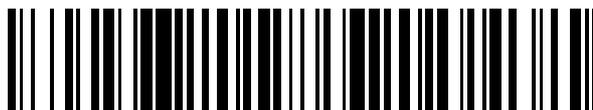


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 342**

51 Int. Cl.:

B01J 31/16 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
C07C 67/333 (2006.01)
C07C 41/18 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)
C07B 37/10 (2006.01)
B01J 31/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2006 E 06830411 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 1965915**

54 Título: **Complejo de metal de transición soportado y su uso en la catálisis**

30 Prioridad:

06.12.2005 DE 102005058255
09.12.2005 DE 102005058980

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.01.2015

73 Titular/es:

RAPP POLYMERE GMBH (100.0%)
ERNST-SIMON-STRASSE 9
72072 TUEBINGEN, DE

72 Inventor/es:

BANNWARTH, WILLI;
MICHALEK, FLORIAN y
RÜHE, JÜRGEN

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 527 342 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

Complejo de metal de transición soportado y su uso en la catálisis

La presente invención se refiere a catalizadores de metátesis de olefina en forma de un complejo de metal de transición soportado y a su uso en la metátesis de olefina, así como a los correspondientes procedimientos para la metátesis de olefina catalizada por metal de transición.

Son de importancia destacada una separabilidad y reutilización sencillas de los catalizadores tanto para procedimientos industriales como para cuestiones académicas. Entre los aspectos económicos, un catalizador idealmente debería ser completamente reutilizable. Con relación a esto, los catalizadores inmovilizados y heterogéneos presentan ventajas prácticas y económicas frente a los homogéneos.

Sin embargo, la selección de un portador adecuado y del tipo de conexión del catalizador con el portador está ligada a algunas dificultades. Particularmente, hay que observar que se conserven las altas actividades, selectividades y velocidades de reacción conseguibles con catalizadores de metal de transición homogéneos, y que los productos estén lo más exentos posibles de impurezas metálicas y otras.

En el campo de la metátesis de olefina, por ejemplo, los primeros ensayos de conexión de catalizadores, que se basaban en alquilidenos de rutenio de tipo Grubbs con poliestireno, fueron solo limitadamente exitosos, y el catalizador unido a polímero generado era aproximadamente dos órdenes de magnitud menos activo que el análogo homogéneo. Además, el reprocesamiento y reutilización conducían a pérdidas de actividad. Desde entonces, ha habido otros ensayos para soportar los catalizadores de metátesis en cuestión. Se encuentra una revisión de ello, por ejemplo, en M. R. Buchmeiser, *New J. Chem.* 2004, 28, 549-557.

Se asocian numerosas ventajas al uso de dióxido de carbono supercrítico como medio de reacción para reacciones catalizadas por metal de transición. Aspectos tecnoindustriales como la no inflamabilidad, la inocuidad ecológica y toxicológica, la evitación en principio de una interfase gas/líquido, así como las posibles simplificaciones del procesamiento, hablan a favor del uso de dióxido de carbono supercrítico como alternativa a los disolventes convencionales. Así, se ha descrito ya en el ejemplo de metátesis de olefina que no solo es posible "transferir" reacciones al medio supercrítico, sino que el perfil de propiedades ventajoso del dióxido de carbono permite ampliar la extensión de aplicación de una reacción establecida de modo notable (A. Fürstner, D. Koch, K. Langemann, W. Leitner, C. Six, *Angew. Chem.* 1997, 109, 2562-2565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2466-1469; A. Fürstner, L. Ackermann, K. Beck, H. Hori, D. Koch, K. Langemann, M. Liebl, C. Six, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 9000-9006).

La catálisis homogénea en dióxido de carbono supercrítico está sin embargo a menudo perjudicada por la baja solubilidad del catalizador en el disolvente apolar. Esto impide actualmente con frecuencia modificar la esfera de ligandos del catalizador con grupos perfluorados, para elevar la solubilidad. Es un ejemplo de ello el acoplamiento de Stille en dióxido de carbono supercrítico con complejos de Pd, cuyos ligandos de fosfina presentan sustituyentes perfluorados (T. Osswald, S. Schneider, S. Wang, W. Bannwarth, *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 2965-2967). Aunque la incorporación de sustituyentes perfluorados contribuye ciertamente a una solubilidad elevada del catalizador en dióxido de carbono supercrítico, está sin embargo también ligada a la posibilidad de una fuga aumentada (denominada "lixiviación") del catalizador.

Basándose en esto, era objetivo de la presente invención poner a disposición catalizadores cuyo uso en dióxido de carbono supercrítico estuviera acompañado de altas conversiones con una fuga comparativamente baja.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que el objetivo anterior se consigue uniendo complejos de metal de transición con portadores especiales.

Son por tanto objeto de la presente invención los complejos de metal de transición soportados dados a conocer en las reivindicaciones 1 y 3.

Es también objeto de la presente invención el uso de los complejos de metal de transición soportados según la invención en la metátesis de olefina.

Además, se da a conocer un procedimiento para la metátesis de olefina catalizada por metal de transición en dióxido de carbono supercrítico, que se caracteriza porque el catalizador de metátesis de olefina es un complejo de metal de transición soportado dado a conocer a continuación.

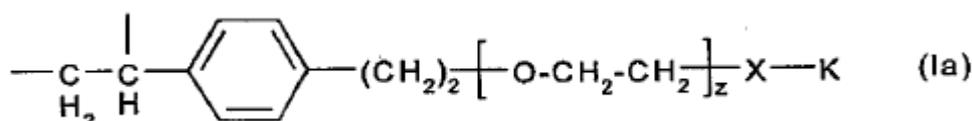
Son adecuados como portadores determinados materiales tanto orgánicos como inorgánicos que son esencialmente insolubles en dióxido de carbono supercrítico. Sin embargo, pueden ser hinchables en dióxido de carbono supercrítico, particularmente los portadores orgánicos.

El tipo de conexión del complejo de metal de transición a través del grupo X se rige por el tipo de complejo y particularmente por los grupos funcionales procurados para esta conexión. En general, se prefieren enlaces éter,

éster, amida o uretano debido su fácil accesibilidad sintética, en la medida en que estos garanticen una conexión estable del complejo de metal de transición en la condiciones de aplicación.

- 5 Entre los poliestirenos, se encuentran las matrices poliméricas adecuadas, que se designan también como resinas de Merrifield, de las que han de citarse particularmente, por ejemplo, los poliestirenos reticulados con la ayuda de divinilbenceno. Son de especial importancia según la invención los poliestirenos con un grado de reticulación relativamente bajo, por ejemplo, aquellos que son obtenibles mediante reticulación con 0,5 a 2 %, preferiblemente con aproximadamente 1 %, de divinilbenceno (en % en moles referido a los monómeros utilizados en la polimerización).

- 10 Una forma de realización de acuerdo con la presente invención presenta el catalizador de metátesis de olefina en forma de un complejo de metal de transición soportado en una matriz de poliestireno que comprende unidades estructurales de fórmula (Ia):

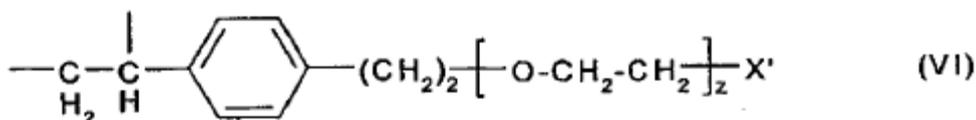


en la que

- z tiene el valor de un número de 3 a 20;
- 15 X representa un enlace directo, oxígeno, azufre, $-\text{N}(\text{R}^1)-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}(\text{O}=\text{C})-$, $-\text{N}(\text{R}^1)(\text{O}=\text{C})-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)-$, $-\text{O-CHR}^1\text{-O}-$, $-\text{OC}(=\text{O})\text{N}(\text{R}^1)-$, $-\text{N}(\text{R}^1)\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $>\text{C}(=\text{O})$ o $>\text{C}(=\text{S})$;
- R^1 representa hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; y
- K es un complejo de wolframio, molibdeno o rutenio.

