefina es una olefina cíclica y la segunda olefina es una olefina cíclica, en donde la primera y la segunda olefinas pueden ser idénticas o pueden ser diferentes entre sí [metátesis cruzada (SM) o (CM)]; o
- (e) la primera olefina es un dieno y la segunda olefina es un dieno, en donde la primera olefina y la segunda olefina son idénticas, en donde la etapa (i) da como resultado el cierre de anillo del dieno [metátesis de cierre de anillo (RCM)];
- 15 respectivamente, la primera y la segunda olefinas están en la misma molécula; o
- (f) la primera olefina es una olefina cíclica y la segunda olefina es una olefina cíclica, en donde la primera olefina y la segunda olefina son idénticas, en donde la etapa (i) da como resultado una polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP); o
- (g) la primera olefina es una olefina cíclica y la segunda olefina es una olefina cíclica, en donde la primera olefina y la segunda olefina son idénticas, en donde la etapa (i) da como resultado una metátesis de apertura de anillo seguida de una reacción de metátesis de cierre de anillo (ROM-RCM);
- (h) la primera olefina es un dieno terminal y la segunda olefina es un dieno terminal, en donde la primera olefina y la segunda olefina son idénticas, y en donde la etapa (i) da como resultado una polimerización por metátesis acíclica de dienos (ADMET), en donde se genera un polieno y etileno.
- 25

Preferentemente, el método de acuerdo con la etapa (T) se lleva a cabo en un solvente, que disuelve las olefinas y suspende el catalizador. Los solventes adecuados son solventes seleccionados de solventes aromáticos, preferentemente tolueno, solventes halogenados, preferentemente clorobenceno o dicloruro de metileno, alcanos, preferentemente pentano o hexano u octano. Sin embargo, la etapa (T) puede llevarse a cabo sin solvente, preferentemente si una de las olefinas es un líquido en las condiciones de reacción. Del mismo modo es posible una reacción de la primera y la segunda olefinas en fase gaseosa o la primera olefina está en fase gaseosa y la segunda olefina está en fase líquida.

30 La temperatura empleada en la etapa (T) está en el intervalo preferentemente de -20 °C a 250 °C, con mayor preferencia de 0 °C a 110 °C, aún con mayor preferencia de 15 a 50 °C.

Sin embargo, si es necesario, los compuestos de acuerdo con la invención también pueden emplearse a temperaturas bastante altas tales como 150 °C o más.

40 La concentración del compuesto de acuerdo con la invención usado como catalizador en el método de acuerdo con la invención puede variar en amplios intervalos. Preferentemente, el catalizador se emplea en una relación molar de <5 % en moles (calculado en términos de M), en base a la primera o la segunda olefinas (100 % en moles).

45 En una modalidad preferida, se prefiere la formación de la E-olefina sobre la formación de la Z-olefina, es decir, la reacción de metátesis que emplea los catalizadores de acuerdo con la invención muestra una alta selectividad de E/Z.

El proceso de la reacción puede controlarse preferentemente mediante métodos cromatográficos de gas o líquido finalmente acoplados a espectrometría de masas.

50 Preferentemente, la reacción se termina mediante la separación del catalizador de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (S). La separación puede realizarse mediante métodos tales como filtración o centrifugación o destilación de la mezcla de reacción del catalizador.

55 Se ha descubierto sorprendentemente que los compuestos de acuerdo con la invención después de la separación pueden reusarse en la reacción de acuerdo con la etapa (S) sin pérdida considerable de actividad y selectividad. Esto hace que los compuestos de acuerdo con la invención sean particularmente ventajosos respecto a los catalizadores homogéneos respectivos, que frecuentemente requieren un procesamiento complejo de la mezcla de reacción obtenida de la metátesis, en donde los catalizadores a menudo se destruyen o al menos se deterioran considerablemente en su actividad.

60 Por lo tanto, los compuestos de acuerdo con la invención tienen un rendimiento particularmente beneficioso a escala industrial.

En consecuencia, en una modalidad, el método de acuerdo con la invención comprende además al menos la etapa (T.1) o la etapa (T.1) y la etapa (T.2):

65 (T.1) separar el compuesto de acuerdo con la invención de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (T), preferentemente por filtración o centrifugación o destilación de la mezcla de reacción del compuesto de acuerdo con la invención;

(T.2) reusar en la etapa (T) el catalizador obtenido en la etapa (T.1).

Por lo tanto, en general, la invención se refiere además al uso de un compuesto como se define en el **primer aspecto** en una reacción de metátesis.

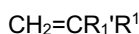
Preferentemente, la reacción de metátesis se selecciona del grupo que consiste en autometátesis (SM), metátesis cruzada (CM), metátesis de apertura de anillo (ROM), metátesis de cierre de anillo (RCM), ROM-RCM, polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP), etenólisis y polimerización por metátesis acíclica de dienos (ADMET).

Cuarto aspecto: método para convertir un compuesto de acuerdo con la invención en otro compuesto de acuerdo con la invención

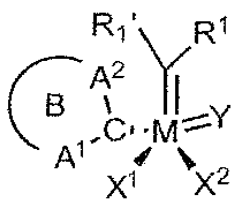
En un **cuarto aspecto**, la invención se refiere a un método en el que un complejo metálico soportado por óxido, preferentemente un complejo metálico soportado en sílice de acuerdo con la invención se convierte en otro complejo metálico soportado por óxido, preferentemente un complejo soportado en sílice de acuerdo con la invención al hacer reaccionar dicho complejo soportado por óxido, preferentemente un complejo soportado en sílice de la Fórmula general I o la Fórmula general II con un estireno.

En consecuencia, en un **cuarto aspecto**, la invención se refiere a un método para convertir un compuesto de la Fórmula general I o la Fórmula general II como se define en el **primer aspecto** en un compuesto de la Fórmula general VI o la Fórmula general VII, que comprende al menos la etapa (U):

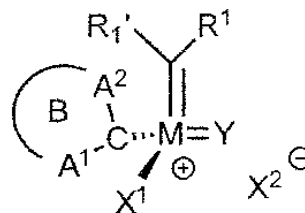
(U): hacer reaccionar dicho compuesto de la Fórmula general I con un compuesto de la Fórmula general V para producir dicho compuesto de la Fórmula general VI, o hacer reaccionar dicho compuesto de la Fórmula general II con un compuesto de la Fórmula general V para producir dicho compuesto de la Fórmula general VII,



V



VI



VII

en donde al menos uno de R_1' y R^1 en el compuesto de la Fórmula **V** es diferente de al menos uno de R_1' y R^1 como se define en la Fórmula general I o la Fórmula general II, y en donde R_1' y R^1 en la Fórmula general VI y la Fórmula general VII tienen el mismo significado que en la Fórmula general V.

En consecuencia, el método proporciona un intercambio del resto $=\text{CR}_1'\text{R}^1$ respectivo, es decir, el intercambio del resto alquilideno por otro resto alquilideno (diferente).

La reacción de acuerdo con la etapa (U) generalmente se lleva a cabo en un solvente. Los solventes adecuados son preferentemente aromáticos tales como benceno o tolueno.

Preferentemente, la reacción transcurre en un intervalo de temperaturas de 0 °C a 100 °C, con mayor preferencia de 10 a 50 °C.

El tiempo de reacción es preferentemente de 1 a 4 h.

Preferentemente, se usa un exceso molar de compuesto **V** con relación al compuesto de la Fórmula general VI o VII.

En una modalidad preferida, el compuesto **V** es un derivado de estireno que tiene un residuo alcoxi en la posición 2, es decir, en posición orto respecto al grupo $\text{CH}_2=\text{CH}$. Dicho residuo alcoxi es preferentemente un grupo C_1 a C_6 -alcoxi. Los residuos alcoxi adecuados son preferentemente metoxi, etoxi y n- e isopropoxi.

Los compuestos de acuerdo con la invención en los que al menos uno de R^1 y R_1' es orto-alcoxifenilo, o en donde R^1 y R_1' son independientemente entre sí H y orto-alcoxifenilo, tienen preferentemente una mejor estabilidad frente a la temperatura en comparación con los compuestos respectivos de acuerdo con la invención que no tienen un grupo orto-alcoxifenilo de este tipo.

Por ejemplo, el compuesto **2@SiO₂** puede convertirse en el compuesto **11@SiO₂** al hacer reaccionar el compuesto

2@SiO₂ con o-metoxiestireno.

En otro ejemplo, el compuesto **9@SiO₂** puede convertirse en el compuesto **13@SiO₂** al hacer reaccionar el compuesto **9@SiO₂** con o-metoxiestireno.

En otro ejemplo, el compuesto **10@SiO₂** puede convertirse en el compuesto **12@SiO₂** al hacer reaccionar el compuesto **10@SiO₂** con o-metoxiestireno.

EJEMPLOS

Consideraciones Generales

Para la síntesis de los precursores moleculares todos los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno seco y libre de oxígeno con el uso de una caja de guantes MBraun. Para los complejos soportados, las reacciones se llevaron a cabo con el uso de líneas de alto vacío (10^{-5} mbar) y técnicas de caja de guantes.

Solventes Pentano, éter dietílico, cloruro de metileno, THF y tolueno se purificaron con el uso de columnas dobles de alúmina SPS MBraun. Benceno, heptano y benceno- d_6 se destilaron a partir de Na/benzofenona y se desgasificaron mediante tres ciclos consecutivos de congelación-bombeo-descongelación. Para los productos intermedios de **9-13@SiO₂**, se destilaron benceno, tolueno y pentano a partir de potasio. El diclorometano se destiló a partir de hidruro de calcio. El acetonitrilo se purificó adicionalmente por percolación a través de óxido de aluminio 90 activo básico (Merck).

Sustratos y estándares internos. El octadecano se destiló a presión parcial; el 1-noneno, el *cis*-4-noneno, el dialildifenilsilano y el dialil éter se destilaron a partir de Na, se desgasificaron mediante tres ciclos consecutivos de congelación-bombeo-descongelación y se almacenaron durante 5 horas sobre Selexsorb CD® activado. El oleato de etilo se desgasificó mediante tres ciclos consecutivos de congelación-bombeo-descongelación y se almacenó durante 5 horas sobre Selexsorb CD® activado. El propeno se purificó con el uso de una columna Gasclean CC-X (Nikka Seiko Co. LTD.). El 9-DDAME se purificó por percolación a través de 20 % en peso de óxido de aluminio 90 activo básico (Merck) en la atmósfera de la caja de guantes (se repitió 3 veces).

Sílice. La sílice (Aerosil Degussa, 200 m².g⁻¹) se compactó con agua destilada, se tamizó, se calcinó a 500 °C en aire durante 4 h y se trató al vacío (10^{-5} mbar) a 500 °C durante 12 h y después a 700 °C durante 12 h (soporte denominado SiO₂₋₇₀₀).

IR y NMR. Todos los espectros infrarrojos (IR) se registraron con el uso de un espectrómetro Bruker FT-IR Alpha colocado en la caja de guantes, equipado con el software OPUS. Intervalo espectral de 275-7500, resolución < 2 cm⁻¹, interferómetro RockSolid, detector DTGS (sulfato de triglicina), fuente Global SiC, las muestras sólidas se investigaron en un soporte de pastillas magnéticas. Un experimento típico consistió en la medición de la transmisión en 32 exploraciones en la región de 4000 a 400 cm⁻¹. Los espectros de ¹H y ¹³C-NMR en solución se obtuvieron en los espectrómetros Bruker DRX 300, DRX 250, DRX 500 o Bruker Avance III o Bruker Avance 300 en cloruro- d_2 de metileno o benceno- d_6 a temperatura ambiente. Los desplazamientos químicos de ¹H y ¹³C se indican con relación al pico de solvente residual.

Reactor de flujo. La metátesis de propeno se investigó en condiciones de flujo con el uso de un PID Eng. & Tech. Reactor de flujo para estudios de microactividad. La composición del gas de salida se analizó con un cromatógrafo GC-FID.

Experimentos de etenólisis por lotes. El etenólisis de oleato de etilo se llevó a cabo en una autoclave paralela Endeavor que funciona dentro de una caja de guantes llena de nitrógeno (<0,5 ppm de H₂O y O₂). La autoclave contiene ocho reactores equipados con revestimientos de vidrio. Las muestras se sacaron de la caja de guantes, se inactivaron con acetato de etilo húmedo y se analizaron por GC, ver a continuación.

