

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 416**

51 Int. Cl.:

<b>C04B 24/20</b>	(2006.01)
<b>C07C 6/02</b>	(2006.01)
<b>C07C 5/03</b>	(2006.01)
<b>C07C 15/107</b>	(2006.01)
<b>C07C 2/02</b>	(2006.01)
<b>C07C 15/44</b>	(2006.01)
<b>C07C 11/02</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2014 PCT/US2014/033568**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2014 WO14169080**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2014 E 14783148 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2984055**

54 Título: **Preparación de tensioactivos mediante metátesis cruzada**

30 Prioridad:

**09.04.2013 US 201361810056 P**  
**19.02.2014 US 201461941820 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.02.2019**

73 Titular/es:

**MATERIA, INC. (100.0%)**  
**60 North San Gabriel Boulevard**  
**Pasadena, CA 91107, US**

72 Inventor/es:

**JOHNS, ADAM M.;**  
**PEDERSON, RICHARD L. y**  
**KISER, ROSEMARY CONRAD**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 699 416 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

**Preparación de tensioactivos mediante metátesis cruzada**5 **Solicitudes relacionadas**

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos Núm. 61/810.056, presentada el 9 de abril de 2013 y la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos Núm. 61/941.820, presentada el 19 de febrero de 2014.

10

**Campo técnico**

Esta descripción se refiere a composiciones que comprenden alquenobencenos, composiciones que comprenden alquenobencenosulfonatos, métodos para preparar alquenobencenos, métodos para preparar alquenobencenosulfonatos, composiciones que comprenden alquilbencenos, composiciones que comprenden alquilbencenosulfonatos, métodos para preparar alquilbencenos y métodos para preparar alquilbencenosulfonatos. Esta descripción se refiere a composiciones que comprenden alquenobencenos sustituidos, composiciones que comprenden alquenobencenosulfonatos sustituidos, métodos para preparar alquenobencenos sustituidos, métodos para preparar alquenobencenosulfonatos sustituidos, composiciones que comprenden alquilbencenos sustituidos, composiciones que comprenden alquilbencenosulfonatos sustituidos, métodos para preparar alquilbencenos sustituidos, y métodos para preparar alquilbencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria. Esta invención describe un procedimiento para producir 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos (2-PhLAS) mediante metátesis cruzada de alfa-metilestireno (AMS) o 3-fenil-1-buteno (3Ph1C)<sub>4</sub> con una alfa olefina (AO) lineal o una olefina interna (OI) lineal para producir 2-fenil(alquil lineal)bencenos (2-PhLAeB). Los 2-fenil(alquil lineal)bencenos (2-PhLAeB) se hidrogenan y sulfonan mediante metodologías bien conocidas para producir 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos (2-PhLAS). Esta invención describe un procedimiento para producir 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos (2-Ph\*LAS), donde el anillo de benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, mediante metátesis cruzada de alfa-metilestireno sustituido (AM\*S), donde el anillo de benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, o 3-fenil-1-buteno sustituido (3Ph\*1C<sub>4</sub>) donde el anillo de benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, con una alfa olefina lineal (AO) o una olefina interna lineal (OI) para producir 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos (2-Ph\*LAeB), donde el anillo de benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria. Los 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos (2-Ph\*LAeB) se hidrogenan y se sulfonan mediante metodologías bien conocidas para producir 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos (2-Ph\*LAS). Los 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos (2-PhLAS) y los 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos (2-Ph\*LAS) son tensioactivos de gran eficacia útiles en jabones para manos, jabones para platos, limpiadores de superficies duras, detergentes para ropa y productos de limpieza.

40 **Antecedentes**

La demanda global de alquilbencenosulfonatos lineales (LAS) es de 3,04 millardos de kg/año ("The Future of LAB" Amandeep Singh, Inform Magazine AOCS, marzo de 2012) con un crecimiento de la demanda de 2,7%. Los alquilbencenosulfonatos, especialmente aquellos preparados a partir de alquilbencenos lineales (LAB), son tensioactivos primarios utilizados en productos de limpieza y detergentes para el hogar. La demanda de alquilbencenosulfonatos lineales continúa creciendo debido a su bajo coste, alto rendimiento y biodegradabilidad.

Una limitación para el uso creciente de tensioactivos LAS y tensioactivos lineales relacionados se debe a que tienen una escasa solubilidad en agua fría y en condiciones de agua dura (documentos US 2012/0213726 y WO 2012/138423). Esto es apoyado por J. Scheibel en Journal of Surfactants and Detergents, (2004) 7, 319, que informaron de que los isómeros 4-, 5- y 6-PhLAS son sensibles al calcio, que forman agregados y son menos tensioactivos que los isómeros 2-PhLAS y 3-PhLAS. Asimismo J. Scheibel informó de que la tensoactividad de los 2-PhLAS (concentración de micelas crítica (CMC)) fue de 600 ppm, mientras que la CMC de los 3-PhLAS fue de 700 ppm, en las mismas condiciones. Por lo tanto, se necesita 15% menos del isómero 2-PhLAS para formar una micela en comparación con el isómero 3-PhLAS. Esto se alinea bien con las iniciativas "verdes" comunicadas públicamente de las principales compañías de detergentes, como Procter & Gamble, que para 2020 busca una reducción de 20% en el envase en comparación con los niveles del 2010, y una reducción de 20% en el transporte en camiones en comparación con los niveles de 2010 ([http://www.pg.com/en\\_US/sustainability/environmental\\_sustainability/environmental\\_vision.shtml](http://www.pg.com/en_US/sustainability/environmental_sustainability/environmental_vision.shtml) consultado el 9 de abril de 2013).

Una de las "metas máximas" de la industria de los detergentes es el poder de limpieza más concentrado. Muchos expertos industriales han descrito el resultado de limpieza superior del isómero 2-PhLAS sobre los otros isómeros LAS (p. ej., los 1-, 3-, 4-, 5- y 6-PhLAS). La Patente de Estados Unidos Núm. 6.887.839 describe que las mezclas con alto contenido de 2-PhLAS son agentes de limpieza más eficaces que sus contrapartes con menor contenido

isomérico de 2-PhLAS, esto se atribuye a un aumento inesperado en la tolerancia de los minerales de dureza del agua generalmente asociados con la precipitación del agente detergente activo. Se puede lograr un ajuste más preciso del rendimiento de limpieza de los agentes basados en 2-PhLAS mediante la sustitución de grupos funcionales adicionales en el anillo aromático. Por ejemplo, se ha informado de que los alquilbencenosulfonatos lineales que comprenden 2-tolilo tienen temperaturas de Krafft más bajas y una tolerancia al agua dura superior en comparación con los materiales de alquilbencenos sulfonatos lineales comerciales (Patente de Estados Unidos Núm. 6.995.127).

Actualmente existen dos procedimientos de producción comercial utilizados para LAS. El primero, la alquilación con HF de olefinas (C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>) del detergente, proporciona 18% del isómero 2-PhLAB, mientras que el segundo, el procedimiento Detal™ (autorizado por UOP), utiliza un catalizador de zeolita para alquilar olefinas del detergente y produce 25-35% de 2-PhLAB (Zoller, U. "Handbook of Detergents: Part F Production," v. 142, CRC Press, Boca Raton, FL, 2009, pildora). Se estima que aproximadamente 80% de los fabricantes actuales utilizan el procedimiento mediado por HF, pero la nueva capacidad se basa típicamente en el procedimiento Detal™ que también tiene menores costes de capital. Es importante señalar que tanto el procedimiento mediado por HF como el Detal™ tienen poco control sobre la formación del isómero 2-PhLAB, ya que estos procedimientos son alquilación de tipo Friedel-Craft del anillo aromático con una olefina. En estas condiciones, el doble enlace de la olefina se isomeriza (es decir, migra a lo largo de su cadena principal) dando como resultado mezclas isoméricas posicionales de PhLAB. (p. ej., 1-PhLAB, 2-PhLAB, 3-PhLAB, 4-PhLAB, 5-PhLAB, 6-PhLAB, etc.).

A lo largo de los años se han realizado esfuerzos para aumentar la concentración del contenido de isómeros 2-PhLAS sobre otros isómeros LAS. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos Núm. 6.562.776 describe una mezcla de sales alquilbencenosulfonato, preparada por el procedimiento mediado por HF, en donde el contenido de isómero 2-fenilo de tales sales alquilbencenosulfonato es de 42%-82% en peso basado en el peso total de los isómeros LAS.

La Patente de Estados Unidos Núm. 6.887.839 describe alquilbencenosulfonatos de 2-fenil lineales de alto contenido que tienen una mayor tolerancia al agua dura. Esta patente no produce 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos con una pureza isomérica >85% y no describe la metátesis de olefinas para producir 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos.

La publicación de la Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 2012/0213726 describe (alquil lineal)fenilsulfonatos de base biológica ((alquil lineal)bencenosulfonatos) que incorporan olefinas C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> que tienen al menos 50% de base biológica. Las olefinas C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> de base biológica se pueden producir mediante metátesis de aceites de semillas como se describe en la publicación de la Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. US2010/0145086. La publicación de la Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 2012/0213726 no describe la metátesis de olefinas de alfa-metilestireno o 3-fenil-1-buteno para producir (alquil lineal)fenilsulfonatos ((alquil lineal)bencenosulfonatos).

La publicación de la Solicitud de Patente WO Núm. 2012/138423 describe (alquil lineal)fenilsulfonatos C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> ((alquil lineal)bencenosulfonatos) que tienen una distribución de grupos alquilo concreta. Esta solicitud describe el uso de una distribución concreta de olefinas C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> para producir (alquil lineal)fenilsulfonatos C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> ((alquil lineal)bencenosulfonatos). No describe la metátesis de olefinas de alfa-metilestireno o 3-fenil-1-buteno para producir (alquil lineal)fenilsulfonatos ((alquil lineal)bencenosulfonatos).

La publicación de la Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 2010/0145086 es la solicitud de patente fundamental que describe la producción de alfa olefinas a partir de la alquenólisis de aceites de semillas. No describe la metátesis de olefinas de alfa-metilestireno o 3-fenil-1-buteno para producir (alquil lineal)bencenos, 2-fenil(alquil lineal)bencenos, (alquil lineal)fenilsulfonatos o (alquil lineal)bencenosulfonatos.

La Patente de Estados Unidos Núm. 6.995.127 describe un contenido relativamente alto de 2-tolil(alquil lineal)bencenosulfonatos que tienen una mayor tolerancia al agua dura. Esta patente no produce 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos con una pureza isomérica >85% y no describe la metátesis de olefinas para producir 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos. Bajo los procedimientos basados en HF y Detal™ utilizados, los 2-tolil(alquil lineal)bencenosulfonatos resultantes comprenden predominantemente grupos *para*-tolilo debido a los efectos de dirección *orto/para* de los grupos metilo (alquilo) (combinados con efectos estéricos que desfavorecen la sustitución *orto*). De manera similar, los grupos que captan electrones (es decir, NO<sub>2</sub>, CN, etc.) producirían predominantemente isómeros sustituidos en posición *meta*. En contraste, los métodos descritos en la presente memoria permitirían una sustitución controlada en cualquier posición concreta del anillo aromático o cualquier combinación deseada de estas posiciones. Por ejemplo, los tolilestirenos disponibles comercialmente están disponibles como una mezcla con sustitución con metilo de aproximadamente 60% en posición *meta* y 40% en posición *para*, que producirá un 2-tolil(alquil lineal)bencenosulfonato con la misma sustitución con metilo de 60% en posición *meta* y 40% en posición *para*, o en una forma con metilo en posición *para* casi pura.

Por lo tanto, a pesar de los avances logrados en la técnica, existe una necesidad continua de una mejora adicional

en varias áreas, incluyendo los métodos para la producción de alquilbencenos y alquilbencenosulfonatos que tienen una selectividad mejorada de la producción de isómeros de 2-fenil(alquil lineal)bencenos, así como composiciones que comprenden contenido en isómeros de 2-fenil(alquil lineal)bencenos. Además, a pesar de los avances logrados en la técnica, existe una necesidad continua de una mejora adicional en varias áreas, incluyendo los métodos para la producción de alquilbencenos sustituidos y alquilbencenosulfonatos sustituidos que tienen una selectividad mejorada de la producción de isómeros de 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos así como composiciones que comprenden contenido de isómeros de 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos mejoradas, donde el anillo de benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria.

## 10 Compendio de la invención

La presente descripción se refiere a composiciones que comprenden alquenobencenos, composiciones que comprenden alquenobencenosulfonatos, métodos para preparar alquenobencenos, métodos para preparar alquenobencenosulfonatos, composiciones que comprenden alquilbencenos, composiciones que comprenden alquilbencenosulfonatos, métodos para preparar alquilbencenos y métodos para preparar alquilbencenosulfonatos. Más concretamente, la presente descripción se refiere a composiciones que comprenden 2-fenil(alqueno lineal)bencenos, composiciones que comprenden 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos, composiciones que comprenden 2-fenil(alquil lineal)bencenos, y composiciones que comprenden 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos, métodos para preparar 2-fenilalquenobencenos, métodos para preparar 2-fenilalquenobencenosulfonatos, métodos para preparar 2-fenilalquilbencenos, y métodos para preparar 2-fenilalquilbencenosulfonatos.

La presente descripción también se refiere a composiciones que comprenden alquenobencenos sustituidos, composiciones que comprenden alquenobencenosulfonatos sustituidos, métodos para preparar alquenobencenos sustituidos, métodos para preparar alquenobencenosulfonatos sustituidos, composiciones que comprenden alquilbencenos sustituidos, composiciones que comprenden alquilbencenosulfonatos sustituidos, métodos para preparar alquilbencenos sustituidos y métodos para preparar alquilbencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria. Más concretamente, la presente invención se refiere a composiciones que comprenden 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos, composiciones que comprenden 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos sustituidos, composiciones que comprenden 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos, y composiciones que comprenden 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos, métodos para preparar 2-fenilalquenobencenos sustituidos, métodos para preparar 2-fenilalquenobencenosulfonatos sustituidos, métodos para preparar 2-fenilalquilbencenos sustituidos y métodos para preparar 2-fenilalquilbencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria.

Es un objeto de la presente invención proporcionar métodos para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos, que superan las desventajas de la técnica anterior. En particular, un objeto de la presente invención es proporcionar métodos para la producción de 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos que tienen una selectividad mejorada de la producción del isómero 2-fenilo. Además, un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de (alquil lineal)bencenosulfonatos que comprenden un aumento del contenido de 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos en comparación con las composiciones de la técnica anterior.

Estos objetos se resuelven mediante la metátesis cruzada de al menos un sustrato de metátesis cruzada, con al menos un sustrato olefínico, en presencia de al menos un catalizador de metátesis de olefina para proporcionar 2-fenil(alqueno lineal)bencenos, que se hidrogenan y se sulfonan para proporcionar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos.

Es un objeto de la presente invención proporcionar métodos para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos, que superen los inconvenientes de la técnica anterior, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria. En particular, un objeto de la presente invención es proporcionar métodos para la producción de 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos que tengan una selectividad mejorada de la producción del isómero 2-fenilo, en la que el anillo de benceno de los (alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos con 2-fenilo está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria. Además, es un objeto de la presente invención proporcionar composiciones de (alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos que comprenden un contenido de 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos en comparación con composiciones de la técnica anterior, donde el anillo de benceno de las composiciones de (alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria.

Estos objetos se resuelven mediante la metátesis cruzada de al menos un sustrato de metátesis cruzada, con al menos un sustrato olefínico, en presencia de al menos un catalizador de metátesis de olefina para proporcionar 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos, que se hidrogenan y se sulfonan para proporcionar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria.

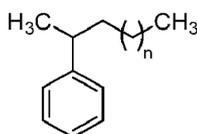
En un aspecto, la presente descripción proporciona una composición de (alquil lineal)bencenosulfonatos, donde el contenido de isómero 2-fenilo es al menos 85% en peso basado en el peso total de isómeros de (alquil lineal)bencenosulfonatos.

5 En otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición de (alquil lineal)bencenosulfonatos sustituido, donde el contenido de isómero 2-fenilo sustituido es al menos 85% en peso basado en el peso total de isómeros de (alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno del alquil(lineal)bencenosulfonato sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria.

10 En otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición de (alquil lineal)benceno, donde el contenido de isómero 2-fenilo es al menos 85% en peso basado en el peso total de isómeros de (alquil lineal)benceno.

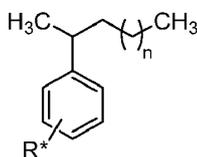
15 En otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición de (alquil lineal)benceno sustituido, donde el contenido de isómero 2-fenilo sustituido es al menos 85% en peso basado en el peso total de isómeros de (alquil lineal)benceno sustituido, donde el anillo de benceno del (alquil lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria.

20 En otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición de (alquil lineal)benceno, donde el contenido de isómero 2-fenilo es al menos 85% en peso basado en el peso total de isómeros de (alquil lineal)benceno descritos en la fórmula general:



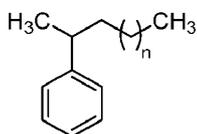
25 en donde n es igual a cualquier número entero entre 2 y 18.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición de (alquil lineal)benceno sustituido, en la que el contenido de isómero 2-fenilo sustituido es al menos el 85% en peso basado en el peso total de isómeros de (alquil lineal)benceno descritos en la fórmula general:



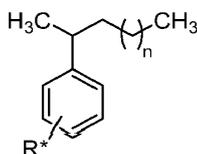
30 en donde n es igual a cualquier número entero entre 2 y 18, donde el anillo de benceno del (alquil lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria.

35 En otro aspecto, la presente descripción proporciona una sal de un alquilbencenosulfonato, cuya sal comprende una cantidad del isómero 2-fenilalquilbenceno de los alquilbencenos descritos mediante la fórmula general:



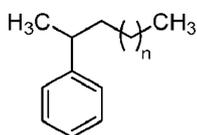
40 en donde n es igual a cualquier número entero entre 2 y 18, en donde una cantidad de isómero 2-fenilalquilbenceno en tales sales alquilbencenosulfonato es mayor que 85% en peso con respecto al peso total de los alquilbencenosulfonatos, donde el isómero 2-fenilalquilbenceno se prepara formando una primera composición que comprende estireno, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, sometiendo la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar 3-fenil-1-buteno, formando una  
 45 segunda composición que comprende 3-fenil-1-buteno, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, en donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre una alfa-olefina lineal, o una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, sometiendo la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno, sometiendo el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para  
 50 formar al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno, sometiendo el al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno a condiciones eficaces para promover la sulfonación aromática del al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona una sal de un alquilbencenosulfonato, cuya sal comprende una cantidad del isómero 2-fenilalquilbenceno sustituido de los alquilbencenos descritos mediante la fórmula general:



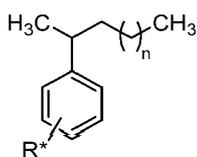
5 en donde n es igual a cualquier número entero entre 2 y 18, en donde R\* se define en la presente memoria, en donde una cantidad de isómero 2-fenilalquilbenceno sustituido en tales sales alquilbencenosulfonato es mayor que 85% en peso basado en el peso total de los alquilbencenosulfonatos, donde el isómero 2-fenilalquilbenceno sustituido se prepara formando una primera composición que comprende un estireno sustituido, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, donde el anillo de benceno del estireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; sometiendo la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar 3-fenil-1-buteno sustituido, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; formando una segunda composición que comprende 3-fenil-1-buteno sustituido, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, en donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre una alfa olefina lineal, o una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; sometiendo la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; sometiendo el al menos un 2-fenil(alquilo lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar al menos un 2-fenil(alquilo lineal)benceno sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alquilo lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y sometiendo el al menos un 2-fenil(alquilo lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la sulfonación aromática de al menos un 2-fenil(alquilo lineal)benceno sustituido.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona una sal de un alquilbencenosulfonato, cuya sal comprende una cantidad del isómero 2-fenilalquilbenceno de los alquilbencenos descritos mediante la fórmula general:



30 en donde n es igual a cualquier número entero entre 2 y 18, en donde una cantidad de isómero 2-fenilalquilbenceno en tales sales alquilbencenosulfonato es mayor que 85% en peso con respecto al peso total de los alquilbencenosulfonatos, donde el isómero 2-fenilalquilbenceno se prepara formando una composición que comprende alfa-metilestireno, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, en donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre una alfa olefina lineal, o una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, sometiendo la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno, sometiendo el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar al menos un 2-fenil(alquilo lineal)benceno, sometiendo el al menos un 2-fenil(alquilo lineal)benceno a condiciones eficaces para promover la sulfonación aromática de al menos un 2-fenil(alquilo lineal)benceno.

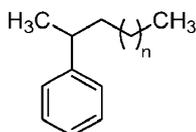
En otro aspecto, la presente descripción proporciona una sal de un alquilbencenosulfonato, cuya sal comprende una cantidad del isómero 2-fenilalquilbenceno sustituido de los alquilbencenos descritos mediante la fórmula general:



50 en donde n es igual a cualquier número entero entre 2 y 18, en donde R\* se define en la presente memoria, en donde una cantidad de isómero 2-fenilalquilbenceno sustituido en tales sales alquilbencenosulfonato es mayor que 85% en peso basado en el peso total de los alquilbencenosulfonatos, donde el isómero 2-fenilalquilbenceno

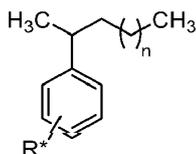
sustituido se prepara formando una composición que comprende alfa-metilestireno sustituido, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, en donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre una alfa-olefina lineal, o una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, donde el anillo de benceno del alfa-metilestireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; sometiendo la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; sometiendo el al menos un 2-fenil(alquilo lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar al menos un 2-fenil(alquilo lineal)benceno sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alquilo lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; sometiendo al menos un 2-fenil(alquilo lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la sulfonación aromática de al menos un 2-fenil(alquilo lineal)benceno sustituido.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona una sal de un alquilbencenosulfonato, cuya sal comprende una cantidad del isómero 2-fenilo de los alquilbencenos descritos mediante la fórmula general:



en donde n es igual a cualquier número entero entre 2 y 18, en donde la cantidad de isómero 2-fenilo en tales sales alquilbencenosulfonato es mayor que 85% en peso basado en el peso total de los alquilbencenosulfonatos.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona una sal de un alquilbencenosulfonato, cuya sal comprende una cantidad del isómero 2-fenilo sustituido de los alquilbencenos descritos mediante la fórmula general:



en donde n es igual a cualquier número entero entre 2 y 18, en donde R\* se define en la presente memoria, en donde la cantidad de isómero 2-fenilo sustituido en tales sales alquilbencenosulfonato es mayor que 85% en peso basado en el peso total de los alquilbencenosulfonatos.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenilalquenobencenos, comprendiendo el método formar una composición que comprende al menos un sustrato de metátesis cruzada, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada entre al menos un sustrato de metátesis cruzada y al menos un sustrato olefínico.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenilalquenobencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenilalquenobencenos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una composición que comprende al menos un sustrato de metátesis cruzada, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada entre al menos un sustrato de metátesis cruzada y al menos un sustrato olefínico.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenos, comprendiendo el método formar una composición que comprende al menos un sustrato de metátesis cruzada, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, en donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada entre al menos un sustrato de metátesis cruzada y al menos un sustrato olefínico.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una composición que comprende al menos un sustrato de metátesis cruzada, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, en donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, y someter la composición a

condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada entre al menos un sustrato de metátesis cruzada y al menos un sustrato olefínico.

5 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar alquenobencenos, comprendiendo el método formar una composición que comprende al menos un sustrato de metátesis cruzada, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un alquenobenceno.

10 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar alquenobencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los alquenobencenos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una composición que comprende al menos un sustrato de metátesis cruzada, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un alquenobenceno sustituido.

15 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar alquilbencenos, comprendiendo el método formar una composición que comprende al menos un sustrato de metátesis cruzada, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un alquenobenceno a condiciones eficaces para promover la hidrogenación olefínica.

20 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar alquilbencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los alquilbencenos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una composición que comprende al menos un sustrato de metátesis cruzada, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefina; someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un alquenobenceno sustituido, donde el alquenobenceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y someter al menos un alquenobenceno sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación olefínica.

25 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar alquilbencenosulfonatos, comprendiendo el método formar una composición que comprende al menos un sustrato de metátesis cruzada, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un alquenobenceno, y someter el al menos un alquenobenceno a condiciones eficaces para promover la hidrogenación olefínica para formar productos de hidrogenación donde los productos de hidrogenación comprenden al menos un alquilbenceno y someter el al menos un alquilbenceno a condiciones eficaces para promover la sulfonación aromática.

30 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar alquilbencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los alquilbencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una composición que comprende al menos un sustrato de metátesis cruzada, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefina; someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un alquenobenceno sustituido, donde el anillo de benceno del alquenobenceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y someter el al menos un alquenobenceno sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación olefínica para formar productos de hidrogenación donde los productos de hidrogenación comprenden al menos un alquilbenceno sustituido, donde el anillo de benceno del alquilbenceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y someter al menos un alquilbenceno sustituido a condiciones eficaces para promover la sulfonación aromática.

35 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenos, comprendiendo el método formar una composición que comprende al menos un sustrato de metátesis cruzada, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, en donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno, y separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno de los

productos de metátesis cruzada.

5 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria. comprendiendo el método formar una composición que comprende al menos un sustrato de metátesis cruzada, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, en donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones; someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y separar al menos una porción de al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido de los productos de metátesis cruzada.

15 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para producir 2-fenil(alqueno lineal)bencenos, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno, formar una segunda composición que comprende los productos de hidroviniación que comprenden 3-fenil-1-buteno, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, y someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada entre 3-fenil-1-buteno y el al menos un sustrato olefínico.

25 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos, donde el anillo de benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende sustituido estireno, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, donde el anillo de benceno del estireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno sustituido, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; formar una segunda composición que comprende los productos de hidroviniación que comprenden 3-fenil-1-buteno sustituido, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa-olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, y someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada entre 3-fenil-1-buteno sustituido y el al menos un sustrato olefínico.

40 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para producir 2-fenil(alqueno lineal)bencenos, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno, formar una segunda composición que comprende los productos de hidroviniación que comprenden 3-fenil-1-buteno, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde la metátesis cruzada los productos comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre 3-fenil-1-buteno y al menos un sustrato olefínico, y separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno de los productos de metátesis cruzada.