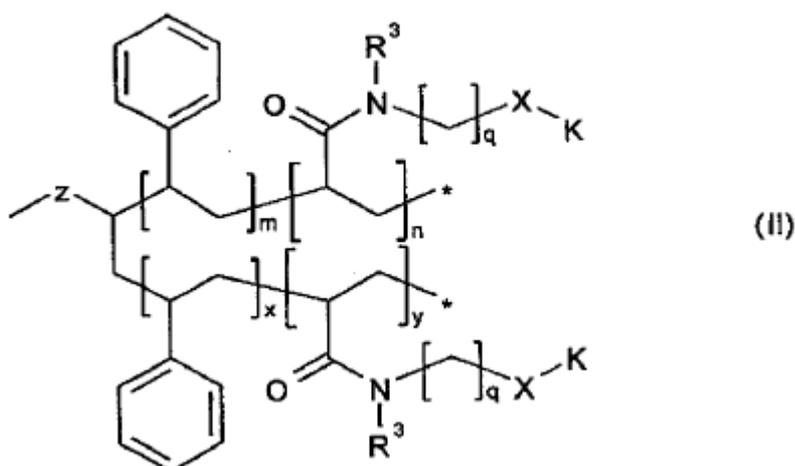
- 20 En las realizaciones anteriores correspondientes, el índice z, que da el número medio de unidades de polietileno por oligómero de polietileno en la fórmula (Ia), representa preferiblemente un número con un valor en el intervalo de 5 a 15. Se prefieren especialmente según la invención complejos de metal de transición soportados de fórmula (Ia) en la que z posee aproximadamente el valor 10.

Las matrices poliméricas según la invención con oligómeros de etilenglicol unidos a las mismas, por ejemplo matrices de poliestireno, que comprenden unidades estructurales de fórmula (VI):



- 25 en la que X' representa un grupo que forma mediante reacción del grupo X con un complejo de metal de transición correspondientemente modificado, por ejemplo, OH, SH y NH_2 , son por ejemplo obtenibles mediante reacción con óxido de etileno de poliestireno funcionalizado con hidroxietilo, y en caso necesario transformación de los grupos hidroxilo terminales en grupos X' , y pueden obtenerse comercialmente además, por ejemplo, como los productos comercializados con los nombres comerciales HypoGel® de Rapp Polymere GmbH, Tubinga (Alemania).
- 30

- Otra forma de realización de acuerdo con la invención se basa en el complejo de metal de transición soportado sobre una matriz de gel de sílice a la que está unida un copolímero de acrilamida-estireno. A este respecto, las unidades de acrilamida sirven tanto para la unión a la matriz como para la conexión del complejo de metal de transición. Por lo tanto, los complejos de metal de transición soportados presentan estas unidades estructurales de fórmula (II):
- 35



en la que

Z representa un enlace o un espaciador;

m tiene el valor de un número de 1 a 5.000;

5 n tiene el valor de un número de 1 a 5.000;

x tiene el valor de un número de 1 a 5.000;

y tiene el valor de un número de 1 a 5.000;

X representa un enlace directo, oxígeno, azufre, $-N(R^1)-$, $-C(=O)O-$, $-O(O=C)-$, $-N(R^1)(O=C)-$, $-C(=O)N(R^1)-$, $-O-CHR^1-O-$, $-OC(=O)N(R^1)-$, $-N(R^1)C(=O)O-$, $>C(=O)$ o $>C(=S)$;

10 R^1 representa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ;

R^3 representa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ;

q tiene el valor de un número de 2 a 5,

K es un complejo de wolframio, molibdeno o rutenio,

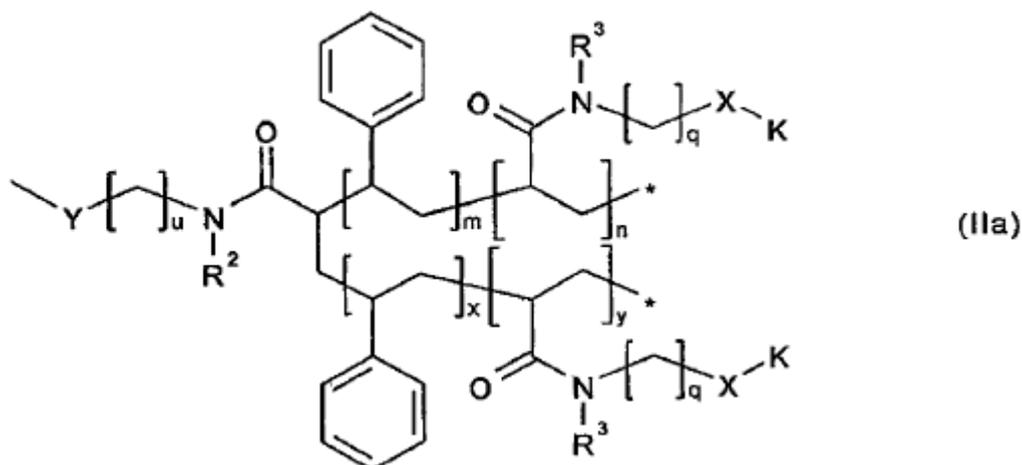
en la que las unidades monoméricas indexadas con m, n, x e y están distribuidas estadísticamente.

15 Preferiblemente, la relación molar de $(m + x) : (n + y)$, o sea la relación molar de unidades de estireno a unidades de acrilamida, se encuentra en el intervalo de 99:1 a 60:40, particularmente en el intervalo de 98:2 a 70:30 y con especial preferencia en el intervalo de 97:3 a 75:25.

20 El gel de sílice representa entre los materiales inorgánicos la matriz más frecuentemente usada, ya que es neutra y sus propiedades, así como la posibilidad de modificación de su superficie, se han investigado bien. Así, las superficies de dichos materiales inorgánicos pueden dotarse de modo en sí conocido con grupos funcionales a través de los que puede unirse el copolímero. Para ello, se usan en general silanos, particularmente alcoxisilanos, que por un lado se unen a grupos hidroxilo de superficie libres y por otro lado portan una funcionalidad a través de la cual puede unirse el copolímero, directa o indirectamente, a la superficie de la matriz inorgánica. Particularmente, los procedimientos de sol-gel en sí conocidos, permiten poner a disposición matrices que presentan polisiloxanos a medida con funcionalidades adecuadas.

25

Según una forma de realización preferida de la presente invención, el catalizador de metátesis de olefina en forma de un complejo de metal de transición soportado presenta una matriz de gel de sílice que comprende las unidades estructurales de fórmula (IIa):



en la que

Y representa Si, Si(OR⁴) o Si(OR⁴)₂, en la que las valencias libres del silicio están unidas por una parte al alquileo (CH₂)_u y por otra al gel de sílice a través del oxígeno;

5 m tiene el valor de un número de 1 a 5.000;

n tiene el valor de un número de 1 a 5.000;

x tiene el valor de un número de 1 a 5.000;

y tiene el valor de un número de 1 a 5.000;

10 X representa un enlace directo, oxígeno, azufre, -N(R¹)-, -C(=O)O-, -O(O=C)-, -N(R¹)(O=C)-, -C(=O)N(R¹)-, -O-CHR¹-O-, -OC(=O)N(R¹)-, -N(R¹)C(=O)O-, >C(=O) o >C(=S);

R¹ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

R² representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

R³ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

R⁴ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

15 q tiene el valor de un número de 2 a 5,

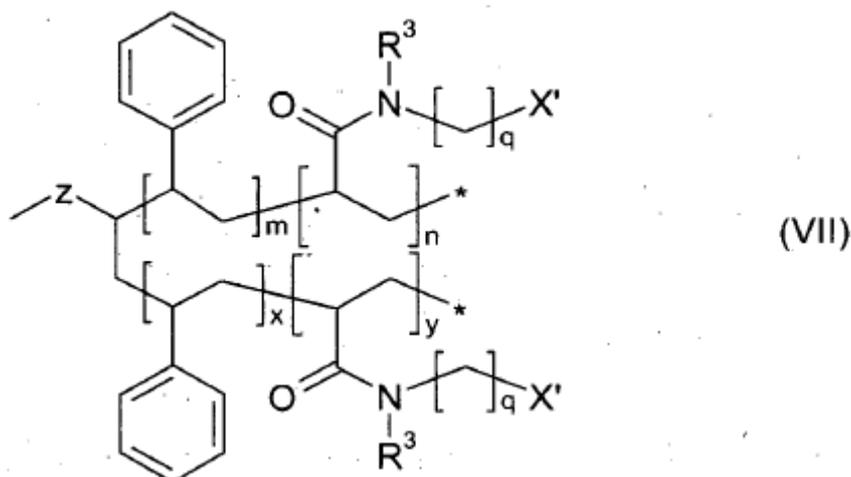
u tiene el valor de un número de 2 a 5, y

K es un complejo de metal de transición,

en la que las unidades monoméricas indexadas con m, n, x e y están distribuidas estadísticamente.

20 La relación molar de unidades de estireno a unidades de acrilamida es preferiblemente como se da anteriormente para la fórmula II.