Cromatografía de gases. Las alícuotas de pruebas catalíticas líquidas se analizaron con el uso de un GC/FID (Agilent Technologies 7890 A) equipado con un inyector dividido-sin dividir calentado a 250 °C, volumen de inyección de 0,5 microL y gas portador hidrógeno. Las separaciones cromatográficas para las pruebas catalíticas de 1-noneno y *cis*-4-noneno se realizaron con el uso de una columna HP-5 (Agilent Technologies) (30 m, 0,32 mm, fase estacionaria de 0,25 micras). La separación cromatográfica para las pruebas catalíticas de oleato de etilo y la prueba de etenólisis se realizaron con el uso de una columna HP88 (Agilent Technologies) (30 m, 0,25 mm, fase estacionaria de 0,20 micras). La homometátesis de 9-DDAME se supervisó por análisis GCMS. Los espectros de GC se realizaron en una columna Shimadzu GC-2010 Plus (Zebron ZB-35HT Inferno 30 m) y los espectros de MS se registraron en un instrumento GCMS_QP 2010 Ultra.

Los gases de salida de la metátesis de propeno de un reactor de flujo se analizaron con el uso de un GC/FID (Agilent Technologies 7890 A) equipado con un inyector dividido-sin dividir calentado a 200 °C, gas portador He y columnas DB1 (Agilent J&W) y GS-gaspro (Agilent J&W) montadas en serie.

Los **análisis elementales** se realizaron en Mikroanalytisches Labor Pascher, Alemania. Para los precursores moleculares: Institut für Anorganische Chemie, Universidad de Stuttgart, Alemania.

Síntesis de precursores moleculares [(IMes) insaturados] para compuestos de acuerdo con la invención

Síntesis de $W(O)(CHCMe_2Ph)(IMes)(OCCH_3(CF_3)_2)(OTf)$, 1 [IMes = 1,2-dimesitilimidazol-2-ilideno]

5 $W(O)(CHCMe_2Ph)(IMes)(OCCH_3(CF_3)_2)(Cl)$ (Schowner, R.; Frey, W.; Buchmeiser, M. R. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 6188) (49,5 mg, 0,058 mmol, 1 equiv.) se disolvió en 5 ml de diclorometano y se enfrió a $-40^\circ C$ durante 30 min. A la solución fría se le añadió triflato de plata sólido (15 mg, 0,058 mmol, 1 equiv.) en porciones bajo agitación vigorosa. Un precipitado incoloro de $AgCl$ se formó inmediatamente. La suspensión se agitó durante 1 h bajo exclusión de luz. Posteriormente el sólido se filtró sobre celite y el solvente se eliminó *al vacío* para producir un aceite amarillo. El aceite se redisolvió y se filtró varias veces para eliminar las sales de plata residuales. El aceite amarillo se trituro con hexano hasta que se formó un sólido amarillo pálido. El sólido se filtró y se lavó con hexano para producir el producto (41,5 mg, 74 %). 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 10,69 (s, $^1J_{C-H}$ = 120,2 Hz, 1H, W=CH), 7,27 (s, 2H, N-CH=CH-N), 7,18 (m, 4H, Ar), 7,08 (m, 1H, Ar), 7,03 (s, 2H, Mes-Ar), 6,96 (s, 2H, Mes-Ar), 2,31 (s, 6H, Mes-Me), 2,18 (s, 6H, Mes-Me), 2,13 (s, 6H, Mes-Me), 1,45 (s, 3H, CMe_2Ph), 0,81 (m, br, 3H, $CMe(CF_3)_2$), 0,74 (s, 3H, CMe_2Ph); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 278,2 (W=C), 186,0 (N-C-N), 150,9 (CMe_2Ph), 141,7 (*ipso-Mes*), 137,1 (o-Mes), 136,4 (*m-Mes*), 130,4 (*p-Mes*), 128,6, 128,5 (*m-CMe_2Ph*), 126,5 (*o-CMe_2Ph*), 126,1 (*p-CMe_2Ph*), 125,8 (N-CH=CH-N), 82,3 (m, $CMe(CF_3)_2$), 50,8 (CMe_2Ph), 29,9 (CMe_2Ph), 29,0 (CMe_2Ph), 21,3 (*p-Mes-Me*), 18,5 (*o-Mes-Me*), 18,4 (*o-Mes-Me*), 17,6 ($OCMe(CF_3)_2$); ^{19}F NMR (375 MHz, CD_2Cl_2): δ = -77,71 (OTf), -77,76 (CF_3). Anal. Calculado para $C_{36}H_{39}F_9N_2O_5SW$: C, 44,73; H, 4,07; N, 2,90. Encontrado: C, 44,67; H, 4,195; N, 2,98.

20 Síntesis de $[W(O)(CHCMe_2Ph)(IMes)(OCCH_3(CF_3)_2)][B(Ar^F)_4]$, 2

Este compuesto se informó anteriormente (Schowner, R.; Frey, W.; Buchmeiser, M. R. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 6188). El procedimiento y los datos se proporcionan por conveniencia.

25 $W(O)(CHCMe_2Ph)(IMes)(OCCH_3(CF_3)_2)(Cl)$ (Schowner, R.; Frey, W.; Buchmeiser, M. R. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 6188) (32 mg, 0,0375 mmol) se disolvió en 5 ml de CH_2Cl_2 y se enfrió a $-40^\circ C$ durante 30 min. La solución se añadió a $NaB(Ar^F)_4$ sólido (33,3 mg, 1 equiv.). La suspensión se agitó durante 30 min. Se formó un precipitado incoloro. Después la solución se enfrió a $-40^\circ C$ durante 30 min y se filtró a través de un filtro de fibra de vidrio. El filtrado se redujo *al vacío* a un tercio del volumen y se volvió a filtrar. Después de eliminar el solvente se formó una espuma aceitosa. Se trituro con pentano hasta que precipitó un sólido naranja brillante. La fase de pentano se decantó y el sólido se secó *al vacío*. Rendimiento 55 mg (87 %). 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 10,52 (s, $^1J_{C-H}$ = 123,3 Hz, 1H, W=CH), 7,74 (m, br, 8H, BAr^F), 7,68 (s, 2H, N-CH=CH-N), 7,57 (s, br, 4H, BAr^F), 7,18-7,31 (m, 5H, Ar), 7,16 (s, br, 2H, Mes-Ar), 7,02 (s, br, 2H, Mes-Ar), 2,37 (s, 6H, Mes-Me), 2,05 (s, 6H, Mes-Me), 1,94 (s, 6H, Mes-Me), 1,64 (s, 3H, CMe_2Ph), 1,32 (sept, 3H, $CMe(CF_3)_2$), 1,29 (s, 3H, CMe_2Ph); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 297,3 (W=C), 181,8 (N-C-N), 162,4 (q, J_{C-B} = 49,8 Hz, 4xBC(BAr^F)), 147,6 (*pso-CMe_2Ph*), 143,6 (*ipso-Mes*), 135,4 (s, br, 4x2C, o-CH (BAr^F)), 135,3 (*p-Mes*), 134,3 (*o-Mes*), 133,0 (*o-Mes*), 131,2 (*m-Mes*), 131,1 (*m-Mes*), 129,5 (qq, J_{C-F} = 31,6 Hz, J_{C-B} = 2,7 Hz, 4xC- CF_3 (BAr^F)), 129,4 (*m-Ar*), 128,6 (*p-Ar*), 127,9 (*o-Ar*), 126,3 (N-CH=CH-N), 123,8 (q, J_{C-F} = 273,4 Hz, 4x2 CF_3 (BAr^F)), 118,1 (sept, J_{C-F} = 3,8 Hz, *p-CH* (BAr^F)), 86,3 (m, $OCMe(CF_3)_2$), 52,7 (CMe_2Ph), 31,9 (CMe_2Ph), 29,4 (CMe_2Ph), 21,5 (*p-Mes-Me*), 19,3 ($OCMe(CF_3)_2$), 17,9 (*o-Mes-Me*), 17,8 (*o-Mes-Me*); ^{19}F NMR (375 MHz, CD_2Cl_2): δ = -62,86 (BAr^F), -78,61 ($OCMe(CF_3)_2$). Anal. Calculado para $C_{67}H_5BF_{30}N_2O_2W$: C, 47,88; H, 3,06; N, 1,67. Encontrado: C, 47,96; H, 3,279; N, 1,84.

Síntesis de complejos doblemente marcados con ^{13}C

45 El cloruro de 1,3-dimesitilimidazol marcado con ^{13}C se preparó de acuerdo con un procedimiento conocido (Hintermann, L. Beilstein J. Org. Chem 2007, 3, núm. 22) con el uso de una solución de formaldehído enriquecido con ^{13}C (20 % en H_2O) para producir 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno marcado con C^{13} después de la desprotonación (Arduengo, J. A.; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114 (14), pp. 5530-5534). La solución de cloruro de neopentilmagnesio enriquecida con ^{13}C se preparó de acuerdo con procedimientos de la bibliografía a partir de CO_2 enriquecido con ^{13}C (Ahn, H.; Nicholas, C. P.; Marks, T. J. Organometallics 2002, 21, 1788-1806; Chabanas, M.; Baudouin, A.; Coperet, C.; Basset, J. M. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123 (9), 2062-2063). Las reacciones posteriores para producir las especies de tungsteno-oxo alquilideno se llevaron a cabo de acuerdo con la bibliografía (D. V. Peryshkov, R. R. Schrock, Organometallics 2012, 31, 7278-7286). Todos los compuestos siguientes tenían 35 % de enriquecimiento con ^{13}C tanto en el alquilideno (W=CHMe₃) como en el carbono de NHC-carbeno.

55 Síntesis de $W(O)(CHCMe_3)(IMes)(Cl)_2(PPhMe_2)$

60 $W(O)(CHCMe_3)(Cl)_2(PPhMe_2)_2$ (D. V. Peryshkov, R. R. Schrock, Organometallics 2012, 31, 7278-7286) (300 mg, 0,486 mmol, 1 equiv.) se disolvió en 10 ml de tolueno y se enfrió a $-40^\circ C$ durante 1 h. Se preparó una solución separada de 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno (148 mg, 0,486 mmol, 1 equiv.) en 2 ml de tolueno y se enfrió a $-40^\circ C$. Bajo agitación, la solución fría de NHC se añadió gota a gota a la solución fría de complejo W. Una vez que se completó la adición, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 min; después el solvente se eliminó *al vacío*. El residuo aceitoso amarillo anaranjado se trituro con hexano hasta obtener un sólido. El sólido se filtró y se extrajo con benceno. Los sólidos insolubles se filtraron. El benceno se eliminó *al vacío*. El sólido amarillo anaranjado se recrystalizó a partir de una mezcla de éter dietílico y THF. Rendimiento: 306 mg (80,4 %). En solución el ligando fosfina es lábil, lo que da como resultado un segundo conjunto de señales en el espectro de NMR. Solo se proporcionan las señales para las especies con fosfina unida. 1H

NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 11,63 (d, $^3J_{P-H}$ = 3,4 Hz, $^1J_{C-H}$ = 124,33 Hz, 1H, W=CH), 7,49 (m, 2H, Ph-P), 6,84 (m, 3H, Ph-P), 6,82 (s, 2H, Mes-Ar), 6,81 (s, 2H, Mes-Ar), 6,20 (s, 2H, N-CH=CH-N), 2,44 (s, 6H, Mes-Me), 2,33 (s, 6H, Mes-Me), 2,10 (s, 6H, Mes-Me), 1,85 (d, J_{P-H} = 10,57 Hz, 3H, P-Me), 1,65 (d, J_{P-H} = 9,61 Hz, 3H, P-Me), 0,97 (s, 9H, tBu); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 313,7 (d, J_{C-P} = 11,27 Hz, J_{W-C} = 153,75 Hz, W=C), 193 (d, J_{C-P} = 71,44 Hz, J_{W-C} = 147,1 Hz, N-C-N), 138,7 (*ipso*-Mes), 138,4 (d, J_{C-P} = 38,02 Hz, P-Ar), 137,5 (*p*-Mes), 136 (*o*-Mes), 135,6 (*o*-Mes), 130,8 (*m*-Mes), 129,5 (d, J_{C-P} = 2,07 Hz, P-Ar), 129,3 (P-Ar), 129,2 (P-Ar), 128,4 (P-Ar), 124,5 (N-CH=CH-N), 45,8 (C-Me₃), 33,3 (C-Me₃), 21,1 (Mes-Me), 19,7 (Mes-Me), 19,6 (Mes-Me), 15,5 (d, J_{C-P} = 35,31 Hz, P-Me), 13,6 (d, J_{C-P} = 28,09 Hz, P-Me); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): δ = 5,76 (m, PPhMe₂ unida), -33,18 (s, PPhMe₂ libre). Anal. Calculado para $C_{34}H_{45}Cl_2N_2OPW$: C, 52,12; H, 5,79; N, 3,58. Encontrado: C, 51,81; H, 5,783; N, 3,55.