55 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno sustituido, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, donde el anillo de benceno del estireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno sustituido, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno está sustituido con uno o más los grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; formar una segunda composición que comprende los productos de hidroviniación que comprenden 3-fenil-1-buteno sustituido, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa-olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada,

donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido, donde el al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre el 3-fenil-1-buteno sustituido y al menos un sustrato olefínico, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más los grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido de los productos de metátesis cruzada.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para producir 2-fenil(alqueno lineal)bencenos, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno, separar al menos una porción del 3-fenil-1-buteno de los productos de hidroviniación, formar una segunda composición que comprende el 3-fenil-1-buteno separado, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada entre 3-fenil-1-buteno y al menos un sustrato olefínico.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria. comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno sustituido, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, donde el anillo de benceno del estireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno sustituido, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno está sustituido con uno o más los grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; separar al menos una porción del 3-fenil-1-buteno sustituido de los productos de hidroviniación, formar una segunda composición que comprende el 3-fenil-1-buteno sustituido separado, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada entre 3-fenil-1-buteno sustituido y al menos un sustrato olefínico.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para producir 2-fenil(alqueno lineal)bencenos, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno, separar al menos una porción del 3-fenil-1-buteno de los productos de hidroviniación, formar una segunda composición que comprende el 3-fenil-1-buteno separado, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato de metátesis de olefinas se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre 3-fenil-1-buteno y al menos un sustrato olefínico, y separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno de los productos de metátesis cruzada.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alqueno lineal)bencenos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno sustituido, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, donde el anillo de benceno del estireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno sustituido, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; separar al menos una porción del 3-fenil-1-buteno sustituido de los productos de hidroviniación, formar una segunda composición que comprende el 3-fenil-1-buteno sustituido separado, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato de metátesis de olefinas se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre el 3-fenil-1-buteno sustituido y al menos un sustrato olefínico, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y separar al menos

una porción del al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido de los productos de metátesis cruzada.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenos, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende alfa-metilestireno, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden: al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre alfa-metilestireno y al menos un sustrato olefínico, y someter los productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método la formación de una primera composición que comprende alfa-metilestireno sustituido, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, donde el anillo de benceno del alfa-metilestireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre el alfa-metilestireno sustituido y al menos un sustrato olefínico, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y someter los productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenos, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende alfa-metilestireno, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la primera combinación a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre el alfa-metilestireno y al menos un sustrato olefínico, separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno de los productos de metátesis cruzada, someter el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno separado a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los (alquil lineal)bencenos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método la formación de una primera composición que comprende alfa-metilestireno sustituido, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, donde el anillo de benceno del alfa-metilestireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la primera combinación a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre el alfa-metilestireno sustituido y al menos un sustrato olefínico, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido de los productos de metátesis cruzada, someter el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido separado a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenos, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende alfa-metilestireno, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la primera combinación a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden: al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre el alfa-metilestireno y al menos un sustrato olefínico, separar al menos una porción del al menos un 2-

fenil(alqueno lineal)benceno de los productos de metátesis cruzada; someter el al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno separado a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar productos de hidrogenación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno; y separar al menos una porción del 2-fenil(alquil lineal)benceno de los productos de hidrogenación.

5 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende alfa-metilestireno sustituido, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, donde el anillo de benceno del alfa-metilestireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la primera combinación a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre el alfa-metilestireno sustituido y al menos un sustrato olefínico, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido de los productos de metátesis cruzada; someter el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar productos de hidrogenación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y separar al menos una porción del 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido de los productos de hidrogenación.

25 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenos, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno, formar una segunda composición que comprende los productos de hidroviniación que comprenden 3-fenil-1-buteno, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre 3-fenil-1-buteno y al menos un sustrato olefínico, y someter los productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de la olefina.

40 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno sustituido, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, donde el anillo de benceno del benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno sustituido, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; formar una segunda composición que comprende los productos de hidroviniación que comprenden 3-fenil-1-buteno sustituido, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa-olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido, donde el al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre el 3-fenil-1-buteno sustituido y al menos un sustrato olefínico, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y someter los productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas.

60 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenos, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno, separar al menos una porción del 3-fenil-1-buteno de los productos de hidroviniación, formar una segunda

composición que comprende el 3-fenil-1-buteno separado, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre el 3-fenil-1-buteno separado y al menos un sustrato olefínico, y someter los productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno sustituido, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, donde el anillo de benceno del estireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno sustituido, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno está sustituido con uno o más los grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; separar al menos una porción del 3-fenil-1-buteno sustituido de los productos de hidroviniación, formando una segunda composición que comprende el 3-fenil-1-buteno sustituido separado, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido, en el que el 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre el 3-fenil-1-buteno sustituido separado y al menos un sustrato olefínico, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria y someter los productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, mientras que el patrón de sustitución de los 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos se conserva del patrón de sustitución del 3-fenil-1-buteno sustituido, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno sustituido está sustituido con uno o más los grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, mientras que el patrón de sustitución del 3-fenil-1-buteno sustituido es el del estireno sustituido inicial, donde el anillo de benceno del estireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria. Por ejemplo, el tolilestireno disponible comercialmente es una mezcla de sustitución con metilo de aproximadamente 60% en posición meta y 40% en posición para, que producirá 3-tolil-1-buteno que contiene la misma sustitución con metilo de 60% en posición meta y 40% en posición para, que producirá 2-tolil-(alquil lineal)benceno con la misma sustitución con metilo de 60% en posición meta y 40% en posición para, que producirá 2-tolil(alquil lineal)benceno con la misma sustitución con metilo de 60% en posición meta y 40% en posición para, y que producirá 2-tolil(alquil lineal)benceno sulfonato con la misma sustitución con metilo de 60% en posición meta y 40% en posición para.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenos, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno, separar al menos una porción del 3-fenil-1-buteno de los productos de hidroviniación, formando una segunda composición que comprende el 3-fenil-1-buteno separado, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre el 3-fenil-1-buteno separado y al menos un sustrato olefínico, y someter los productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar productos de hidrogenación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno, y separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno de los productos de hidrogenación.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una primera

composición que comprende estireno sustituido, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, donde el anillo de benceno del estireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno sustituido, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; separar al menos una porción del 3-fenil-1-buteno sustituido de los productos de hidroviniación, formando una segunda composición que comprende el 3-fenil-1-buteno sustituido separado, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido, en el que el 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre el 3-fenil-1-buteno sustituido separado y al menos un sustrato olefínico, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y someter los productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar productos de hidrogenación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, y separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido de los productos de hidrogenación.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende alfa-metilestireno, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, sometiendo la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno se obtiene a partir de la reacción de metátesis cruzada entre el alfa-metilestireno y al menos un sustrato olefínico, separar al menos una porción de al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno de los productos de metátesis cruzada, someter el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno separado a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar productos de hidrogenación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno, separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno de los productos de hidrogenación, someter el al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno separado a condiciones eficaces para promover la sulfonación aromática del al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno para formar productos de sulfonación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato, y separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato de los productos de sulfonación.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende alfa-metilestireno sustituido, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, donde el anillo de benceno del alfa-metilestireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido se obtiene a partir de la reacción de metátesis cruzada entre alfa-metilestireno sustituido y al menos un sustrato olefínico, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido de los productos de metátesis cruzada, someter el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido separado a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar productos de hidrogenación que comprendan al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alquil lineal)benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; separar al menos una parte del al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido de los productos de hidrogenación, someter el al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la sulfonación aromática del al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno para formar productos de sulfonación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria y separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato sustituido de los productos de sulfonación.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos, comprendiendo el método la formación de una primera composición que comprende estireno, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno, formar una segunda composición que comprende los productos de hidroviniación que comprenden 3-fenil-1-buteno, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno se obtiene a partir de la reacción de metátesis cruzada entre el 3-fenil-1-buteno y al menos un sustrato olefínico, someter los productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar productos de hidrogenación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno, someter los productos de hidrogenación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno a condiciones eficaces para promover una sulfonación aromática de al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno para formar un productos de sulfonación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno sustituido, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, donde el anillo de benceno del estireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; sometiendo la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno sustituido, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; formar una segunda composición que comprende los productos de hidroviniación que comprenden 3-fenil-1-buteno sustituido, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfaolefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, sometiendo la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido, donde el al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido se obtiene a partir de la reacción de metátesis cruzada entre el 3-fenil-1-buteno sustituido y al menos un sustrato olefínico, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter los productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar productos de hidrogenación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter los productos de hidrogenación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover una sulfonación aromática del al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido para formar productos de sulfonación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación. para formar 3-fenil-1-buteno, formar una segunda composición que comprende 3-fenil-1-buteno, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, en donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre una alfa olefina lineal, o una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno, someter el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno, someter el al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno a condiciones eficaces para promover la sulfonación aromática del al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno sustituido, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, donde el anillo de benceno del estireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; sometiendo la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar un 3-fenil-1-buteno sustituido, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno está

sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; formar una segunda composición que comprende 3-fenil-1-buteno sustituido, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, en donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre una alfa olefina lineal, o una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter el al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la sulfonación aromática del al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno, separar al menos una porción del 3-fenil-1-buteno de los productos de hidroviniación, formar una segunda composición que comprende el 3-fenil-1-buteno separado, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno se obtiene a partir de la reacción de metátesis cruzada entre el 3-fenil-1-buteno separado y al menos un sustrato olefínico, separar el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno de los productos de metátesis cruzada, someter el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar productos de hidrogenación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno; separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno de los productos de hidrogenación, someter el al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno a condiciones eficaces para promover la sulfonación aromática del al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno para formar productos de sulfonación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato, y separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato de los productos de sulfonación.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una primera composición que comprende estireno sustituido, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno, donde el anillo de benceno del estireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar productos de hidroviniación, donde los productos de hidroviniación comprenden 3-fenil-1-buteno sustituido, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; separar al menos una porción del 3-fenil-1-buteno sustituido de los productos de hidroviniación, formar una segunda composición que comprende el 3-fenil-1-buteno sustituido separado, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada, donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido, en el que al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido se obtiene a partir de la reacción de metátesis cruzada entre el 3-fenil-1-buteno sustituido separado y al menos un sustrato olefínico, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; separar el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido de los productos de metátesis cruzada, someter el 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar productos de hidrogenación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alquil lineal)benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido de los productos de hidrogenación, someter el al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la sulfonación aromática del al menos un 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido para formar productos de sulfonación que comprenden al menos un 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato sustituido de los productos de sulfonación.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil-alquenobencenosulfonatos, comprendiendo el método formar una composición que comprende alfa-metilestireno sulfonado, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada.

5 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar de 2-fenil-alquenobencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil-alquenobencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una composición que comprende alfa-metilestireno sulfonado sustituido, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el anillo de benceno del alfa-metilestireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada.

10 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil-alqueno-bencenosulfonatos, comprendiendo el método formar una composición que comprende 3-fenil-1-buteno sulfonado, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada.

15 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil-alquenobencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil-alquenobencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria. comprendiendo el método formar una composición que comprende 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada.

20 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos, comprendiendo el método formar una composición que comprende alfa-metilestireno sulfonado, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, en donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una olefina interna lineal, al menos una alfa olefina lineal, o una de sus combinaciones, y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada.

25 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una composición que comprende alfa-metilestireno sulfonado sustituido, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, en donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una olefina interna lineal, al menos una alfa olefina, o una de sus combinaciones, donde el anillo de benceno del alfa-metilestireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada.

30 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos, comprendiendo el método formar una composición que comprende 3-fenil-1-buteno sulfonado, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, en donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una olefina interna lineal, al menos una alfa olefina lineal, o una de sus combinaciones, y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada.

35 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una composición que comprende 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, en donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una olefina interna lineal, al menos una alfa olefina lineal, o una de sus combinaciones, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada.

40 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos, comprendiendo el método formar una composición que comprende alfa-metilestireno sulfonado, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada.

5 sus combinaciones, sometiendo la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato, y separar de al menos una porción del al menos un 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato de los productos de metátesis cruzada.

10 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una composición que comprende alfa-metilestireno sulfonado sustituido, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, donde el anillo de benceno del alfa-metilestireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato sustituido está sustituido con uno o más los grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y separar al menos una porción del 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato sustituido de los productos de metátesis cruzada.

20 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos, comprendiendo el método formar una composición que comprende 3-fenil-1-buteno sulfonado, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, sometiendo la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato, y separar al menos una porción del al menos un 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato de los productos de metátesis cruzada.

30 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una composición que comprende 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado, al menos un sustrato olefínico, y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfaolefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato sustituido, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y separar al menos una porción del 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato sustituido de los productos de metátesis cruzada.

45 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos, comprendiendo el método formar una composición que comprende alfa-metilestireno sulfonado, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada.

50 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una composición que comprende alfa-metilestireno sulfonado sustituido, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, donde el anillo de benceno del alfa-metilestireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada.

60 En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos, comprendiendo el método formar una composición que comprende 3-fenil-1-buteno sulfonado, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una composición que comprende 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, y someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada.

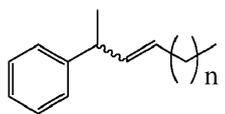
En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos, comprendiendo el método formar una composición que comprende alfa-metilestireno sulfonado, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre el alfa-metilestireno sulfonato y al menos un sustrato olefínico, y someter los productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato en condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una composición que comprende alfa-metilestireno sulfonado sustituido, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, donde el anillo de benceno del alfa-metilestireno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato sustituido, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato sustituido se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre alfa-metilestireno sulfonato sustituido y al menos un sustrato olefínico, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; y someter los productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos, comprendiendo el método formar una composición que comprende 3 fenil-1-buteno sulfonado, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre 3-fenil-1-buteno sulfonado y al menos un sustrato olefínico, y someter los productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos, donde el anillo de benceno de los 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, comprendiendo el método formar una composición que comprende 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfa olefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones, donde el anillo de benceno del 3-fenil-1-buteno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria; someter la composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar productos de metátesis cruzada donde los productos de metátesis cruzada comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato sustituido, donde el al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato se obtiene a partir de una reacción de metátesis cruzada entre 3-fenil-1-buteno sustituido y al menos un sustrato olefínico, donde el anillo de benceno del 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido está sustituido con uno o más grupos designados R\*, donde R\* se define en la presente memoria, y someter los productos de metátesis cruzada que comprenden al menos un 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonato sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas.

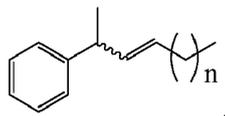
En otro aspecto, la presente descripción proporciona composiciones que tienen la siguiente estructura,



en donde  $n \geq 5$ .

En otro aspecto, la presente descripción proporciona composiciones que tienen la siguiente estructura,

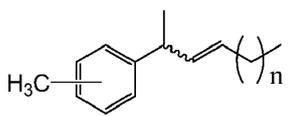
5



en donde  $n \geq 5$ , en donde las composiciones pueden hidrogenarse opcionalmente a un alquilbenceno y/u opcionalmente sulfonarse aromáticamente.

10

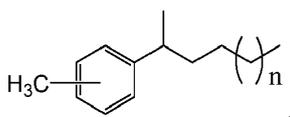
En otro aspecto, la presente descripción proporciona composiciones que tienen la siguiente estructura,



en donde  $n \geq 3$ , pero  $n$  no puede ser 5 si -CH<sub>3</sub> está en posición para.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona composiciones que tienen la siguiente estructura,

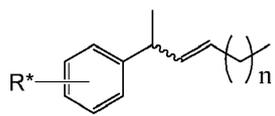
20



en donde  $n \geq 3$ , en donde las composiciones pueden estar opcionalmente sulfonadas aromáticamente.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona composiciones que tienen la siguiente estructura,

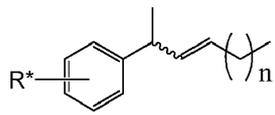
25



en donde  $n \geq 3$ , donde R\* se define en la presente memoria, con la condición de que R\* no sea -CH<sub>3</sub>.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona composiciones que tienen la siguiente estructura,

30



en donde  $n \geq 3$ , donde R\* se define en la presente memoria, con la condición de que R\* no sea -CH<sub>3</sub>. en donde las composiciones pueden hidrogenarse opcionalmente a un alquilbenceno sustituido y/u opcionalmente sulfonarse aromáticamente.

35

En otro aspecto, la presente descripción proporciona composiciones que tienen las estructuras que se muestran en la FIG. 5, la FIG. 6, la FIG. 7, y/o la FIG. 8.

40 En otro aspecto, la presente descripción proporciona composiciones preparadas por métodos de la presente descripción en los que los métodos se describen en la presente memoria.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona el uso de las composiciones de la presente descripción. En otro aspecto, la presente descripción proporciona el uso de las composiciones de la presente descripción

incluyendo pero sin limitarse a, el uso como tensioactivos para su uso, incluyendo pero sin limitarse a, en jabones para manos, jabones para platos, limpiadores de superficies duras, detergentes para ropa, y en artículos de limpieza.

- 5 En otro aspecto, la presente descripción proporciona el uso de las composiciones de la presente descripción que incluyen, pero sin limitarse a, el uso como combustibles (p. ej., combustible diesel y/o combustible para aviones) o aditivos para combustibles, lubricantes, tensioactivos, cosméticos, sabores, fragancias, polímeros, aditivos plásticos, productos para el hogar y para el cuidado personal, o como precursores para la preparación de tales materiales.
- 10 Estos y otros aspectos y realizaciones de la presente descripción serán evidentes para el experto en la técnica a la luz de la descripción detallada y los ejemplos siguientes.

### Breve descripción de los dibujos

- 15 **FIG. 1** Estructuras químicas de los catalizadores de hidrovinilación HV-1 a HV-16.  
**FIG. 2** RMN  $H^1$  de 3-fenil-1-buteno en  $CDCl_3$ .  
**FIG. 3** RMN  $H^1$  de 3-tolil-1-buteno en  $CDCl_3$ .  
**FIG. 4** RMN  $C_{13}$  de 3-tolil-1-buteno en  $CDCl_3$ .  
**FIG. 5** Estructuras representativas de 2-fenil-3-alqueno.  
 20 **FIG. 6** Estructuras representativas de 2-(orto-tolil)-3-alqueno  
**FIG. 7** Estructuras representativas de 2-(meta-tolil)-3-alqueno  
**FIG. 8** Estructuras representativas de 2-(para-tolil)-3-alqueno

### Descripción detallada de la invención

- 25 **Terminología y definiciones**
- A menos que se indique lo contrario, la invención no se limita a reactantes específicos, sustituyentes, catalizadores, condiciones de reacción o similares, ya que los mismos pueden variar. También debe entenderse que la terminología utilizada en este documento tiene el propósito de describir solo realizaciones particulares y no se pretende que sea limitante.
- 30

- Según se utiliza en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "uno", "una", "el" y "la" incluyen referentes plurales, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "una  $\alpha$ -olefina" incluye una única  $\alpha$ -olefina, así como una combinación o mezcla de dos o más  $\alpha$ -olefinas, la referencia a "un sustituyente" abarca un solo sustituyente, así como dos o más sustituyentes, y similares.
- 35

- Según se utiliza en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, se pretende que los términos "por ejemplo", "en este caso", "tal como" o "incluyendo" introduzcan ejemplos que aclaren adicionalmente el tema central más general. A menos que se especifique lo contrario, estos ejemplos se proporcionan solo como una ayuda para comprender la invención, y no se pretende que sean limitantes de ninguna manera.
- 40

- En esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a una serie de términos, que se definirán para que tengan los siguientes significados:
- 45

- El término "alquilo", según se utiliza en la presente memoria, se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado lineal, ramificado o cíclico, que contiene típicamente aunque no necesariamente de 1 a aproximadamente 24 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, tal como metilo (Me), etilo (Et), n-propilo (Pr o n-Pr), isopropilo (i-Pr), n-butilo (Bu o n-Bu), isobutilo (i-Bu), t-butilo (t-Bu), octilo (Oct), decilo, y similares, así como grupos cicloalquilo tales como ciclopentilo (Cp), ciclohexilo (Cy) y similares. En general, aunque de nuevo no necesariamente, los grupos alquilo en este documento contienen de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. El término "alquilo inferior" se refiere a un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, y el término específico "cicloalquilo" se refiere a un grupo alquilo cíclico, que típicamente tiene 4 a 8, preferiblemente de 5 a 7, átomos de carbono. El término "alquilo sustituido" se refiere a alquilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "alquilo que contiene heteroátomos" y "heteroalquilo" se refieren a alquilo en el que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo. Si no se indica lo contrario, los términos "alquilo" y "alquilo inferior" incluyen alquilo lineal y ramificado, cíclico, no sustituido, sustituido y/o que contiene heteroátomos y alquilo inferior, respectivamente.
- 50
- 55
- 60

El término "alquilenilo" según se utiliza en la presente memoria se refiere a un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico difuncional, donde "alquilo" se define como antes.

El término "alquenilo", según se utiliza en la presente memoria, se refiere a un grupo hidrocarbonado lineal,

ramificado o cíclico de 2 a aproximadamente 24 átomos de carbono que contiene al menos un doble enlace, tal como etenilo, n-propenilo, isopropenilo, n-butenilo, isobutenilo, octenilo, decenilo, tetradecenilo, hexadecenilo, eicosenilo, tetracosenilo y similares. Los grupos alquenilo preferidos en la presente memoria contienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono. El término "alquenilo inferior" se refiere a un grupo alquenilo de 2 a 6 átomos de carbono, y el término específico "cicloalquenilo" se refiere a un grupo alquenilo cíclico, preferiblemente con 5 a 8 átomos de carbono. El término "alquenilo sustituido" se refiere a alquenilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "alquenilo que contiene heteroátomos" y "heteroalquenilo" se refieren a alquenilo en el que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo. Si no se indica lo contrario, los términos "alquenilo" y "alquenilo inferior" incluyen alquenilo lineal y ramificado, cíclico, no sustituido, sustituido y/o que contiene heteroátomos y alquenilo inferior, respectivamente.

El término "alquenileno" según se utiliza en la presente memoria se refiere a un grupo alquenilo lineal, ramificado o cíclico difuncional, donde "alquenilo" es como se definió anteriormente.

El término "alquinilo", según se utiliza en la presente memoria, se refiere a un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado de 2 a aproximadamente 24 átomos de carbono que contiene al menos un enlace triple, tal como etinilo, n-propinilo, y similares. Los grupos alquinilo preferidos en la presente memoria contienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono. El término "alquinilo inferior" se refiere a un grupo alquinilo de 2 a 6 átomos de carbono. El término "alquinilo sustituido" se refiere a alquinilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "alquinilo que contiene heteroátomos" y "heteroalquinilo" se refieren a alquinilo en el que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo. Si no se indica lo contrario, los términos "alquinilo" y "alquinilo inferior" incluyen alquinilo lineal y ramificado, no sustituido, sustituido y/o que contiene heteroátomos y alquinilo inferior, respectivamente.

El término "alquinileno" según se utiliza en la presente memoria se refiere a un grupo alquinilo difuncional, donde "alquinilo" se define como antes.

El término "alcoxi" según se utiliza en la presente memoria se refiere a un grupo alquilo unido a través de un único enlace éter terminal; es decir, un grupo "alcoxi" puede representarse como -O-alquilo donde alquilo se define como antes. Un grupo "alcoxi inferior" se refiere a un grupo alcoxi que contiene de 1 a 6 átomos de carbono. Análogamente, "alqueniloxi" y "alqueniloxi inferior" se refieren respectivamente a un grupo alquenilo y alquenilo inferior unidos a través de un enlace éter terminal único, y "alquiniloxi" y "alquiniloxi inferior" se refieren respectivamente a un grupo alquinilo y alquinilo inferior unidos a través de un enlace éter terminal único.

El término "arilo", según se utiliza en la presente memoria, y, a menos que se especifique lo contrario, se refiere a un sustituyente aromático que contiene un solo anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que se fusionan, se unen directamente o se unen indirectamente (de modo que los diferentes anillos aromáticos se unen a un grupo común tal como un radical metileno o etileno). Los grupos arilo preferidos contienen de 5 a 24 átomos de carbono, y los grupos arilo concretamente preferidos contienen de 5 a 14 átomos de carbono. Los grupos arilo ilustrativos contienen un anillo aromático o dos anillos aromáticos fusionados o unidos, por ejemplo, fenilo (Ph), naftilo, bifenilo, difeniléter, difenilamina, benzofenona y similares. "Arilo sustituido" se refiere a un radical arilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "heteroátomo que contiene arilo" y "heteroarilo" se refieren a sustituyentes arilo en los que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo, como se describirá en más detalle en la presente memoria.

El término "ariloxi", según se utiliza en la presente memoria, se refiere a un grupo arilo unido a través de un único enlace éter terminal, en donde "arilo" se define como antes. Un grupo "ariloxi" se puede representar como -O-arilo donde arilo se define como antes. Los grupos ariloxi preferidos contienen de 5 a 24 átomos de carbono, y los grupos ariloxi concretamente preferidos contienen de 5 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos ariloxi incluyen, sin limitación, fenoxi, o-halo-fenoxi, m-halo-fenoxi, p-halo-fenoxi, o-metoxi-fenoxi, m-metoxi-fenoxi, p-metoxi-fenoxi, 2,4-dimetoxi-fenoxi, 3,4,5-trimetoxi-fenoxi, y similares.

El término "alcarilo" se refiere a un grupo arilo con un sustituyente alquilo, y el término "aralquilo" se refiere a un grupo alquilo con un sustituyente arilo, en el que "arilo" y "alquilo" se definen como antes. Los grupos alcarilo y aralquilo preferidos contienen de 6 a 24 átomos de carbono, y los grupos alcarilo y aralquilo concretamente preferidos contienen de 6 a 16 átomos de carbono. Los grupos alcarilo incluyen, sin limitación, p-metilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, p-ciclohexilfenilo, 2,7-dimetilnaftilo, 7-ciclooctilnaftilo, 3-etil-ciclopenta-1,4-dieno, y similares. Los ejemplos de grupos aralquilo incluyen, sin limitación, bencilo, 2-fenil-etilo, 3-fenil-propilo, 4-fenil-butilo, 5-fenil-pentilo, 4-fenilciclohexilo, 4-bencilciclohexilo, 4-fenilciclohexilmetilo, 4-benzilciclohexilmetil, y similares. Los términos "alcariloxi" y "aralquilo" se refieren a los sustituyentes de la fórmula -OR en donde R es alcarilo o aralquilo, respectivamente, como se acaba de definir.

El término "acilo" se refiere a los sustituyentes que tienen la fórmula -(CO)-alquilo, -(CO)-arilo, -(CO)-aralquilo, -(CO)-alcarilo, -(CO)-alquenilo, o -(CO)-alquinilo, y el término "aciloxi" se refiere a los sustituyentes que tienen la fórmula -

O-(CO)-alquilo, -O-(CO)-arilo, -O-(CO)-aralquilo, -O-(CO)-alcarilo, -O-(CO)-alquenilo, o -(CO)-alquinilo en el que "alquilo", "arilo", "aralquilo", "alcarilo", "alquenilo" y "alquinilo" se definen como antes. El grupo acetoxi (-O(CO)CH<sub>3</sub>; a menudo abreviado como OAc) es un ejemplo común de un grupo aciloxi.

5 Los términos "cíclico" y "anillo" se refieren a grupos alicíclicos o aromáticos que pueden estar o no estar sustituidos y/o que contienen heteroátomos, y que pueden ser monocíclicos, bicíclicos o policíclicos. El término "alicíclico" se usa en el sentido convencional para referirse a un radical cíclico alifático, en oposición a un radical cíclico aromático, y puede ser monocíclico, bicíclico o policíclico.

10 Los términos "halo" y "halógeno" se utilizan en el sentido convencional para referirse a un sustituyente flúor, cloro, bromo o yodo.

"Hidrocarbilo" se refiere a radicales hidrocarbilo univalentes que contienen de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a aproximadamente 24 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, incluyendo especies lineales, ramificadas, cíclicas, saturadas e insaturadas, tales como grupos alquilo, grupos alquenilo, grupos alquinilo, grupos arilo y similares. El término "hidrocarbilo inferior" se refiere a un grupo hidrocarbilo de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y el término "hidrocarbilenos" se refiere a un radical hidrocarbilo divalente que contiene 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a aproximadamente 24 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, incluyendo especies lineales, ramificadas, cíclicas, saturadas e insaturadas. El término "hidrocarbilenos inferior" se refiere a un grupo hidrocarbilenos de 1 a 6 átomos de carbono. "Hidrocarbilo sustituido" se refiere a hidrocarbilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "hidrocarbilo que contiene heteroátomos" y "heterohidrocarbilo" se refieren a hidrocarbilo en el que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo. De manera similar, "hidrocarbilenos sustituido" se refiere a hidrocarbilenos sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "hidrocarbilenos que contiene heteroátomos" y "heterohidrocarbilenos" se refieren a hidrocarbilenos en el que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo. A no ser que se indique lo contrario se debe interpretar que los términos "hidrocarbilo" e "hidrocarbilenos" incluyen radicales hidrocarbilo e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos y sustituidos, respectivamente.