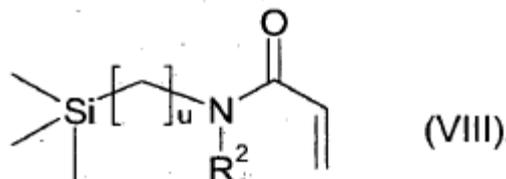
Las matrices inorgánicas según la invención con copolímero de acrilamida-estireno unido con ellas, es decir matrices inorgánicas, que comprenden las unidades estructurales de fórmula (VII):



en la que X' representa un grupo que forma el grupo X mediante reacción con un complejo de metal de transición modificado correspondiente, por ejemplo, OH, SH y NH₂,

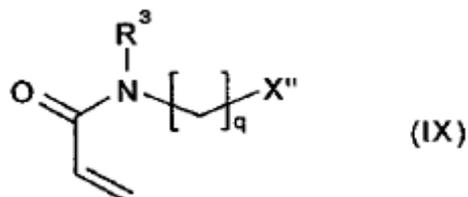
son obtenibles mediante las siguientes etapas de procedimiento:

- 5 i) Incorporación de un grupo a la matriz inorgánica que es copolimerizable con estireno y/o un derivado de acrilamida de fórmula (IX), en la que este grupo puede unirse directamente o a través de un espaciador a la matriz inorgánica. Es un grupo unido directamente a la matriz adecuado el grupo vinilo. Pertenecen a los grupos unidos a través de un espaciador copolimerizables un grupo alilo, acrilato de hidroxialquilo C₁-C₄, metacrilato de hidroxialquilo C₁-C₄ y particularmente los grupos de fórmula (VIII):



- 10 en la que R² y u se definen como anteriormente. La incorporación del último grupo puede realizarse, por ejemplo, mediante reacción de la matriz, particularmente gel de sílice, con (R₄O)₃Si-(CH₂)_uNHR² o (R₄O)₃Si-(CH₂)_u-OH de modo habitual. A este respecto, el resto silano se une a 1, 2 o 3 átomos de la matriz (átomos de oxígeno en el gel de sílice). La matriz modificada de este modo se hace reaccionar entonces, por ejemplo, con cloruro del ácido acrílico o cloruro del ácido metacrílico o con un éster alquílico C₁-C₄ de ácido acrílico o metacrílico. Preferiblemente sin embargo, se hace reaccionar (R₄O)₃Si-(CH₂)_u-NHR² o (R₄O)₃Si-(CH₂)_u-OH con cloruro del ácido acrílico o cloruro del ácido metacrílico, y se une entonces a la matriz la amida obtenida o el éster obtenido.

- 15 ii) Copolimerización de la matriz modificada obtenida según (i) con estireno y un derivado de acrilamida de fórmula (IX):



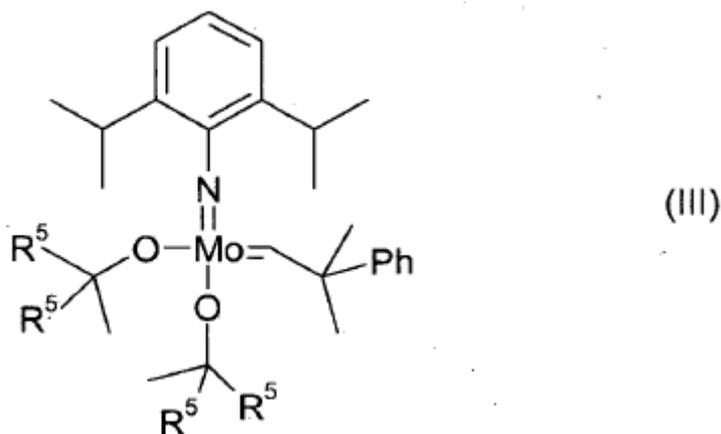
- 20 en la que X'' representa X' eventualmente protegido, por ejemplo, N-acriloil-N-metilpropilftalimida (un derivado de acrilamida de fórmula (IX) en la que R³ es metilo, q = 3 y X'' es ftalimidilo). Las proporciones relativas de unidades monoméricas indexadas con m, n, x e y son el resultado de las cantidades de empleo seleccionadas para la copolimerización y pueden ajustarse también mediante las condiciones de polimerización. La polimerización se realiza convenientemente en un disolvente inerte como tolueno, usando un iniciador radicalico soluble en la mezcla de reacción, por ejemplo, un compuesto azoico como azoisobutironitrilo (AIBN).

- 25 iii) En caso necesario, transformación del grupo X'' en el grupo X', particularmente mediante desprotección, por ejemplo mediante transformación del grupo ftalimida en un grupo amino.

5 El generalmente uno o varios metales de transición o iones de metal de transición, así como uno o varios ligandos complejos que comprenden complejo de metal de transición, está generalmente unido a través de un grupo funcional que proporciona un enlace generalmente covalente estable en las condiciones de aplicación, con el portador de las realizaciones anteriores, correspondientemente a través de los oligómeros de etilenglicol o los copolímeros de estireno-acrilamida. A este respecto, el agrupamiento X representa, como se explica anteriormente, el punto de anclaje.

El complejo de metal de transición soportado es adecuado según la invención como catalizador de metátesis de olefina. Para ello, sirven complejos alquilideno de wolframio, molibdeno y rutenio, de los que los complejos de molibdeno y particularmente de rutenio son de especial importancia según la invención.

10 Los complejos de molibdeno-alquilideno indicados poseen por ejemplo una estructura de fórmula (III):

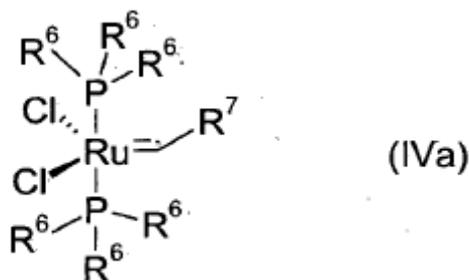


en la que

R⁵ representa metilo o trifluorometilo.

Dichos complejos de molibdeno-alquilideno se designan comúnmente como catalizadores de Schrock.

15 Los complejos de rutenio-alquilideno indicados poseen por ejemplo una estructura de fórmula (IVa):



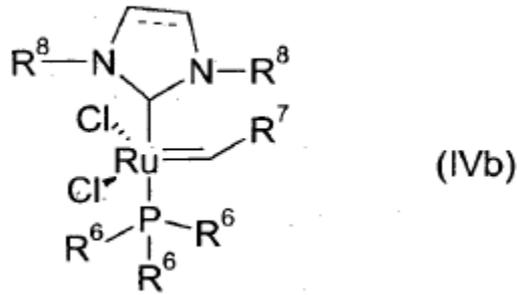
en la que

R⁶ representa fenilo o ciclohexilo, y

R⁷ representa fenilo o CH=CPh₂.

20 Dichos complejos de rutenio-alquilideno se designan comúnmente como catalizadores de Grubbs de primera generación.

Otros representantes de los complejos de rutenio-alquilideno indicados poseen por ejemplo una estructura de fórmula (IVb):



en la que

R⁶ es ciclohexilo;

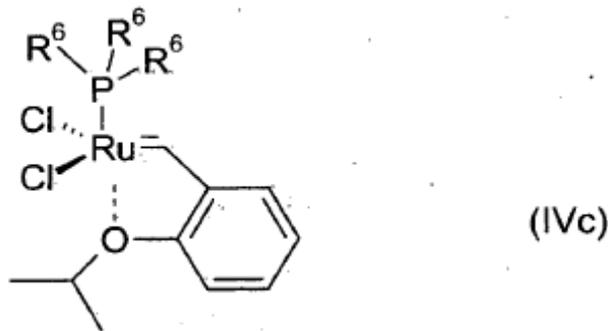
R⁷ es fenilo; y

5 R⁸ es 2,4,6-trimetilfenilo (mesilo),

En la que “---” señala un doble enlace opcional.

Dichos complejos de rutenio-alkilideno se designan comúnmente como catalizadores de Grubbs de segunda generación.

10 Otros representantes de los complejos de rutenio-alkilideno indicados poseen por ejemplo una estructura de fórmula (IVc):

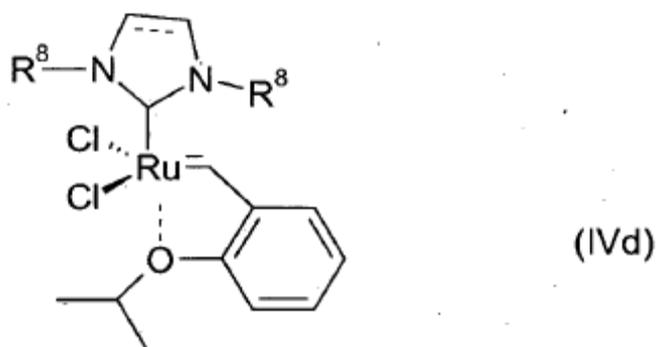


en la que

R⁶ es ciclohexilo.