Síntesis de $W(O)(CHCMe_3)(IMes)(OCCH_3(CF_3)_2)(Cl)$

Dentro de una caja de guantes se cargó un matraz Schlenk de 25 ml con 285 mg (0,364 mmol) de $W(O)(CHCMe_3)(IMes)(Cl)_2(PPhMe_2)$. El compuesto se disolvió en 5 ml de THF y se enfrió durante 30 min a -40 °C. Posteriormente, se añadieron 68,4 mg (0,364 mmol, 1 equiv.) de $LiOCMe(CF_3)_2$ en forma de un sólido. La suspensión se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 1 h. El solvente se eliminó *al vacío*. Se obtuvo un sólido aceitoso naranja. Se extrajo con benceno (5 ml) y se separó de los sólidos insolubles. El benceno se evaporó y el residuo se recrystalizó dos veces a partir de una mezcla de éter dietílico y pentano. Se recolecta un sólido cristalino amarillo y se lava con pentano frío (160 mg, 55,6 %). 1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 9,58 (s, 1H, J_{W-H} = 7,75 Hz, J_{C-H} = 120,9 Hz, W=CH), 6,71 (s, 2H, Mes-Ar), 6,69 (s, 2H, Mes-Ar), 6,01 (s, 2H, N-CH=CH-N), 2,17 (s, 6H, Mes-Me), 2,08 (s, 6H, Mes-Me), 2,02 (s, 6H, Mes-Me), 1,55 (s, 3H, CMe(CF₃)₂), 0,98 (s, 9H, tBu); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 284,7 (W=C), 191,8 (N-C-N), 140,6 (*ipso*-Mes), 137,4 (*p*-Mes), 136,2 (*o*-Mes), 135,7 (*o*-Mes), 130 (*m*-Mes), 129,8 (*m*-Mes), 124,6 (N-CH=CH-N), 44,3 (CMe₃), 31,4 (CMe₃), 21,3 (*p*-Mes-Me), 19,3 (*o*-Mes-Me), 19,1 (*o*-Mes-Me), 17,3 (OCMe(CF₃)₂), no se observaron señales de grupos CF₃; ^{19}F NMR (375 MHz, C_6D_6): δ = -77,07 (q, 3F, J = 9,5 Hz, CF₃), -77,30 (q, 3F, J = 9,5 Hz, CF₃). Anal. Calculado para $C_{30}H_{37}ClF_6N_2O_2W$: C, 45,56; H, 4,72; N, 3,54. Encontrado: C, 45,22; H, 4,579; N, 3,44.

Síntesis de $W(O)(CHCMe_3)(IMes)(OCCH_3(CF_3)_2)(OTf)$

El compuesto se preparó mediante un procedimiento similar al de 1 a partir de $W(O)(CHCMe_3)(IMes)(OCCH_3(CF_3)_2)(Cl)$ (131 mg, 0,166 mmol, 1 equiv.) y 1 equiv. de $AgOSO_2CF_3$. Rendimiento 95 mg (63 %). 1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 10,69 (s, J_{W-H} = 10,8 Hz, J_{C-H} = 122,5 Hz, 1H, W=CH), 6,77 (s, 2H, Mes-Ar), 6,73 (s, 2H, N-CH=CH-N), 5,98 (s, 2H, Mes-Ar), 2,14 (s, 6H, Mes-Me), 2,12 (s, 6H, Mes-Me), 2,07 (s, 6H, Mes-Me), 1,57 (s, 3H, CMe(CF₃)₂), 0,85 (s, 9H, tBu); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 281 (W=CH), 185,9 (N-C-N), 141,2 (*ipso*-Mes), 137,5 (*o*-Mes), 136,9 (*m*-Mes), 130,0 (*p*-Mes), 124,5 (N-CH=CH-N), 82,2 (m, CMe(CF₃)₂), 44,8 (CMe₃), 31,1 (CMe₃), 20,9 (*p*-Mes-Me), 18,3 (*o*-Mes-Me), 18,2 (*o*-Mes-Me), 17,7 (OCMe(CF₃)₂), no se observaron señales de grupos CF₃; ^{19}F NMR (375 MHz, C_6D_6): δ = -77,02 (OTf), -77,21 (m, CF₃), -77,31 (m, CF₃). Anal. Calculado para $C_{31}H_{37}F_9N_2O_2SW$: C, 41,16; H, 4,12; N, 3,10. Encontrado: C, 41,23; H, 4,157; N, 3,18.

Síntesis de $[W(O)(CHCMe_3)(IMes)(OCCH_3(CF_3)_2)][B(Ar^F)_4]$

$W(O)(CHCMe_3)(IMes)(OCCH_3(CF_3)_2)(Cl)$ (78,1 mg, 0,0987 mmol) se disolvió en 5 ml de CH_2Cl_2 y se enfrió a -40 °C durante 30 min. La solución se añadió a $NaB(Ar^F)_4$ sólido (85,6 mg, 1 equiv.). La suspensión se agitó durante 30 min. Se formó un precipitado incoloro. Después la solución se enfrió a -40 °C durante 30 min y se filtró a través de un filtro de fibra de vidrio. El filtrado se redujo *al vacío* a un tercio del volumen y se volvió a filtrar. Después de eliminar el solvente se formó una espuma aceitosa. Se trituró con pentano hasta que precipitó un sólido amarillo brillante. La fase de pentano se decantó y el sólido se secó *al vacío*. Rendimiento 120 mg (75,1 %). 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 10,65 (s, J_{W-H} = 8,9 Hz, J_{C-H} = 121,86 Hz, 1H, W=CH), 7,72 (m, br, 8H, BAr^F), 7,66 (s, 2H, N-CH=CH-N), 7,56 (s, 4H, BAr^F), 7,17 (s, 2H, Mes-Ar), 7,14 (s, 2H, Mes-Ar), 2,39 (s, 6H, Mes-Me), 2,07 (s, 6H, Mes-Me), 2,02 (s, 6H, Mes-Me), 1,62 (s, 3H, CMe(CF₃)₂), 0,98 (s, 9H, CMe₃); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 301,4 (W=CH), 181,7 (N-C-N), 162,3 (q, J_{C-B} = 49,8 Hz, 4xBC(BAr^F)), 143,5 (*ipso*-Mes), 136,1, 135,5, 135,4 (s, br, 4x2C, o-CH (BAr^F)), 134,5, 133,2, 131,2 (*m*-Mes), 131,1 (*m*-Mes), 129,5 (qq, J_{C-F} = 31,6 Hz, J_{C-B} = 2,7 Hz, 4xC-CF₃ (BAr^F)), 128,5 (N-CH=CH-N), 125,2 (q, J_{C-F} = 272,8 Hz, 4x2CF₃ (BAr^F)), 118,1 (sept, J_{C-F} = 3,8 Hz, *p*-CH (BAr^F)), 46,9 (CMe₃), 32 (CMe₃), 21,5 (*p*-Mes-Me), 19,5 (OCMe(CF₃)₂), 18,1 (*o*-Mes-Me), 17,9 (*o*-Mes-Me); ^{19}F NMR (375 MHz, CD_2Cl_2): δ = -62,86 (BAr^F), -78,61 (OCMe(CF₃)₂). Anal. Calculado para $C_{62}H_{49}BF_{30}N_2O_2W$: C, 46,01; H, 3,05; N, 1,73. Encontrado: C, 46,09; H, 3,292; N, 1,88.

Síntesis de $Mo(N-2,6-Me_2-C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(IMes)(OC_6F_5)OTf$

La reacción se llevó a cabo en una caja de guantes llena de nitrógeno. El complejo bistrifato-NHC ($Mo(N-2,6-Me_2-C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(IMes)(OTf)_2$) (388 mg, 0,41 mmol) se disolvió en 1,2-dicloroetano (15 ml) y se enfrió a -30 °C. A esta solución fría se añadió pentafluorofenolato de potasio (91 mg, 0,41 mmol, 1,0 equiv.) en forma de un sólido. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 3 horas. El progreso de la reacción se supervisó por 1H y ^{19}F NMR. El precipitado se filtró y el filtrado se evaporó a presión reducida, el producto crudo se cristalizó a partir de una mezcla de diclorometano/n-pentano a -30 °C para producir un sólido cristalino amarillo como producto (177 mg, 44 %). 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 13,70 s (1H, Mo=CH), 7,30 m (5H), 7,13 s (2H, NHC-CH-CH-), 6,92 m (3H), 6,62 s (2H, Mes-H), 6,41 s (2H, Mes-H), 2,40 br (6H, Mo=N-2,6-Me₂-C₆H₃), 2,08 s (3H, =CHC(CH₃)₂Ph), 2,07 s (6H, Mes-CH₃), 2,02 s (6H, Mes-CH₃), 1,84 (3H, =CHC(CH₃)₂Ph), 1,76 (6H, Mes-CH₃). ^{19}F NMR (282 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) =

78,93 s (3F, TfO), -16235 br (2F, oF-C₆F₅O), -168,98 m (2F, m-F-C₆F₅O), -174,47 tt (1F, J_{FF}=22,1, 6,5 Hz, p-F-C₆F₅O).

Síntesis de [Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(IMes)(OC₆F₅)(MeCN)⁺][B(Ar^F)₄]

- 5 La reacción se llevó a cabo en una caja de guantes llena de nitrógeno. El monotriflato (Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(IMes)(OC₆F₅)OTf) (168 mg, 0,17 mmol) se disolvió en diclorometano (4 ml) y se enfrió a -30 °C. A la solución fría de reactivo NaBAr^F₄ (152 mg, 0,17 mmol, 1,0 equiv.) y 1,7 equiv. de MeCN (12 mg, 0,29 mmol, 15 µl) en diclorometano (4 ml) se añadió la solución fría de complejo de molibdeno. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 3 horas adicionales. El progreso de la reacción se supervisó por ¹H y ¹⁹F NMR.
- 10 Después de completar la reacción, el precipitado se filtró y el filtrado se evaporó para producir un polvo amarillo. El producto crudo se cristalizó a partir de una mezcla de diclorometano/n-pentano a -30 °C para dar como resultado el producto puro como un sólido cristalino amarillo (211 mg, 71 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13,45 s (1H, Mo=CH), 7,72 br (8H, o-H-BAr^F₄), 7,56 br (4H, p-H-BAr^F₄), 7,19 m (5H), 7,07 m (3H), 6,98 m (2H), 6,84 br s (2H, Mes-H), 6,74 br s (2H, Mes-H), 2,22 s (6H, Mo=N-2,6-Me₂-C₆H₃), 2,22 s (6H, Mes-CH₃), 2,01 s (6H, Mes-CH₃), 1,96 s (6H, Mes-CH₃), 1,89 s (3H, =CHC(CH₃)₂Ph), 1,54 s (3H, =CHC(CH₃)₂Ph), 1,31 s (3H, MeCH₃). ¹⁹F NMRT282 MHz, CD₂Cl₂: δ (ppm) = -62,91 s (24F, CF₃-BAr^F₄), -161,20 m (2F, o-F-C₆F₅O), -165,77 m (2F, m-F-C₆F₅O), -170,75 m (1F, p-F-C₆F₅O).