30 El término "que contiene heteroátomos" como en un "grupo hidrocarbilo que contiene heteroátomos" se refiere a una molécula hidrocarbonada o un fragmento molecular hidrocarbilo en el que uno o más átomos de carbono se reemplazan por un átomo distinto de carbono, p. ej., nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo o silicio, típicamente nitrógeno, oxígeno o azufre. De manera similar, el término "heteroalquilo" se refiere a un sustituyente alquilo que contiene heteroátomos, el término "heterocíclico" se refiere a un sustituyente cíclico que contiene heteroátomos, los términos "heteroarilo" y "heteroaromático" se refieren respectivamente a sustituyentes "arilo" y "aromáticos" que contienen heteroátomos, y similares. Se debe observar que un grupo o compuesto "heterocíclico" puede ser aromático o no, y adicionalmente que los "heterociclos" pueden ser monocíclicos, bicíclicos o policíclicos como se describió anteriormente con respecto al término "arilo". Los ejemplos de grupos heteroalquilo incluyen, sin limitación, alcoxiarilo, alquilo sustituido con alquilsulfanilo, aminoalquilo N-alquilado, y similares. Los ejemplos de sustituyentes heteroarilo incluyen, sin limitación, pirrolilo, pirrolidinilo, piridinilo, quinolinilo, indolilo, pirimidinilo, imidazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, etc., y los ejemplos de grupos alicíclicos que contienen heteroátomos incluyen, sin limitación, pirrolidino, morfolinol, piperazino, piperidino, etc.

45 El término "carbeno heterocíclico" se refiere a un ligando neutro donador de electrones que comprende una molécula de carbeno, donde el átomo de carbono carbénico está contenido dentro de una estructura cíclica y donde la estructura cíclica también contiene al menos un heteroátomo. Los ejemplos de carbenos heterocíclicos incluyen "carbenos N-heterocíclicos" en donde el heteroátomo es nitrógeno y "carbenos P-heterocíclicos" en donde el heteroátomo es fósforo.

50 Mediante "sustituido" como en "hidrocarbilo sustituido", "alquilo sustituido" "arilo sustituido" y similares, como se alude en algunas de las definiciones mencionadas anteriormente, se entiende que en el hidrocarbilo, alquilo, arilo u otro radical, al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono (u otro) se reemplaza por uno o más sustituyentes que no son hidrógeno. Los ejemplos de tales sustituyentes incluyen, sin limitación: grupos funcionales mencionados en la presente memoria como "Fn", tales como halo, hidroxilo, sulfhidrilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, alquenil(C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>)oxi, alquiniil(C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>)oxi, aril(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)oxi, aralquil(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)oxi, alcaril(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)oxi, acilo (incluyendo alquil(C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>)carbonilo (-CO-alquilo) y aril(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)carbonilo (-CO-arilo), aciloxi (-O-acilo, incluyendo alquil(C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>)carboniloxi (-O-CO-alquilo) y aril(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)carboniloxi (-O-CO-arilo)), alcoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>)carbonilo (-CO)-O-alquilo), ariloxi(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)carbonilo (-CO)-O-arilo), halocarbonilo (-CO)-X donde X es halo), alquil(C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>)carbonato (-O-(CO)-O-alquilo), aril(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)carbonato (-O-(CO)-O-arilo), carboxi (-COOH), carboxilato (-COO<sup>-</sup>), carbamoilo (-CO)-NH<sub>2</sub>, carbamoilo sustituido con mono-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>) (-CO)-NH(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>), carbamoilo sustituido con di-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>) (-CO)-N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)<sub>2</sub>, carbamoilo sustituido con mono-(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>) (-CO)-NH(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>), carbamoilo sustituido con di-(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>) (-CO)-N(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)<sub>2</sub>, carbamoilo sustituido con mono-(arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>) (-CO)-NH-arilo), carbamoilo sustituido con di-(arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>) (-CO)-N(arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)<sub>2</sub>, di-N-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, carbamoilo

con N-arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> (-(CO)-N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>) (arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>), tiocarbamoilo (-(CS)-NH<sub>2</sub>), tiocarbamoilo monosustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> (-(CS)-NH(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)), tiocarbamoilo disustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> (-(CS)-N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)<sub>2</sub>), tiocarbamoilo monosustituido con arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> (-(CS)-NH-arilo), tiocarbamoilo disustituido -arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> (-(CS)-N(arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)<sub>2</sub>), di-N-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, tiocarbamoilo sustituido con N-arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> (-(CS)-N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)(arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>), carbamido (-NH-(CO)-NH<sub>2</sub>), ciano (-C≡N), cianato (-OC≡N), tiocianato (-SC≡N), isocianato (-N=C=O), tiocianato (-N=C=S), formilo (-CO)-H, tioformilo (-(CS)-H), amino (-NH)<sub>2</sub>, amino monosustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> -NH(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>), amino disustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> ((-N (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)<sub>2</sub>), amino monosustituido con arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> (-NH(arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>), amino disustituido con arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> (-N(arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)<sub>2</sub>), alquil(C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>)amido (-NH-(CO)-alquilo), aril(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)amido (-NH-(CO)-arilo), imino (-CR=NH donde R incluye sin limitación hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, etc.), alquil(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)imino (-CR=N (alquilo), donde R incluye sin limitación hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, etc.), arilimino (-CR=N (arilo), donde R incluye, sin limitación, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, etc.), nitro (-NO<sub>2</sub>), nitroso (-NO), sulfo (-SO<sub>2</sub>-OH), sulfonato (-SO<sub>2</sub>-O<sup>-</sup>), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)sulfanilo (-S-alquilo; también denominado "alquiltio"), aril(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)sulfanilo (-S-arilo; también denominado "ariltio"), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)sulfonilo (- (SO)-alquilo), aril(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)sulfonilo (- (SO)-arilo), alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)sulfonilo (-SO<sub>2</sub>-alquilo), monoalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)aminosulfonilo (-SO<sub>2</sub>-N(H) alquilo), dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)aminosulfonilo (-SO<sub>2</sub>-N(alquilo)<sub>2</sub>), aril(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)sulfonilo (-SO<sub>2</sub>-arilo), borilo (-BH<sub>2</sub>), borono (-B(OH)<sub>2</sub>), boronato (-B(OR)<sub>2</sub> donde R incluye sin limitación alquilo u otro hidrocarbilo), fosfono (-P(O)(OH)<sub>2</sub>), fosfonato (-P(O)(O<sup>-</sup>)<sub>2</sub>), fosfinato (-P(O)(O<sup>-</sup>)), fosfo (-PO<sub>2</sub>), fosfino (-PH<sub>2</sub>), sililo (-SiR<sub>3</sub> en donde R es hidrógeno o hidrocarbilo, y sililoxi (-O-sililo); y los radicales hidrocarbilo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> (preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> (preferiblemente alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, más preferiblemente alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> (preferiblemente alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, más preferiblemente alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> (preferiblemente arilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>), alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> (preferiblemente alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>), y aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> (preferiblemente aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>).

Por "funcionalizado" como en "hidrocarbilo funcionalizado", "alquilo funcionalizado", "olefina funcionalizada", "olefina cíclica funcionalizada" y similares, se entiende que en el hidrocarbilo, alquilo, olefina, olefina cíclica u otro radical, al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono (u otro) se reemplaza por uno o más grupos funcionales, como los descritos anteriormente en la presente memoria. Se pretende que el término "grupo funcional" incluya cualquier especie funcional que sea adecuada para los usos descritos en la presente memoria. En particular, según se utiliza en la presente memoria, un grupo funcional tendría necesariamente la capacidad de reaccionar o unirse a los grupos funcionales correspondientes en una superficie de sustrato.

Además, los grupos funcionales mencionados anteriormente pueden, si un grupo particular lo permite, ser sustituido adicionalmente con uno o más grupos funcionales adicionales o con uno o más radicales hidrocarbilo, tales como los enumerados específicamente anteriormente. Análogamente, los radicales hidrocarbilo mencionados anteriormente pueden estar sustituidos adicionalmente con uno o más grupos funcionales o radicales hidrocarbilo adicionales, tales como los mencionados específicamente anteriormente. Análogamente, los radicales hidrocarbilo mencionados anteriormente pueden estar sustituidos adicionalmente con uno o más grupos funcionales o radicales hidrocarbilo adicionales como se indicó anteriormente.

El término "etenolisis" se refiere a la metátesis cruzada de un sustrato con etileno. Por ejemplo, la etenolisis del oleato de metilo produce 9-decenoato de metilo y 1-deceno. Para referencias de etenolisis véanse Burdett, K.A.; Harris, L.D.; Margl, P.; Maughon, B.R.; Mokhtar-Zadeh, T.; Saucier, P.C.; Wasserman, E.P. *Organometallics* 2004, 23, 2027; Nickel, A.; Ung, T.; Mkrtumyan, G., Uy, J., Lee, C.H., Stoianova, D., Papazian, J., Wei, W.-H., Mallari, A., Schrodi, Y., Pederson, R.L. *Topic in Catalysis*, 2012, 55, 518-523; Warwel, S.; Brüse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; Rüschen, Klaas M., *Chemosphere* 2001, 43, 39; Anderson, D.R.; Ung, T.; Mkrtumyan, G.; Bertrand, G.; Grubbs, R.H.; Schrodi, Y. *Organometallics* 2008, 27, 563.; Schrodi, Y.; Ung, T.; Vargas, A.; Mkrtumyan, G.; Lee, C.W.; Champagne, T.M.; Pederson, R.L.; Hong, S.H. *Clean - Soil, Air, Water* 2008, 36, 669.

El término "alquenolisis" se refiere a una reacción de metátesis cruzada donde se usa una olefina terminal en una reacción de metátesis cruzada con un doble enlace interno para producir diferentes olefinas terminales, donde la olefina terminal inicial no puede ser etileno. Por ejemplo, la alquenólisis del oleato de metilo con 1-buteno produce 9-decenoato de metilo, 1-deceno, 9-dodecenoato de metilo y 3-dodeceno. Para referencias de alquenólisis véanse Schrodi, Y.; Pederson, R.L.; Kaido, H.; Tupy, M.J. *Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 2010/0145086*, cedida a Elevance Renewable Sciences, Inc; y Niquel, A.; Ung, T., Mkrtumyan, G., Uy, J., Lee, CH, Stoianova, D., Papazian, J., Wei, W.-H., Mallari, A., Schrodi, Y., Pederson, RL *Topic in Catalysis*, 2012, 55, 518-523.

Opcional "u" opcionalmente "significa que la circunstancia descrita posteriormente puede ocurrir o no, por lo que la descripción incluye casos en los que donde ocurre la circunstancia y casos en los que no ocurre. Por ejemplo, la frase" opcionalmente sustituido "significa que un sustituyente que no sea hidrógeno puede estar presente o no en un átomo dado, y, por lo tanto, la descripción incluye estructuras en las que está presente un sustituyente que no sea hidrógeno y estructuras en las que no está presente un sustituyente que no sea hidrógeno.

El término "lineal" cuando se refiere a un hidrocarburo o a una cadena alquímica que forma parte de un alquilbenceno, ya sea que el alquilbenceno esté sulfonado o no, significa un hidrocarburo que comprende entre 6 y 22 átomos de

carbono unidos entre sí para formar una cadena lineal, en donde los átomos de carbono de la cadena lineal pueden tener solo átomos de hidrógeno o un grupo metilo unido a ellos como apéndices.

5 El término "alquilo ramificado" cuando se refiere a un hidrocarburo o a una cadena alquílica que forma parte de un alquilbenceno, ya sea que el alquilbenceno esté sulfonado o no, significa un hidrocarburo que comprende entre 7 y 22 átomos de carbono unidos entre sí para formar una cadena lineal, en donde uno o más de los átomos de carbono de la cadena lineal pueden tener un átomo de hidrógeno o cualquier grupo alquilo distinto de un grupo metilo (incluyendo, sin limitación, grupos etilo, propilo y butilo), unidos a ellos como apéndices.

10 El término "alquilbenceno ramificado" significa una especie molecular que comprende una cadena alquílica ramificada unida a un anillo de benceno.

El término "alquilbenceno sulfonato ramificado" significa una sal soluble en agua de un alquilbenceno ramificado que ha sido sulfonado.

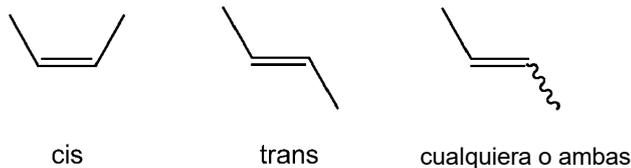
15 El término "2-fenil(alquil lineal)bencenos" o "2-PhLAB" significa un anillo de benceno que tiene al menos un grupo alquilo lineal unido a él, donde el grupo alquilo lineal comprende cualquier número de átomos de carbono entre 6 y 22 (incluyendo cada número entero intermedio) conectado entre sí para formar una cadena lineal, en donde los átomos de carbono de la cadena lineal (cadena carbonada continua más larga) pueden tener solo átomos de hidrógeno, o uno o dos grupos metilo unidos a ellos como apéndices, y en donde el anillo de benceno está anclado al grupo alquilo lineal en un átomo de carbono que es adyacente al átomo de carbono terminal de la cadena lineal (cadena carbonada continua más larga). En un 2-fenil(alquil lineal)benceno el número de átomos de carbono en la cadena lineal (cadena carbonada continua más larga) anclados al anillo de benceno es preferiblemente de 6 a 22, más preferiblemente de 7 a 16, y lo más preferiblemente de 9 a 14. Además, para los fines de esta solicitud, el anillo de benceno también se puede sustituir con uno o más grupos designados R\*, donde R\* es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>, halo, amino, hidroxilo, alcoxi, acetoxi, nitro, ciano, amino sustituido, naftilo o bifenilo. Preferiblemente R\* es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>, halo, nitro, ciano, acetoxi, hidroxilo y amino. Más preferiblemente, R\* es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

20 Los términos "2-fenil(alquil lineal)bencenos sulfonados" o "2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos" o "2-PhLAS" significan 2-fenil(alquil lineal)bencenos como se definió anteriormente que comprenden adicionalmente un grupo sulfonato anclado al anillo de benceno de un 2-fenil(alquil lineal)benceno como se describe anteriormente, independientemente de la posición del grupo sulfonato en el anillo de benceno con respecto a la ubicación del grupo alquilo lineal; sin embargo, es más común y preferido que el grupo sulfonato esté unido al anillo de benceno en la posición para con respecto al grupo alquilo lineal. Además, cuando el anillo de benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, es más común y preferido que el grupo sulfonato esté anclado al anillo de benceno en la posición orto, meta o para con respecto al grupo alquilo lineal.

30 El término "sulfonado" se refiere al anillo arilo (p. ej., anillo de benceno) que está sustituido con al menos un grupo SO<sub>3</sub>M<sub>x</sub> que incluye, ácido sulfónico cuando M<sub>x</sub> = H, sulfonato de metilo cuando M<sub>x</sub> = CH<sub>3</sub>, sal sulfonato de amonio cuando M<sub>x</sub> = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; sal de litio, sodio o sulfato de potasio con M<sub>x</sub> = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, o K<sup>+</sup>; respectivamente, sales sulfonato de magnesio, calcio o estroncio cuando M<sub>x</sub> = Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> o Sr<sup>+2</sup>; respectivamente. Los ejemplos de anillos de arilo sulfonados (p. ej., anillos de benceno sulfonados) se representan en los Esquemas 4 a 8.

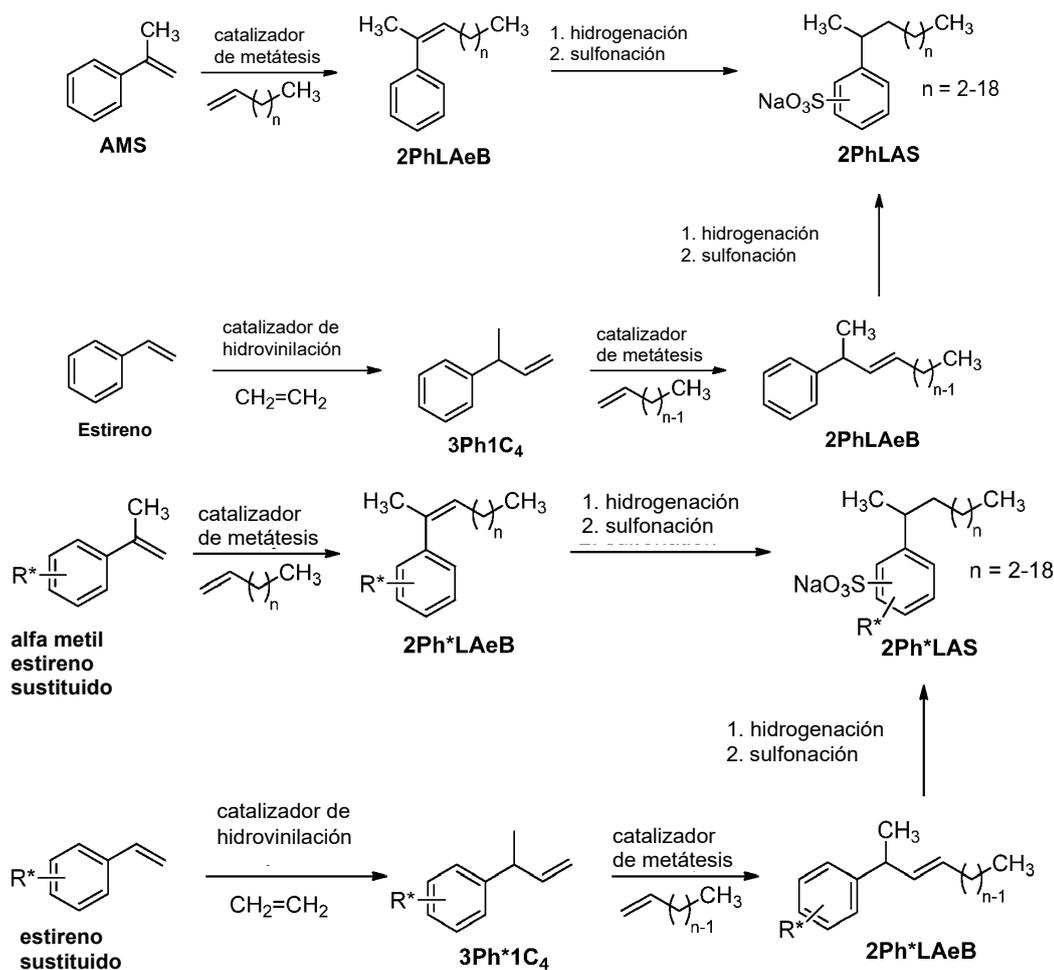
40 Los términos "2-C<sub>4</sub> a 20-C<sub>40</sub>" se refiere a un método de mano corta para nombrar olefinas. El primer número representa la posición del doble enlace y el número de subíndice después de que el carbono representa el número de carbonos en la cadena. Por ejemplo, 2-C<sub>4</sub> significa 2-buteno, 3-C<sub>6</sub> significa 3-hexeno, hasta 20-C<sub>40</sub> significa 20-tetraconteno.

50 En las estructuras moleculares de la presente memoria, el uso de líneas en negrita y discontinuas para denotar la conformación particular de los grupos sigue la convención de la IUPAC. Un enlace indicado por una línea discontinua indica que el grupo en cuestión está debajo del plano general de la molécula según se dibuja, y un enlace indicado por una línea en negrita indica que el grupo en la posición en cuestión está sobre el plano general de la molécula según se dibuja. Si se describe una estructura olefínica que podría existir potencialmente en la configuración cis (Z) o trans (E), el uso de una línea ondulada en la representación indica que la configuración puede ser cis o trans o una combinación de las dos:



## 2-Fenil(Alquil Lineal)Bencenos Sulfonatos

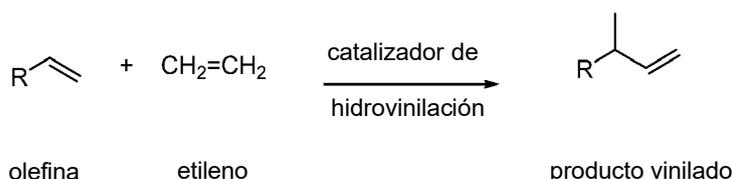
La presente invención proporciona un método para preparar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos. Más concretamente, en la presente memoria se describe un método para preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos mediante metátesis cruzada de al menos un sustrato de metátesis cruzada con al menos un sustrato olefínico en presencia de al menos un catalizador de metátesis de olefinas, donde el al menos un sustrato de metátesis cruzada se selecciona entre alfa-metilestireno, alfa-metilestireno sustituido, alfa-metilestireno sulfonado (AMS), alfa-metilestireno sulfonado sustituido, 3-fenil-1-buteno (3Ph1C<sub>4</sub>), 3-fenil-1-buteno sustituido, 3-fenil-1-buteno sulfonado y 3-fenil-1-buteno sulfonado sustituido, donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre al menos una alfolefina lineal, al menos una olefina interna lineal, o una de sus combinaciones. El producto 2-fenil(alqueno lineal)benceno (2-PhLAeB o 2-Ph\*LAeB) se hidrogena para producir 2-fenilalquilbenceno. El producto 2-fenil(alquil lineal)benceno se sulfona para proporcionar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos (2-PhLAS o 2-Ph\*LAS) de alta pureza isomérica, donde la pureza isomérica es de al menos el 85% en peso basado en el peso total de isómeros de (alquil lineal)bencenosulfonatos. El esquema 1 a continuación muestra una síntesis general de 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos mediante metátesis cruzada.



**Esquema 1:** Síntesis general de 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos utilizando metátesis cruzada

### Hidrovilación

La hidrovilación es un procedimiento con economía de átomos para añadir etileno a un doble enlace (véase el **Esquema 2**). Varias revisiones recientes de hidrovilación incluidas Jolly, P. W.; Wilke, G. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B., Herrmann, W. A., Eds.; VCH: New York, 2002; Vol. 3, p 1164, RajanBabu, T.V.; Chem. Rev. 2003, 103, 2845-2860, RajanBabu, T.V.; Synlett 2009, 6, 853-885 and Ceder, R.M.; Grabulosa, A.; Muller, G.; Rocamora, M. *Catalysis Science and Technology* 2013, (manuscrito aceptado, DOI: 10.1039/C3CY00084B) describen numerosos catalizadores y reacciones de hidrovilación, que se incorporan en la presente memoria como referencia. Estas revisiones revelan reacciones de hidrovilación asimétrica. En la presente invención se puede utilizar cualquier catalizador de hidrovilación racémico o asimétrico.



R = hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y grupos funcionales.

5

### Esquema 2. Reacción de hidrovinilación general.

Se ha informado sobre numerosas realizaciones de catalizadores que afectan la hidrovinilación de estireno y otras olefinas [es decir, la codimerización de estireno y etileno] en la bibliografía académica y de patentes. Éstas incluyen pero no se limitan a:

10

Hidratos de  $\text{RuCl}_3$  y  $\text{RhCl}_3$  [Alderson, T.; Jenner, E. L.; Lindsey, R. V., Jr. J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 5638].

Los complejos de hidrovinilación de Ni (II) incluyen:

15  $\text{NiCl}_2(\text{PBU}_3)_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  [Dzhemilev, U. M.; Gubaidullin, L. Y.; Tolstikov, G. A. Bull. Acad. Sci. USSR 1976, 2009.]  
 $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Et}_3\text{Al}/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2/\text{P}(\text{OPh})_3$  [Azizov, A. G.; Mamedaliev, G. A.; Aliev, S. M.; Aliev, V. S. Azerb. Khim. Zh. 1979, 3.]  
 $\text{Ni}(\text{Ar})(\text{Br})_2(\text{PPh}_3)_2/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ , donde Ar = o-tolilo, 1-naftilo o mesitilo [Kawata, N.; Maruya, K.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971, 44, 3217. Kawata, N.; Maruya, K.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. Bull. Chem. Soc., Jpn. 1974, 47, 413. Kawakami, K.; Kawata, N.; Maruya, K.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. J. Catal. 1975, 39, 134.]  
 20  $\text{NiX}_2/\text{AlEt}_3/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2/\text{P}(\text{OPh})_3$  [Mamedaliev, G. A.; Azizov, A. G.; Yu, G. Pol. J. (Japan) 1985, 17, 1075. Azizov, A. G.; Mamedaliev, G. A.; Aliev, S. M.; Aliev, V. S. Azerb. Khim. Zh. 1978, 3.]  
 $[\text{Ni}(\eta^3\text{-alil})\text{Br}]_2/\text{PPh}_3/\text{AgOTf}$  [Nomura, N.; Jin, J.; Park, H.; RajanBabu, T. V. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 459.]  
 $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ , L,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  (L = monofosfina, difosfina, aminofosfina) [Fassina, V.; Ramming, C.; Seferin, M.; Monteiro, A. L. Tetrahedron 2000, 56, 7403-7409.]  
 25  $\text{trans}-[\text{Ni}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3)_2]\text{BF}_4$  [Ceder, R.; Muller, G.; Ordinas, J. I. J. Mol. Catal. 1994, 92, 127, y Muller, G.; Ordinas, J. I. J. Mol. Catal. A: Chem. 1997, 125, 97].

Los complejos de hidrovinilación de Pd(II) incluyen:

30  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  [Barlow, M. G.; Bryant, M. J.; Haszeldine, R. N.; Mackie, A. G. J. Organomet. Chem. 1970, 21, 215.]  
 $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Et}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PET}_2/\text{PTSA}$  [Drent, E. Patente de Estados Unidos Núm. 5.227.561, 1993. Kawamoto, K.; Tatani, A.; Imanaka, T.; Teranishi, S. Bull. Chem. Soc., Jpn. 1971, 44, 1239.]  
 $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{Ph})(\text{X})/\text{H}_2\text{O}$ , donde X = Br o I [Nozima, H.; Kawata, N.; Nakamura, Y.; Maruya, K.; Mizoroki, T.; Ozaki, A. Chem. Lett. 1973, 1163].

Los complejos de hidrovinilación de Co(II) incluyen:

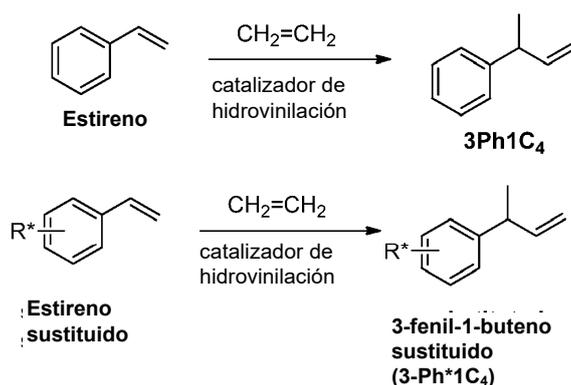
35  $\text{CoL}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  (L = monofosfina o  $\text{L}_2$  = difosfina) [Grutters, M. M. P.; van der Vlugt, J. I.; Pei, Y.; Mills, A. M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Müller, C.; Moberg, C.; Vogt, D. Adv. Synth. Catal. 2009, 351, 2199-2208].

Los complejos de hidrovinilación de Ru(II) incluyen:

40  $(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})\text{RuHCl} / \text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$  [Yi, C. S.; He, Z.; Lee, D. W. Organometallics 2001, 20, 802-804.]  
 $(\text{L})(\text{CO})\text{RuHCl} / \text{AgX}$  (L = 2  $\text{PCy}_3$ , difosfina, X = OTf,  $\text{SbF}_6$ ) [RajanBabu, T.V.; Nomura, N.; Jin, J.; Nandi, M.; Park, H.; Sun, X. J. Org. Chem. 2003, 68, 8431. Sanchez, R. P. Jr.; Connell, B. T. Organometallics 2008, 27, 2902-2904].