15 Dichos complejos de rutenio-alkilideno se designan comúnmente como catalizadores de Hoveyda de primera generación.

Otros representantes de los complejos de rutenio-alkilideno indicados poseen por ejemplo una estructura de fórmula (IVd):



en la que

R⁸ representa 2,4,6-trimetilfenilo (mesitilo),

En la que “---” señala un doble enlace opcional

Dichos complejos de rutenio-alquilideno se designan comúnmente como catalizadores de Hoveyda de segunda generación. Los complejos de metal de transición soportados basados en catalizadores de Hoveyda representan una forma de realización especial de la presente invención.

En la forma soportada según la invención, los complejos de metal de transición indicados están generalmente modificados, con lo que se garantiza la conexión con el portador. El término “complejo de metal de transición” en la presente forma usada hace referencia pues regularmente a una realización modificada de los complejos de metal de transición conocidos homogéneos, por ejemplo los complejos de rutenio-alquilideno anteriormente descritos. Así, las estructuras de los complejos de metal de transición K en las presentes fórmulas derivan de las estructuras de los complejos de metal de transición conocidas para catálisis homogénea, por ejemplo las estructuras de fórmulas (IVa), (IVb) o (IVd) o están basadas en estas.

Para la conexión de dichos complejos de metal de transición con los portadores según la invención, particularmente las matrices modificadas de fórmulas (VI) y (VII), así como sus formas de realización especiales, se ofrecen numerosas posibilidades. Generalmente, al menos uno de los ligandos de metal de transición está dotado de un grupo funcional que permite la conexión. Esto debe ilustrarse, por ejemplo, con el ejemplo del complejo de rutenio-alquilideno anteriormente descrito. En principio, pueden diferenciarse para ello los siguientes enfoques:

- i) Intercambio del ligando de fosfina;
- ii) intercambio del ligando de alquilideno;
- iii) intercambio del ligando de carbeneo *N*-heterocíclico; o
- iv) intercambio de un ligando de halógeno.

Es un ejemplo del enfoque (i) el intercambio de un ligando de fosfina, o sea particularmente al menos un grupo P(R⁶)₃ en los complejos de fórmulas (IVa), (IVb) o (IVc), por las correspondientes fosfinas en las que está modificado al menos un resto R⁶ de las mismas, a través del cual puede realizarse la conexión. De este modo, se logran unir, por ejemplo, complejos de rutenio-alquilideno del tipo anterior con una matriz de poliestireno reticulado con 2 % de divinilbenceno (S.T. Nguyen y R.H. Grubbs, *J. Organomet. Chem.* 1995, 497, 195-200) o con gel de sílice (K. Mehlis, D. De Vos, P. Jakobs y F. Verpoort, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, 169, 47).

Es un ejemplo del enfoque (ii) el intercambio del ligando de alquilideno, particularmente el agrupamiento =CHR⁷ en los complejos de rutenio-alquilideno anteriormente descritos de fórmulas (IVa) y (IVb), por alquilideno unido a portador. De este modo, se logran unir, por ejemplo, complejos de rutenio-alquilideno del tipo anterior con poli(vinilbenceno-co-divinilbenceno) (M. Ahmed, A. G. M. Barrett; D.C. Braddock, S.M. Cramp, P.A. Procopiou, *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 8657-8662).

Una variante preferida según la invención del enfoque (ii) ofrece la funcionalización del ligando 2-isopropoxibencilideno en los complejos de rutenio-alquilideno del tipo de fórmulas (IVc) o (IVd). Así, pueden incorporarse sustituyentes adecuados particularmente en posición 5. Pertenecen a ellos, por ejemplo, grupos carboxialquilo, por ejemplo, -CH₂-CH₂-COOH (véase S. B. Garber, J.S. Kingsbury, B.L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 8168-8179; J.S. Kingsbury, S.B. Garber, J.M. Giftos, B.L. Gray, M.M. Okamoto, R.A. Farrer, J.T. Fourkas, A.H. Hoveyda, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4381-4386; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 4251-4256; J. S. Kingsbury, A.H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 4510-4517; S.J. Connon, S. Blechert, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2002, 12, 1873-1876), grupos carboxialquileno, por ejemplo, -CH=CH-COOH (F. Koç, F. Michalek, L. Rumi, W. Bannwarth, R. Haag, *Synthesis* 2005, 3362-3372), un grupo hidroxilo (Q. Yao, A.R. Motta, *Angew. Chem.* 2000, 112, 4060-6042; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 3896-3898; S. Randl, N. Buschmann, S.J. Connon, S. Blechert, *Synlett.* 2001, 1547-1550), grupos hidroxialquilo, por ejemplo, hidroximetilo (Q. Yao, A.R. Motta, *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 2447-2451) o átomos de halógeno, por ejemplo bromo (K. Grela, M. Tryznowski, M. Bieniek, *Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 9055-9059).

Otra posibilidad consiste en incorporar un sustituyente similar en una posición distinta a la posición 5 del ligando de 2-isopropoxibencilideno, por ejemplo, un grupo hidroxilo en posición 3 (C. Fischer, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* 2005, 347, 1329-1332).

Como alternativa a la incorporación de un sustituyente en el anillo de fenilo del bencilideno, se ofrece la modificación del sustituyente de isoproxilo en posición 2 del ligando de bencilideno en los complejos de rutenio-alquilideno del tipo de fórmulas (IVc) o (IVd). Por ejemplo, el grupo isopropoxilo puede sustituirse por un grupo 1-carboxihexan-2-oxilo (J. Dowden, J. Savovic, *Chem. Commun.* 2001, 37-38).

Es un ejemplo del enfoque (iii) la incorporación de un sustituyente en posición 4 del ligando de imidazol-2-ilideno o 4,5-dihidroimidazol-2-ilideno 1,3-disustituídos, o un intercambio de uno o ambos sustituyentes R⁸ en los complejos de rutenio-alquilideno de fórmulas (IVb) y (IVd) en tal medida que, a través del mismo, sea posible la conexión. Por

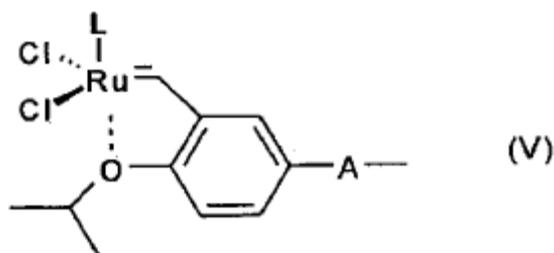
ejemplo, pueden incorporarse grupos hidroxilo, por ejemplo hidroximetilo, en posición 4 del ligando (S. Randl, N. Buschmann, S.J. Connon, S. Blechert, *Synlett*, 2001, 1547-1550; S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Siechert, *Angew. Chem.* 2000, 112, 4062-4065; *Angew. Chem. Int Ed.* 2000, 39, 3898-3901) o unirse un grupo hidroxialquilo, por ejemplo hidroxietilo, a un nitrógeno del ligando (S. Prühs, C.W. Lehmann, A. Fürstner, *Organometallics* 2004, 23, 280-287).

Es un ejemplo del enfoque (iv) el intercambio de un halógeno del complejo de rutenio-alquilideno anteriormente descrito por ligandos adecuados correspondientemente funcionalizados, como ácido perfluoroglutárico (J.O. Krause, S. Lubbad, O. Nuyken y M. R. Buchmeiser, *Adv. Synth. Catal.*, 2003, 345, 996).

Dichos complejos de metal de transición modificados pueden estar unidos al portador (es decir, al grupo X' con formación del grupo X), directamente o con intermediación de un espaciador.

Las realizaciones anteriores correspondientes dan por tanto como resultado numerosas posibilidades de conexión de los complejos de metal de transición con los portadores según la invención.

Se prefiere particularmente según la invención cuando en los complejos de metal de transición soportados de fórmula (Ia) K representa un grupo de fórmula (V):



en la que

L representa $P(R^6)_3$, o 4,5-dihidroimidazol-2-ilideno 1,3-sustituido, en la que R^6 es como se define anteriormente; y

A representa un resto divalente unido a X que se selecciona preferiblemente de alquileno C_1-C_{10} o alquenileno C_2-C_{10} , en los que los restos alquenilo y alquenileno pueden estar interrumpidos por 1, 2 o 3 heteroátomos, que se seleccionan preferiblemente de oxígeno, nitrógeno y azufre.

Según una forma de realización especialmente preferida, A representa metileno, etileno, propileno o etenileno.

Los complejos de metal de transición soportados según la invención encuentran aplicación en la metátesis de olefina.

El uso del complejo de rutenio-alquilideno soportado anteriormente descrito en la metátesis de olefina representa un uso especial en el sentido de la invención.

El procedimiento según la invención para la reacción catalizada por metal de transición de reactante(s) a producto(s) es la metátesis de olefina. En este sentido, se trata según la invención de una reacción catalizada por metal de transición en la que se intercambian formalmente los grupos alquilideno entre dos alquenos sustituidos. Se trata por tanto de un procedimiento catalítico para la escisión y anclaje de dobles enlaces C-C.