Síntesis de [W(=O)(CHCMe₂Ph)(IMes)(OCMe(CF₃)₂)(MeCN)⁺][B(C₆F₅)₄]

- 20 La reacción se llevó a cabo en una caja de guantes llena de nitrógeno. El monoalcóxido (W(=O)(CHCMe₂Ph)(IMes)(OCMe(CF₃)₂)(Cl)) (150 mg, 0,18 mmol) se disolvió en diclorometano (4 ml) y se enfrió a -30 °C seguido de la adición de la solución fría de reactivo NaB(C₆F₅)₄ (126 mg, 0,18 mmol, 1,0 equiv.) en diclorometano (4 ml). La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 3 horas adicionales. El progreso de la reacción se supervisó por ¹H y ¹⁹F NMR. Después de completar la reacción, el precipitado se filtró y el filtrado se evaporó para producir un polvo
- 25 amarillo. El producto crudo se cristalizó a partir de acetonitrilo a -30 °C para dar como resultado el producto puro como un sólido cristalino amarillo (206 mg, 77 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 11,61 (s, ²J_{WH}=6,0 Hz, 1H, W=CH), 7,37 (s, 2H, NCH IMes), 7,28 (m, 2H, Neofilideno Ph C_{meta}-H), 7,16 (m, 3H, Neofilideno Ph C_{ortho}-H, Neofilideno Ph C_{para}-H), 7,09 (br s, 2H, CH Mes), 2,36 (s, 6H, CH₃ IMes), 7,05 (br s, 2H, CH Mes), 2,12 (s, 6H, CH₃ IMes), 2,06 (s, 6H, CH₃ IMes), 1,86 (s, 3H, CH₃ Neofilideno), 1,82 (s, 3H, CH₃ Neofilideno), 1,55 (sept, ⁴J_{HF}=1,2 Hz, 3H, CH₃ - OCCH₃(CF₃)₂). ¹⁹F NMR (282 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = -75,2 (q, ⁴J_{FF}=8,4 Hz, 3F, CF₃), -77,1 (q, ⁴J_{FF}=8,4 Hz, 3F, CF₃), -133,2 (m, 8F, C_{orto}-F), -163,7 (t, ³J_{FF}=20,3 Hz, 4F, C_{para}-F), -167,6 ppm (m, 8F, C_{meta}-F).
- 30

Síntesis de complejos soportados en sílice [(IMes) insaturados] de acuerdo con la invención

- 35 Síntesis de [(≡SiO)W(=O)(=CHCMe₂Ph)(IMes)(TfO)], 1@SiO₂

- Una solución amarilla de W(O)(CHCMe₂Ph)(IMes)(TfO)(OCMe(CF₃)₂) (39,0 mg, 0,040 mmol, 1,05 equiv.) en benceno (5 ml) se añadió a una suspensión de SiO₂₋₍₇₀₀₎ (0,146 g, 0,038 mmol de SiOH, 1 equiv.) en benceno (2 ml) a 25 °C en una caja de guantes llena de Ar. La suspensión se agitó lentamente durante toda la noche. El sólido se recolectó por filtración y se lavó mediante ciclos de suspensión/filtración en benceno (7*1 ml). El sólido amarillo pálido resultante se secó completamente a alto vacío (10⁻⁵ mbar) a temperatura ambiente durante 4 h para proporcionar 150 mg del compuesto del título. Todas las soluciones de filtrado se recolectaron y se analizaron por espectroscopía de ¹H NMR en C₆D₆ con el uso de ferroceno como estándar interno lo que indicó que se liberaron 0,13 mmol de tBU_{F6}OH tras el injerto. Análisis elemental: W 2,51 %, C 5,55 %, H 0,62 %, N 0,40 % correspondientes a 34 C/W (esperado 32), 45 H/W (esperado 37), 3 F/W (esperado 3), 2 N (esperado 2).
- 40
- 45

Síntesis de [(≡SiO)W(=O)(=CHCMe₂Ph)(IMes)](B(Ar^F)₄), 2@SiO₂

- Una solución amarilla de [W(O)(CHCMe₂Ph)(IMes)(OCMe(CF₃)₂)](B(Ar^F)₄) (33,4 mg, 0,019 mmol, 1,05 equiv.) se añadió a una suspensión de SiO₂₋₍₇₀₀₎ (0,726 g, 0,018 mmol de SiOH, 1 equiv.) en benceno (2 ml) a 25 °C en una caja de guantes llena de Ar. La suspensión se agitó lentamente durante toda la noche. El sólido se recolectó por filtración y se lavó mediante ciclos de suspensión/filtración en benceno (7*1 ml). El sólido marrón resultante se secó completamente a alto vacío (10⁻⁵ mbar) a temperatura ambiente durante 4 h para proporcionar 80 mg del compuesto del título. Todas las soluciones de filtrado se recolectaron y se analizaron por espectroscopía de ¹H NMR en C₆D₆ con el uso de ferroceno como estándar interno lo que indicó que se liberaron 0,14 mmol de tBU_{F6}OH tras el injerto. Análisis elemental: W 2,67 %, C 11,21 %, H 0,68 %, F 6,22 % N 0,38 % correspondientes a 64 C/W (esperado 63), 47 H/W (esperado 49), 23 F/W (esperado 24), 2 N (esperado 2).
- 50
- 55

Síntesis de [(≡SiO)Mo(=N-2-tBu-C₆H₄)(=CHCMe₂Ph)(IMes)](B(Ar^F)₄), 14@SiO₂

- Una solución amarilla de [Mo(N-2-tBu-C₆H₄)(CHCMe₂Ph)(IMes)-(OCH(CF₃)₂)](B(Ar^F)₄) (31,8 mg, 0,018 mmol, 1,05 equiv.) se añadió a una suspensión de SiO₂₋₍₇₀₀₎ (0,509 g, 0,017 mmol de SiOH, 1 equiv.) en benceno (2 ml) a 25 °C en una caja de guantes llena de Ar. La suspensión se agitó lentamente durante toda la noche. El sólido se recolectó por filtración y se lavó mediante ciclos de suspensión/filtración en benceno (7*1 ml). El sólido marrón resultante se secó completamente a alto vacío (10⁻⁵ mbar) a temperatura ambiente durante 3 h para proporcionar 80 mg del compuesto del título. Análisis elemental: Mo 1,37 %, C 10,84 %, H 0,74 %, F 7,43 % N 0,71 % correspondientes a 62,3 C/W (esperado 73), 51,4 H/W
- 60
- 65

(esperado 61), 27,4 F/W (esperado 24), 3,5 N (esperado 3).

Síntesis de $[(\text{SiO})\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMes})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]_9 @ \text{SiO}_2$:

- 5 Una solución de $[\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{OC}_6\text{F}_5)(\text{IMes})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (201 mg, 0,116 mmol, 1,05 equiv.) en una mezcla de benceno (3 ml) y diclorometano (2 ml) se añadió a una suspensión de $\text{SiO}_2\text{-(700)}$ (489 mg, 0,11 mmol de SiOH, 1 equiv.) en benceno (7 ml) a 25 °C en una caja de guantes llena de nitrógeno. La suspensión se agitó lentamente durante 4 h. El sólido se recolectó por filtración y se lavó mediante ciclos de suspensión/filtración en benceno (5*3 ml). El sólido naranja pálido resultante se secó completamente a alto vacío (10^{-5} mbar) a temperatura ambiente durante 4 h para proporcionar
- 10 500 mg del compuesto del título. Todas las soluciones de filtrado se recolectaron y se analizaron por espectroscopía de ^1H y ^{19}F NMR en C_6D_6 con el uso de dioxano como estándar interno lo que indicó que se liberaron 0,22 mmol de $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ tras el injerto.

Síntesis de $[(\text{SiO})\text{W}(\text{=O})(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMes})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_{15} @ \text{SiO}_2$

- 15 Una solución de $[\text{W}(\text{=O})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMes})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (105 mg, 0,068 mmol, 1,05 equiv.) en una mezcla de benceno (3 ml) y diclorometano (2 ml) se añadió a una suspensión de $\text{SiO}_2\text{-(700)}$ (300 mg, 0,065 mmol de SiOH, 1 equiv.) en benceno (5 ml) a 25 °C en una caja de guantes llena de nitrógeno. La suspensión se agitó lentamente durante 4 h. El sólido naranja pálido resultante se secó completamente a alto vacío (10^{-5} mbar) a temperatura ambiente durante 4 h para proporcionar
- 20 350 mg del compuesto del título. Todas las soluciones de filtrado se recolectaron y se analizaron por espectroscopía de ^1H y ^{19}F NMR en C_6D_6 con el uso de dioxano como estándar interno lo que indicó que se liberaron 0,108 mmol de tBuF_6OH tras el injerto.

- 25 Síntesis de precursores moleculares $[(\text{H}_2\text{IMes}) \text{ saturados}]$ para compuestos de acuerdo con la invención

Síntesis de $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{Ph})\text{OTf}(\text{OC}_6\text{F}_5)(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{H}_2\text{IMes})$ (M. Buchmeiser, *ChemCatChem* 2016, 8, 2710-2723):

- 30 La reacción se llevó a cabo en una caja de guantes llena de nitrógeno. El bistriflato ($\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{H}_2\text{IMes})$) (238 mg, 0,25 mmol) se disolvió en 1,2-dicloroetano (15 ml) y se enfrió a -30 °C. A esta solución fría se añadió pentafluorofenolato de potasio (56 mg, 0,25 mmol, 1,0 equiv.) en forma de un sólido. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 3 horas. El progreso de la reacción se supervisó por ^1H y ^{19}F NMR. El precipitado se filtró y el filtrado se evaporó a presión reducida, el crudo se cristalizó a partir de una mezcla de diclorometano/n-pentano a -30 °C para producir un sólido cristalino amarillo como producto (185 mg, 75 %). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 13,81 s (1H, Mo=CH), 7,36 m (2H, =CH(CH₃)Ph), 7,29 m (2H, =CH(CH₃)Ph), 7,28 m (1H, =CHC(CH₃)₂Ph), 6,80-6,95 m (3H, Mo=N-2,6-diMe-Ph), 6,56 s (2H, Mes-H), 6,36 s (2H, Mes-H), 3,78-4,08 m (4H, NHC-CH₂), 2,40 br (6H, Mo=N-2,6-diMe-Ph), 2,27 s (6H, Mes-CH₃), 2,18 s (3H, =CHC(CH₃)₂Ph), 2,01 s (6H, Mes-CH₃), 2,00 (6H, Mes-CH₃), 1,86 (3H, =CHC(CH₃)₂Ph). ^{19}F NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -78.9 s (3F, TfO), -162,4 br(2F, o-F-C₆F₅O), -169,0 m (2F, m-F-C₆F₅O), -174,9 tt (1F, J_{FF}=22,1,6,5 Hz, p-F-C₆F₅O).

- 40 Síntesis de $[\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{Ph})(\text{OC}_6\text{F}_5)(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{H}_2\text{IMes})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (M. Buchmeiser, *ChemCatChem* 2016, 8, 2710-2723):

- 45 La reacción se llevó a cabo en una caja de guantes llena de nitrógeno. El monotriflato ($\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{Ph})\text{OTf}(\text{OC}_6\text{F}_5)(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{H}_2\text{IMes})$) (177 mg, 0,18 mmol) se disolvió en diclorometano (4 ml) y se enfrió a -30 °C. A la solución fría de reactivo NaBAR^F_4 (160 mg, 0,18 mmol, 1,0 equiv.) y 1,7 equiv. de MeCN (13 mg, 0,31 mmol, 16 ml) en diclorometano (4 ml) se añadió la solución fría de complejo de molibdeno. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 3 horas adicionales. El progreso de la reacción se supervisó por ^1H y ^{19}F NMR. Después de completar la reacción, el precipitado se filtró y el filtrado se evaporó para producir un polvo amarillo. El producto crudo se cristalizó a partir de una mezcla de diclorometano/n-pentano a -30 °C para dar como resultado el producto puro como un sólido cristalino amarillo (251 mg, 80 %). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 13,42 s (1H, Mo=CH), 7,72 br (8H, o-H-BAR^F₄), 7,56 br (4H, p-H-BAR^F₄), 7,23 m (2H, =CHC(CH₃)₂Ph), 7,16 m (1H, =CHC(CH₃)₂Ph), 7,00-7,11 m (3H, Mo=N-2,6-diMe-Ph), 6,98 m (2H, =CHC(CH₃)₂Ph), 6,77 sbr (2H, Mes-H), 6,69 br s (2H, Mes-H), 4,01 m (4H, NHC-CH₂), 2,26 s (6H, Mes-CH₃), 2,22 s (3H, =CHC(CH₃)₂Ph), 2,20 s (6H, Mes-CH₃), 2,17 s (6H, Mes-CH₃), 1,86 s (3H, =CHC(CH₃)₂Ph), 1,52 s (3H, CH₃), 1,32 s (3H, CH₃). ^{19}F NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = -62,9 s (24F, CF₃-BAR^F₄), -1609 m (2F, o-F-C₆F₅O), -165,8 m (2F, m-F-C₆F₅O), -170,7 m (1F, p-F-C₆F₅O).