El **Esquema 3** muestra a continuación una preparación general de 3-fenil-1-buteno ( $3\text{Ph}1\text{C}_4$ ) mediante la hidrovinilación de estireno y una preparación general de 3-fenil-1-buteno sustituido ( $3\text{Ph}^*1\text{C}_4$ ) mediante la hidrovinilación de estireno sustituido.

45



Esquema 3. Hidroviniación de estireno para proporcionar 3-fenil-1-buteno (3Ph1C<sub>4</sub>) e hidroviniación de estireno sustituido para proporcionar 3-fenil-1-buteno (3Ph\*1C<sub>4</sub>)

Los ejemplos de compuestos útiles en la reacción de hidroviniación incluyen, pero sin limitarse a, compuestos que también son útiles como sustratos de metátesis cruzada que incluyen compuestos estirénicos sustituidos, compuestos estirénicos no sustituidos, estirenos sustituidos, estirenos no sustituidos, divinilbencenos sustituidos, divinilbencenos no sustituidos, alilbencenos sustituidos, alilbencenos no sustituidos, compuestos estirénicos sustituidos sulfonados, compuestos estirénicos no sustituidos sulfonados, estirenos sustituidos sulfonados, estirenos no sustituidos sulfonados, divinilbencenos sustituidos sulfonados, divinilbencenos no sustituidos sulfonados, alilbencenos sustituidos sulfonados y alilbencenos no sustituidos sulfonados. Cualquiera de los compuestos estirénicos sustituidos, estirenos sustituidos, divinilbencenos sustituidos, alilbencenos sustituidos, compuestos estirénicos sustituidos sulfonados, estirenos sustituidos sulfonados, divinilbencenos sustituidos sulfonados, y alilbencenos sustituidos sulfonados pueden estar sustituidos en orto, meta, para con diversos grupos sustituyentes R\*, donde R\* se define en la presente memoria. También pueden estar presentes combinaciones de diversos grupos sustituyentes R\* en el anillo fenilo.

Los ejemplos preferidos de compuestos no sustituidos útiles en la reacción de hidroviniación incluyen estireno y estireno sulfonado, donde el estireno es más preferido.

Los ejemplos de estirenos sustituidos útiles en la reacción de hidroviniación incluyen, pero no se limitan a, los isómeros sustituidos en orto, meta o para de tolilestireno, etilestireno, propilestireno, isopropilestireno, butilestireno, sec-butilestireno, isobutilestireno, terc-butilestireno, fluoroestireno, cloroestireno, bromoestireno, yodoestireno, nitroestireno, cianostireno, acetoxiestireno, hidroxiestireno, compuestos de alcoxiestireno, aminoestireno, y compuestos de aminoestireno sustituido, estirenos derivados de anillos fusionados con fenilo como naftilestireno y bifenilestireno. También pueden estar presentes combinaciones de cualquiera de estos diversos grupos sustituyentes R\* en el mismo anillo fenilo. El grupo sustituyente R\* puede estar sustituido en el anillo aromático en una o más posiciones orto, meta o para.

Los ejemplos preferidos de estirenos sustituidos útiles en la reacción de hidroviniación incluyen, pero no se limitan a, los isómeros sustituidos en orto, meta o para con tolilestireno, etilestireno, propilestireno, isopropilestireno, fluoroestireno, cloroestireno, bromoestireno, yodoestireno, nitroestireno, cianostireno, acetoxiestireno, hidroxiestireno, y aminoestireno. También pueden estar presentes combinaciones de cualquiera de estos diversos grupos sustituyentes R\* en el mismo anillo de fenilo. El grupo sustituyente R\* puede estar sustituido en el anillo aromático en una o más posiciones orto, meta o para.

Los ejemplos más preferidos de estirenos sustituidos útiles en la reacción de hidroviniación incluyen, pero no se limitan a, los isómeros sustituidos en orto, meta o para de tolilo estireno y etilestireno. También pueden estar presentes combinaciones de cualquiera de estos diversos grupos sustituyentes R\* en el mismo anillo de fenilo. El grupo sustituyente R\* puede estar sustituido en el anillo aromático en una o más posiciones orto, meta o para.

Las rutas alternativas en 3-fenil-1-buteno y 3-fenil-1-buteno sustituido incluyen, pero no se limitan a; 1) sustitución nucleófila del metilo de Grignard con un haluro de 3-fenil-2-propenilo o haluro de 3-fenil-2-propenilo sustituido (Alexakis, A.; Backvall, J. E.; Krause, N.; Pamies, O.; Dieguez, M. Chem. Rev. 2008, 108, 2796; Trost, B. M.; Crawley, M. L. Chem. Rev. 2003, 103, 2921; Trost, B. M.; Van Vranken, D. L. Chem. Rev. 1996, 96, 395); 2) hidroarilación de 1,4-butadieno con benceno; y 3) reacción de Wittig de 2-fenilpropanal o 2-fenilpropanal sustituido (Marshall, J. A.; DeHoff, B. S., Cleary, D. G. J. Org. Chem. 1986, 51, 1735; Bussas, R.; Muenster, H.; Kresze, G. J. Org. Chem. 1983, 48, 2828).

Los catalizadores de hidroviniación adecuados para la presente descripción incluyen, pero sin limitarse a, hidratos

de RuCl<sub>3</sub> y RhCl<sub>3</sub>, NiCl<sub>2</sub>(PBU<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / AlEt<sub>2</sub>Cl, Ni(acac)<sub>2</sub> / Et<sub>3</sub>Al / BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> / P(OPh)<sub>3</sub>, Ni(Ar)(Br)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub>, NiX<sub>2</sub> / AlEt<sub>3</sub> / BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub> / P(OPh)<sub>3</sub>, [Ni(η<sup>3</sup>-allyl)Br]<sub>2</sub> / PPh<sub>3</sub> / AgOTf (X = Cl, Br, I), [Ni(MeCN)<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> L / AlEt<sub>2</sub>Cl (L = monofosfina, difosfina, aminofosfina), *trans*-[Ni(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)(P(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>], PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub> / Et<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PEt<sub>2</sub> / PTSA, (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(Ph)(X / H<sub>2</sub>O) (X = OTf, SbF<sub>6</sub>), COL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AlEt<sub>2</sub>Cl (L = monofosfina o L<sub>2</sub> = difosfina), (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)RuHCl / HBF<sub>4</sub>•OEt<sub>2</sub>, y (L)(CO)RuHCl / AgX (L = 2 PCy<sub>3</sub>, difosfina, X = OTf, SbF<sub>6</sub>).

Los catalizadores de hidroviniación adicionales adecuados para su uso en la presente invención incluyen los catalizadores de hidroviniación HV-1 a HV-16 mostrados en la FIG. 1.

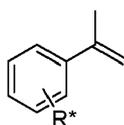
Los catalizadores de hidroviniación preferidos adecuados para la presente descripción incluyen: [Ni(MeCN)<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub> / AlEt<sub>2</sub>Cl, Co(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AlEt<sub>2</sub>Cl, (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)RuHCl / HBF<sub>4</sub>•OEt<sub>2</sub> y (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)RuHCl / AgOTf.

Los catalizadores de hidroviniación más preferidos adecuados para la presente descripción incluyen: Co(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / AlEt<sub>2</sub>Cl y (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)RuHCl / HBF<sub>4</sub>•OEt<sub>2</sub>.

### Sustratos De Metátesis Cruzada

Los sustratos de metátesis cruzada para su uso con la presente descripción incluyen compuestos estirénicos sustituidos y no sustituidos, estirenos sustituidos y no sustituidos, divinilbencenos sustituidos y no sustituidos, alilbencenos sustituidos y no sustituidos, 4-fenil-1-butenos sustituidos y no sustituidos, alfa-metilestirenos sustituidos y no sustituidos, alfa-metilestirenos sulfonados, alfa-metilestirenos sustituidos sulfonados, 3-fenil-1-butenos, 3-fenil-1-butenos sustituidos, 3-fenil-1-butenos sulfonados y 3-fenil-1-butenos sustituidos sulfonados. Los sustratos de metátesis cruzada preferidos para su uso con la presente invención incluyen 3-fenil-1-butenos, 3-fenil-1-butenos sustituidos, Los sustratos de metátesis cruzada más preferidos para su uso con la presente invención incluyen 3-fenil-1-butenos, 3-fenil-1-butenos sustituidos, 3-tolil-1-butenos, alfa-metilestirenos y alfa-metilestirenos sustituidos. El 3-fenil-1-buteno y el 3-tolil-1-buteno se pueden preparar como se describe en la presente memoria.

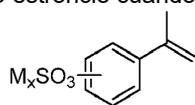
El término "AM\*S sustituido" se refiere al anillo arilo (anillo de benceno) de alfa-metilestireno que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes R\* (véase el **Esquema 4**).



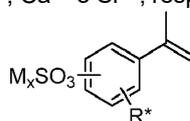
AM\*S sustituido

### Esquema 4. AM\*S sustituido

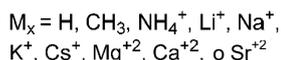
Las expresiones "AMS sulfonado" y "AM\*S sulfonado sustituido" se refieren al anillo de arilo (anillo de benceno) de alfa-metilestireno y alfa-metilestireno sustituido que está sustituido con al menos un grupo SO<sub>3</sub>M<sub>x</sub> (véase el **Esquema 5**) que incluye ácido sulfónico cuando M<sub>x</sub> = H, sulfonato de metilo cuando M<sub>x</sub> = CH<sub>3</sub>, sal de sulfonato de amonio cuando M<sub>x</sub> = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; sal de litio, sodio o sulfato de potasio cuando M<sub>x</sub> = Li<sup>+</sup>, N/A<sup>+</sup>, o K<sup>+</sup>; respectivamente, sales sulfonato de magnesio, calcio o estroncio cuando M<sub>x</sub> = Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> o Sr<sup>+2</sup>; respectivamente.



AMS sulfonado

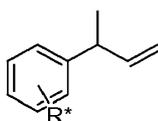


AM\*S sulfonado sustituido



### Esquema 5. AMS sulfonado y AM\*S sulfonado sustituido

El término "3-fenil-1-buteno sustituido" se refiere al anillo de fenilo (anillo de benceno) del 3-fenil-1-buteno sustituido que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes R\* (véase el **Esquema 6**).

3-fenil-1-buteno  
sustituido**Esquema 6.** 3-Fenil-1-buteno sustituido

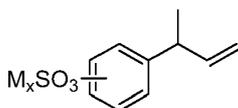
5 Los ejemplos de 3-fenil-1-buteno sustituido producido en esta reacción incluyen, pero sin limitarse a, 3-tolil-1-buteno, 3-etilfenil-1-buteno, 3-propilfenil-1-buteno, 3-isopropilfenil-1-buteno, 3-butilfenil-1-buteno, 3-sec-butilfenil-1-buteno, 3-isobutilfenil-1-buteno, 3-terc-butilfenil-1-buteno, 3-fluorofenil-1-buteno, 3-clorofenil-1-buteno, 3-bromofenil-1-buteno, 3-yodofenil-1-buteno, 3-nitrofenil-1-buteno, 3-cianofenil-1-buteno, 3-acetoxifenil-1-buteno, 3-hidroxifenil-1-buteno, compuestos de 3-hidroxifenil-1-buteno sustituidos, 3-aminofenil-1-buteno y compuestos de 3-aminofenil-1-buteno  
10 sustituidos, estirenos derivados de anillos fusionados con fenilo como 3-naftil-1-buteno y 3-bifenil-1-buteno. También pueden estar presentes combinaciones de cualquiera de estos diversos grupos sustituyentes R\* en el mismo anillo de fenilo. El grupo sustituyente R\* puede estar sustituido en el anillo aromático en una o más posiciones orto, meta o para.

15 Los ejemplos preferidos de 3-fenil-1-buteno sustituido producidos en esta reacción incluyen, pero no se limitan a, 3-tolil-1-buteno, 3-etilfenil-1-buteno, 3-propilfenil-1-buteno, 3-isopropilfenil-1-buteno, 3-fluorofenil-1-buteno, 3-clorofenil-1-buteno, 3-bromofenil-1-buteno, 3-yodofenil-1-buteno, 3-nitrofenil-1-buteno, 3-cianofenil-1-buteno, 3-acetoxifenil-1-buteno, 3-hidroxifenil-1-buteno, 3-aminofenil-1-buteno y estirenos derivados de anillos fusionados con fenilo como 3-naftil-1-buteno y 3-bifenil-1-buteno. También pueden estar presentes combinaciones de cualquiera de estos diversos grupos sustituyentes R\* en el mismo anillo de fenilo. El grupo sustituyente R\* puede estar sustituido en el anillo aromático en una o más posiciones orto, meta o para.  
20

Incluso los ejemplos más referidos de 3-fenil-1-buteno sustituido producido en esta reacción incluyen, pero sin limitarse a, 3-tolil-1-buteno y 3-etilfenil-1-buteno. También pueden estar presentes combinaciones de cualquiera de estos diversos grupos sustituyentes R\* en el mismo anillo de fenilo. El grupo sustituyente R\* puede estar sustituido en el anillo aromático en una o más posiciones orto, meta o para.  
25

El término "3-fenil-1-buteno sulfonado" se refiere al anillo de fenilo (anillo de benceno) de 3-fenil-1-buteno sustituido que está sustituido con al menos uno o más grupos R\* y al menos un grupo SO<sub>3</sub>M<sub>x</sub> (véase el **Esquema 7**) que incluye, ácido sulfónico cuando M<sub>x</sub> = H, sulfonato de metilo cuando M<sub>x</sub> = CH<sub>3</sub>, sal sulfonato de amonio cuando M<sub>x</sub> = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; sal de litio, sodio o sulfato de potasio con M<sub>x</sub> = Li<sup>+</sup>, N/A<sup>+</sup>, o K<sup>+</sup>; respectivamente, sales sulfonato de magnesio, calcio o estroncio cuando M<sub>x</sub> = Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> o Sr<sup>+2</sup>, respectivamente.  
30

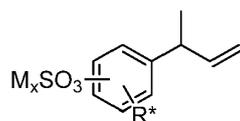
El término "3-fenil-1-buteno sulfonado" se refiere al anillo arilo (anillo de benceno) de 3-fenil-1-buteno que está sustituido con al menos un grupo SO<sub>3</sub>M<sub>x</sub> (véase el **Esquema 7**) que incluye ácido sulfónico cuando M<sub>x</sub> = H, sulfonato de metilo cuando M<sub>x</sub> = CH<sub>3</sub>, sal sulfonato de amonio cuando M<sub>x</sub> = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; sal de litio, sodio o sulfato de potasio con M<sub>x</sub> = Li<sup>+</sup>, N/A<sup>+</sup>, o K<sup>+</sup>; respectivamente, sales sulfonato de magnesio, calcio o estroncio cuando M<sub>x</sub> = Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> o Sr<sup>+2</sup>; respectivamente.  
35

3-fenil-1-buteno  
sulfonado

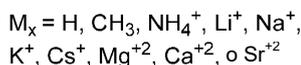
M<sub>x</sub> = H, CH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>,  
K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, o Sr<sup>+2</sup>

**Esquema 7.** 3-Fenil-1-buteno sulfonado

40 El término "3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado" se refiere al anillo de arilo (anillo de benceno) de 3-fenil-1-buteno sustituido que está sustituido con al menos un grupo SO<sub>3</sub>M<sub>x</sub> (véase el **Esquema 8**) que incluye, ácido sulfónico cuando M<sub>x</sub> = H, sulfonato de metilo cuando M<sub>x</sub> = CH<sub>3</sub>, sal sulfonato de amonio cuando M<sub>x</sub> = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; sal sulfonato de de litio, sodio o potasio con M<sub>x</sub> = Li<sup>+</sup>, N/A<sup>+</sup>, o K<sup>+</sup>; respectivamente, sales sulfonato de magnesio, calcio o estroncio cuando M<sub>x</sub> = Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> o Sr<sup>+2</sup>, respectivamente.  
45



3-fenil-1-buteno  
sustituido sulfonado



### Esquema 8. 3-Fenil-1-buteno sustituido sulfonado

Los ejemplos de 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado producido en esta reacción incluyen, pero sin limitarse a, sulfonato de 3-tolil-1-buteno, 3-etilfenil-1-buteno, 3-propilfenil-1-buteno, 3-isopropilfenil-1-buteno, 3-butilfenil-1-buteno, 3-sec-butilfenil-1-buteno, 3-isobutilfenil-1-buteno, 3-terc-butilfenil-1-buteno, 3-fluorofenil-1-buteno, 3-clorofenil-1-buteno, 3-bromofenil-1-buteno, 3-yodofenil-1-buteno, 3-nitrofenil-1-buteno, 3-cianofenil-1-buteno, 3-acetoxifenil-1-buteno, 3-hidroxifenil-1-buteno, compuestos de 3-hidroxifenil-1-buteno sustituidos, 3-aminofenil-1-buteno y compuestos de 3-aminofenil-1-buteno sustituidos, estirenos derivados de anillos fusionados con fenilo como 3-naftil-1-buteno y 3-bifenil-1-buteno. También pueden estar presentes combinaciones de cualquiera de estos diversos grupos sustituyentes R\* en el mismo anillo de fenilo. El grupo sustituyente R\* puede estar sustituido en el anillo aromático en una o más posiciones orto, meta o para.

### Sustratos olefínicos

Los sustratos olefínicos para su uso con la presente descripción incluyen olefinas internas, alfa olefinas y combinaciones de las mismas. Los sustratos olefínicos preferidos para su uso con la presente invención incluyen olefinas internas lineales, alfa olefinas lineales y combinaciones de las mismas.

El término "olefina interna" según se utiliza en la presente memoria significa una olefina en la que cada uno de los carbonos olefínicos está sustituido con al menos un sustituyente que no es hidrógeno. Los sustituyentes que no son hidrógeno se seleccionan entre hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y grupos funcionales. La olefina interna está, por lo tanto, al menos disustituida, y puede incluir además sustituyentes que no son hidrógeno adicionales de modo que la olefina interna esté tri- o tetra-sustituida. Cada uno de los sustituyentes en los carbonos olefínicos internos puede estar adicionalmente sustituido como se describe en la presente memoria. La olefina interna puede estar en la configuración Z o E.

La olefina interna puede ser un solo compuesto o una mezcla de compuestos. La olefina interna puede comprender una única olefina interna o una pluralidad de olefinas internas. Se puede utilizar una mezcla de olefinas internas. La olefina interna puede ser hidrófoba o hidrófila, aunque en una realización preferida, la olefina interna es hidrófoba.

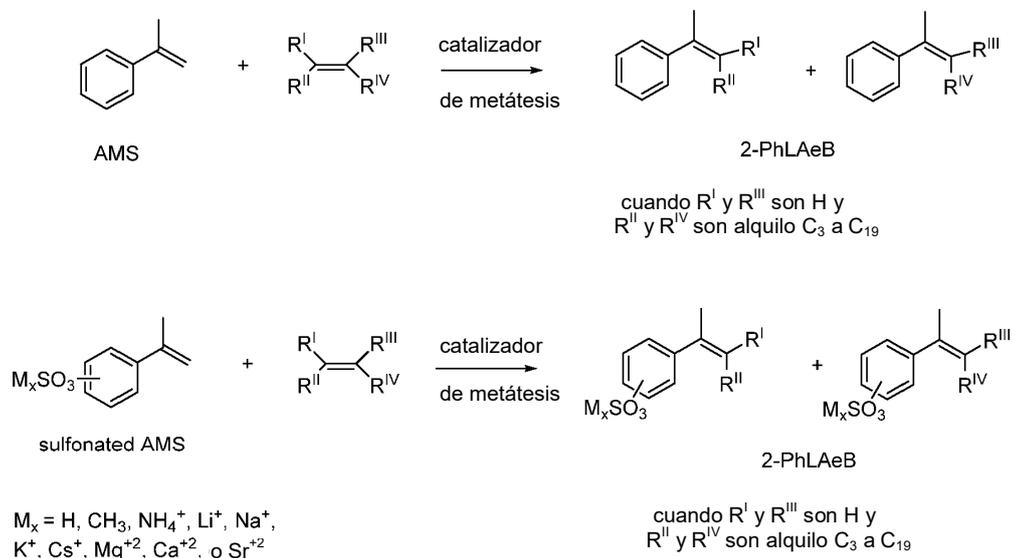
Por ejemplo, la olefina interna puede representarse mediante la fórmula  $(R^I)(R^{II})C=C(R^{III})(R^{IV})$ , en donde  $R^I$ ,  $R^{II}$ ,  $R^{III}$  y  $R^{IV}$  se seleccionan independientemente entre H, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, siempre que al menos uno de  $R^I$  y  $R^{II}$  y al menos uno de  $R^{III}$  y  $R^{IV}$  sea distinto de H. En una realización preferida, cualquiera de  $R^I$  o  $R^{II}$  y cualquiera de  $R^{III}$  o  $R^{IV}$  es H, de modo que la olefina interna está disustituida.

Los ejemplos de olefinas internas disustituidas pueden representarse mediante la fórmula  $(R^I)(R^{II})C=C(R^{III})(R^{IV})$ , en donde  $R^I$ ,  $R^{II}$ ,  $R^{III}$  y  $R^{IV}$  se seleccionan independientemente entre H, 2-C<sub>4</sub> a 20-C<sub>40</sub>, y 2-C<sub>4</sub> a 20-C<sub>40</sub> sustituidos, siempre que al menos uno de  $R^I$  y  $R^{II}$  y al menos uno de  $R^{III}$  y  $R^{IV}$  sea distinto de H. En una realización preferida, cualquiera de  $R^I$  o  $R^{II}$  y cualquiera de  $R^{III}$  o  $R^{IV}$  es H, de modo que la olefina interna está disustituida.

El término "olefina interna lineal" según se utiliza en la presente memoria significa una olefina interna disustituida representada mediante la fórmula  $(R^I)(R^{II})C=C(R^{III})(R^{IV})$ , en donde  $R^I$ ,  $R^{II}$ ,  $R^{III}$  y  $R^{IV}$  se seleccionan independientemente entre H, 2-C<sub>4</sub> a 20-C<sub>40</sub> siempre que cualquiera de  $R^I$  o  $R^{II}$  y cualquiera de  $R^{III}$  o  $R^{IV}$  sea H, donde los átomos de carbono en la cadena pueden tener solo átomos de hidrógeno o un grupo metilo unido a ellos. En otras palabras, por ejemplo, si  $R^I$  y  $R^{III}$  son ambos H,  $R^{II}$  y  $R^{IV}$  puede ser alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>, donde los átomos de carbono en la cadena alquílica pueden tener solo átomos de hidrógeno o un grupo metilo unido a ellos. El término "olefina interna lineal" según se utiliza en la presente memoria también significa cualquier olefina interna tri-sustituida representada mediante la fórmula  $(R^I)(R^{II})C=C(R^{III})(R^{IV})$ , donde  $R^I$  y  $R^{III}$  son H o metilo, pero ni ambos H ni ambos metilo,  $R^{II}$  y  $R^{IV}$  pueden ser independientemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>, donde los átomos de carbono de la cadena alquílica pueden tener solo átomos de hidrógeno o un grupo metilo unido a ellos. El término "olefina interna lineal" según se utiliza en la presente memoria también significa una olefina interna tetra-sustituida representada mediante la fórmula  $(R^I)(R^{II})C=C(R^{III})(R^{IV})$ , donde  $R^I$  y  $R^{III}$  son ambos metilo y  $R^{II}$  y  $R^{IV}$  pueden ser independientemente alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>,

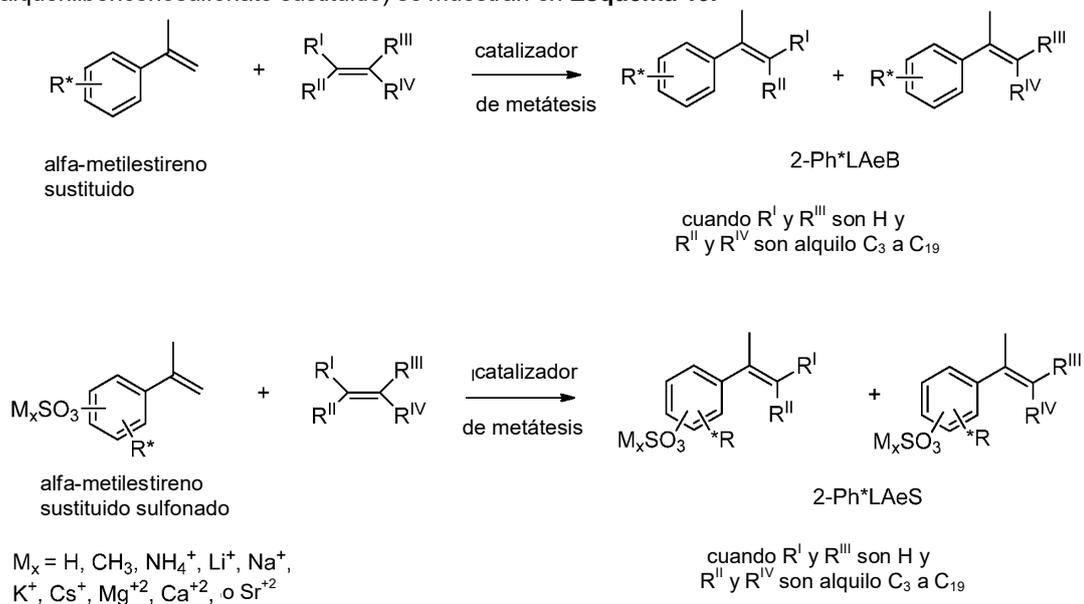
donde los átomos de carbono de la cadena alquílica pueden tener solo átomos de hidrógeno o un grupo metilo unido a ellos. La olefina interna lineal puede estar en la configuración Z o E.

- 5 Los ejemplos de olefinas internas lineales que se pueden utilizar para el compañero de metátesis cruzada con alfa-metilestireno (AMS) o alfa-metilestireno sulfonado (AMS sulfonado) para producir 2-PhLAeB y 2-PhLAeB sulfonado se muestran en **Esquema 9**.



**Esquema 9.** Metátesis cruzada de olefinas internas lineales con alfa-metilestireno o alfa-metilestireno sulfonado.

- 10 Los ejemplos de olefinas internas lineales que se pueden utilizar para el compañero de metátesis cruzada con alfa-metilestireno sustituido (AM\*S sustituido) para producir 2-Ph\*LAeB (2-fenil-alqueniilbenzeno sustituido) y 2-Ph\*LAeS (2-fenilalqueniilbenzenosulfonato sustituido) se muestran en **Esquema 10**.



**Esquema 10.** Metátesis cruzada de olefinas internas lineales con alfa-metilestireno o alfa-metilestireno sustituido sulfonado.