En el campo de la metátesis de olefina, pueden diferenciarse distintas formas de realización según los reactantes para reaccionar y los productos a esperar. Se cuentan entre los representantes más importantes la polimerización por metátesis con apertura de anillo (abreviada ROMP por el inglés: Ring-Opening Metathesis Polymerisation), la metátesis de dieno acíclico (abreviada ADMET por el inglés: Acyclic Dien Metathesis), la metátesis cruzada (abreviada CM por el inglés: Cross Metathesis), la metátesis con apertura de anillo (abreviada ROM por el inglés: Ring-Opening Metathesis) y la metátesis con cierre de anillo (abreviada RCM por el inglés: Ring-Closing Metathesis). Además, son importantes también la polimerización de 1-alquino, la metátesis de enina, la metátesis cruzada con apertura de anillo y la metátesis en tándem, por ejemplo la metátesis con apertura de anillo y cierre de anillo y la metátesis cruzada combinada con apertura de anillo y cierre de anillo.

Según una forma de realización especial, la presente invención se refiere a un procedimiento para la metátesis con cierre de anillo catalizada por metal de transición. Se trata en este sentido particularmente de una reacción intramolecular de α,ω -diolefinas hasta los correspondientes productos cíclicos. Las α,ω -diolefinas son compuestos que comprenden dos dobles enlaces terminales.

Con ayuda del complejo de metal de transición soportado según la invención, es posible hacer reaccionar una gran parte del (o de los) reactante (o reactantes) en menos tiempo, particularmente en dióxido de carbono supercrítico.

Se realiza por el especialista la optimización de las condiciones de reacción, por ejemplo temperatura de reacción, presión de dióxido de carbono, duración de la reacción, así como las cantidades para utilizar de reactante y complejo de metal de transición soportado. Por ejemplo, pueden hacerse reaccionar α,ω -diolefinas en el sentido de una metátesis con cierre de anillo hasta los correspondiente productos cíclicos a una temperatura en el intervalo de 20 a 60 °C, particularmente de 30 a 50 °C, por ejemplo a aproximadamente 40 °C, a una presión de dióxido de carbono en el intervalo de 8.000 a 16.000 kPa, por ejemplo a aproximadamente 15.000 kPa, una concentración de complejo de metal de transición soportado en el intervalo de 1 a 5 % en moles, preferiblemente de 2 a 3 % en moles, por ejemplo de aproximadamente 2,5 % en moles (Ru referido a la cantidad de reactante) en menos horas, por ejemplo en 10 a 24 horas, hasta más de un 80 %.

Los dispositivos adecuados para la práctica de reacciones en dióxido de carbono supercrítico son conocidos por el especialista al igual que el ajuste del estado supercrítico.

Los productos valiosos resultantes de la reacción pueden lograrse de modo en sí conocido. En las fórmulas anteriores, alquilo C₁-C₄ representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o *terc*-butilo. Se prefiere etilo y particularmente metilo.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin limitarla sin embargo.

Ejemplos

Ejemplo 1: Fabricación de complejo de metal de transición soportado

1: Fabricación de ácido (*E*)-3-(4-isopropoxi-3-vinilfenil)acrílico

Se fabricó ácido (*E*)-3-(4-isopropoxi-3-vinilfenil)acrílico haciendo reaccionar 5-bromo-2-hidroxibenzaldehído en DMF en presencia de K₂CO₃ y Cs₂CO₃ con 2-yodopropano hasta 5-bromo-2-isopropoxibenzaldehído, este entonces con acrilato de etilo en DMF (dimetilformamida) anhidra en presencia de Pd(OAc)₂ y P(*o*-Tol)₃ así como trietilamina hasta acrilato de (*E*)-3-(3-formil-4-isopropoxifenil)etilo, este con bromuro de metiltrifenilfosfonio y BuLi en THF (tetrahidrofurano) anhidro hasta acrilato de (*E*)-3-(4-isopropoxi-3-vinilfenil)etilo y este finalmente en 1,4-dioxano con una solución acuosa de KOH hasta ácido (*E*)-3-(4-isopropoxi-3-vinilfenil)acrílico. Esta secuencia de reacción se describe más exactamente en F. Koç, F. Michalek, L. Rumi, W. Bannwarth, R. Haag, *Synthesis* 2005, 3362-3372.

2: Acoplamiento del ácido (*E*)-3'-(4-isopropoxi-3-vinilfenil)acrílico con grupos amino de distintos portadores

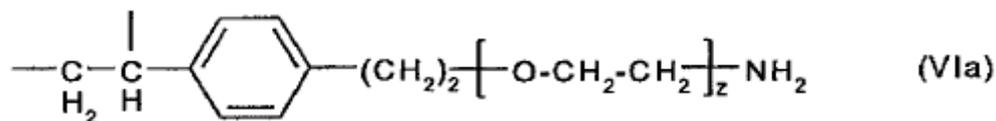
Se acopló el ácido (*E*)-3-(4-isopropoxi-3-vinilfenil)acrílico con grupos amino eventualmente desprotegidos del portador respectivo disolviendo el ácido acrílico junto con HOBt en DMF, añadiendo DCC (diciclohexilcarbodiimida) y base de Hünig a esta solución y añadiendo la mezcla de acoplamiento resultante al portador suspendido en DMF reciente. Tan pronto no fueron ya detectables grupos amino libres, se hizo reaccionar la fase sólida con trietilamina y DMPA en diclorometano, así como una solución de acetanhidruo.

Esta reacción se describe más exactamente en F. Koç, F. Michalek, L. Rumi, W. Bannwarth, R. Haag, *Synthesis* 2005, 3362-3372.

De este modo, se acoplaba ácido (*E*)-3-(4-isopropoxi-3-vinilfenil)acrílico a los siguientes portadores:

a) HypoGel® 400

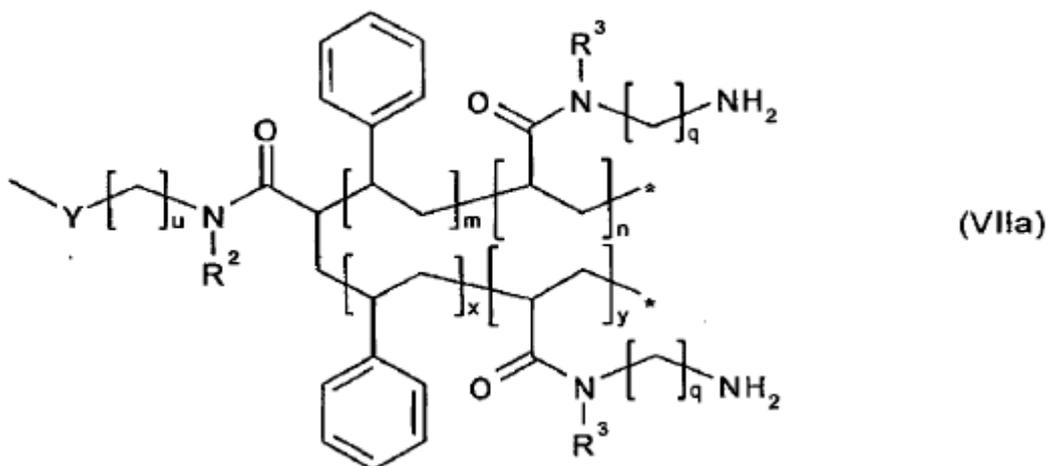
HypoGel® 400 es el nombre comercial de una resina hidrófila comercializada por Rapp Polymere, Tubinga (Alemania) basada en una matriz de poliestireno con bajo grado de interconexión (1 % de divinilbenceno) que comprende unidades estructurales de fórmula (VIa):



en la que z tiene el valor 10.

b) Gel de sílice híbrido

Gel de sílice híbrido representa un portador basado en gel de sílice con un recubrimiento de copolímero de acrilamida-estireno. Las unidades de acrilamida están alquiladas y ciertamente unidas al gel de sílice respectivamente con un grupo metilo y un grupo propileno que presenta un grupo amino libre, o a través de grupos alcoxisilano. El portador presenta por lo tanto una matriz de gel de sílice que comprende unidades estructurales de la siguiente fórmula (VII)



en la que

Y representa Si, Si(OR⁴) o Si(OR⁴)₂, en las que las valencias libres del silicio están unidas por un lado con el alquileo (CH₂)_u y por otro a través del oxígeno al gel de sílice;

5 m representa un valor de 1 a 5.000;

n representa un valor de 1 a 5.000;

x representa un valor de 1 a 5.000;

y representa un valor de 1 a 5.000; y

R² y R³ son metilo;

10 R⁴ es metilo; y

u y q tienen respectivamente el valor 3.