Síntesis de complejos soportados en sílice $[(\text{H}_2\text{IMes}) \text{ saturados}]$ de acuerdo con la invención

- 60 Síntesis de $[(\text{SiO})\text{Mo}(\text{2,6-Me}_2\text{Ph})(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{H}_2\text{IMes})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]_{10} @ \text{SiO}_2$ (M. Buchmeiser, *ChemCatChem* 2016, 8, 2710-2723):

- 65 Una solución de $[\text{Mo}(\text{2,6-Me}_2\text{Ph})(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OC}_6\text{F}_5)(\text{H}_2\text{IMes})(\text{CH}_3\text{CN})][\text{B}(\text{Ar}^F)_4]$ (240 mg, 0,137 mmol, 1,05 equiv.) en una mezcla de benceno (3 ml) y diclorometano (5 ml) se añadió a una suspensión de $\text{SiO}_2\text{-(700)}$ (580 mg, 0,13 mmol de SiOH, 1 equiv.) en benceno (7 ml) a 25 °C en una caja de guantes llena de nitrógeno. La suspensión se agitó lentamente durante 4 h. El sólido se recolectó por filtración y se lavó mediante ciclos de suspensión/filtración en benceno (5*3 ml). El

sólido naranja pálido resultante se secó completamente a alto vacío (10^{-5} mbar) a temperatura ambiente durante 4 h para proporcionar 650 mg del compuesto del título. Todas las soluciones de filtrado se recolectaron y se analizaron por espectroscopía de ^1H y ^{19}F NMR en C_6D_6 con el uso de dioxano como estándar interno lo que indicó que se liberaron 0,22 mmol de $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ tras el injerto.

Pruebas Catalíticas

Metátesis de cis-4-noneno:

A $t=0$, una solución 0,95 M de cis-4-noneno en tolueno que contenía heptano como estándar interno (0,1 M) se añadió al catalizador introducido en un frasco de base cónica que contenía un agitador magnético en forma de ala, y la mezcla de reacción se agitó a 600 rpm y se mantuvo a 30°C con el uso de un bloque de calentamiento de aluminio. Se tomaron como muestra alícuotas de 5 μl de la solución, se diluyeron con tolueno puro (100 μl) y se inactivaron mediante la adición de 1 μl de acetato de etilo húmedo. La solución resultante se analizó mediante un GC/FID (Agilent Technologies 7890 A) equipado con una columna HP-5 (Agilent Technologies). La conversión y la selectividad de EZ se muestran mediante [ec.1,2,3]. La conversión en el equilibrio se alcanza a aproximadamente 50 %.

$$\text{Conversión de producto}_t = \frac{\sum[\text{productos}]_t}{[\text{sustrato}]_{\text{ini}}} (1)$$

$$\text{Selectividad de Z} = \frac{\sum[\text{productos Z}]_t}{\sum[\text{productos}]_t} (2)$$

$$\text{Selectividad de E} = \frac{\sum[\text{productos E}]_t}{\sum[\text{productos}]_t} (3)$$

Tabla S1: Metátesis de cis-4-noneno por complejos **1@SiO₂**, **2@SiO₂**,

Complejo	% en moles	TOF _{3min} (min ⁻¹)	Tiempo hasta el equilibrio
1@SiO₂	0,1	10	360 min
2@SiO₂	0,1	90	< 5 min
2@SiO₂	0,02	120	60 min

Las **Figuras 2 y 3** muestran la dependencia de la conversión del tiempo, respectivamente, la dependencia de la selectividad de E/Z del tiempo, cuando se usa el compuesto **1@SiO₂**.

Las **Figuras 4 y 5** muestran la dependencia de la conversión del tiempo, respectivamente, la dependencia de la selectividad de E/Z del tiempo, cuando se usa el compuesto **2@SiO₂**.

Las **Figuras 6 y 7** muestran el efecto sobre la conversión, respectivamente, la selectividad de EZ, en comparación con la **Figura 4**, respectivamente la **Figura 5**, cuando la concentración del compuesto **2@SiO₂** se reduce de 0,1 % en moles a 0,02 % en moles.

Metátesis de 1-noneno:

A $t=0$, una solución 0,79 M de 1-noneno en tolueno que contenía heptano como estándar interno (0,08 M) se añadió al catalizador introducido en un frasco de base cónica que contenía un agitador magnético en forma de ala, y la mezcla de reacción se agitó a 600 rpm y se mantuvo a 30°C con el uso de un bloque de calentamiento de aluminio. Se tomaron como muestra alícuotas de 5 μl de la solución (mediante la apertura del frasco), se diluyeron con tolueno puro (100 μl) y se inactivaron mediante la adición de 1 μl de acetato de etilo húmedo. La solución resultante se analizó mediante un GC/FID (Agilent Technologies 7890 A) equipado con una columna HP-5 (Agilent Technologies). La conversión en el equilibrio se alcanza a aproximadamente 93 % en nuestras condiciones.

Tabla S2: Metátesis de 1-noneno por complejos **1@SiO₂**, **2@SiO₂** (0,02 % en moles, 30°C).

Complejo	TOF _{3min} (min ⁻¹)	Tiempo hasta el equilibrio
1@SiO₂	4	26 % de conversión después de 24 h
2@SiO₂	421	17 h (92 % de conversión)

Tabla S3: Metátesis de 1-noneno por complejos **2@SiO₂** (0,002 % en moles, 30 °C).

Complejo	TOF _{3min} (min ⁻¹)	Tiempo hasta el equilibrio
2@SiO ₂	2457	74 % de conversión después de 24 h

Tabla S4: Metátesis de 1-noneno por complejos **2@SiO₂** (0,0001 % en moles, 30 °C).

Complejo	TOF _{3min} (min ⁻¹)	Tiempo hasta el equilibrio
2@SiO ₂	831	61 % de conversión después de 24 h

Tabla S5: Metátesis de 1-noneno por complejos **2@SiO₂** (0,0001 % en moles, 70 °C)

Complejo	TOF _{3min} (min ⁻¹)	Tiempo hasta el equilibrio
2@SiO ₂	1046	58 % de conversión después de 24 h

Metátesis de oleato de etilo:

A t=0, una solución 0,53 M de oleato de etilo en tolueno que contenía octadecano como estándar interno (0,08 M) se añadió al catalizador introducido en un frasco de base cónica que contenía un agitador magnético en forma de ala, y la mezcla de reacción se agitó a 600 rpm y se mantuvo a 30 °C con el uso de un bloque de calentamiento de aluminio. Se tomaron como muestra alícuotas de 5 µl de la solución (mediante la apertura del frasco), se diluyeron con tolueno puro (100 µl) y se inactivaron mediante la adición de 1 µl de acetato de etilo húmedo. La solución resultante se analizó mediante un GC/FID (Agilent Technologies 7890 A) equipado con una columna HP-88 (Agilent Technologies). La conversión y la selectividad de E/Z se muestran mediante [ec.1,2,3]. La conversión en el equilibrio se alcanza a aproximadamente 50 %.

Tabla S6: Metátesis de oleato de etilo por el compuesto **2@SiO₂** (0,1 % en moles, 30 °C).

Complejo	TOF _{3min} (min ⁻¹)	Tiempo hasta el equilibrio
2@SiO ₂	<1	8 h

Tabla S7: Metátesis de oleato de etilo por el compuesto **2@SiO₂** (0,001 % en moles, 70 °C).

Complejo	TOF _{3min} (min ⁻¹)	Tiempo hasta el equilibrio
2@SiO ₂	400	13 % después de 1 hora

Metátesis de dialil éter

A t=0, una solución 0,1 M de dialil éter en tolueno se añadió al catalizador introducido en un matraz Schlenk y la mezcla de reacción se agitó a 500 rpm y se mantuvo a 30 °C con el uso de un bloque de calentamiento de aluminio. Se tomaron como muestra alícuotas de 0,5 ml de la solución, se diluyeron con benceno deuterado (1 ml) y se analizaron por NMR.

Metátesis de dialildifenilsilano

A t=0, una solución 0,1 M de dialildifenilsilano en tolueno se añadió al catalizador introducido en un matraz Schlenk y la mezcla de reacción se agitó a 500 rpm y se mantuvo a 30 °C con el uso de un bloque de calentamiento de aluminio. Se tomaron como muestra alícuotas de 0,5 ml de la solución, se diluyeron con benceno deuterado (1 ml) y se analizaron por NMR.

Etenólisis de oleato de etilo

El oleato de etilo (1,51 mmol, 470,2 mg) se pesó en un revestimiento dentro de una caja de guantes y se añadió una suspensión del 2@SiO₂ (10,5 mg, 1,52 mmol, 0,1 % en moles) en 1 ml de tolueno. Después el revestimiento de vidrio se colocó en un bloque de reactor calentado, la autoclave se selló, se presurizó a 10 bar de etileno (3 ciclos de llenado y liberación) y se calentó a 60 °C durante 1 hora a presión constante de etileno (10 bar) y agitación mecánica a 600 rpm. Después de este tiempo, el reactor se enfrió bajo etileno y se abrió. La cuantificación de la fase líquida por GC indicó una conversión final de 93 % con una selectividad de 82 % para los productos de metátesis cruzada (1-deceno y 9-decenoato de etilo).

Prueba de metátesis de propeno en reactor de flujo

El catalizador seleccionado (15 mg, 2,18 mmol) mezclado con 2,5 g de SiC se cargó en el reactor de flujo en la caja de

guantes. Después el reactor se conectó al instrumento de microactividad PID, y las conexiones se enjuagaron con una mezcla de argón:propeno 2:1 (en volumen) durante 2 h. La velocidad de flujo de la mezcla de argón:propeno 2:1 se ajustó después a 60 ml.min⁻¹, 1,5 Bar (565 mol de propeno/mol de W/min⁻¹) y la temperatura se ajustó a 30 °C. La apertura de la válvula que conecta el reactor a la línea de gas corresponde al comienzo de la prueba catalítica. La reacción se supervisó por GC con el uso de un automuestreador.

Reciclaje del catalizador, prueba de cis-4-noneno

Etapa a: una solución 0,96 M de cis-4-noneno en tolueno que contenía heptano como estándar interno (0,1 M) se añadió a 2@SiO₂ (relación catalizador a sustrato de 1000) en un frasco de base cónica que contenía un agitador magnético en forma de ala. **Etapa b:** la mezcla de reacción se agitó a 600 rpm y se mantuvo a 30 °C con el uso de un bloque de calentamiento de aluminio durante 30 min, con toma de muestras de la mezcla de reacción después de 3, 5, 10 y 30 minutos. Después de dejar que el catalizador soportado sedimentara, la mezcla de olefinas se filtró, el catalizador se lavó con tolueno y se reemplazó por la misma cantidad de solución fresca de cis-non-4-eno, manteniendo la relación catalizador a sustrato a 1000. La etapa b se repitió tres veces y sin ninguna pérdida notable de actividad del catalizador (ver la Tabla S8).

Tabla S8 TON (TON es el número de recambio y simboliza el número de conversiones químicas de las moléculas de sustrato por unidad de tiempo con respecto al catalizador usado) (min⁻¹) a 3 min y % de conversión productiva (la conversión en el equilibrio corresponde a aproximadamente 50 %) después de 30 min durante los ciclos descritos anteriormente para 2@SiO₂

Ciclo	TON (min ⁻¹)	% de conversión
I	86	50
II	88	50
III	90	50

Reciclaje del catalizador, prueba de 1-noneno

Etapa a: una solución 0,8 M de 1-noneno en tolueno que contenía heptano como estándar interno (0,1 M) se añadió a 2@SiO₂ (relación catalizador a sustrato de 1000) en un frasco de base cónica que contenía un agitador magnético en forma de ala. **Etapa b:** la mezcla de reacción se agitó a 600 rpm y se mantuvo a 30 °C con el uso de un bloque de calentamiento de aluminio durante 30 min, con toma de muestras de la mezcla de reacción después de 3 y 5 minutos. Después de dejar que el catalizador soportado sedimentara, la mezcla de olefinas se filtró, el catalizador se lavó con tolueno y se reemplazó por la misma cantidad de solución fresca de 1-noneno, manteniendo la relación catalizador a sustrato a 1000. La etapa b se repitió tres veces (**Tabla S9**).