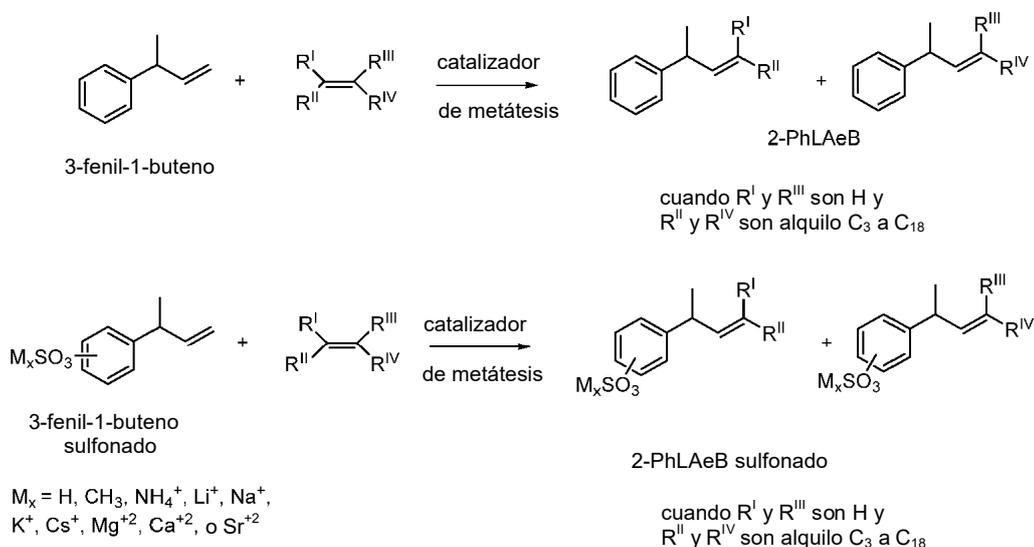
- 15 Los ejemplos de olefinas internas lineales preferidas que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada tales como alfa-metilestireno (AMS), AMS sulfonado, alfa-metilestireno sustituido (AM\*S) y AM\*S sustituido sulfonado incluyen 2-buteno, 3-hexeno, 4-octeno, 5-deceno, 6-dodeceno, 7-tetradeceno, 8-

hexadeceno, 9-octadeceno, 10-C<sub>20</sub>, 11-C<sub>22</sub>, 12-C<sub>24</sub>, 13-C<sub>26</sub>, 14-C<sub>28</sub>, 15-C<sub>30</sub>, 16-C<sub>32</sub>, 17-C<sub>34</sub>, 18-C<sub>36</sub>, 19-C<sub>38</sub>, y 20-C<sub>40</sub>.

5 Los ejemplos de olefinas internas lineales más preferidas que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada tales como alfa-metilestireno y alfa-metilestireno sulfonado, alfa-metilestireno sustituido y alfa-metilestireno sulfonado sustituido incluyen 5-deceno, 6-dodeceno, 7-teradeceno, 8-hexadeceno, 9-octadeceno, 10-C<sub>20</sub>, 11-C<sub>22</sub>, 12-C<sub>24</sub>, y 13-C<sub>26</sub>.

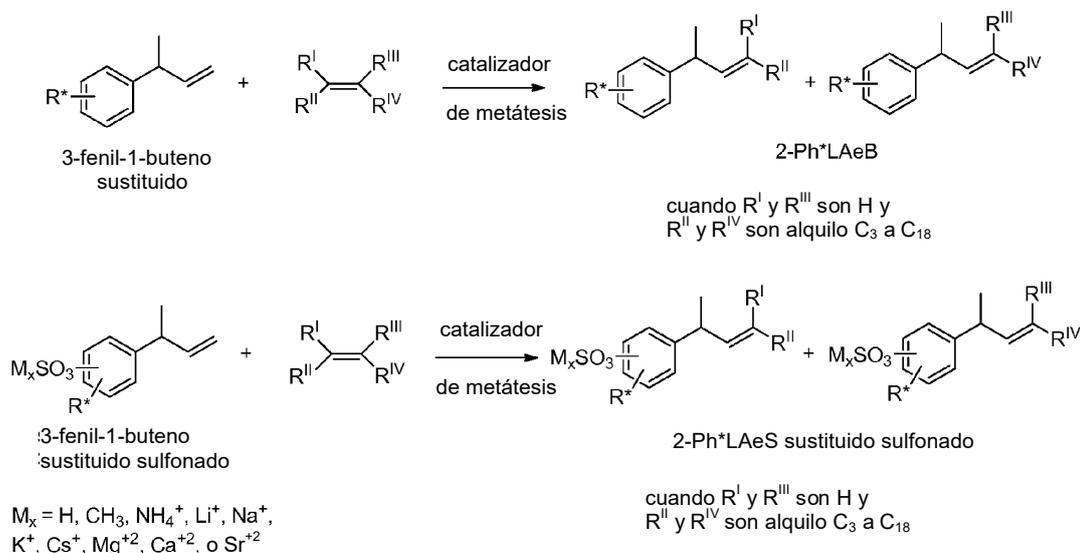
10 Los ejemplos de las olefinas internas lineales más preferidas que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada tales como alfa-metilestireno, alfa-metilestireno sulfonado, alfa-metilestireno sustituido y alfa-metilestireno sulfonado sustituido incluyen 9-octadeceno, 10-C<sub>20</sub>, y 11-C<sub>22</sub>.

15 Los ejemplos de olefinas internas lineales que se pueden utilizar para el compañero de metátesis cruzada con 3-fenil-1-buteno o 3-fenil-1-buteno sulfonado para producir 2-PhLAeB y 2-PhLAeB sulfonado se muestran en **Esquema 11**.



**Esquema 11.** Metátesis cruzada de olefinas internas lineales con 3-fenil-1-buteno o 3-fenil-1-buteno sulfonado.

20 Los ejemplos de olefinas internas lineales que se pueden utilizar para el compañero de metátesis cruzada con 3-fenil-1-buteno sustituido o 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado o para producir 2-Ph\*LAeB sustituido y 2-Ph\*LAeS sustituido sulfonado se muestran en **Esquema 12**.



**Esquema 12.** Metátesis cruzada de olefinas internas lineales con 3-fenil-1-buteno sustituido o 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado.

Los ejemplos de olefinas internas lineales preferidas que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada, tales como 3-fenil-1-buteno, 3-fenil-1-buteno sulfonado, 3-fenil-1-buteno sustituido, y 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado incluyen 2-buteno, 3-hexeno, 4-octeno, 5-deceno, 6-dodeceno, 7-teradeceno, 8-hexadeceno, 9-octadeceno, 10-C<sub>20</sub>, 11-C<sub>22</sub>, 12-C<sub>24</sub>, 13-C<sub>26</sub>, 14-C<sub>28</sub>, 15-C<sub>30</sub>, 16-C<sub>32</sub>, 17-C<sub>34</sub>, 18-C<sub>36</sub>, 19-C<sub>38</sub>, y 20-C<sub>40</sub>.

Los ejemplos de olefinas internas lineales más preferidas que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada, tales como 3-fenil-1-buteno, 3-fenil-1-buteno sulfonado, 3-fenil-1-buteno sustituido, y 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado incluyen 5-deceno, 6-dodeceno, 7-teradeceno, 8-hexadeceno, 9-octadeceno, 10-C<sub>20</sub>, 11-C<sub>22</sub>, 12-C<sub>24</sub>, y 13-C<sub>26</sub>.

Los ejemplos de las olefinas internas lineales más preferidas que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada tales como 3-fenil-1-buteno, 3-fenil-1-buteno sulfonado, 3-fenil-1-buteno sustituido y 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado incluyen 8-hexadeceno, 9-octadeceno, 10-C<sub>20</sub>.

El término "alfa olefina", según se utiliza en la presente memoria, se refiere a compuestos orgánicos que son olefinas o alquenos terminales con una fórmula química RR'C=CH<sub>2</sub>, donde R y R' son cada uno independientemente H, alquilo, arilo, heteroalquilo, heteroarilo, alcoxi, alquileo, alquenilo, alquenileno, alquinilo, alquinileno, ariloxi, alcarilo o acilo y R y R' no son ambos H.

La alfa olefina puede ser un solo compuesto o una mezcla de compuestos. La olefina interna puede comprender una sola alfa olefina o una pluralidad de alfa olefinas. Se puede utilizar una mezcla de alfa olefinas. La alfa olefina puede ser hidrófoba o hidrófila, aunque en una realización preferida, la alfa olefina es hidrófoba.

La alfa olefina puede ser una en la que un carbono olefínico no está sustituido y el otro carbono olefínico está sustituido con uno o dos sustituyentes que no son hidrógeno. El carbono olefínico sustituido puede, por lo tanto, estar mono-sustituido o di-sustituido.

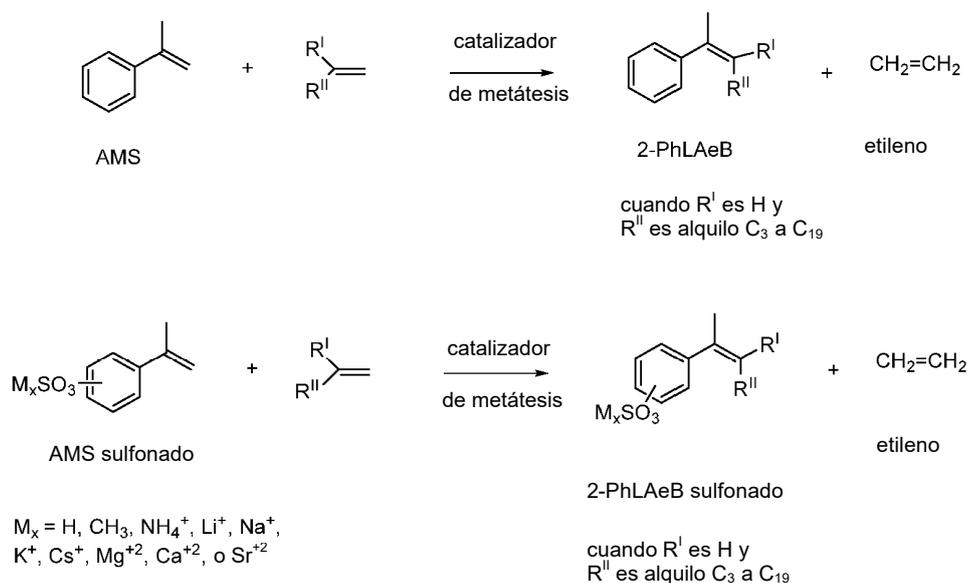
La alfa olefina puede comprender sustituyentes seleccionados entre cualquiera de los sustituyentes enumerados en la presente memoria anteriormente. Por ejemplo, la alfa olefina puede comprender un sustituyente que comprende de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, aproximadamente 10 átomos de carbono o aproximadamente 6 átomos de carbono.

Por ejemplo, la alfa olefina puede tener la estructura H<sub>2</sub>C=C(R<sup>IX</sup>)(R<sup>X</sup>), en donde R<sup>IX</sup> y R<sup>X</sup> se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y grupos funcionales, siempre que al menos uno de R<sup>IX</sup> y R<sup>X</sup> sea un sustituyente que no es hidrógeno. Además, R<sup>IX</sup> y R<sup>X</sup> se pueden conectar para formar un ciclo. En una realización preferida, R<sup>IX</sup> y R<sup>X</sup> se seleccionan independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido o no sustituido, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> sustituido o no sustituido, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> sustituido o no sustituido, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que contiene heteroátomos

5 sustituido o no sustituido, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> que contiene heteroátomos sustituido o no sustituido, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> que contiene heteroátomos sustituido o no sustituido, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> sustituido o no sustituido, alcarilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> sustituido o no sustituido, o aralquilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> sustituido o no sustituido, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> que contiene heteroátomos sustituido o no sustituido, alcarilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> que contiene heteroátomos sustituido o no sustituido, aralquilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> que contiene heteroátomos sustituido o no sustituido, y grupos funcionales, con la condición de que cuando R<sup>X</sup> es igual a R<sup>X</sup> R<sup>X</sup> y R<sup>X</sup> no son iguales a hidrógeno.

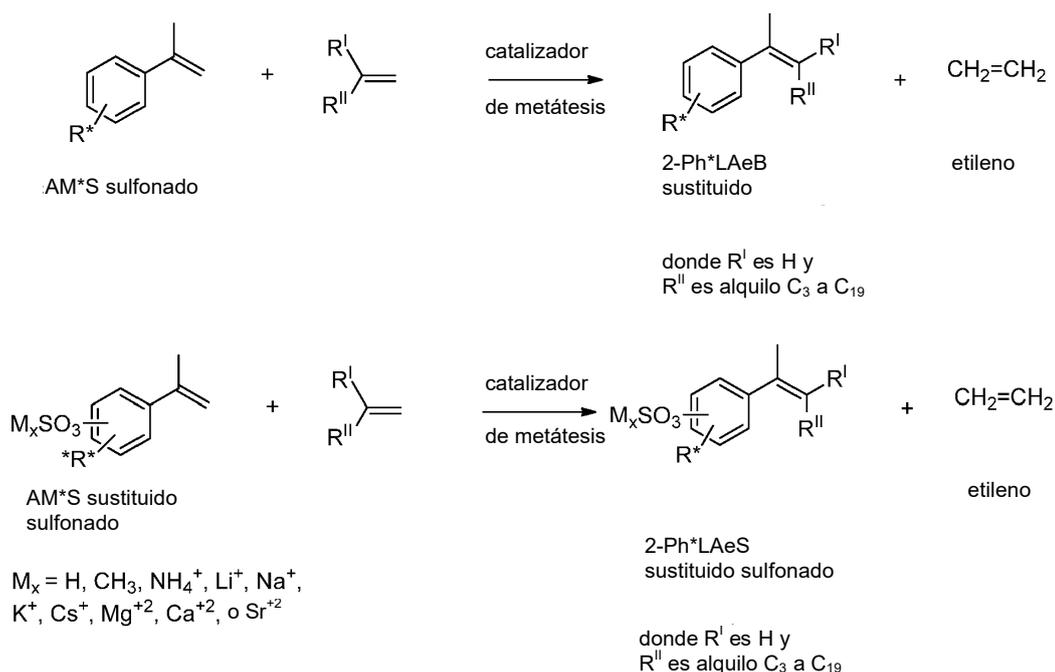
10 El término "alfa olefina lineal" según se utiliza en la presente memoria significa una alfa olefina con una fórmula química RR'C=CH<sub>2</sub>, donde R es H o metilo y R' es un grupo alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>19</sub>, donde los átomos de carbono en la cadena alquílica pueden tener solo átomos de hidrógeno o un grupo metilo unido a ellos.

15 Los ejemplos de alfa olefinas lineales que se pueden utilizar para la reacción de metátesis cruzada con alfa-metilestireno (AMS) o AMS sulfonado para producir 2-PhLAeB y 2-PhLAeB sulfonado se muestran en el **Esquema 13**.



**Esquema 13.** Metátesis cruzada de alfa-olefinas lineales con alfa-metilestireno o alfa-metilestireno sulfonado.

20 Los ejemplos de alfa olefinas lineales que se pueden utilizar para la reacción de metátesis cruzada con alfa-metilestireno sustituido (AM\*S) o AM\*S sustituido sulfonado para producir 2-Ph\*LAeB sustituido y 2-Ph\*LAeS sustituido sulfonado se muestran en el **Esquema 14**.



**Esquema 14.** Metátesis cruzada de alfa-olefinas lineales con alfa-metilestireno sustituido o alfa-metilestireno sustituido sulfonado.

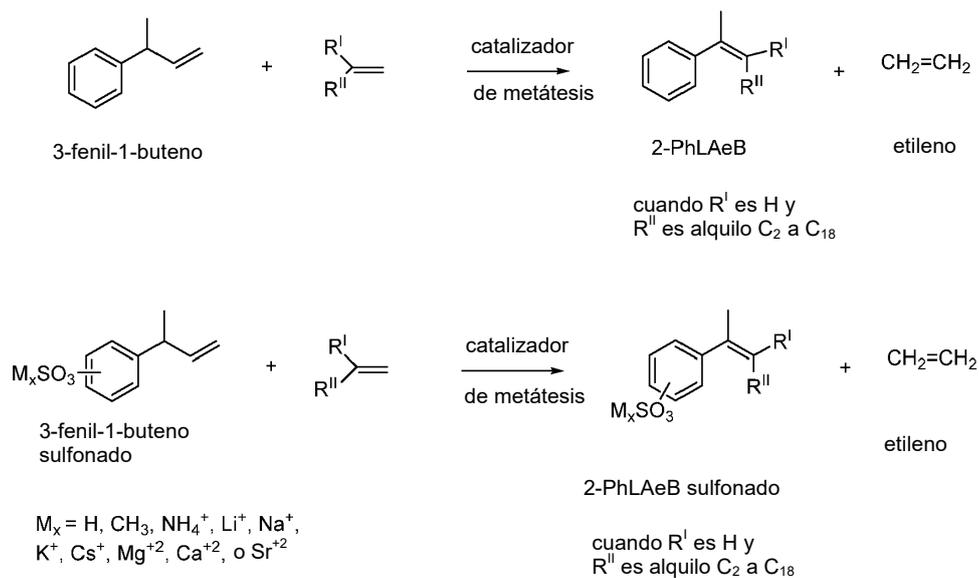
5 Los ejemplos de alfa-olefinas lineales que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada, tales como alfa-metilestireno, alfa-metilestireno sulfonado, alfa-metilestireno sustituido y alfa-metilestireno sulfonado sustituido incluyen 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno y 1-eicoseno.

10 Los ejemplos de alfa olefinas lineales preferidas que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada tales como alfa-metilestireno, alfa-metilestireno sulfonado, alfa-metilestireno sustituido y alfa-metilestireno sulfonado sustituido incluyen 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno y 1-tetradeceno.

15 Los ejemplos de alfa olefinas lineales preferidas que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada, tales como alfa-metilestireno, alfa-metilestireno sulfonado, alfa-metilestireno sustituido y alfa-metilestireno sulfonado sustituido incluyen terpenos e isoprenoides relacionados. Los ejemplos no limitantes de terpenos incluyen alfa o beta-farnesenos.

20 Los ejemplos de las alfa olefinas lineales más preferidas que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada tales como alfa-metilestireno, alfa-metilestireno sulfonado, alfa-metilestireno sustituido y alfa-metilestireno sulfonado sustituido incluyen 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno.

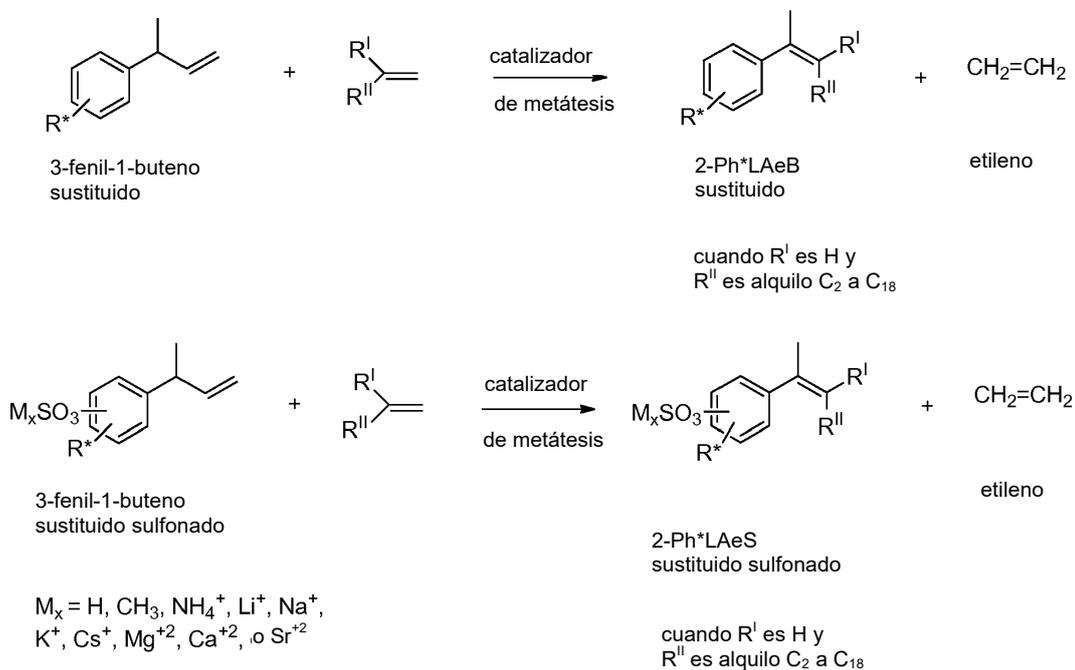
Los ejemplos de alfa-olefinas lineales que se pueden utilizar para la reacción de metátesis cruzada con 3-fenil-1-buteno o 3-fenil-1-buteno sulfonado para producir 2-PhLAeB y 2-PhLAeB sulfonado se muestran en el **Esquema 15**.



**Esquema 15.** Metátesis cruzada de alfa-olefinas lineales con 3-fenil-1-buteno o 3-fenil-1-buteno sulfonado.

Los ejemplos de alfa olefinas lineales que se pueden utilizar para la reacción de metátesis cruzada con 3-fenil-1-buteno sustituido o 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado para producir 2-Ph\*LAeB sustituido y 2-Ph\*LAeS sustituido sulfonado se muestran en el **Esquema 16**.

5



**Esquema 16.** Metátesis cruzada de alfa-olefinas lineales con 3-fenil-1-buteno sustituido o 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado.

Los ejemplos de alfa olefinas lineales que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada, tales como 3-fenil-1-buteno, 3-fenil-1-buteno sulfonado, 3-fenil-1-buteno sustituido y 3-fenil-1-buteno

10

sustituido sulfonado incluyen 1-propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno y 1-eicoseno.

5 Los ejemplos de alfa olefinas lineales preferidas que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada, tales como 3-fenil-1-buteno, 3-fenil-1-buteno sulfonado, 3-fenil-1-buteno sustituido y 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado incluyen 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno y 1-tetradeceno.

10 Los ejemplos de las alfa olefinas lineales más preferidas que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada, tales como 3-fenil-1-buteno, 3-fenil-1-buteno sulfonado, 3-fenil-1-buteno sustituido, y 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado incluyen 1-noneno, 1-deceno y 1-undeceno.

15 Los grupos metilo en la cadena principal del alqueno pueden mejorar la solubilidad de PhLAS, los ejemplos de alfa olefinas lineales sustituidas con metilo que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada tales como alfa-metilestireno, alfa-metilestireno sulfonado, alfa-metilestireno sustituido, alfa-metilestireno sustituido sulfonado, 3-fenil-1-buteno, 3-fenil-1-buteno sulfonado, 3-fenil-1-buteno sustituido o 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado incluyen 3-metilbut-1-eno, 3-metilpent-1-eno, 4-metilpent-1-eno, 3-metilhex-1-eno, 4-metilhex-1-eno, 5-metilhex-1-eno, 3-metilhept-1-eno, 4-metilhept-1-eno, 5-metilhept-1-eno, 6-metilhept-1-eno, 3-metiloct-1-eno, 4-metiloct-1-eno, 5-metiloct-1-eno, 6-metiloct-1-eno, 7-metiloct-1-eno, 3-metilnon-1-eno, 4-metilnon-1-eno, 5-metilnon-1-eno, 6-metilnon-1-eno, 7-metilnon-1-eno, 8-metilnon-1-eno, 3-metildec-1-eno, 4-metildec-1-eno, 5-metildec-1-eno, 6-metildec-1-eno, 7-metildec-1-eno, 8-metildec-1-eno, 9-metildec-1-eno, 3-metilundec-1-eno, 4-metilundec-1-eno, 5-metilundec-1-eno, 6-metilundec-1-eno, 7-metilundec-1-eno, 8-metilundec-1-eno, 9-metilundec-1-eno, 10-metilundec-1-eno, 3-metildodec-1-eno, 4-metildodec-1-eno, 5-metildodec-1-eno, 6-metildodec-1-eno, 7-metildodec-1-eno, 8-metildodec-1-eno, 9-metildodec-1-eno, 10-metildodec-1-eno, 11-metildodec-1-eno, 3-metiltridec-1-eno, 4-metiltridec-1-eno, 5-metiltridec-1-eno, 6-metiltridec-1-eno, 7-metiltridec-1-eno, 8-metiltridec-1-eno, 9-metiltridec-1-eno, 10-metiltridec-1-eno, 11-metiltridec-1-eno, 12-metiltridec-1-eno, 3-metiltetradec-1-eno, 4-metiltetradec-1-eno, 5-metiltetradec-1-eno, 6-metiltetradec-1-eno, 7-metiltetradec-1-eno, 8-metiltetradec-1-eno, 9-metiltetradec-1-eno, 10-metiltetradec-1-eno, 11-metiltetradec-1-eno, 12-metiltetradec-1-eno, y 13-metiltetradec-1-eno.

Los ejemplos más preferidos de alfa olefinas lineales sustituidas con metilo que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada, tales como alfa-metilestireno, alfa-metilestireno sulfonado, alfa-metilestireno sustituido, alfa-metilestireno sustituido sulfonado, 3-fenil-1-buteno, 3-fenil-1-buteno sulfonado, 3-fenil-1-buteno sustituido, o 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado incluyen 3-metilnon-1-eno, 4-metilnon-1-eno, 5-metilnon-1-eno, 6-metilnon-1-eno, 7-metilnon-1-eno, 8-metilnon-1-eno, 3-metildec-1-eno, 4-metildec-1-eno, 5-metildec-1-eno, 6-metildec-1-eno, 7-metildec-1-eno, 8-metildec-1-eno, 9-metildec-1-eno, 3-metilundec-1-eno, 4-metilundec-1-eno, 5-metilundec-1-eno, 6-metilundec-1-eno, 7-metilundec-1-eno, 8-metilundec-1-eno, 9-metilundec-1-eno, 10-metilundec-1-eno, 3-metildodec-1-eno, 4-metildodec-1-eno, 5-metildodec-1-eno, 6-metildodec-1-eno, 7-metildodec-1-eno, 8-metildodec-1-eno, 9-metildodec-1-eno, 10-metildodec-1-eno, 11-metildodec-1-eno, 3-metiltridec-1-eno, 4-metiltridec-1-eno, 5-metiltridec-1-eno, 6-metiltridec-1-eno, 7-metiltridec-1-eno, 8-metiltridec-1-eno, 9-metiltridec-1-eno, 10-metiltridec-1-eno, 11-metiltridec-1-eno, 12-metiltridec-1-eno, 3-metiltetradec-1-eno, 4-metiltetradec-1-eno, 5-metiltetradec-1-eno, 6-metiltetradec-1-eno, 7-metiltetradec-1-eno, 8-metiltetradec-1-eno, 9-metiltetradec-1-eno, 10-metiltetradec-1-eno, 11-metiltetradec-1-eno y 13-metiltetradec-1-eno.

Los ejemplos más preferidos de alfa olefinas lineales sustituidas con metilo que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada, tales como alfa-metilestireno, alfa-metilestireno sulfonado, alfa-metilestireno sustituido, alfa-metilestireno sustituido sulfonado, 3-fenil-1-buteno, 3-fenil-1-buteno sulfonado, 3-fenil-1-buteno sustituido, o 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado incluyen 3-metilnon-1-eno, 4-metilnon-1-eno, 5-metilnon-1-eno, 6-metilnon-1-eno, 7-metilnon-1-eno, 8-metilnon-1-eno, 3-metildec-1-eno, 4-metildec-1-eno, 5-metildec-1-eno, 6-metildec-1-eno, 7-metildec-1-eno, 8-metildec-1-eno, 9-metildec-1-eno, 3-metilundec-1-eno, 4-metilundec-1-eno, 5-metilundec-1-eno, 6-metilundec-1-eno, 7-metilundec-1-eno, 8-metilundec-1-eno, 9-metilundec-1-eno, 10-metilundec-1-eno, 3-metildodec-1-eno, 4-metildodec-1-eno, 5-metildodec-1-eno, 6-metildodec-1-eno, 7-metildodec-1-eno, 8-metildodec-1-eno, 9-metildodec-1-eno, 10-metildodec-1-eno, y 11-metildodec-1-eno.