El gel de sílice híbrido representa por tanto un portador que presenta una estructura básica comparativamente rígida que se recubre con una capa ultrafina (a escala nanométrica) de un copolímero de acrilamida-estireno.

La fabricación del gel de sílice híbrido se ilustra detalladamente a continuación:

15 Se suspendió el portador basado en dióxido de silicio para aplicación en tolueno en atmósfera de nitrógeno seco. A continuación, se añadieron la unidad monomérica de silano y trietilamina, disueltos en tolueno, se calentó hasta inicio de reflujo (120 °C) y se mantuvo en movimiento durante 3 h con un dispositivo agitador. Se recopilan en la siguiente Tabla 1 los ensayos llevados a cabo:

Tabla 1: Formulaciones

| Portador modificado ¹⁾ | mmol de silano | de | Cantidad portador (g) | de | Volumen de tolueno (ml) | Cantidad de trietilamina (mmol) |
|-----------------------------------|----------------|----|-----------------------|----|-------------------------|---------------------------------|
| LC700-ME | 8,4 | | 6 | | 200 | 54 |
| GB80-ME | 4,2 | | 10 | | 125 | 36 |
| GB80-AA | 4,2 | | 10 | | 82 | 28 |
| GB250-AA | 2,5 | | 5 | | 60 | 21 |

20 ¹⁾ LC 700 (Lichrosphere) es un gel de sílice comercial, GB 80 y 250 son perlas de vidrio de distinto diámetro, el sufijo ME significa que el portador se ha modificado con el uso de (MeO₃)Si(CH₂)₃OH y cloruro del ácido metacrílico (con el sufijo AE se usó cloruro del ácido acrílico en lugar de cloruro del ácido metacrílico). El sufijo AA significa que el portador se modificó con el uso de (MeO₃)Si(CH₂)₃NHCH₃ y cloruro del ácido acrílico.

25 Se centrifugaron a 12.500 rpm los portadores modificados basados en gel de sílice (las perlas de vidrio modificadas sedimentaron suficientemente rápido, de modo que no era necesaria centrifugación) y se lavaron con tolueno,

etanol, etanol/agua (1/1, V/V, acidificado con HCl), etanol/agua (1/1, V/V), etanol y dietiléter para retirar la trietilamina en exceso. Se secaron los productos incoloros obtenidos durante 18 h a 0,001 kPa.

Copolimerización hasta poli(estireno-co-*N*-acrilóil-*N*-metilpropilftalimida) unida a matriz, PS-AC3pht

- 5 Se mezclaron los portadores modificados en un tubo Schlenk con tolueno y estireno (monómero principal) en las cantidades dadas en la Tabla 2. A continuación, se disolvieron *N*-acrilóil-*N*-metilpropilftalimida (monómero funcionalizado) y AIBN en la fase líquida. Se desgasificó la solución a vacío mediante 5 ciclos de congelación-descongelación y se termostatózó la mezcla a 60 °C. Después de algún tiempo, se detuvo la polimerización mediante entrada de aire y enfriamiento. Se dejaron separar los productos deseados mediante centrifugación o sedimentación. Las condiciones de polimerización se dan en la Tabla 2.

10 Tabla 2: Copolimerizaciones

| Portador modificado | Cantidad de portador (mg) | Cantidad de fM (mg) | Conc. de fM (% en moles) | Vol. de M (ml) | Vol. de disolvente (ml) | Cantidad de I (mg) | Conc. de I (mmol/l) | T (h) |
|---------------------|---------------------------|---------------------|--------------------------|----------------|-------------------------|--------------------|---------------------|-------|
| LC700-ME | 240 | 946 | 5 | 8,0 | 16 | 36 | 9 | 24 |
| LC700-ME | 5000 | 1320 | 10 | 5,0 | 10 [#] | 22 | 9 | 30 |
| GB80-ME | 2000 | 1426 | 5 | 12,0 | 24 | 18 | 3 | 24 |
| GB80-ME | 2000 | 2836 | 10 | 10,8 | 24 | 17 | 3 | 25 |
| GB80-ME | 2000 | 5673 | 20 | 9,6 | 24 | 17 | 3 | 25 |
| GB80-AA | 13500 | 3160 | 10 | 12,0 | 100 | 80 | 5 | 30 |
| GB250-AA | 5000 | 2370 | 20 | 4,0 | 8 [#] | 18 | 9 | 26 |

Significados en la Tabla, fM= monómero funcionalizado, M= monómero principal, I= iniciador

Poli(estireno-co-*N*-acrilóil-*N*-metilpropilamina) unida a matriz, PS-AC3Amin

- 15 Se cubrieron los copolimerizados de las etapas previas con THF y se mezclaron con hidrato de hidrazina (exceso de hasta 50 veces). Se agitó la mezcla durante 18 h a 60 °C y a 180 rpm y a continuación se filtró, lavándose los sólidos residuales con tolueno, diclorometano y de nuevo tolueno. A continuación, se realizó una liofilización con benceno.

Para la cuantificación del número de grupos amino, se acopló un colorante de DMT con ligador de disulfuro con las funciones amino. La determinación del contenido de azufre y la escisión del colorante para determinación por UV dieron como resultado la cantidad de grupos amino accesibles, véase la siguiente Tabla 3.

- 20 En caso de perlas de vidrio, se llevó a cabo la escisión de ftalimida con metilamina. Se calentó a 60 °C una suspensión de 1,9 g de ftalimida y 20 ml de una solución de metilamina 2 M en THF y se agitó durante 18 h a 160 rpm. Se sedimentaron las perlas de vidrio por enfriamiento, se lavaron 6 veces con 40 ml de THF cada vez y 2 veces con 40 ml de dietiléter cada vez, y se secaron durante 8 h a vacío.

Tabla 3: Resultados del análisis

| Producto | C* (%) | H* (%) | N* (%) | m' poli [#] (g) | δ(NH ₂) ^o (μmol/g) |
|---|--------|--------|--------|--------------------------|---|
| LC-700-ME-PS-AC ₃ amina (10 %) | 25,60 | 3,43 | 0,53 | 0,350 | 20 |
| GB80-ME-PS-AC ₃ amina (5 %) | 11,00 | 0,86 | 0,22 | 0,115 | - |
| GB80-ME-PS-AC ₃ amina (10 %) | 11,17 | 0,86 | 0,33 | 0,120 | 90 |
| GB80-ME-PS-AC ₃ amina (20 %) | 11,84 | 1,14 | 0,66 | 0,139 | 90 |
| GB80-AA-PS-AC ₃ amina (10 %) | 7,83 | 1,19 | 0,60 | 0,081 | 60-80 |
| GB250-AA-PS-AC ₃ amina (20 %) | 19,46 | 2,51 | 1,62 | 0,242 | 150 |

* obtenido mediante análisis elemental

- 25 # por g de SiO₂, determinado por análisis elemental

° medidas de unidades de DMT-disulfuro acopladas

4: Carga con rutenio

Se suspendió el portador respectivo con ácido (*E*)-3-(4-isopropoxivinilfenil)acrílico unido al mismo en diclorometano anhidro en atmósfera de argón y se añadió $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ o $(4,5\text{-H}_2\text{IMES})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ (Cy = ciclohexilo; IMES = 1,3-Bis(2,5,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno), así como CuCl.

- 5 Esta reacción se describe más exactamente en F. Koç, F. Michalek, L. Rumi, W. Bannwarth, R. Haag, *Synthesis* 2005, 3362-3372.

Para la retirada de los restos de fosfina de Cu insolubles, se procedió del modo siguiente:

- 10 En el caso de complejos de metal de transición soportados en gel de sílice híbrido, se filtró la mezcla de reacción y se lavó el filtrado hasta que quedó incoloro. A continuación, se añadió neocuproína para retirar específicamente los iones de Cu y se confirmó su ausencia mediante medidas de XPS.

En el caso de complejos de metal de transición soportados en Hypogel® 400, se procedió como se describe en S.J. Connon, S. Blechert, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2002, 12, 1873-1876.

- 15 A continuación, se determinó la carga de Ru del complejo de metal de transición soportado total mediante ICP-MS (en el caso de complejos de metal de transición soportados en gel de sílice híbrido) o mediante AAS (en el caso de complejos de metal de transición soportados en HypoGel® 400). Se recopilan los resultados en la siguiente Tabla 4:

Tabla 4

| Portador | Ligando | Carga ($\mu\text{mol/g}$) |
|-----------------------|---------------------|-----------------------------|
| Gel de sílice híbrido | PCy ₃ | 32 |
| | H ₂ IMES | 56 |
| Hypogel® 400 | PCy ₃ | 67 |
| | H ₂ IMES | 217 |

Ejemplo 2: Catálisis

- 20 Se llevaron a cabo las reacciones en un autoclave de acero de NWA GmbH, Lörrach (Alemania) (volumen variable de 29-61 ml). El autoclave estaba equipado con una ventana de zafiro y un agitador interno. Se usó un módulo de compresión con una descarga máxima de 60.000 kPa para introducir el dióxido de carbono.