Tabla S9: TON (min⁻¹) a 3 min y % de conversión productiva (la conversión en el equilibrio corresponde a aproximadamente 50 %) después de 5 min durante los ciclos descritos anteriormente para 2@SiO₂

Ciclo	TON (min ⁻¹)	% de conversión
I	167	61
II	123	51
III	129	52

La Figura 8 muestra la dependencia de la conversión del tiempo de propeno por el compuesto 2@SiO₂ de acuerdo con la invención en condiciones de flujo en un reactor de flujo, y **la Figura 9** muestra los TON (eje y) de la metátesis de propeno por el compuesto 2@SiO₂ en condiciones de flujo (eje x: tiempo en días).

Comparación de la eficacia catalítica en la homometátesis de metil-9-dodecenoato (DDAME)

[(≡SiO)Mo(NAr)(=CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)] (Ar = 2,6-di-isopropil-fenilo; Me₂Pyr = 2,5-dimetilpirrolida) se preparó de acuerdo con el documento WO 2015/003815 para la comparación. La eficacia del compuesto 2@SiO₂ se comparó en la homometátesis de metil-9-dodecenoato (DDAME) por catalizadores a 100 ppm mol (0,01 % en moles), a 120 °C después de 1 h y 5 h. Los resultados se resumen en la Tabla S10:

Tabla S10:

	Comparación	2@SiO ₂
Conversión [%] después de 1 hora	37	51
Conversión [%] después de 5 h	38	51

Método para convertir un compuesto de acuerdo con la invención en otro compuesto de acuerdo con la invención mediante intercambio de alquilideno

Síntesis de $[(\equiv\text{SiO})\text{W}(=\text{O})(=\text{CH}(\text{2-CH}_3\text{O})\text{Ph})(\text{IMes})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$, 11@SiO₂:

Una solución de 2-metoxiestireno (2,7 mg, 0,020 mmol, 2,0 equiv.) en benceno (1 ml) se añadió a una suspensión de $[(\equiv\text{SiO})\text{W}(=\text{O})(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMes})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$, 2@SiO₂, (100 mg, 0,099 mmol) en benceno (2 ml) a 25 °C en una caja de guantes llena de nitrógeno y la suspensión se agitó lentamente durante 2 h. El sólido se recolectó por filtración y se lavó mediante ciclos de suspensión/filtración en benceno (3*3 ml). El sólido rojo oscuro resultante se secó a alto vacío (10⁻⁵ mbar) a temperatura ambiente durante 2 h para proporcionar 90 mg del compuesto del título. Todas las soluciones de filtrado se recolectaron y se analizaron por espectroscopía de ¹H NMR en C₆D₆ con el uso de ferroceno como estándar interno lo que indicó que se liberaron 0,09 mmol de =CHCMe₂Ph tras la reacción de intercambio de alquilideno.

Síntesis de $[(\equiv\text{SiO})\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{Ph})(=\text{CH}(\text{2-CH}_3\text{O})\text{Ph})(\text{IMes})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$, 13@SiO₂:

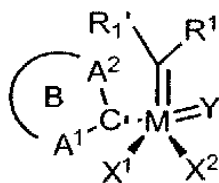
Una solución de 2-metoxiestireno (5,9 mg, 0,044 mmol, 2,0 equiv.) en benceno (1 ml) se añadió a una suspensión de $[(\equiv\text{SiO})\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{Ph})(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{IMes})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$, 9@SiO₂ en forma de su complejo con acetonitrilo (100 mg, 0,022 mmol) en benceno (2 ml) a 25 °C en una caja de guantes llena de nitrógeno y la suspensión se agitó lentamente durante 2 h. El sólido se recolectó por filtración y se lavó mediante ciclos de suspensión/filtración en benceno (3*3 ml). El sólido rojo oscuro resultante se secó a alto vacío (10⁻⁵ mbar) a temperatura ambiente durante 2 h para proporcionar 95 mg del compuesto del título. Todas las soluciones de filtrado se recolectaron y se analizaron por espectroscopía de ¹H NMR en C₆D₆ con el uso de ferroceno como estándar interno lo que indicó que se liberaron 0,21 mmol de =CHCMe₂Ph tras la reacción de intercambio de alquilideno.

Síntesis de $[(\equiv\text{SiO})\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{Ph})(=\text{CH}(\text{2-CH}_3\text{O})\text{Ph})(\text{H}_2\text{IMes})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$, 12@SiO₂:

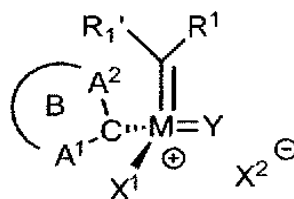
Una solución de 2-metoxiestireno (5,9 mg, 0,044 mmol, 2,0 equiv.) en benceno (1 ml) se añadió a una suspensión de $[(\equiv\text{SiO})\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{Ph})(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{H}_2\text{IMes})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$, 10@SiO₂ en forma de su complejo con acetonitrilo, (100 mg, 0,022 mmol) en benceno (2 ml) a 25 °C en una caja de guantes llena de nitrógeno y la suspensión se agitó lentamente durante 2 h. El sólido se recolectó por filtración y se lavó mediante ciclos de suspensión/filtración en benceno (3*3 ml). El sólido rojo oscuro resultante se secó a alto vacío (10⁻⁵ mbar) a temperatura ambiente durante 2 h para proporcionar 95 mg del compuesto del título. Todas las soluciones de filtrado se recolectaron y se analizaron por espectroscopía de ¹H NMR en C₆D₆ con el uso de ferroceno como estándar interno lo que indicó que se liberaron 0,21 mmol de =CHCMe₂Ph tras la reacción de intercambio de alquilideno.

REIVINDICACIONES

1. El compuesto de la Fórmula general I o la Fórmula II



I



II

en donde:

A¹ es NR² o PR²;

A² es CR²R^{2'}, NR², PR², O o S;

C es un átomo de carbono de carbeno;

el **anillo B** incluye A¹-C-A² y es un anillo de 5 a 7 miembros no sustituido o mono- o multisustituido, que puede contener además de A¹ y A² heteroátomos adicionales seleccionados de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, y cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;

R² y **R^{2'}** son independientemente entre sí H, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquenilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₃ a C₁₂-cicloalquilo, un residuo de C₆ a C₁₀₀-polioxaalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₅ a C₁₄-arilo o heteroarilo, un residuo de C₃ a C₁₄-ariloxi, un residuo de C₁ a C₁₈-perfluoroalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-percloroalquilo lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo parcialmente fluorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₁ a C₁₈-alquilo parcialmente clorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, un residuo de C₆ a C₁₄-arilo perfluorado o parcialmente fluorado, un residuo de C₆ a C₁₄-arilo perclorado o parcialmente clorado;

y, cuando A¹ y A² son NR² o PR², respectivamente, R² puede ser igual o puede ser diferente, o

R² y R² en conjunto forman un residuo de C₁ a C₁₈-alquilenilo lineal o ramificado;

M es Cr, Mo o W;

X¹ es un residuo de un óxido sólido, en donde el óxido sólido se enlaza a M por medio de oxígeno, en donde dicho oxígeno es parte de dicho óxido sólido;

X² se selecciona del grupo que comprende o que consiste en halogenuro, preferentemente F y Cl, C₁ a C₁₈-carboxilatos, C₁ a C₁₈-alcóxidos, C₁ a C₁₈-alcóxidos fluorados, C₁ a C₁₈-carboxilatos mono- o polihalogenados, C₆ a C₁₈-monofenolato, bifenolato o terfenolato no sustituido, mono- o multisustituido, en donde los sustituyentes en el monofenolato, bisfenolato o terfenolato tienen el significado de halógeno o R², C₁ a C₁₈-tiolato, C₆ a C₁₈-monotiofenolato, tiobifenolato o tioterfenolato no sustituido, mono- o multisustituido, en donde los sustituyentes en el tiomonofenolato, tiobisfenolato o tioterfenolato tienen el significado de halógeno o R², trifluorometano sulfonato, pirrol-1-ilo, opcionalmente sustituido con uno o más de R², -NH-(CO)-R², -N(R²)₂, en donde R² se selecciona independientemente entre sí, o aniones no coordinantes;

Y es oxígeno, azufre, N-adamantilo, N-terc-butilo, N-(C₆₋₁₄)arilo, en donde el arilo puede estar sustituido con uno o más de halógeno, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado o fenilo sustituido o no sustituido, cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;

R¹ y **R^{1'}** son independientemente entre sí H, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado o C₆ a C₁₄-arilo no sustituido o sustituido, en donde los sustituyentes tienen el significado de R²; o **R¹** y **R^{1'}** son independientemente entre sí orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi; o en donde **R¹** y **R^{1'}** son independientemente entre sí H y orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi.

2. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde **M** es Mo o W, preferentemente en donde **M** es W.

3. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde **Y** es oxígeno.

4. El compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde **R¹** y **R^{1'}** son independientemente entre sí H y terc-butilo, o H y CMe₂Ph; o en donde al menos uno de **R¹** y **R^{1'}** es orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi; o en donde **R¹** y **R^{1'}** son independientemente entre sí H y orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi.

5. El compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el **anillo B** es un heterociclo seleccionado del grupo que comprende o que consiste en: imidazol-2-ilideno 1,3-disustituido, imidazolidin-2-ilideno 1,3-disustituido, tetrahidropirimidin-2-ilideno 1,3-disustituido, diazepin-2-ilideno 1,3-disustituido, dihidrodiazepin-2-ilideno 1,3-disustituido, tetrahidrodiazepin-2-ilideno 1,3-disustituido, tiazol-2-ilideno N-sustituido, tiazolin-2-ilideno N-sustituido, triazol-2-ilideno N-sustituido, dihidrotriazol-2-ilideno N-sustituido, triazolin-2-ilideno mono- o multisustituido, tiadiazol-2-ilideno N-sustituido, tiadiazolin-2-ilideno mono- o multisustituido y tetrahidrotriazol-2-ilideno mono- o multisustituido, en donde el heterociclo puede tener uno o más sustituyentes adicionales, en donde dichos sustituyentes tienen independientemente el significado de R² o halógeno o NR².

6. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el **anillo B** se selecciona de 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno, 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazol-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazol-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-dimetil-bencimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazolidin-2-ilideno, 1-mesitil-3-[2-(piridin-2-il)-2-et-2-il]imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazolidin-2-ilideno, 4,5-dicloro-1,3-dimetil-2-imidazol-2-ilideno, 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno, 3,5-tetrametil-1-mesitil-pirrolidin-2-ilideno.
7. El compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde cuando **X²** es un anión no coordinante, dicho anión en la Fórmula II se selecciona de tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-*t*-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato.
8. El compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el óxido sólido se selecciona del grupo que comprende o que consiste en: sílice, titania, circonia, óxido de cerio, alúmina, o una mezcla de dos o más de los mismos.
9. El compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el óxido sólido es sílice y **X¹** es O-Si(O-)₃.
10. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la sílice está comprendida en un soporte sólido.
11. El compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde **M** se selecciona de Mo o W;
Y se selecciona de oxígeno, azufre, N-adamantilo, N-*terc*-butilo, N-(C₆₋₁₄)arilo, en donde el arilo puede estar sustituido con uno o más de halógeno, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado, C₁ a C₁₈-alquiloxi lineal o ramificado o fenilo sustituido o no sustituido, cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;
el **anillo B** se selecciona de 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno, 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazol-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazol-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-dimetil-bencimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazolidin-2-ilideno, 1-mesitil-3-[2-(piridin-2-il)-2-et-2-il]imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazolidin-2-ilideno, 4,5-dicloro-1,3-dimetil-2-imidazol-2-ilideno, 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno, 3,5-tetrametil-1-mesitil-pirrolidin-2-ilideno;
R¹ y **R₁'** son independientemente entre sí H y *terc*-butilo, o H y CMe₂Ph; o en donde al menos uno de **R¹** y **R₁'** es orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi; o en donde **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí H y orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi;
X¹ es (-O-)₃Si-O-; y
X² se selecciona del grupo que comprende o que consiste en haluro, preferentemente F y Cl, C₁ a C₁₈-alcóxidos, C₁ a C₁₈-alcóxidos fluorados, trifluorometano sulfonato, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-*t*-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato; o
en donde
M se selecciona de Mo o W;
Y se selecciona de oxígeno, N-adamantilo, N-*terc*-butilo, N-(C₆₋₁₄)arilo, en donde el arilo puede estar sustituido con uno o más de halógeno, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado, C₁ a C₁₈-alquiloxi lineal o ramificado o fenilo sustituido o no sustituido, cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;
el **anillo B** se selecciona de 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno, 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazol-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazol-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-dimetil-bencimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazolidin-2-ilideno, 1-mesitil-3-[2-(piridin-2-il)-2-et-2-il]imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazolidin-2-ilideno, 4,5-dicloro-1,3-dimetil-2-imidazol-2-ilideno, 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno, 3,5-tetrametil-1-mesitil-pirrolidin-2-ilideno;
R¹ y **R₁'** son independientemente entre sí H y *terc*-butilo, o H y CMe₂Ph; o en donde al menos uno de **R¹** y **R₁'** es orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi; o en donde **R¹** y **R₁'** son independientemente entre sí H y orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi;
X¹ es (-O-)₃Si-O-; y
X² se selecciona del grupo que comprende o que consiste en F y Cl, C₁ a C₁₈-alcóxidos fluorados, trifluorometano sulfonato, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-*t*-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato; o
en donde
M se selecciona de Mo o W;
Y se selecciona de oxígeno, N-adamantilo, N-*terc*-butilo, N-(C₆₋₁₄)arilo, en donde el arilo puede estar sustituido con uno o más de halógeno, C₁ a C₁₈-alquilo lineal o ramificado, C₁ a C₁₈-alquiloxi lineal o ramificado o fenilo sustituido o no sustituido, cuyos sustituyentes tienen el significado de R²;
el **anillo B** se selecciona de 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno, 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazol-2-ilideno, 1,3-di-*terc*-butilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazol-2-ilideno, 1,3-diisopropilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-dimetil-bencimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazolidin-2-ilideno, 1-mesitil-3-[2-(piridin-2-il)-2-et-2-il]imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazolidin-2-ilideno, 4,5-dicloro-1,3-dimetil-2-imidazol-2-ilideno, 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno, 3,5-tetrametil-1-mesitil-pirrolidin-2-ilideno;

diisopropilimidazolidin-2-ilideno, 1,3-dimetil-bencimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazol-2-ilideno, 1,3-diciclohexilimidazolidin-2-ilideno, 1-mesitil-3-[2-(piridin-2-il)-2-et-2-il]imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazol-2-ilideno, 1-mesitil-3-(2-fenil-et-2-il)-imidazolidin-2-ilideno, 4,5-dicloro-1,3-dimetil-2-imidazol-2-ilideno, 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno, 3,5-tetrametil-1-mesitil-pirrolidin-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y terc-butilo, o H y CMe₂Ph; o en donde al menos uno de **R**¹ y **R**₁' es orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi; o en donde **R**¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y orto-alcoxifenilo, preferentemente en donde el alcoxi es C₁ a C₆-alcoxi;

X¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² se selecciona del grupo que comprende o que consiste en F y Cl, trifluorometano sulfonato, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-t-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato.

12. El compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde

M es W;

Y es oxígeno;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y CMe₂Ph;

X¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es trifluorometano sulfonato;

o

M es W;

Y es oxígeno;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y CMe₂Ph;

X¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es W;

Y es N-terc-butilo;

el **anillo B** es 4,5-dicloro-1,3-dimetil-imidazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y terc-butilo; **X**¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es Cl;

o

M es W;

Y es N-terc-butilo;

el **anillo B** es 4,5-dicloro-1,3-dimetil-imidazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y terc-butilo; **X**¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es tetrakis(nonafluoro-t-butoxi)aluminato;

o

M es W;

Y es O;

el **anillo B** es 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y CMe₂Ph; **X**¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-2,6-diclorofenilo;

el **anillo B** es 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y CMe₂Ph; **X**¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-2-trifluorometilfenilo;

el **anillo B** es 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y CMe₂Ph; **X**¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-3,5-dimetilfenilo;

el **anillo B** es 1,3,5-trifenil-triazol-2-ilideno;

R¹ y **R**₁' son independientemente entre sí H y CMe₂Ph; **X**¹ es (-O-)₃Si-O-; y

X² es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-2,6-dimetilfenilo;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno;

R^1 y R_1' son independientemente entre sí H y CMe_2Ph ; X^1 es $(-O)_3Si-O-$; y X^2 es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-2,6-dimetilfenilo;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno;

R^1 y R_1' son independientemente entre sí H y CMe_2Ph ; X^1 es $(-O)_3Si-O-$; y

X^2 es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es O;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno;

R^1 y R_1' son independientemente entre sí H y 2-metoxifenilo; X^1 es $(-O)_3Si-O-$; y X^2 es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-2,6-dimetilfenilo;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazolidin-2-ilideno;

R^1 y R_1' son independientemente entre sí H y 2-metoxifenilo; X^1 es $(-O)_3Si-O-$; y X^2 es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-2,6-dimetilfenilo;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno;

R^1 y R_1' son independientemente entre sí H y 2-metoxifenilo; X^1 es $(-O)_3Si-O-$; y

X^2 es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es Mo;

Y es N-2-*terc*-butilfenilo;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno;

R^1 y R_1' son independientemente entre sí H y CMe_2Ph ;

X^1 es $(-O)_3Si-O-$; y

X^2 es tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato;

o

M es W;

Y es O;

el **anillo B** es 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno;

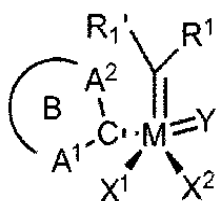
R^1 y R_1' son independientemente entre sí H y CMe_2Ph ;

X^1 es $(-O)_3Si-O-$; y

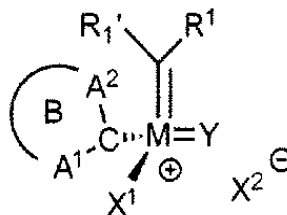
X^2 es tetrakis(pentafluorofenil)borato

13. El método para elaborar un compuesto de la Fórmula general I o II como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende al menos la siguiente etapa (S):

(S): hacer reaccionar un óxido sólido con un compuesto de la Fórmula general III o IV



III



IV

en donde A^1 , A^2 , C, anillo B, X^2 , R^1 y R_1' tienen el significado definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 con respecto a los compuestos de la Fórmula general I y II; y

X^1 es C_{0-8} sulfonato, preferentemente FSO_2O , CF_3SO_2O , $C_4F_9SO_2O$, CH_3SO_2O , $p-CH_3C_6H_4SO_2O$; halogenuro, preferentemente cloruro, bromuro y yoduro; nitrato y fosfato y C_{1-8} ésteres de fosfato; C_{1-8} alcoholato, preferentemente $(CF_3)(CH_3)CH-O$, $(CF_3)_2CH-O$ o $(CF_3)_3C-O$, o C_6F_5-O .

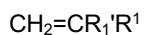
14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende además la etapa (R) antes de la etapa (S):
(R): calentar el óxido sólido, preferentemente en donde el óxido sólido es sílice, y preferentemente además en donde la sílice está comprendida en un soporte sólido.

15. El método para formar una olefina a partir de una primera y una segunda olefinas en una reacción de metátesis, que comprende la etapa (T):

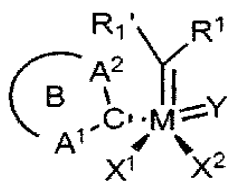
(T): hacer reaccionar la primera olefina con la segunda olefina en presencia de un compuesto de la Fórmula general I o II como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, o elaborado de acuerdo con un método como se define en cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14; en donde la primera y la segunda olefinas pueden ser iguales o pueden ser diferentes entre sí.

16. El método para convertir un compuesto de la Fórmula general I o la Fórmula general II como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en un compuesto de la Fórmula general VI o la Fórmula general VII, que comprende al menos la etapa (U):

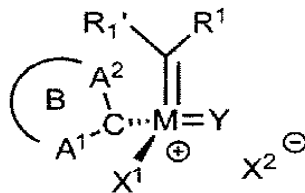
(U): hacer reaccionar dicho compuesto de la Fórmula general I con un compuesto de la Fórmula general V para producir dicho compuesto de la Fórmula general VI, o hacer reaccionar dicho compuesto de la Fórmula general II con un compuesto de la Fórmula general V para producir dicho compuesto de la Fórmula general VII,



V



VI



VII

en donde al menos uno de R_1' y R^1 en el compuesto de la Fórmula V es diferente de al menos uno de R_1' y R^1 como se define en la Fórmula general I o la Fórmula general II, y en donde R_1' y R^1 en la Fórmula general VI y la Fórmula general VII tienen el mismo significado que en la Fórmula general V.