Los grupos metilo en el esqueleto de alqueno mejoran la solubilidad de PhLAS, los ejemplos de olefinas internas lineales sustituidas con dimetilo que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada, tales como alfa-metilestireno, alfa-metilestireno sulfonado, alfa-metilestireno sustituido, o alfa-metilestireno sustituido sulfonado, 3-fenil-1-buteno, 3-fenil-1-buteno sulfonado, 3-fenil-1-buteno sustituido, 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado incluyen las alfa-olefinas lineales sustituidas con metilo auto-metátesisadas, enumeradas anteriormente, para producir olefinas internas lineales dimetílicas simétricas.

Los ejemplos de olefinas internas lineales sustituidas con dimetilo simétricas producidas por auto-metátesis de alfa olefinas sustituidos con metilo incluyen 3-metilpent-1-eno para producir 3,6-dimetil-4-octeno, 4-metilpent-1-eno para

producir 2, 7-dimetil-4-octeno, 3-metilhex-1-eno para producir 4, 7-dimetil-5-deceno, etc.

Los ejemplos de olefinas internas lineales sustituidas con dimetilo simétricas que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada tales como 3-fenil-1-buteno, 3-fenil-1-buteno sulfonado, 3-fenil-1-buteno sustituido o 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado incluyen dimetil-3-hexeno, dimetil-4-octeno, dimetil-5-deceno, dimetil-6-dodeceno, dimetil-7-tetradeceno, dimetil-8-hexadeceno, dimetil-9-octadeceno, dimetil-10-C<sub>20</sub>, dimetil 11-C<sub>22</sub>, dimetil 12-C<sub>24</sub>, dimetil 13-C<sub>26</sub>, dimetil 14-C<sub>28</sub>, dimetil 15-C<sub>30</sub>, dimetil 16-C<sub>32</sub>, dimetil 17-C<sub>34</sub>, dimetil 18-C<sub>36</sub>, dimetil 19-C<sub>38</sub>, y dimetil 20-C<sub>40</sub>.

10 Ejemplos más preferidos de olefinas internas lineales sustituidas con dimetilo simétricas que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada tales como 3-fenil-1-buteno, 3-fenil-1-buteno sulfonado, 3-fenil-1-buteno sustituido, o 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado incluyen dimetil-7-tetradeceno, dimetil-8-hexadeceno, dimetil-9-octadeceno, dimetil-10-C<sub>20</sub>, dimetil-11-C<sub>22</sub>, dimetil-12-C<sub>24</sub>, y dimetil-13-C<sub>26</sub>.

15 Los ejemplos más preferidos de olefinas internas lineales sustituidas con dimetilo simétricas que se pueden utilizar para la metátesis cruzada con sustratos de metátesis cruzada tales como 3-fenil-1-buteno, 3-fenil-1-buteno sulfonado, 3-fenil-1-buteno sustituido, o 3-fenil-1-buteno sustituido sulfonado incluyen dimetil-7-tetradeceno, dimetil-8-hexadeceno, dimetil-9-octadeceno, dimetil-10-C<sub>20</sub>, y dimetil-11-C<sub>22</sub>.

20 Los expertos en la técnica apreciarán que el uso de una mezcla de alfa olefinas sometidas a condiciones de metátesis cruzada puede producir una mezcla de olefinas internas. Los expertos en la técnica apreciarán que el uso de una mezcla de alfa olefinas lineales sometidas a condiciones de metátesis cruzada puede producir una mezcla de olefinas internas lineales. Por ejemplo, una mezcla de 1-noneno, 1-deceno y 1-undeceno sometida a condiciones de metátesis cruzadas dará una mezcla de 8-hexadeceno (8-C<sub>16</sub>), 8-heptadeceno (8-C<sub>17</sub>), 8-octadeceno (8-C<sub>18</sub>), 9-octadeceno (9-C<sub>18</sub>), 9-nonadeceno (9-C<sub>19</sub>) y 10-eicoseno (10-C<sub>20</sub>).

Por lo tanto, se puede utilizar cualquier mezcla de alfa olefinas y alfa olefinas ramificadas, olefinas disustituidas y disustituidas ramificadas. Por lo tanto, se puede utilizar cualquier mezcla de alfa olefinas lineales, alfa olefinas lineales sustituidas con metilo, olefinas internas lineales, olefinas internas lineales sustituidas con metilo, etc.

30 Los ejemplos de 2-fenil(alqueno lineal)bencenos incluyen 2-fenil-2-hexeno, 2-fenil-3-hexeno, 2-fenil-2-hepteno, 2-fenil-3-hepteno, 2-fenil-2-octeno, 2-fenil-3-octeno, 2-fenil-2-noneno, 2-fenil-3-noneno, 2-fenil-2-deceno, 2-fenil-3-deceno, 2-fenil-2-undeceno, 2-fenil-3-undeceno, 2-fenil-2-dodeceno, 2-fenil-3-dodeceno, 2-fenil-2-trideceno, 2-fenil-3-trideceno, 2-fenil-2-tetradeceno, 2-fenil-3-tetradeceno, 2-fenil-2-pentadeceno, 2-fenil-3-pentadeceno, 2-fenil-2-hexadeceno, 2-fenil-3-hexadeceno, 2-fenil-2-heptadeceno, 2-fenil-3-heptadeceno, 2-fenil-2-octadeceno, 2-fenil-3-octadeceno, 2-fenil-2-nonadeceno, 2-fenil-3-nonadeceno, 2-fenil-2-eicoseno y 2-fenil-3-eicoseno.

40 Los ejemplos de los 2-fenil(alqueno lineal)bencenos más preferidos incluyen 2-fenil-2-octeno, 2-fenil-3-octeno, 2-fenil-2-noneno, 2-fenil-3-noneno, 2-fenil-2-deceno, 2-fenil-3-deceno, 2-fenil-2-undeceno, 2-fenil-3-undeceno, 2-fenil-2-dodeceno, 2-fenil-3-dodeceno, 2-fenil-2-trideceno y 2-fenil-3-trideceno.

Los ejemplos de los 2-fenil(alqueno lineal)bencenos más preferidos incluyen 2-fenil-2-undeceno, 2-fenil-2-dodeceno, 2-fenil-2-trideceno, 2-fenil-3-undeceno, 2-fenil-3-dodeceno, y 2-fenil-3-trideceno.

45 Los ejemplos de 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos, donde el anillo de benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, incluyen 2-fenil-2-hexeno sustituido, 2-fenil-3-hexeno sustituido, 2-fenil-2-hepteno sustituido, 2-fenil-3-hepteno sustituido, 2-fenil-2-octeno sustituido, 2-fenil-3-octeno sustituido, 2-fenil-2-noneno sustituido, 2-fenil-3-noneno sustituido, 2-fenil-2-deceno sustituido, 2-fenil-3-deceno sustituido, 2-fenil-2-undeceno sustituido, 2-fenil-3-undeceno sustituido, 2-fenil-2-dodeceno sustituido, 2-fenil-3-dodeceno sustituido, 2-fenil-2-trideceno sustituido, 2-fenil-3-trideceno sustituido, 2-fenil-2-tetradeceno sustituido, 2-fenil-3-tetradeceno sustituido, 2-fenil-2-pentadeceno sustituido, 2-fenil-3-pentadeceno sustituido, 2-fenil-2-hexadeceno sustituido, 2-fenil-3-hexadeceno sustituido, 2-fenil-2-heptadeceno sustituido, 2-fenil-3-heptadeceno sustituido, 2-fenil-2-octadeceno sustituido, 2-fenil-3-octadeceno sustituido, 2-fenil-2-nonadeceno sustituido, 2-fenil-3-nonadeceno sustituido, 2-fenil-2-eicoseno sustituido y 2-fenil-3-eicoseno sustituido.

55 Ejemplos de los 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos más preferidos, donde el anillo de benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, incluyen 2-fenil-2-octeno sustituido, 2-fenil-3-octeno sustituido, 2-fenil-2-noneno, 2-fenil-3-noneno sustituido, 2-fenil-2-deceno sustituido, 2-fenil-3-deceno sustituido, 2-fenil-2-undeceno sustituido, 2-fenil-3-undeceno sustituido, 2-fenil-2-dodeceno sustituido, 2-fenil-3-dodeceno sustituido, 2-fenil-2-trideceno sustituido y 2-fenil-3-trideceno sustituido.

Los ejemplos de los 2-fenil(alqueno lineal)bencenos sustituidos más preferidos, donde el anillo de benceno está sustituido con uno o más grupos designados R\*, incluyen 2-fenil-2-undeceno sustituido, 2-fenil-2-dodeceno sustituido, 2-fenil-2-trideceno, 2-fenil-3-undeceno sustituido, 2-fenil-3-dodeceno sustituido y 2-fenil-3-trideceno

sustituido.

Los ejemplos de 2-PhLAB después de la hidrogenación son 2-fenil-pentano, 2-fenil-hexano, 2-fenil-heptano, 2-fenil-octano, 2-fenil-nonano, 2-fenil-decano, 2-fenil-undecano, 2-fenil-dodecano, 2-fenil-tridecano, 2-fenil-tetradecano, 2-fenil-pentadecano, 2-fenil-hexadecano, 2-fenil-heptadecano, 2-fenil-octadecano, 2-fenil-nonadecano y 2-fenil-eicosano.

Ejemplos de los 2-PhLAB más preferidos después de la hidrogenación son 2-fenil-octano, 2-fenil-nonano, 2-fenil-decano, 2-fenil-undecano, 2-fenil-dodecano y 2-fenil-tridecano.

Los ejemplos de los 2-PhLAB más preferidos después de la hidrogenación son 2-fenil-undecano, 2-fenil-dodecano y 2-fenil-tridecano.

Los ejemplos de 2-Ph\*LAB después de la hidrogenación son 2-fenil-pentano sustituido, 2-fenil-hexano, 2-fenil-heptano sustituido, 2-fenil-octano sustituido, 2-fenil-nonano sustituido, 2-fenil-decano sustituido, 2-fenil-undecano sustituido, 2-fenil-dodecano sustituido, 2-fenil-tridecano sustituido, 2-fenil-tetradecano sustituido, 2-fenil-pentadecano sustituido, 2-fenil-hexadecano sustituido, 2-fenil-heptadecano sustituido, 2-fenil-octadecano sustituido, 2-fenil-nonadecano sustituido y 2-fenil-eicosano sustituido.

Ejemplos de los 2-Ph\*LAB más preferidos después de la hidrogenación son 2-fenil-octano sustituido, 2-fenil-nonano sustituido, 2-fenil-decano sustituido, 2-fenil-undecano sustituido, 2-fenil-dodecano sustituido y 2-fenil-tridecano sustituido.

Los ejemplos de los 2-Ph\*LAB más preferidos después de la hidrogenación son 2-fenil-undecano sustituido, 2-fenil-dodecano sustituido y 2-fenil-tridecano sustituido.

Los expertos en la técnica apreciarán que los métodos descritos en la presente memoria no se limitan a preparar 2-fenil(alqueno lineal)bencenos, 2-fenil(alqueno lineal)bencenosulfonatos, 2-fenil(alquil lineal)bencenos, 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonatos, 2-fenil-(alqueno lineal)bencenos sustituidos, 2-fenil-(alqueno lineal)bencenosulfonatos sustituidos, 2-fenil-(alquil lineal)bencenos sustituidos, 2-fenil-(alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos. Otros alquenobencenos, alquilbencenos, alquenobencenosulfonatos y alquilbencenosulfonatos también pueden prepararse mediante los métodos descritos en la presente memoria, que incluyen, sin limitación, alquenobencenos, alquenobencenos funcionalizados, alquenobencenos ramificados, alquenobencenos sustituidos y no sustituidos, alquenobencenosulfonatos, alquenobencenosulfonatos funcionalizados, alquenobencenosulfonatos ramificados, alquilbencenos ramificados, alquilbencenos sustituidos y no sustituidos, (alquil lineal)bencenos funcionalizados, alquilbencenos ramificados, (alquil lineal)bencenos sustituidos y no sustituidos, alquilbencenosulfonatos funcionalizados, alquilbencenosulfonatos ramificados, alquilbencenosulfonatos sustituidos y no sustituidos, (alquil lineal)bencenosulfonatos, (alquil lineal)bencenosulfonatos funcionalizados (alquil lineal)bencenosulfonatos, (alquil lineal)bencenosulfonatos sustituidos y no sustituidos.

Los expertos en la técnica apreciarán que el uso de sustratos olefínicos que contienen, por ejemplo, sustituyentes alquílicos largos permite reacciones en fase líquida, a temperatura ambiente (o mayor) y/o el uso de reactores que funcionan casi a la presión atmósfera o a presiones ligeramente mayores.

En algunas realizaciones preferidas, el sustrato de metátesis cruzada es soluble en el sustrato olefínico. El sustrato de metátesis cruzada puede tener una solubilidad de al menos 0,25 M, al menos 1 M, al menos 3 M o al menos 5 M en el sustrato olefínico. El sustrato de metátesis cruzada y el sustrato olefínico también pueden ser miscibles a todas las concentraciones.

En cuanto a otro ejemplo, el sustrato de metátesis cruzada tiene una baja solubilidad en el sustrato olefínico, y la reacción de metátesis cruzada se produce como una reacción interfacial. Debe observarse que, cuando uno o más de los reactivos es sólido o gaseoso, las reacciones pueden llevarse a cabo en la fase líquida disolviendo cualquier reactivo sólido o gaseoso en los reactivos líquidos, o empleando un solvente, como se describe en la presente memoria.

El sustrato olefínico y/o el sustrato de metátesis cruzada se pueden proporcionar en forma de un gas. Típicamente, la presión de un compañero de metátesis cruzada gaseosa sobre la solución de reacción se mantiene en un intervalo que tiene un mínimo de aproximadamente 0,69 bar (10 psig), 1,03 bar (15 psig), 3,45 bar (50 psig) o 5m52 bar (80 psig), y un máximo de aproximadamente 17,24 bar (250 psig), 13,79 bar (200 psig), 10,34 bar (150 psig), o 8,96 bar (130 psig). Las realizaciones en las que las presiones de reacción se reducen hasta cerca de la presión atmosférica y en particular hasta presiones ligeramente superiores a la atmosférica permiten una reducción en los costes de equipo en comparación con las realizaciones llevadas a cabo a alta presión (p. ej., presiones superiores a 17,24 bar (250 psi)).

Las reacciones de metátesis de olefinas (p. ej., metátesis cruzada) de la descripción son catalizadas por cualquiera de los catalizadores de metátesis que se describen en la presente memoria. El catalizador se agrega típicamente al medio de reacción en forma de un sólido, pero también se puede agregar como una solución en donde el catalizador se disuelve en un disolvente apropiado. Se apreciará que la cantidad de catalizador que se utiliza (es decir, la "carga de catalizador") en la reacción depende de una variedad de factores tales como la identidad de los reactivos y las condiciones de reacción que se emplean. Por lo tanto, se entiende que la carga de catalizador se puede elegir de manera óptima e independiente para cada reacción. En general, sin embargo, el catalizador estará presente en una cantidad que oscila entre un mínimo de aproximadamente 0,1 ppm, 1 ppm o 5 ppm, hasta un máximo de aproximadamente 10 ppm, 15 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 500 ppm, o

$$ppm \text{ de catalizador} = \frac{\text{moles de catalizador}}{\text{moles de dobles enlaces de sustrato olefínico}} * 1.000.000$$

1000 ppm con respecto a la cantidad del sustrato olefínico. La carga del catalizador, cuando se mide en ppm con respecto a la cantidad del sustrato olefínico, se calcula utilizando la ecuación

Alternativamente, la cantidad de catalizador se puede medir en términos de % en moles con respecto a la cantidad de sustrato olefínico, utilizando la ecuación

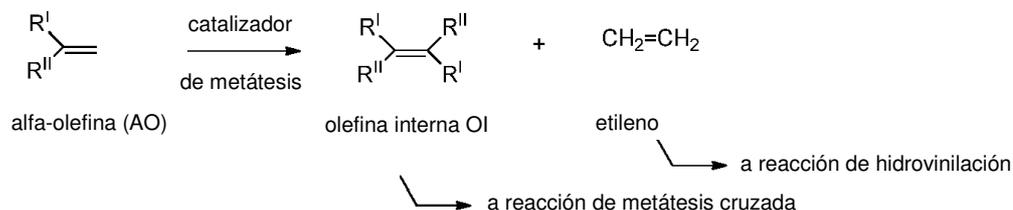
$$\% \text{ en moles de catalizador} = \frac{\text{moles de catalizador}}{\text{moles de dobles enlaces de sustrato olefínico}} * 1.000.000$$

Por lo tanto, el catalizador generalmente estará presente en una cantidad que oscila entre un mínimo de aproximadamente 0,00001% en moles, 0,0001% en moles, o 0,0005% en moles, hasta un máximo de aproximadamente 0,001% en moles, 0,0015% en moles, 0,0025% en moles, 0,005 moles %, 0,01% en moles, 0,02% en moles, 0,05% en moles o 0,1% en moles con respecto al sustrato olefínico.

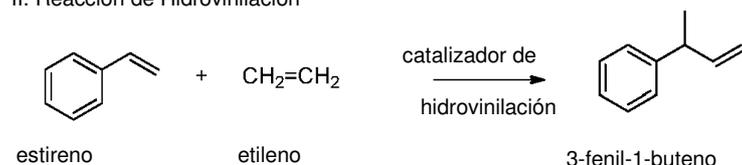
En una realización preferida, las reacciones de la descripción se llevan a cabo bajo una atmósfera seca e inerte. Tal atmósfera puede crearse utilizando cualquier gas inerte, incluyendo gases tales como el nitrógeno y el argón. El uso de una atmósfera inerte es óptimo por lo que respecta a la promoción de la actividad del catalizador, y las reacciones realizadas en una atmósfera inerte se realizan típicamente con una carga de catalizador relativamente baja. Las reacciones de la descripción también se pueden llevar a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno y/o que contiene agua, y en una realización, las reacciones se llevan a cabo en condiciones ambientales. Sin embargo, la presencia de oxígeno, agua u otras impurezas en la reacción puede requerir el uso de mayores cargas de catalizador en comparación con las reacciones realizadas en una atmósfera inerte.

En otra realización preferida, las reacciones de esta descripción se pueden ejecutar para que se produzcan con economía de átomos. Por ejemplo, en la reacción de auto-metátesis de alfa-olefinas para producir una olefina interna, el etileno generado se puede utilizar en la reacción de hidrovinilación para producir 3-fenil-1-buteno. La metátesis interna de la olefina con 3-fenil-1-buteno producirá 2-PhLAeB y una alfaolefina o etileno. La alfa olefina se recicla de nuevo a la reacción de olefina interna, como se muestra en **Esquema 17**. Un experto en la técnica puede apreciar que en cada etapa se pueden formar subproductos que se pueden reciclar a la etapa apropiada, es decir, en III. Reacción de metátesis cruzada, se pueden formar dos 2-PhLAeB y etileno; el etileno se utiliza en II. Reacción de hidrovinilación. El resultado neto es que no se desperdician átomos de carbono en esta invención.

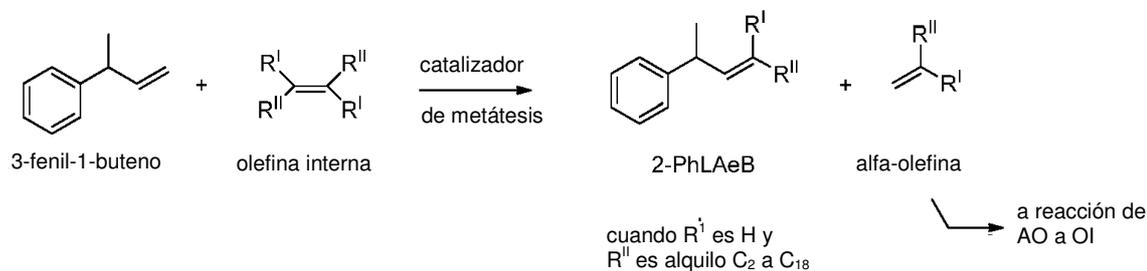
I. Reacción de alfa-olefina (AO) a olefina Interna (OI)



II. Reacción de Hidrovinilación



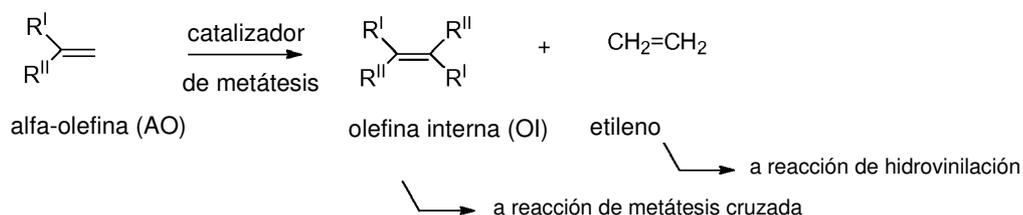
II. Reacción de Metátesis Cruzada



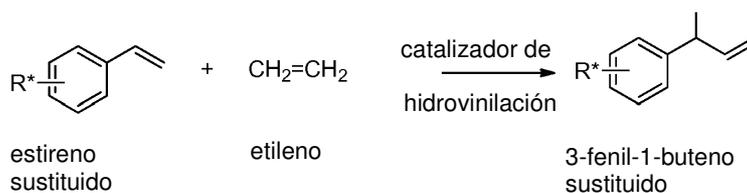
**Esquema 17.** Economía de átomos de esta invención

En otra realización preferida, las reacciones de esta descripción se pueden ejecutar para que tengan una economía de átomos completa. Por ejemplo, en la reacción de auto-metátesis de alfa-olefinas para producir una olefina interna, el etileno generado se puede utilizar en la reacción de hidrovinilación para producir 3-fenil-1-buteno sustituido. La metátesis cruzada de olefinas internas con 3-fenil-1-buteno sustituido producirá 2-Ph\*LAeB y una alfaolefina o etileno. La alfa olefina se recicla de nuevo en la reacción de olefina interna, como se muestra en **Esquema 18**. Un experto en la técnica puede apreciar que en cada etapa pueden formarse subproductos que pueden reciclarse en la etapa apropiada, es decir, en III. Reacción de Metátesis Cruzada, se pueden formar dos 2-Ph\*LAeB y etileno; el etileno se utiliza en II. Reacción de Hidrovinilación. El resultado neto es que no se desperdician átomos de carbono en esta invención.

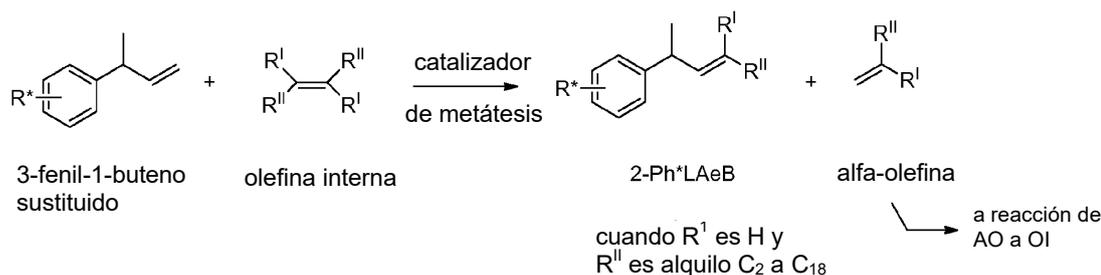
I. Reacción de alfa-olefina (AO) a olefina interna (OI)



II. Reacción de hidrovinilación



III. Reacción de metátesis cruzada



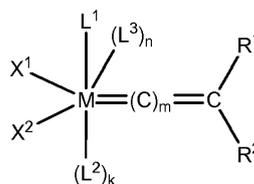
**Esquema 18.** Economía de átomos de esta invención

**Catalizador De Metátesis De Olefinas**

5 Esta invención es útil para la síntesis de 2-PhLAB de alta pureza y 2-Ph\*LAB de alta pureza por medio de cualquier catalizador de metátesis de olefinas adecuado. Dichas reacciones de metátesis no están específicamente limitadas e incluyen metátesis cruzada (CM), auto-metástasis, etenolisis, alquenólisis y combinaciones de las mismas.

10 Un catalizador de metátesis de olefinas según la invención, es preferiblemente un complejo de metal de transición del Grupo 8 que tiene la estructura de fórmula (I)

(I)



en el que:

15 M es un metal de transición del Grupo 8;  
 L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, y L<sup>3</sup> son ligandos neutros donadores de electrones;  
 n es 0 o 1, tal que L<sup>3</sup> puede o no estar presente;  
 m es 0, 1 o 2;  
 k es 0 o 1;  
 X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> Son ligandos aniónicos; y  
 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo  
 que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y grupos funcionales,  
 en donde dos o más de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se pueden tomar juntos para formar uno o más grupos  
 25 cíclicos, y adicionalmente en donde uno o más de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se pueden anclar a un soporte.

Además, en la fórmula (I), uno o ambos de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden tener la estructura - (W)<sub>n</sub>-U<sup>+</sup>V, en la que W se selecciona  
 entre hidrocarbilenos, hidrocarbilenos sustituidos, hidrocarbilenos que contienen heteroátomos o hidrocarbilenos que  
 30 contienen heteroátomos sustituidos; U es un elemento cargado positivamente del Grupo 15 o del Grupo 16 sustituido  
 con hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, o hidrocarbilo que  
 contiene heteroátomos sustituidos; V es un contraion cargado negativamente; y n es cero o 1. Además, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se  
 pueden tomar juntos para formar un radical indenilideno.

Los catalizadores preferidos contienen Ru u Os como metal de transición del Grupo 8, siendo Ru concretamente  
 35 preferido.

Se describen con más detalle numerosas realizaciones de los catalizadores útiles en las reacciones descritas en la  
 presente memoria más abajo. Por razones de conveniencia, los catalizadores se describen en grupos, pero se debe  
 40 poner de relieve enfatizar que estos grupos no deben ser limitativos de ninguna manera. Es decir, cualquiera de los  
 catalizadores útiles en la invención se puede ajustar a la descripción de más de uno de los grupos descritos en la  
 presente memoria.

Un primer grupo de catalizadores, entonces, se conoce comúnmente como catalizadores de tipo Grubbs de Primera  
 45 Generación, y tiene la estructura de fórmula (I). Para el primer grupo de catalizadores, M es un metal de transición  
 del Grupo 8, m es 0, 1 o 2 y n, k, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se describen a continuación.

Para el primer grupo de catalizadores, n es 0 o 1, k es 0 o 1, y L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre fosfina, fosfina sulfonada, fosfito, fosfinito, fosfonito, arsina, estibina, éter (incluidos los éteres cíclicos), amina, amida, imina, sulfóxido, carboxilo, nitrosilo, piridina, piridina sustituida, imidazol, imidazol sustituido, pirazina, pirazina sustituido y tioéter. Los ligandos ilustrativos son fosfinas trisustituidas. Las fosfinas trisustituidas preferidas tienen la fórmula PR<sup>H1</sup>R<sup>H2</sup>R<sup>H3</sup>, donde R<sup>H1</sup>, R<sup>H2</sup> y R<sup>H3</sup> son cada uno independientemente arilo sustituido o no sustituido o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, concretamente alquilo primario, alquilo secundario o cicloalquilo. En las más preferidas, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en trimetilfosfina (PMe<sub>3</sub>), trietilfosfina (PEt<sub>3</sub>), tri-n-butilfosfina (PBu<sub>3</sub>), tri(orto-tolil)fosfina (P-o-tolil<sub>3</sub>), tri-terc-butilfosfina (P-terc-Bu<sub>3</sub>), tri-sec-butilfosfina, triciclopentilfosfina (PCp<sub>3</sub>), triciclohexilfosfina (PCy<sub>3</sub>), triisopropilfosfina (P-i-Pr<sub>3</sub>), trioctilfosfina (POct<sub>3</sub>), triisobutilfosfina, (P-i-Bu<sub>3</sub>), trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>), tri(pentafluorofenil)fosfina (P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), metildifenilfosfina (PMePh<sub>2</sub>), dimetilfenilfosfina (PMe<sub>2</sub>Ph), y dietilfenilfosfina (PEt<sub>2</sub>Ph).