- 25 El enfoque general de la reacción catalítica en condiciones supercríticas fue como sigue: Se añadió al autoclave el complejo de metal de transición soportado (al 2,5 % en moles) en un recipiente de vidrio pequeño especialmente diseñado. Se puso el reactor a 40 °C cuidadosamente con CO₂ hasta 10.000 kPa de presión. Se añadió entonces el sustrato a través de un bucle unido al autoclave y se elevó la presión a 14.000 kPa. Después de 24 horas, se desgasificó el reactor a 40 °C. Se obtuvieron los compuestos orgánicos en un matraz lleno de diclorometano y etilviniléter. Se determinó entonces la conversión mediante RMN-¹H. Se analizaron todos los productos mediante RMN-¹H y espectrometría de masas y se compararon con los datos de la bibliografía.

Se calificaron las propiedades catalíticas del complejo de metal de transición soportado mediante la reacción de *N,N*-dialililtoilamida hasta *N*-tosilpirrolina mediante metátesis con cierre de anillo.

- 30 En la siguiente Tabla 5, se recopilan las conversiones para cada uno de los complejos de metal de transición soportados usados:

Tabla 5

| Portador | Ligando | Conversión (ciclo 1, 2, 3, 4, 5) (%) |
|-----------------------|---------------------|--------------------------------------|
| Gel de sílice híbrido | PCy ₃ | 83, 75, 66, 66, 56 |
| | H ₂ IMES | 93, 92, 77, 54, 57 |
| Hypogel® 400 | PCy ₃ | 95, 95, 90, 89, 84 |
| | H ₂ IMES | 92, 95, 85, 34, 12 |

- 35 Para comparación, se llevó a cabo la misma reacción con los correspondientes complejos de metal de transición $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ y $(\text{H}_2\text{IMES})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ no soportados. Se recopilan en la siguiente Tabla 6 las conversiones conseguidas:

Tabla 6

| Complejo de metal de transición | Conversión (ciclo 1, 2, 3, 4, 5) (%) |
|--|--------------------------------------|
| (PCy ₃) ₂ Cl ₂ Ru | > 98, > 98, > 98, > 98, > 98 |
| (H ₂ IMES)(PCy ₃) ₂ Cl ₂ Ru | > 98, > 98, > 98, > 98, 90 |

Los complejos de metal de transición comparativos (PCy₃)₂Cl₂Ru o (H₂IMES)(PCy₃)Cl₂Ru dieron como resultado respectivamente una reacción cuantitativa del reactante. Eran posibles 5 tandas consecutivas sin pérdida de actividad.

- 5 Aunque no completamente, los complejos de metal de transición soportados mostraban reacciones similarmente buenas.

Otras investigaciones con (H₂IMES)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh soportado en gel de sílice híbrido mostraron que la reacción era independiente de la presión en el intervalo de 8.000 a 16.000 kPa de dióxido de carbono.

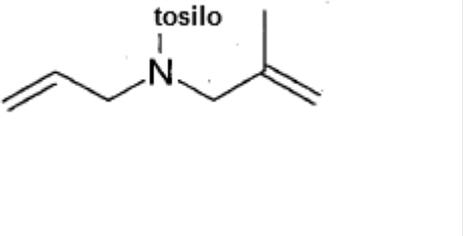
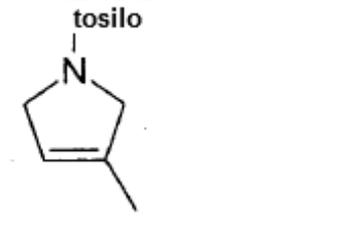
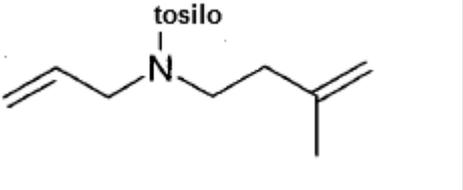
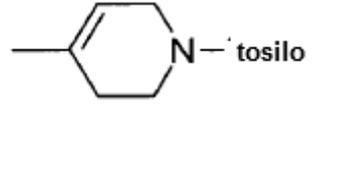
- 10 Investigaciones dependientes del tiempo mostraron además que la reacción era completa con el uso del complejo de metal de transición comparativo ya después de 1 hora, por el contrario, con el uso del complejo de metal de transición soportado en gel de sílice híbrido, había reaccionado únicamente al 50 % en este punto temporal (se alcanzó una reacción al 90 % después de aproximadamente 6 horas).

- 15 Sorprendentemente, el contenido de Ru determinado mediante ICP-AES del producto (*N*-tosilpirrolina) con el uso de ambos complejos de metal de transición soportados en gel de sílice híbrido ascendía únicamente a 18 o 21 ppm, por el contrario, el producto con el uso del complejo de metal de transición comparativo estaba contaminado con 100 ppm. Es notable un contenido de únicamente aproximadamente 20 ppm de rutenio con una conversión de más del 90 %.

- 20 En la siguiente tabla 7, se encuentran los datos de otros reactantes y los correspondientes productos de metátesis con cierre de anillo, así como la conversión conseguible con el uso de (H₂IMES)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh soportado en gel de sílice híbrido.

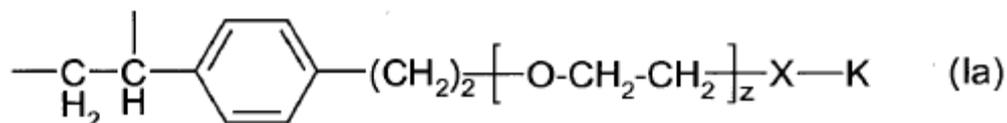
Tabla 7

| Reactante | Producto | Conversión (%) |
|-----------|----------|----------------|
| | | 74 |
| | | 90 |
| | | > 98 |
| | | > 98 |

| | | |
|--|---|----|
|  <p>Chemical structure showing a nitrogen atom bonded to a tosyl group (labeled "tosilo") and a 3-methylbut-3-en-1-yl group. The nitrogen is also bonded to a propyl chain that ends in a terminal vinyl group.</p> |  <p>Chemical structure showing a five-membered pyrrole ring with a methyl group at the 2-position and a tosyl group (labeled "tosilo") attached to the nitrogen atom.</p> | 92 |
|  <p>Chemical structure showing a nitrogen atom bonded to a tosyl group (labeled "tosilo") and a 3-methylbut-3-en-1-yl group. The nitrogen is also bonded to a propyl chain that ends in a terminal vinyl group.</p> |  <p>Chemical structure showing a six-membered piperidine ring with a methyl group at the 4-position and a tosyl group (labeled "tosilo") attached to the nitrogen atom.</p> | 93 |

REIVINDICACIONES

1. Catalizador de metátesis de olefina en forma de un complejo de metal de transición soportado basado en una matriz de poliestireno que comprende unidades estructurales de fórmula (Ia):



5 en la que

z tiene el valor de un número de 3 a 20;

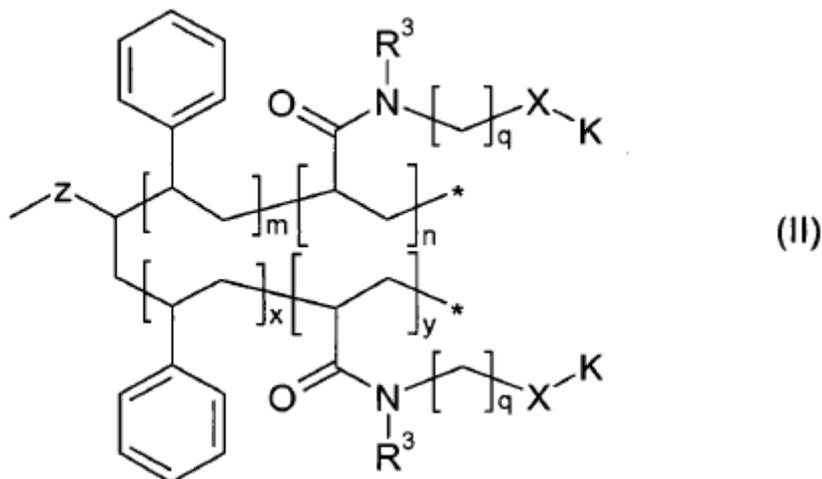
X representa un enlace directo, oxígeno, azufre, $-\text{N}(\text{R}^1)\text{---}$, $-\text{C}(\text{=O})\text{O---}$, $-\text{O}(\text{O=})\text{C---}$, $-\text{N}(\text{R}^1)(\text{O=})\text{C---}$, $-\text{C}(\text{=O})\text{N}(\text{R}^1)\text{---}$, $-\text{O---CHR}^1\text{---O---}$, $-\text{OC}(\text{=O})\text{N}(\text{R}^1)\text{---}$, $-\text{N}(\text{R}^1)\text{C}(\text{=O})\text{O---}$, $>\text{C}(\text{=O})$ o $>\text{C}(\text{=S})$;

R^1 representa hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{---C}_4$; y

10 K es un complejo alquilideno de wolframio, molibdeno o rutenio.

2. Catalizador de metátesis de olefina en forma de un complejo de metal de transición soportado según la reivindicación 1, **caracterizado porque** $z = 10$.