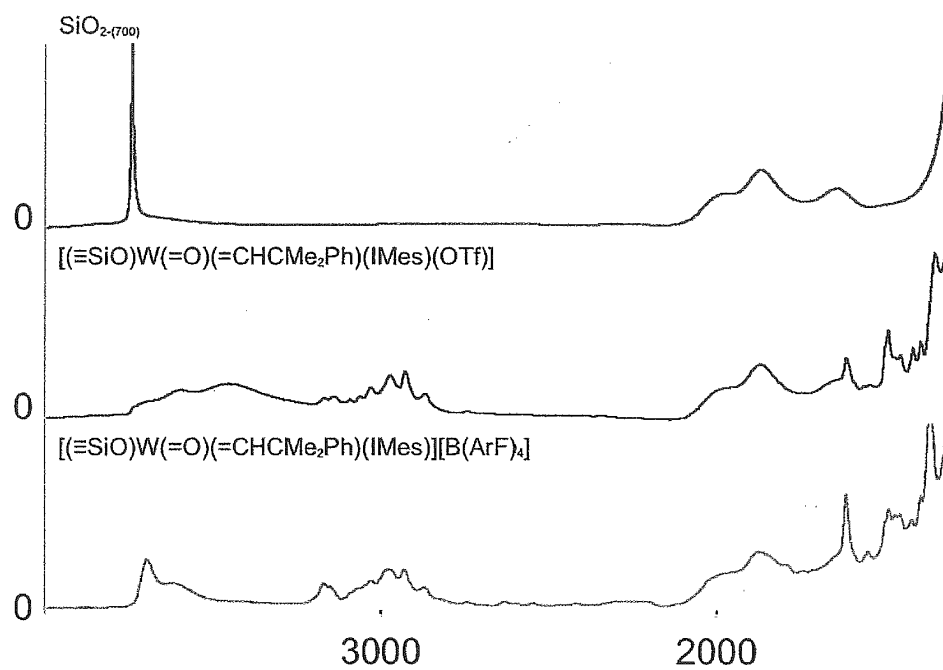


Figura 1

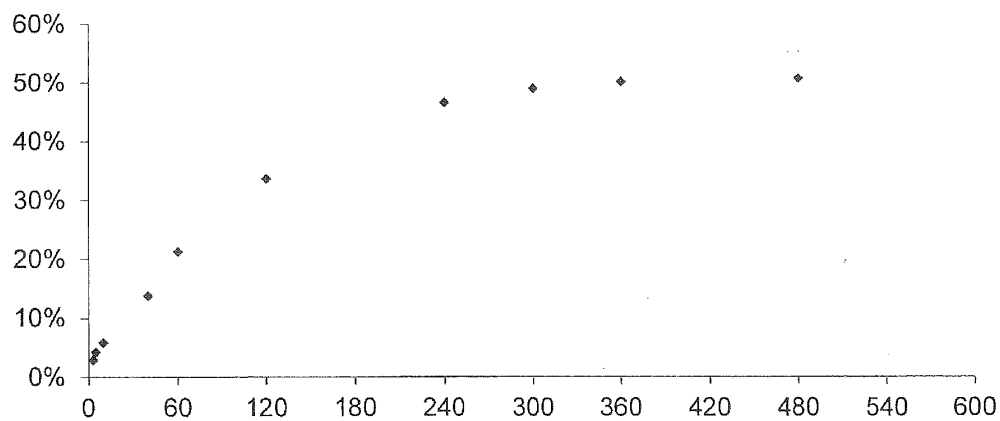


Figura 2

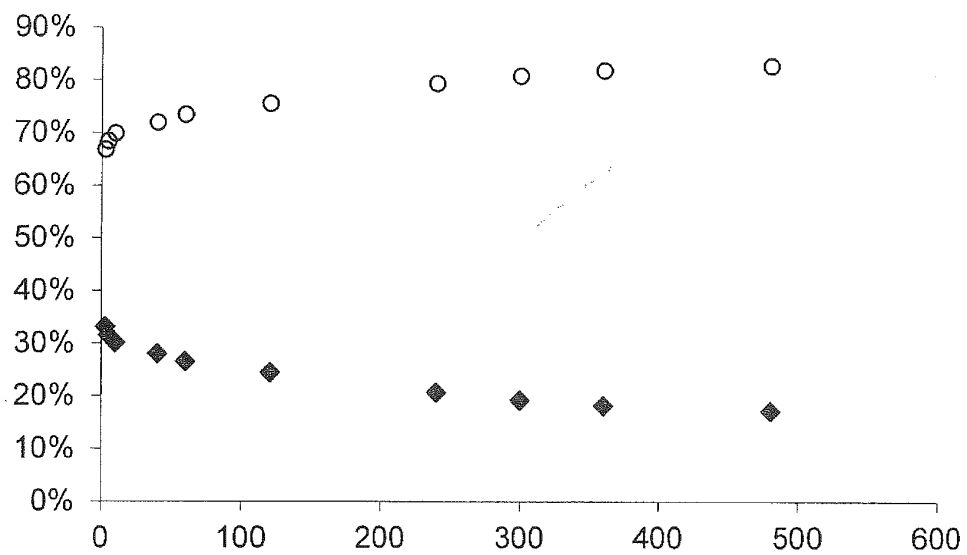


Figura 3

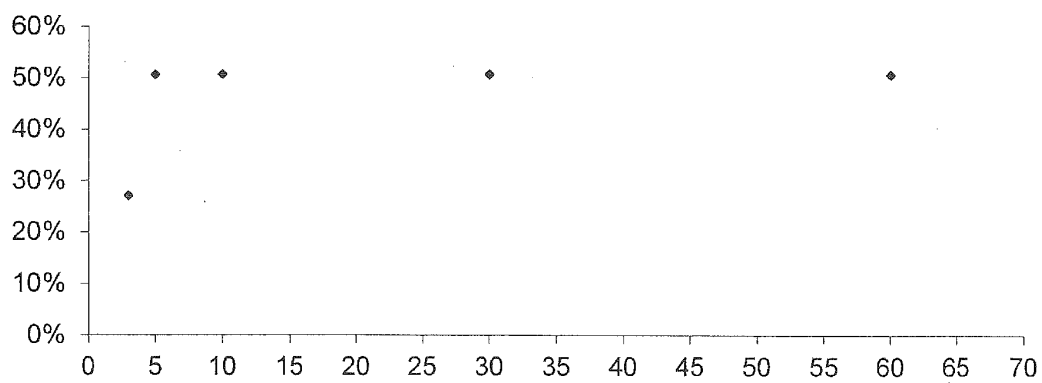


Figura 4

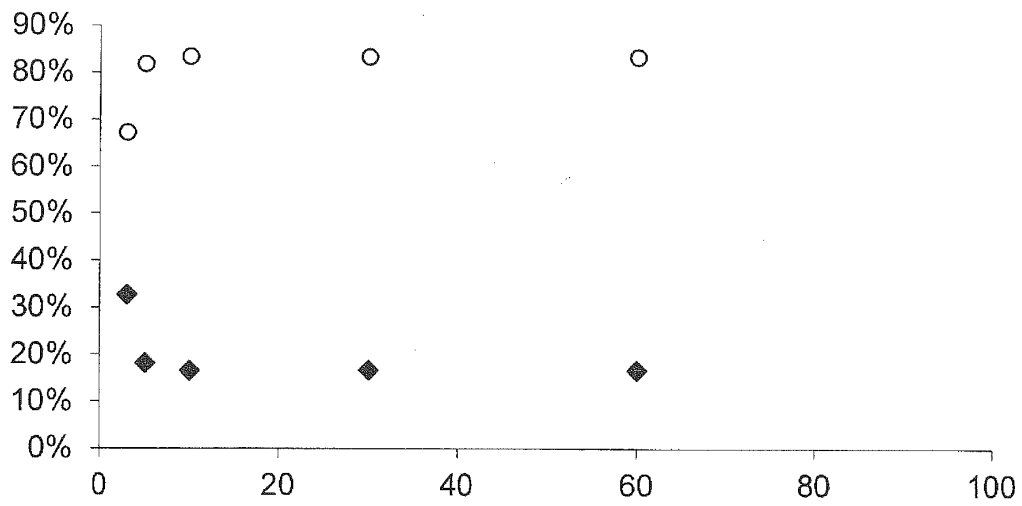


Figura 5

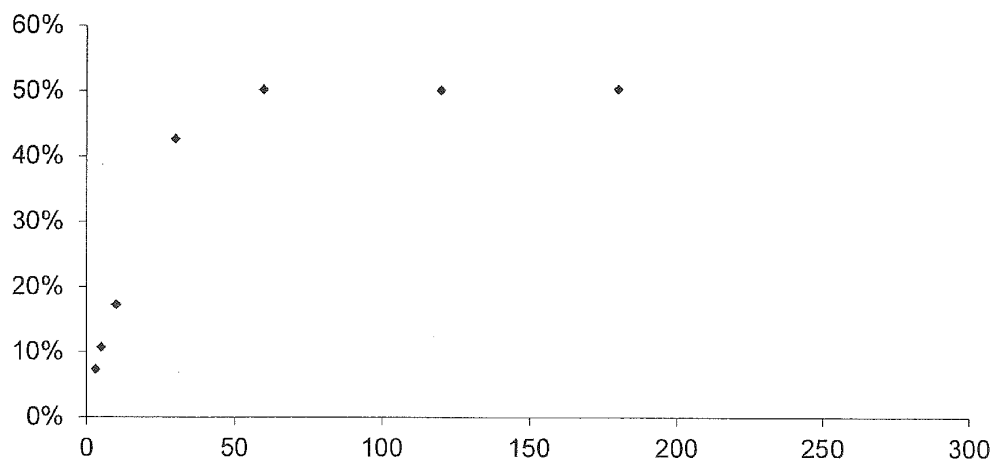


Figura 6

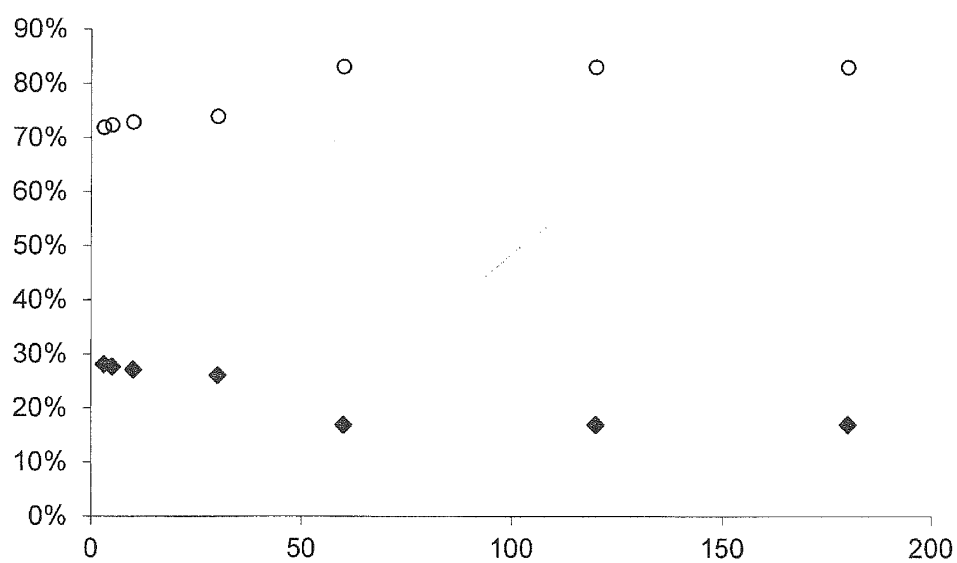


Figura 7

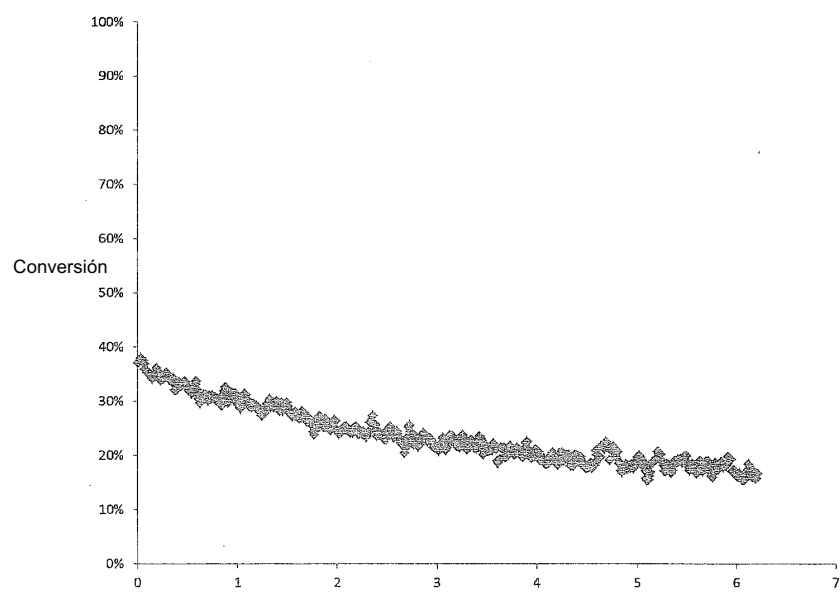


Figura 8

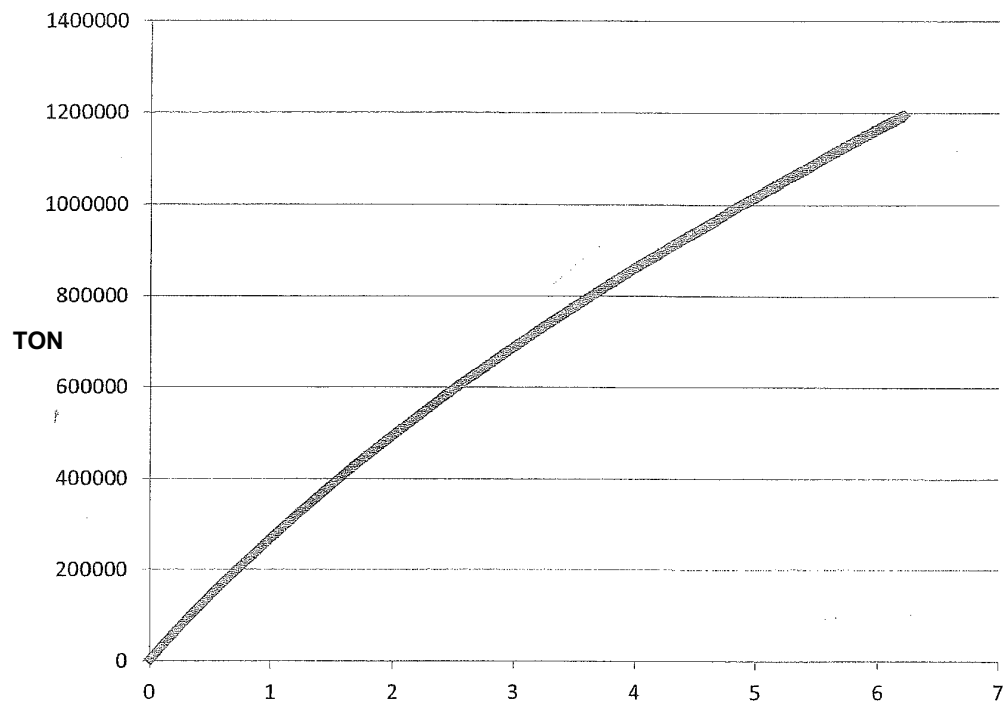


Figura 9