Alternativamente, L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> se pueden seleccionar independientemente entre fosfabcicloalcano (p. ej., 9-fosfabciclo[3,3,1]nonano independientemente del grupo que consiste en trimetilfosfina (PMe<sub>3</sub>), trietilfosfina (PEt<sub>3</sub>), tri-n-butilfosfina (PBu<sub>3</sub>), tri(orto-tolil)fosfina (P-o-tolil<sub>3</sub>), tri-terc-butilfosfina (P-terc-Bu<sub>3</sub>), tri-sec-butilfosfina, triciclopentilfosfina (PCp<sub>3</sub>), triciclohexilfosfina (PCy<sub>3</sub>), triisopropilfosfina (P-i-Pr<sub>3</sub>), trioctilfosfina (POct<sub>3</sub>), triisobutilfosfina, (P-i-Bu<sub>3</sub>), trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>), tri(pentafluorofenil)fosfina (P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), metildifenilfosfina (PMePh<sub>2</sub>), dimetilfenilfosfina (PMe<sub>2</sub>Ph), y dietilfenilfosfina (PEt<sub>2</sub>Ph).

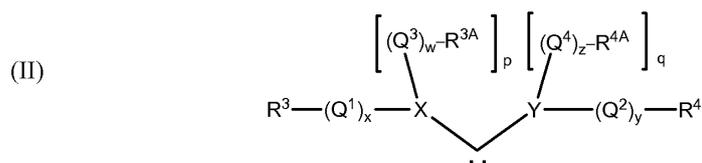
X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son ligandos aniónicos, y pueden ser iguales o diferentes, o se conectan entre sí para formar un grupo cíclico, típicamente aunque no necesariamente un anillo de cinco a ocho miembros. En realizaciones preferidas, X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, haluro o uno de los siguientes grupos: alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, aril(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)oxi, alcoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)carbonilo, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)oxicarbonilo, acilo C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>, acil(C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>)oxi, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)sulfonato, aril(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)sulfonato, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)sulfanilo, aril(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)sulfanilo, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)sulfinilo, NO<sub>3</sub>, -N=C=O, -N=C=S, o aril(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)sulfinilo. Opcionalmente, X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> pueden estar sustituidos con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> y haluro, que a su vez, con la excepción de haluro, pueden estar sustituidos con uno o más grupos seleccionados entre haluro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y fenilo. En realizaciones más preferidas, X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son haluros, benzoato, acilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenoxi, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfanilo, arilo o alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)sulfinilo. En realizaciones aún más preferidas, X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son cada uno haluro, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CO, (CF<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, PhO, MeO, EtO, tosilato, mesilato o trifluorometano-sulfonato (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> o comúnmente abreviado como OTf). En las realizaciones más preferidas, X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son cada uno cloruro.

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo (p. ej., alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, etc.), hidrocarbilo sustituido (p. ej., alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, etc.), hidrocarbilo que contiene heteroátomos (p. ej., alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que contiene heteroátomos, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, etc.), e hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido (p. ej., alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que contiene heteroátomos sustituido, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, etc.), y grupos funcionales. R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> también pueden estar unidos para formar un grupo cíclico, que puede ser alifático o aromático, y pueden contener sustituyentes y/o heteroátomos. En general, dicho grupo cíclico contendrá de 4 a 12, preferiblemente 5, 6, 7 u 8 átomos de anillo.

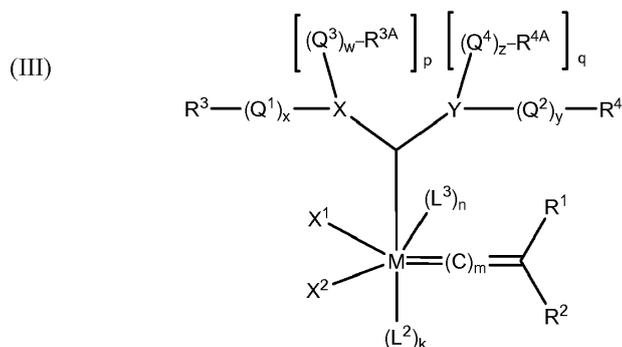
En catalizadores preferidos, R<sup>1</sup> es hidrógeno y R<sup>2</sup> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, y arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, y arilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>. Aún más preferiblemente, R<sup>2</sup> es fenilo, vinilo, metilo, isopropilo o t-butilo, opcionalmente sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo y un grupo funcional Fn como se define en la presente memoria. Más preferiblemente, R<sup>2</sup> es fenilo o vinilo sustituido con uno o más radicales seleccionados entre metilo, etilo, cloro, bromo, yodo, flúor, nitro, dimetilamino, metilo, metoxi y fenilo. Optimamente, R<sup>2</sup> es fenilo o -CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Dos o más cualesquiera (típicamente dos, tres o cuatro) de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se pueden tomar juntos para formar un grupo cíclico, incluidos ligandos bidentados o multidentados, como se describe, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.312.940, cuya descripción se incorpora en la presente memoria como referencia. Cuando alguno de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> están unidos para formar grupos cíclicos, esos grupos cíclicos pueden contener de 4 a 12, preferiblemente 4, 5, 6, 7 u 8 átomos, o pueden comprender dos o tres de dichos anillos, que pueden estar fusionados o unidos. Los grupos cíclicos pueden ser alifáticos o aromáticos, y pueden contener heteroátomos y/o estar sustituidos. El grupo cíclico puede, en algunos casos, formar un ligando bidentado o un ligando tridentado. Los ejemplos de ligandos bidentados incluyen, pero no se limitan a, bisfosfinas, dialcóxidos, alquildicetonatos y arildicetonatos.

Un segundo grupo de catalizadores, comúnmente conocidos como catalizadores tipo Grubbs de segunda generación, tienen la estructura de fórmula (I), en la que L<sup>1</sup> es un ligando de carbeno que tiene la estructura de fórmula (II)



de tal manera que el complejo puede tener la estructura de fórmula (III)



5

en donde M, m, n, k, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se definen como para el primer grupo de catalizadores, y los sustituyentes restantes son los siguientes;

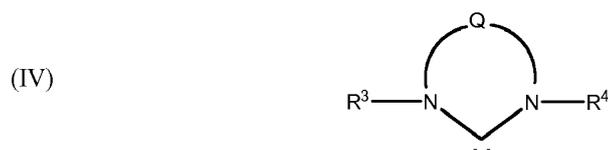
X e Y son heteroátomos típicamente seleccionados entre N, O, S y P. Puesto que O y S son divalentes, p es necesariamente cero cuando X es O o S, q es necesariamente cero cuando Y es O o S. Sin embargo, cuando X es N o P, p es 1, y cuando Y es N o P, q es 1. En una realización preferida, tanto X como Y son N;

Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup> son conectores, por ejemplo, hidrocarbilenos (incluyendo hidrocarbilenos sustituidos, hidrocarbilenos que contienen heteroátomos e hidrocarbilenos que contienen heteroátomos sustituidos, tal como alquilenos sustituidos y/o que contienen heteroátomos) o -(CO)-, y w, x, y, y Z son independientemente cero o 1, lo que significa que cada conector es opcional. Preferiblemente, w, x, y, y z son todos cero. Adicionalmente, dos o más sustituyentes en átomos adyacentes dentro de Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup> pueden estar conectados para formar un grupo cíclico; y R<sup>3</sup>, R<sup>3A</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>4A</sup> se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos e hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido. Asimismo, X e Y se pueden seleccionar independientemente entre carbono y uno de los heteroátomos mencionados anteriormente, preferiblemente no más de uno de X o Y es carbono. Además, L<sup>2</sup> y L<sup>3</sup> se pueden tomar juntos para formar un único ligando donador de electrones bidentado. Además, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se pueden tomar juntos para formar un radical indenilideno. Por otra parte, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, X e Y se pueden coordinarse adicionalmente con boro o con un carboxilato.

Además, dos o más de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>3A</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>4A</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup> se pueden tomar juntos para formar un grupo cíclico, y uno o más de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>3A</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>4A</sup> se pueden anclar a un soporte. Dos o más cualesquiera de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>3A</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>4A</sup> también se pueden tomar como -A-Fn, en donde "A" es un radical hidrocarbonado divalente seleccionado entre alquilenos y arilalquilenos, en donde la porción alquílica de los grupos alquilenos y arilalquilenos puede ser lineal o ramificada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica, y sustituida o no sustituida, en donde la porción arílica del arilalquilenos puede estar sustituida o no sustituida, y en donde los heteroátomos y/o grupos funcionales pueden estar presentes en las porciones arílica o alquílica de los grupos alquilenos y arilalquilenos, y Fn es un grupo funcional, o juntos para formar un grupo cíclico, y uno o más de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>3A</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>4A</sup> se pueden anclar a un soporte.

Una clase concreta de ligandos de carbeno que tienen la estructura de fórmula (II), donde R<sup>3A</sup> y R<sup>4A</sup> se unen para formar un grupo cíclico y al menos uno de X o Y es un nitrógeno, o al menos uno de Q<sup>3</sup> o Q<sup>4</sup> es un hidrocarbilenos que contiene heteroátomos o hidrocarbilenos que contienen heteroátomos sustituidos, donde al menos un heteroátomo es un nitrógeno, se denomina comúnmente ligandos de carbeno N-heterocíclico (NHC).

Preferiblemente, R<sup>3A</sup> y R<sup>4A</sup> se unen para formar un grupo cíclico de modo que el ligando carbeno tenga la estructura de fórmula (IV)



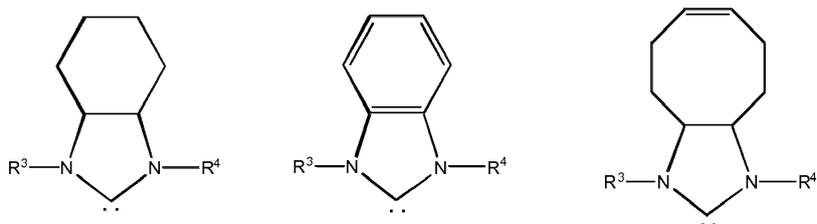
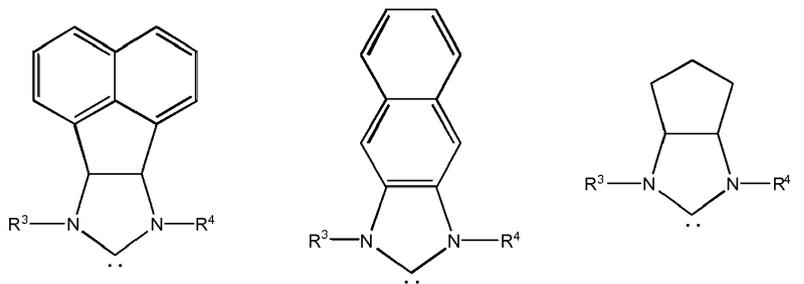
en donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se definen como para el segundo grupo de catalizadores anterior, siendo preferiblemente al menos

uno de  $R^3$  y  $R^4$ , y más preferiblemente ambos  $R^3$  y  $R^4$ , alicíclico o aromático de uno a aproximadamente cinco anillos, y conteniendo opcionalmente uno o más heteroátomos y/o sustituyentes. Q es un conector, típicamente un conector de hidrocarbilenos, incluyendo hidrocarbilenos sustituidos, hidrocarbilenos que contienen heteroátomos y conectores de hidrocarbilenos que contienen heteroátomos sustituidos, en donde dos o más sustituyentes en átomos adyacentes dentro de Q también se pueden unir para formar una estructura cíclica adicional, que puede estar sustituida de manera similar para proporcionar una estructura policíclica fusionada de dos a aproximadamente cinco grupos cíclicos. Q es a menudo, aunque no necesariamente, un enlace de dos átomos o un enlace de tres átomos.

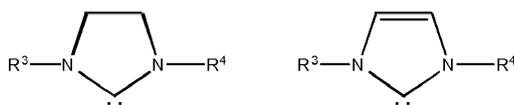
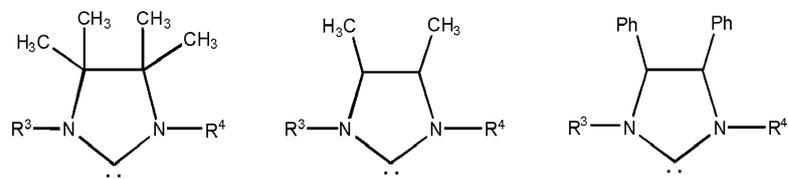
5

10

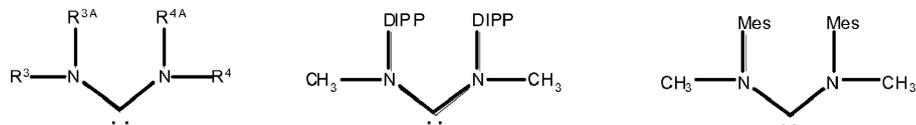
Los ejemplos de ligandos de carbeno N-heterocíclico (NHC) y ligandos de diaminocarbeno acíclicos adecuados como  $L^1$  por lo tanto, incluyen, pero no se limitan a los siguientes, donde DIPP o DiPP es diisopropilfenilo y Mes es 2,4,6-trimetilfenilo:



15

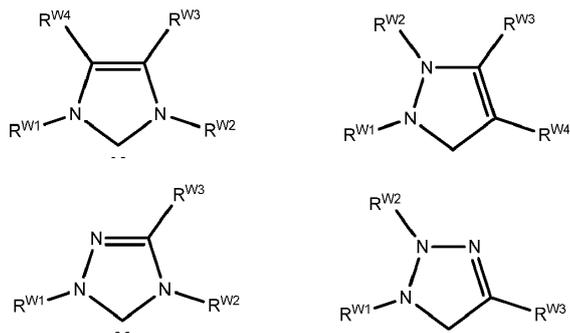


20



25

Los ejemplos adicionales de ligandos de carbeno N-heterocíclico (NHC) y ligandos de diaminocarbeno acíclicos adecuados como  $L^1$  por lo tanto incluyen, pero no se limitan a los siguientes:

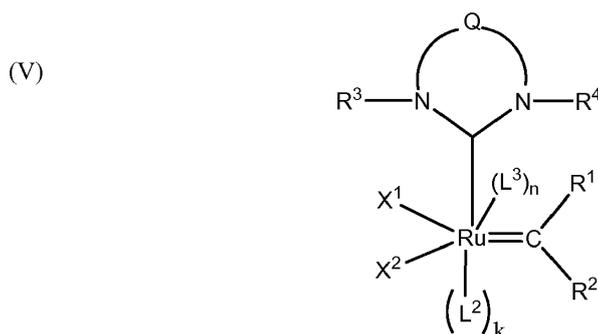


en donde  $R^{W1}$ ,  $R^{W2}$ ,  $R^{W3}$ ,  $R^{W4}$  son independientemente hidrógeno, hidrocarbilo no sustituido, hidrocarbilo sustituido o heteroátomo que contiene hidrocarbilo, y donde uno o ambos de  $R^{W3}$  y  $R^{W4}$  se pueden seleccionar independientemente entre grupos halógeno, nitro, amido, carboxilo, alcoxi, ariloxi, sulfonilo, carbonilo, tio o nitroso.

5 Los ejemplos adicionales de ligandos de carbeno N-heterocíclico (NHC) adecuados como  $L^1$  se describen con más detalle en las Patentes de Estados Unidos Núm. 7.378.528; 7.652.145; 7.294.717; 6.787.620; 6.635.768; y 6.552.139.

Además, los precursores de carbeno N-heterocíclicos activados térmicamente como se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 6.838.489, también se puede utilizar en la presente descripción.

10 Cuando M es rutenio, los complejos preferidos tienen la estructura de fórmula (V)



15 En una realización más preferida, Q es un enlace de dos átomos que tiene la estructura  $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$  o  $-CR^{11}=CR^{13}-$ , preferiblemente  $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}$  en donde  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y grupos funcionales. Los ejemplos de grupos funcionales en la presente memoria incluyen, sin limitación, carboxilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, aril(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)oxi, alcoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)carbonilo, alcoxi(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)carbonilo, acil(C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>)oxi, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)tio, aril(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)tio, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)sulfonilo, y alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)sulfonilo, opcionalmente sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>, hidroxilo, sulfhidrilo, formilo y haluro.  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  preferiblemente se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, heteroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, heteroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, fenilo y fenilo sustituido. Alternativamente, dos cualesquiera de  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se pueden unir entre sí para formar una estructura anular sustituida o no sustituida, saturada o insaturada, por ejemplo, un grupo alicíclico C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> o un grupo arilo C<sub>5</sub> o C<sub>6</sub>, que puede estar sustituido, por ejemplo, con grupos alicíclicos o aromáticos unidos o fusionados, o con otros sustituyentes. En un aspecto adicional, uno o más de  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  comprenden uno o más de los conectores. Además,  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser fenilo no sustituido o fenilo sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido, heteroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, heteroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> sustituido, heteroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, o haluro. Además,  $X^1$  y  $X^2$  pueden ser halógeno.

20 Cuando  $R^3$  y  $R^4$  son aromáticos, están típicamente, aunque no necesariamente, compuestos por uno o dos anillos aromáticos, que pueden estar o no sustituidos, por ejemplo,  $R^3$  y  $R^4$  pueden ser fenilo, fenilo sustituido, bifenilo, bifenilo sustituido o similares. En una realización preferida,  $R^3$  y  $R^4$  son iguales y cada uno es fenilo no sustituido o fenilo sustituido con hasta tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido, heteroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, heteroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> sustituido, heteroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, o haluro. Preferiblemente, cualquier sustituyente presente es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> sustituido, o haluro. Como ejemplo,  $R^3$  y  $R^4$  son mesitilo (es decir, Mes como se define en la presente memoria).

25 En un tercer grupo de catalizadores que tienen la estructura de fórmula (I), M, m, n, k,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $R^1$  y  $R^2$  se definen como para el primer grupo de catalizadores,  $L^1$  es un ligando donador de electrones neutro de coordinación fuerte, tal como cualquiera de los descritos para el primer y segundo grupo de catalizadores, y  $L^2$  y  $L^3$  son ligandos donadores de electrones neutros de coordinación débil en forma de grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos. Nuevamente, n es cero o 1, de manera que  $L^3$  puede estar presente o no. Generalmente, en el tercer grupo de catalizadores,  $L^2$  y  $L^3$  son grupos monocíclicos de cinco o seis miembros opcionalmente sustituidos que contienen de 1 a 4, preferiblemente de 1 a 3, lo más preferiblemente de 1 a 2 heteroátomos, o son estructuras bicíclicas o policíclicas opcionalmente sustituidas compuestas de 2 a 5 de tales grupos monocíclicos de cinco o seis miembros. Si el grupo heterocíclico está sustituido, no debería estar sustituido en un heteroátomo de coordinación, y cualquier radical cíclico dentro de un grupo heterocíclico generalmente no estará sustituido con más de 3 sustituyentes.

30 Para el tercer grupo de catalizadores, los ejemplos de  $L^2$  y  $L^3$  incluyen, sin limitación, heterociclos que contienen

nitrógeno, azufre, oxígeno o una mezcla de los mismos.

Los ejemplos de heterociclos que contienen nitrógeno apropiados para L<sup>2</sup> y L<sup>3</sup> incluyen piridina, biperidina, piridazina, pirimidina, biperidamina, pirazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina, 1,2,3-triazina, pirrol, 2H-pirrol, 3H-pirrol, pirazol, 2H-imidazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, indol, 3H-indol, 1H-isoindol, ciclopenta(b)piridina, indazol, quinolina, bisquinolina, isoquinolina, bisisoquinolina, cinolina, quinazolina, naftiridina, piperidina, piperazina, pirrolidina, pirazolidina, quinuclidina, imidazolidina, picolilimina, purina, bencimidazol, bisimidazol, fenazina, acridina y carbazol. Además, los heterociclos que contienen nitrógeno pueden estar opcionalmente sustituidos en un heteroátomo no coordinante con un sustituyente que no sea hidrógeno.

Los ejemplos de heterociclos que contienen azufre apropiados para L<sup>2</sup> y L<sup>3</sup> incluyen tiofeno, 1,2-ditio, 1,3-ditio, tiepina, benzo(b)tiofeno, benzo(c)tiofeno, tiafeno, dibenzotiofeno, 2H-tiopirano, 4H-tiopirano y tioantreno.

Los ejemplos de heterociclos que contienen oxígeno apropiados para L<sup>2</sup> y L<sup>3</sup> incluye 2H-pirano, 4H-pirano, 2-pirona, 4-pirona, 1,2-dioxina, 1,3-dioxina, oxepina, furano, 2H-1-benzopirano, cumarina, cumarona, cromeno, croman-4-ona, isocromen-1-ona, isocromen-3-ona, xanteno, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano y dibenzofurano.

Los ejemplos de heterociclos mixtos apropiados para L<sup>2</sup> y L<sup>3</sup> incluyen isoxazol, oxazol, tiazol, isotiazol, 1,2,3-oxadiazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,2,3,4-oxatriazol, 1,2,3,5-oxatriazol, 3H-1,2,3-dioxazol, 3H-1,2-oxatiol, 1,3-oxatiol, 4H-1,2-oxazine, 2H-1,3-oxazina, 1,4-oxazina, 1,2,5-oxatiazina, o-isooxazina, fenoxazina, fenotiazina, pirano[3,4-b]pirrol, indoxazina, benzoxazol, antranilo y morfolina.

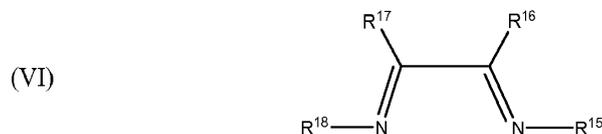
Los ligandos L<sup>2</sup> y L<sup>3</sup> preferidos son heterociclos que contienen nitrógeno aromático y que contienen oxígeno, y los ligandos L<sup>2</sup> y L<sup>3</sup> particularmente preferidos son los ligandos de N-heteroarilo monocíclicos que están opcionalmente sustituidos con 1 a 3, preferiblemente 1 o 2, sustituyentes. Los ejemplos específicos de los ligandos L<sup>2</sup> y L<sup>3</sup> particularmente preferidos son piridina y piridinas sustituidas, tales como 3-bromopiridina, 4-bromopiridina, 3,5-dibromopiridina, 2,4,6-tribromopiridina, 2,6-dibromopiridina, 3-cloropiridina, 4-cloropiridina, 3,5-dicloropiridina, 2,4,6-tricloropiridina, 2,6-dicloropiridina, 4-yodopiridina, 3,5-diyodopiridina, 3,5-dibromo-4-metilpiridina, 3,5-dicloro-4-metilpiridina, 3,5-dimetilo-4-bromopiridina, 3,5-dimetilpiridina, 4-metilpiridina, 3,5-diisopropilpiridina, 2,4,6-trimetilpiridina, 2,4,6-triisopropilpiridina, 4-(*terc*-butil)piridina, 4-fenilpiridina, 3,5-difenilpiridina, 3,5-dicloro-4-fenilpiridina, y similares.

En general, cualquier sustituyente presente en L<sup>2</sup> y/o L<sup>3</sup> se selecciona entre halo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido, heteroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, heteroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> sustituido, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> sustituido, heteroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, heteroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub> sustituido, alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, alcarilo sustituido C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, heteroalcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, heteroalcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> sustituido, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> sustituido, heteroaralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, heteroaralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> sustituido y grupos funcionales, incluyendo los grupos funcionales adecuados, sin limitación, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, aril(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)oxi, alquil(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)carbonilo, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)carboniloxi, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)carboniloxi, alcoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)carbonilo, ariloxi(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)carbonilo, halocarbonilo, alquil(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)carbonato, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)carbonato, carboxi, carboxilato, carbamoilo, carbamoilo sustituido con monoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, carbamoilo sustituido con dialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, di-N-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, carbamoilo sustituido con N-arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, carbamoilo sustituido con monoarilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, carbamoilo sustituido con di-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, tiocarbamoilo, tiocarbamoilo sustituido con monoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, tiocarbamoilo sustituido con dialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, di-N-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, tiocarbamoilo sustituido con -N-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, tiocarbamoilo sustituido con monoarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, tiocarbamoilo sustituido con diarilo C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, carbamido, formilo, tioformilo, amino, amino sustituido con monoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, amino sustituido con dialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, amino sustituido con monoarilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, amino sustituido con diarilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, di-N-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, amino sustituido con N-arilo C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, alquil(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)amido, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)amido, imino, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)imino, aril(C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>)imino, nitro y nitroso. Además, dos sustituyentes adyacentes se pueden tomar juntos para formar un anillo, generalmente un anillo alicíclico o arílico de cinco o seis miembros, que contiene opcionalmente 1 a 3 heteroátomos y 1 a 3 sustituyentes como anteriormente.

Sustituyentes preferidos en L<sup>2</sup> y L<sup>3</sup> incluyen, sin limitación, halo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, heteroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, heteroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>, arilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> sustituido, heteroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>, heteroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> sustituido, alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, alcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> sustituido, heteroalcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, heteroalcarilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> sustituido, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, aralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> sustituido, heteroaralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, heteroaralquilo C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> sustituido, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, aril(C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>)oxi, alquil(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)carbonilo, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)carbonilo, alquil(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)carboniloxi, aril(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)carboniloxi, alcoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)carbonilo, ariloxi(C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)carbonilo, halocarbonilo, formilo, amino, amino sustituido con monoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, amino sustituido con dialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, amino sustituido con monoarilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>, amino sustituido con diarilo C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> y nitro.

De los anteriores, los sustituyentes más preferidos son halo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo, fenilo sustituido, formilo, N,N-dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, nitro y heterociclos con nitrógeno como se describió anteriormente (incluyendo, por ejemplo, pirrolidina, piperidina, piperazina, pirazina, pirimidina, piridina, piridazina, etc.).

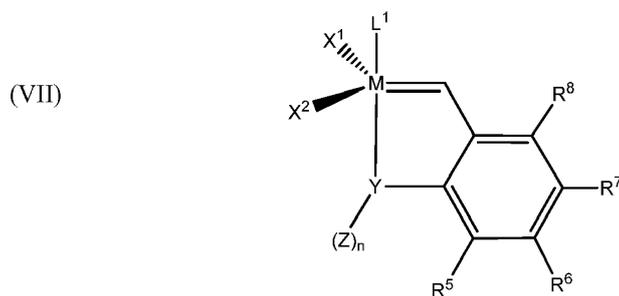
En ciertas realizaciones,  $L^2$  y  $L^3$  también se pueden tomar juntos para formar un ligando bidentado o multidentado que contiene dos o más, generalmente dos, heteroátomos de coordinación tales como N, O, S o P, siendo preferidos tales ligandos como ligandos de diimina. Un ligando bidentado representativo tiene la estructura de fórmula (VI)



en donde  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ , y  $R^{18}$  son hidrocarbilo (p. ej., alquilo  $C_1-C_{20}$ , alquenilo  $C_2-C_{20}$ , alquinilo  $C_2-C_{20}$ , arilo  $C_5-C_{24}$ , alcarilo  $C_6-C_{24}$ , o aralquilo  $C_6-C_{24}$ ), hidrocarbilo sustituido (p. ej., alquilo  $C_1-C_{20}$  sustituido, alquenilo  $C_2-C_{20}$ , alquinilo  $C_2-C_{20}$ , arilo  $C_5-C_{24}$ , alcarilo  $C_6-C_{24}$ , o aralquilo  $C_6-C_{24}$ ), hidrocarbilo que contiene heteroátomos (p. ej., heteroalquilo  $C_1-C_{20}$ , heteroarilo  $C_5-C_{24}$ , aralquilo  $C_6-C_{24}$  que contiene heteroátomos o alcarilo  $C_6-C_{24}$  que contiene heteroátomos) o hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido (p. ej., heteroalquilo  $C_1-C_{20}$  sustituido, heteroarilo  $C_5-C_{24}$ , aralquilo  $C_6-C_{24}$  que contiene heteroátomos o alcarilo  $C_6-C_{24}$  que contiene heteroátomos), o (1)  $R^{15}$  y  $R^{16}$ , (2)  $R^{17}$  y  $R^{18}$ , (3)  $R^{16}$  y  $R^{17}$ , o (4) tanto  $R^{15}$  y  $R^{16}$  como  $R^{17}$  y  $R^{18}$ , se pueden tomar juntos para formar un anillo, es decir, un N-heterociclo. Los grupos cíclicos preferidos en tal caso son anillos de cinco y seis miembros, típicamente anillos aromáticos.