3. Catalizador de metátesis de olefina en forma de un complejo de metal de transición soportado basado en una matriz de gel de sílice que comprende las unidades estructurales de fórmula (II):



15

en la que

Z representa un enlace o un espaciador;

m tiene el valor de un número de 1 a 5.000;

n tiene el valor de un número de 1 a 5.000;

20 x tiene el valor de un número de 1 a 5.000;

y tiene el valor de un número de 1 a 5.000;

X representa un enlace directo, oxígeno, azufre, $-\text{N}(\text{R}^1)\text{---}$, $-\text{C}(\text{=O})\text{O---}$, $-\text{O}(\text{O=})\text{C---}$, $-\text{N}(\text{R}^1)(\text{O=})\text{C---}$, $-\text{C}(\text{=O})\text{N}(\text{R}^1)\text{---}$, $-\text{O---CHR}^1\text{---O---}$, $-\text{OC}(\text{=O})\text{N}(\text{R}^1)\text{---}$, $-\text{N}(\text{R}^1)\text{C}(\text{=O})\text{O---}$, $>\text{C}(\text{=O})$ o $>\text{C}(\text{=S})$;

R^1 representa hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{---C}_4$;

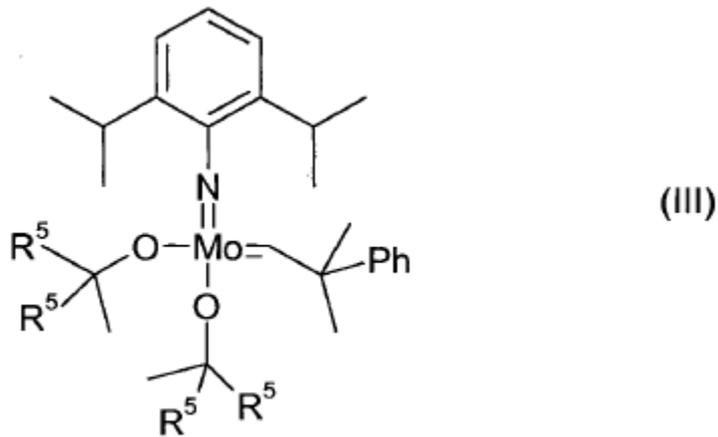
25 R^3 representa hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{---C}_4$;

q tiene el valor de un número de 2 a 5,

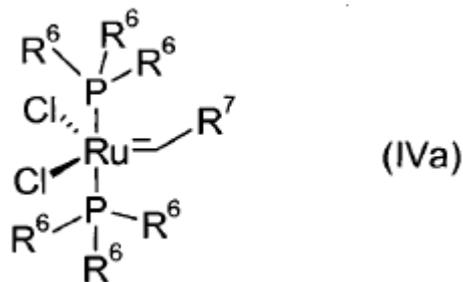
K es un complejo alquilideno de wolframio, molibdeno o rutenio,

4. Catalizador de metátesis de olefina en forma de un complejo de metal de transición soportado según la reivindicación 3, **caracterizado porque** $q=3$.
5. Catalizador de metátesis de olefina en forma de un complejo de metal de transición soportado según una de las reivindicaciones 3 a 4, **caracterizado porque** R^3 es metilo.
- 5 6. Catalizador de metátesis de olefina en forma de un complejo de metal de transición soportado según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** X es un enlace amida, particularmente $-N(H)(O=C)-$.
7. Catalizador de metátesis de olefina en forma de un complejo de metal de transición soportado según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el complejo de metal de transición es un complejo de molibdeno-alquilideno o rutenio-alquilideno.
- 10 8. Catalizador de metátesis de olefina en forma de un complejo de metal de transición soportado según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el complejo de molibdeno-alquilideno o rutenio-alquilideno deriva de una de las siguientes estructuras:

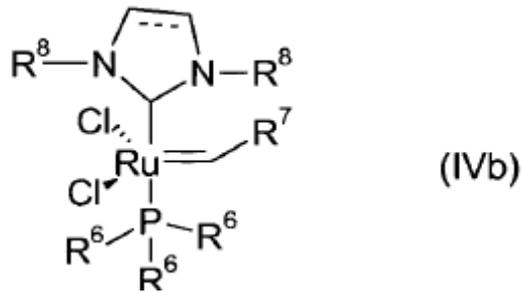
una estructura de fórmula (III):



- 15 en la que R^5 representa metilo o trifluorometilo, o una estructura de fórmula (IVa):



- en la que R^6 representa fenilo o ciclohexilo, y R^7 representa fenilo o $CH=CPh_2$, o una estructura de fórmula (IVb):



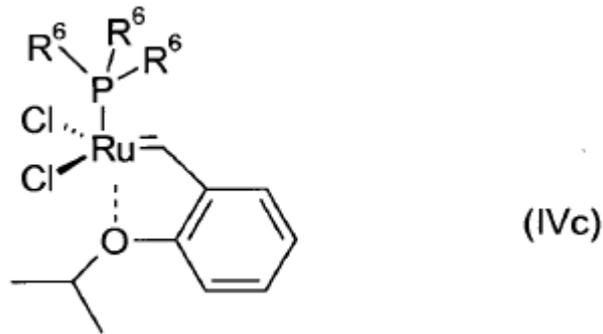
en la que

R⁶ es ciclohexilo;

R⁷ es fenilo, y

5 R⁸ es 2,4,6-trimetilfenilo (mesitilo),

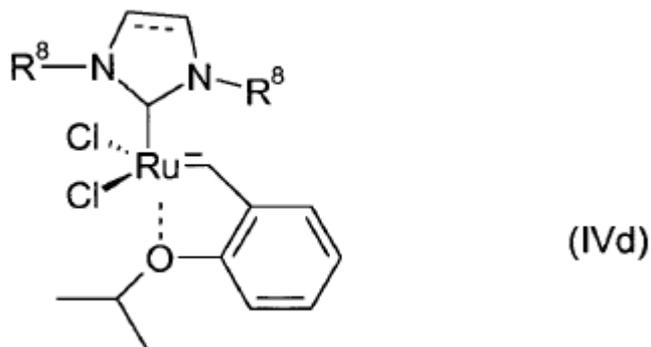
en la que “---” señala un doble enlace opcional, o una estructura de fórmula (IVc):



en la que

10 R⁶ es ciclohexilo, o

una estructura de fórmula (IVd):

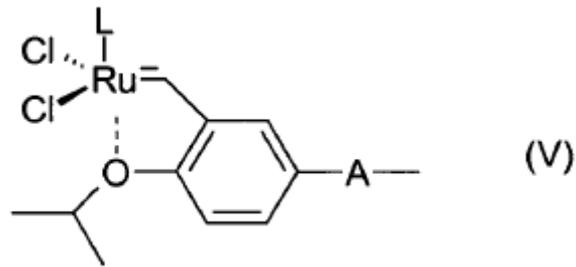


en la que

R⁸ es 2,4,6-trimetilfenilo (mesitilo),

15 en la que “---” señala un doble enlace opcional.

9. Catalizador de metátesis de olefina en forma de un complejo de metal de transición soportado según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** K representa un grupo de fórmula (V):



en la que

L representa $P(R^6)_3$ o 4,5-dihidroimidazol-2-ilideno 1,3-sustituido, en la que

5 R^6 representa ciclohexilo, y

A representa alquileo C_1-C_{10} o alquenileno C_2-C_{10} unido a X.

10. Uso de un catalizador de metátesis de olefina en forma de un complejo de metal de transición soportado según una de las reivindicaciones 1 a 9 en la metátesis de olefina.

10 11. Procedimiento para la metátesis de olefina catalizada por metal de transición en dióxido de carbono supercrítico, **caracterizado porque** el catalizador es un catalizador de metátesis de olefina en forma de un complejo de metal de transición soportado según una de las reivindicaciones 1 a 9.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** la metátesis de olefina es una metátesis con cierre de anillo.

15 13. Procedimiento según la reivindicación 11 o 12, **caracterizado porque** el procedimiento se conduce continuamente.