En un cuarto grupo de catalizadores que tienen la estructura de fórmula (I), dos de los sustituyentes se toman juntos para formar un ligando bidentado o un ligando tridentado. Los ejemplos de ligandos bidentados incluyen, pero no se limitan a, bisfosfinas, dialcóxidos, alquildicetonatos y arildicetonatos. Los ejemplos específicos incluyen  $-P(Ph)_2CH_2CH_2P(Ph)_2-$ ,  $-As(Ph)_2CH_2CH_2As(Ph)_2-$ ,  $-P(Ph)_2CH_2CH_2C(CF_3)_2O-$ , dianiones binaftolato, dianiones pinacolato,  $-P(CH_3)_2(CH_2)_2P(CH_3)_2-$ , y  $-OC(CH_3)_2(CH_3)_2CO-$ . Los ligandos bidentados preferidos son  $-P(Ph)_2CH_2CH_2P(Ph)_2-$  y  $-P(CH_3)_2(CH_2)_2P(CH_3)_2-$ . Los ligandos tridentados incluyen, pero no se limitan a,  $(CH_3)_2NCH_2CH_2P(Ph)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ . Otros ligandos tridentados preferidos son aquellos en los cuales tres de  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $R^1$  y  $R^2$  (p. ej.,  $X^1$ ,  $L^1$ , y  $L^2$ ) se toman juntos para ser ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, cada uno opcionalmente sustituido con alquenilo  $C_2-C_{20}$ , alquinilo  $C_2-C_{20}$ , alquilo  $C_1-C_{20}$ , arilo  $C_5-C_{20}$ , alcoxi  $C_1-C_{20}$ , alqueniil( $C_2-C_{20}$ )oxi, alquinil( $C_2-C_{20}$ )oxi, aril( $C_5-C_{20}$ )oxi, alcoxi( $C_2-C_{20}$ )carbonilo, alquil( $C_1-C_{20}$ )tio, alquil( $C_1-C_{20}$ )sulfonilo, o alquil( $C_1-C_{20}$ )sulfonilo, cada uno de los cuales puede estar adicionalmente sustituido con alquilo  $C_1-C_6$ , haluro, alcoxi  $C_1-C_6$  o con un grupo fenilo opcionalmente sustituido con haluro, alquilo  $C_1-C_6$ , o alcoxi  $C_1-C_6$ . Más preferiblemente, en compuestos de este tipo,  $X$ ,  $L^1$ , y  $L^2$  se toman juntos para ser ciclopentadienilo o indenilo, cada uno opcionalmente sustituido con vinilo, alquilo  $C_1-C_{10}$ , arilo  $C_5-C_{20}$ , carboxilato  $C_1-C_{10}$ , alcoxi( $C_2-C_{10}$ )carbonilo, alcoxi  $C_1-C_{10}$ , o aril( $C_5-C_{20}$ )oxi, cada uno opcionalmente sustituido con alquilo  $C_1-C_6$ , haluro, alcoxi  $C_1-C_6$  o con un grupo fenilo opcionalmente sustituido con haluro, alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ . Más preferiblemente,  $X$ ,  $L^1$  y  $L^2$  se pueden tomar juntos para ser ciclopentadienilo, opcionalmente sustituido con vinilo, hidrógeno, metilo o fenilo. Los ligandos tetradentados incluyen, pero no se limitan a  $O_2C(CH_2)_2P(Ph)(CH_2)_2P(Ph)(CH_2)_2CO_2$ , ftalocianinas y porfirinas.

Los complejos en los que Y está coordinado con el metal son ejemplos de un quinto grupo de catalizadores, y comúnmente se llaman catalizadores "Grubbs-Hoveyda". Los complejos de carbeno de metal activo de Grubbs-Hoveyda pueden describirse mediante la fórmula (VII)



donde,

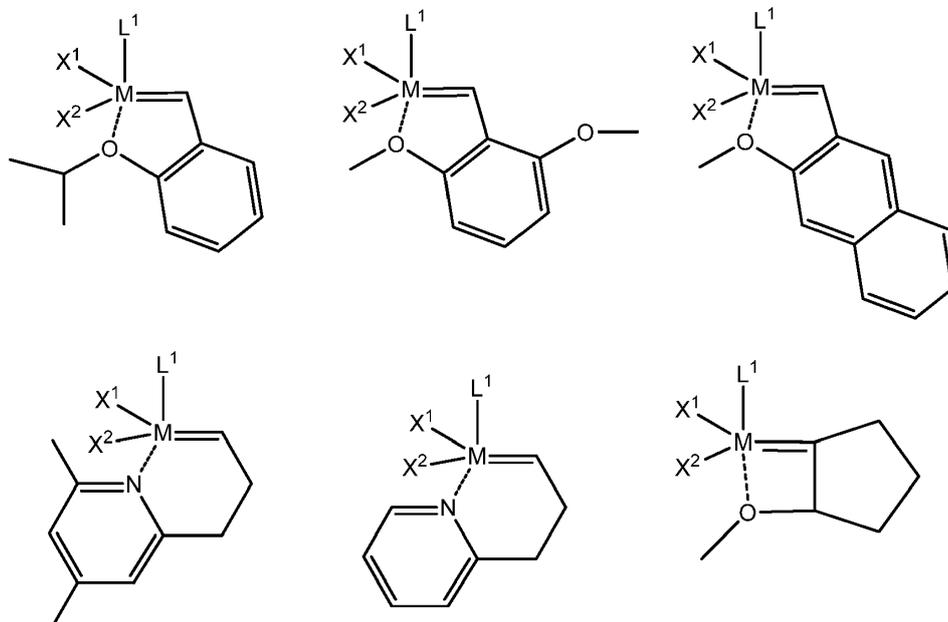
M es un metal de transición del Grupo 8, concretamente Ru u Os, o, más concretamente, Ru;  
 $X^1$ ,  $X^2$ , y  $L^1$  son como se definieron anteriormente en la presente memoria para el primer y segundo grupo de catalizadores;  
 Y es un heteroátomo seleccionado entre cero, N, O, S y P; preferiblemente Y es O o N;  
 $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  cada uno de ellos, independientemente, se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, alquenilo que contiene heteroátomos, heteroalquenilo, heteroarilo, alcoxi, alqueniiloxi, ariloxi, alcoxycarbonilo, carbonilo, alquilamino, alquiltio,

ameniloxi, arilo, alcoxycarbonilo, carbonilo, alquilamino, alquiltio, aminosulfonilo, cobalto, carbonilacino, carbonilo, alquilamino, alquiltio, aminosulfonilo, monoalquilaminosulfonilo, dialquilaminosulfonilo, alquilsulfonilo, nitrilo, nitro, alquilsulfonilo, trihaloalquilo, perfluoroalquilo, ácido carboxílico, cetona, aldehído, nitrato, ciano, isocianato, hidroxilo, éster, éter, amina, imina, amina sustituido con halógeno, trifluoroamida, ácido, sulfonato, carbamato, silano, siloxano, fosfina, fosfato, borato o -A-Fn, en donde "A" y Fn se han definido anteriormente; y cualquier combinación de Y, Z, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se pueden unir para formar uno o más grupos cíclicos;

n es 0, 1 o 2, de modo que n es 1 para los heteroátomos divalentes O o S, y n es 2 para los heteroátomos trivalentes N o P; y

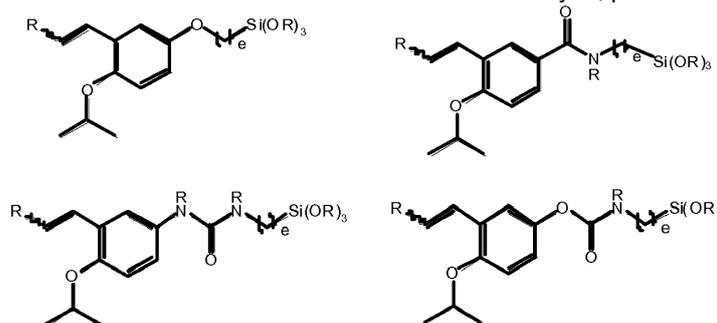
Z es un grupo seleccionado entre hidrógeno, alquilo, arilo, alquilo funcionalizado, arilo funcionalizado donde el grupo o los grupos funcionales pueden ser independientemente uno o más de los siguientes: halógeno, ácido carboxílico, cetona, aldehído, nitrato, ciano, isocianato, hidroxilo éster, éter, amina, imina, amida, trifluoroamida, sulfuro, disulfuro, carbamato, silano, siloxano, fosfina, fosfato o borato; metilo, isopropilo, sec-butilo, t-butilo, neopentilo, bencilo, fenilo y trimetilsililo; y en donde cualquier combinación o combinaciones de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, Y, Z, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se pueden unir a un soporte. Además, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y Z pueden ser independientemente tioisocianato, cianato o tiocianato.

Los ejemplos de complejos que comprenden ligandos de Grubbs-Hoveyda adecuados en la invención incluyen:

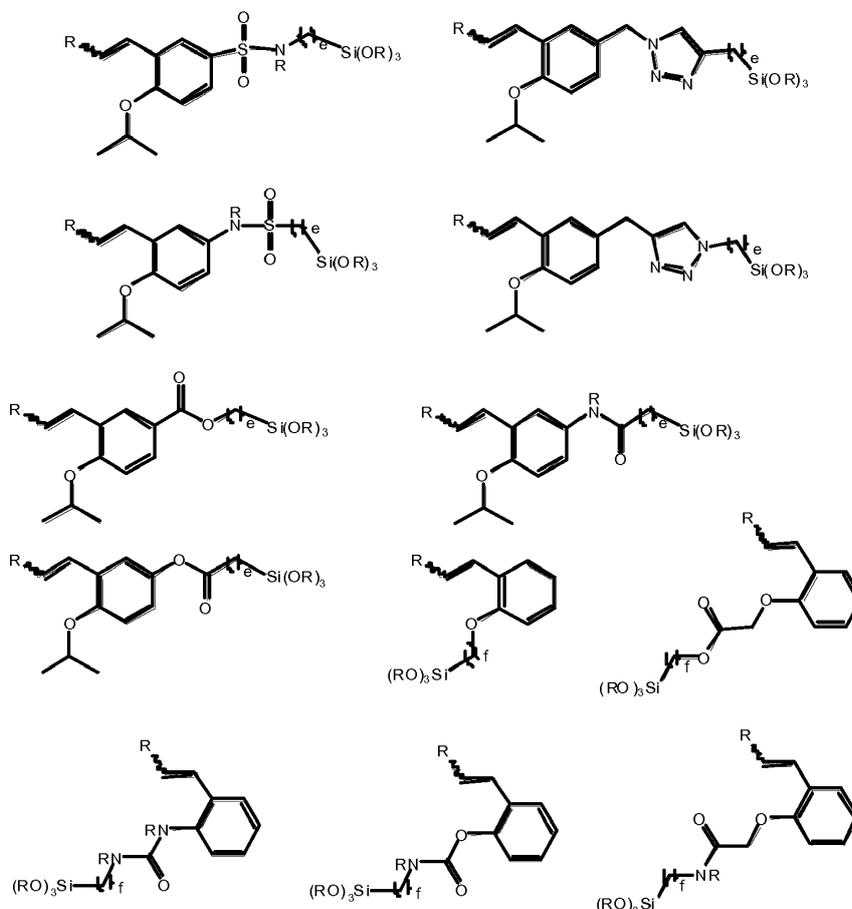


en donde, L<sup>1</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> y M son como se describen para cualquiera de los otros grupos de catalizadores. Los carbenos quelantes adecuados y los precursores de carbeno son descritos adicionalmente por Pederson et al. (Patentes de Estados Unidos Núm. 7.026.495 y 6.620.955, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como referencia) y Hoveyda et al. (Patente de Estados Unidos Núm. 6.921.735 y documento WO0214376, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como referencia).

Otros complejos útiles incluyen estructuras en donde L<sup>2</sup> y R<sup>2</sup> según las fórmulas (I), (III) o (V) se unen, tales como los compuestos estirénicos que también incluyen un grupo funcional para el anclaje a un soporte. Los ejemplos en los que el grupo funcional es un radical funcionalizado con trialcóxisililo incluyen, pero sin limitarse a, los siguientes:

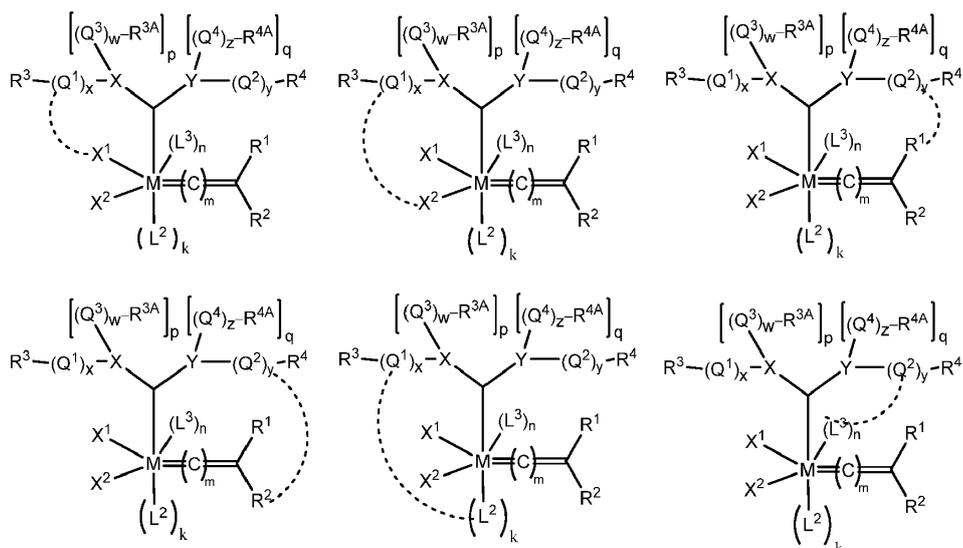


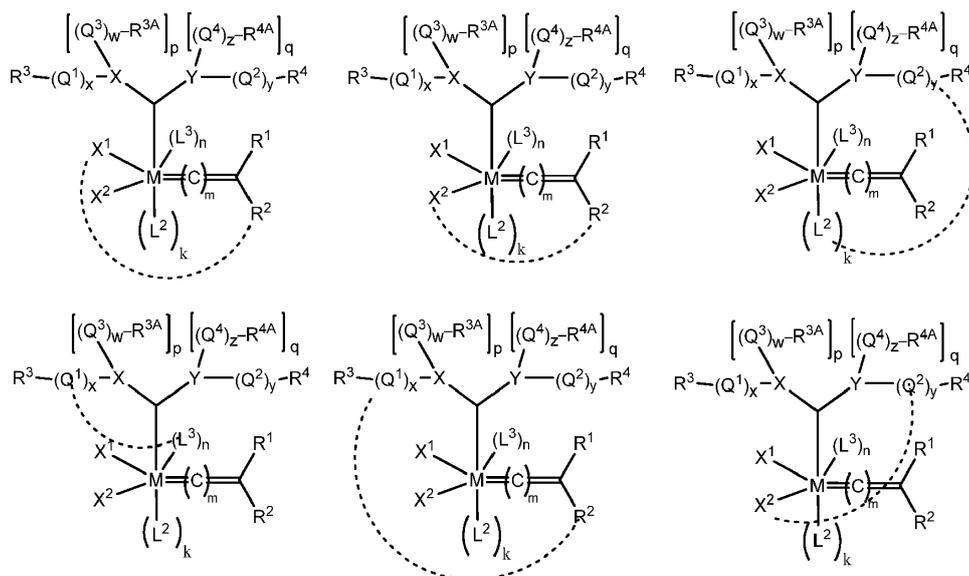
5



10 Otros ejemplos de complejos que tienen ligandos unidos incluyen aquellos que tienen enlaces entre un ligando de NHC neutro y un ligando aniónico, un ligando de NHC neutro y un ligando de alquilidina, un ligando de NHC neutro y un ligando L<sup>2</sup>, un ligando de NHC neutro y un ligando L<sup>3</sup>, un ligando aniónico y un ligando de alquilidina, y cualquier combinación de los mismos. Si bien las posibles estructuras son demasiado numerosas para enumerarlas en la presente memoria, algunas estructuras adecuadas basadas en la fórmula (III) incluyen:

15





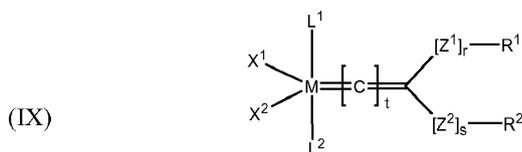
5 Además de los catalizadores que tienen la estructura de fórmula (I), como se describió anteriormente, otros complejos de carbeno de metal de transición incluyen, pero sin limitarse a:

los complejos de carbeno de rutenio o metal de osmio neutros que contienen centros metálicos que están formalmente en el estado de oxidación +2, tienen un recuento de electrones de 16, son penta-coordinados y tienen la fórmula general (IX);

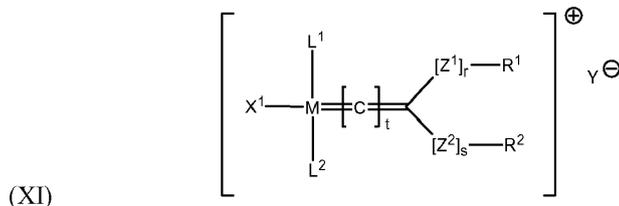
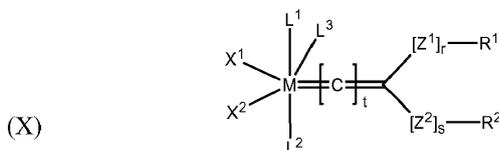
10 los complejos de carbeno de rutenio o de metal de osmio neutros que contienen centros metálicos que están formalmente en el estado de oxidación +2, tienen un recuento de electrones de 18, son hexa-coordinados y tienen la fórmula general (X);

15 los complejos de carbeno de rutenio o metal de osmio catiónicos que contienen centros metálicos que están formalmente en el estado de oxidación +2, tienen un recuento de electrones de 14, son tetra-coordinados y tienen la fórmula general (XI); y

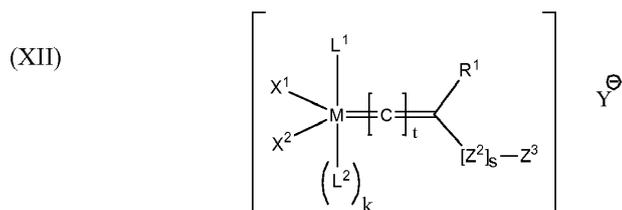
los complejos de carbeno de rutenio o metal de osmio catiónicos que contienen centros metálicos que están formalmente en el estado de oxidación +2, tienen un recuento de electrones de 14 o 16, son tetra-coordinados o penta-coordinados, respectivamente, y tienen la fórmula general (XII)



20



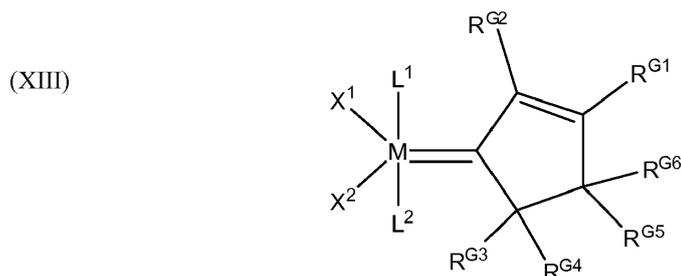
25



en donde:

- 5 M,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $R^1$  y  $R^2$  se definen como para cualquiera de los cuatro grupos de catalizadores previamente definidos;  
 r y s son independientemente cero o 1;  
 t es un número entero en el intervalo de cero a 5;  
 k es un número entero en el intervalo de cero a 1;  
 10 Y es cualquier anión no coordinante (p. ej., un ion haluro,  $BF_4^-$ , etc.);  
 $Z^1$  y  $Z^2$  se seleccionan independientemente entre -O-, -S-, -NR<sup>2</sup>-, -PR<sup>2</sup>-, -P(=O)R<sup>2</sup>-, -P(O<sup>2</sup>)-, -P(=O)(O<sup>2</sup>)-, -C(=O)-, -C(=O)O-, -OC(=O)-, -OC(=O)O-, -S(=O)-, -S(=O)<sub>2</sub>-, -, y un enlace hidrocarbilenlo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido y/o que contiene opcionalmente heteroátomos;  
 $Z^3$  es cualquier radical catiónico tal como -P(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup> o -N(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub><sup>+</sup>; y  
 15 dos o más de  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $Z^3$ ,  $R^1$  y  $R^2$  se pueden tomar juntos para formar un grupo cíclico, por ejemplo, un ligando multidentado, y en donde uno o más de  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $Z^1$ ,  $Z^2$ ,  $Z^3$ ,  $R^1$  y  $R^2$  se pueden anclar a un soporte.

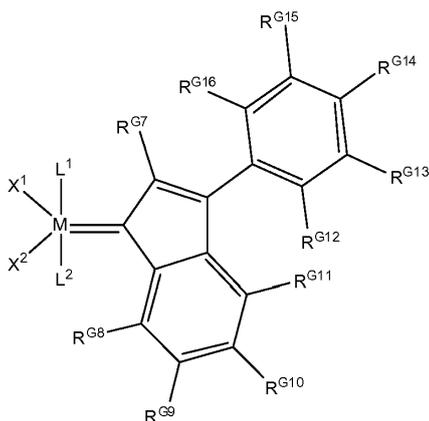
- 20 Además, otro grupo de catalizadores de metátesis de olefinas que se pueden utilizar en la invención descrita en la presente memoria, es un complejo de metal de transición del Grupo 8 que tiene la estructura de fórmula (XIII):



- 25 en donde M es un metal de transición del Grupo 8, concretamente rutenio u osmio, o más concretamente, rutenio;  
 $X^1$ ,  $X^2$ ,  $L^1$  y  $L^2$  son los definidos para el primer y segundo grupo de catalizadores definidos anteriormente; y  
 $R^{G1}$ ,  $R^{G2}$ ,  $R^{G3}$ ,  $R^{G4}$ ,  $R^{G5}$  y  $R^{G6}$  se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, alquenilo que contiene heteroátomos, heteroalquenilo, heteroarilo, alcoxi, alqueniloxi, ariloxi, alcocarbonilo, carbonilo, alquilamino, alquilitilo, aminosulfonilo, monoalquilaminosulfonilo, dialquilaminosulfonilo, alquilsulfonilo, nitrilo, nitro, alquilsulfonilo, trihaloalquilo, perfluoroalquilo, ácido carboxílico, cetona, aldehído, nitrato, ciano, isocianato, tioisocianato, cianato, tiocianato, hidroxilo, éster, éter, tioéter, amina, alquilamina, imina, amida, amida sustituida con halógeno, trifluoroamida, sulfuro, disulfuro, sulfonato, carbamato, silano, siloxano, fosfina, fosfato, borato o A-Fn, en donde "A" es un radical hidrocarbonado divalente seleccionado entre alquilenilo y arilalquilenilo, en donde la porción alquílica de los grupos alquilenilo y arilalquilenilo pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, y sustituidos o no sustituidos, en donde la porción arílica del arilalquilenilo puede estar sustituida o no sustituida, y en donde los heteroátomos y/o grupos funcionales pueden estar presentes en las porciones arílica o alquílica de los grupos alquilenilo y arilalquilenilo, y Fn es un grupo funcional, o uno o más de los  $R^{G1}$ ,  $R^{G2}$ ,  $R^{G3}$ ,  $R^{G4}$ ,  $R^{G5}$  y  $R^{G6}$  se pueden unir entre sí para formar un grupo cíclico, o uno o más de los  $R^{G1}$ ,  $R^{G2}$ ,  $R^{G3}$ ,  $R^{G4}$ ,  $R^{G5}$  y  $R^{G6}$  se pueden anclar a un soporte.

- 40 Además, una realización preferida del complejo de metales de transición del Grupo 8 de fórmula XIII es un complejo de metales de transición del Grupo 8 de fórmula (XIV):

(XIV)

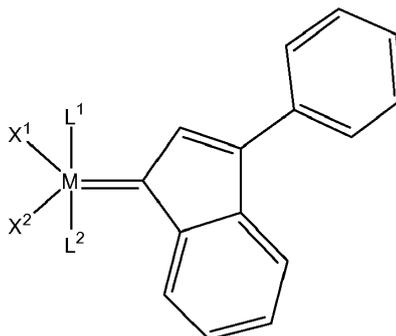


en donde M, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, son como se definieron anteriormente para el complejo de metales de transición del Grupo 8 de fórmula XIII; y

5 R<sup>G7</sup>, R<sup>G8</sup>, R<sup>G9</sup>, R<sup>G10</sup>, R<sup>G11</sup>, R<sup>G12</sup>, R<sup>G13</sup>, R<sup>G14</sup>, R<sup>G15</sup> y R<sup>G16</sup> son como se definieron anteriormente para R<sup>G1</sup>, R<sup>G2</sup>, R<sup>G3</sup>, R<sup>G4</sup>, R<sup>G5</sup> y R<sup>G6</sup> para el complejo de metales de transición del Grupo 8 de fórmula XIII o uno cualquiera o más de los R<sup>G7</sup>, R<sup>G8</sup>, R<sup>G9</sup>, R<sup>G10</sup>, R<sup>G11</sup>, R<sup>G12</sup>, R<sup>G13</sup>, R<sup>G14</sup>, R<sup>G15</sup> y R<sup>G16</sup> se pueden unir entre sí para formar un grupo cíclico, o uno o más de los R<sup>G7</sup>, R<sup>G8</sup>, R<sup>G9</sup>, R<sup>G10</sup>, R<sup>G11</sup>, R<sup>G12</sup>, R<sup>G13</sup>, R<sup>G14</sup>, R<sup>G15</sup> y R<sup>G16</sup> se pueden anclar a un soporte.

10 Además, otra realización preferida del complejo de metales de transición del Grupo 8 de fórmula XIII es un complejo de metales de transición del Grupo 8 de fórmula (XV):

(XV)

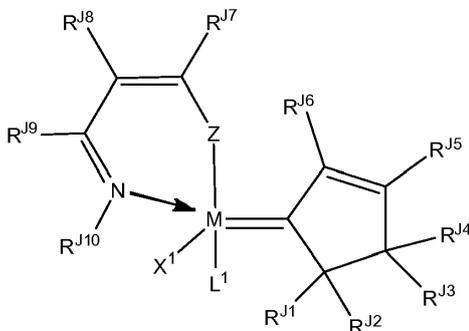


15 en donde M, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, son como se definieron anteriormente para el complejo de metales de transición del Grupo 8 de fórmula XIII.

Además, otro grupo de catalizadores de metátesis de olefinas que se pueden utilizar en la invención descrita en la presente memoria es un complejo de metal de transición del Grupo 8 que comprende un ligando de base de Schiff que tiene la estructura de fórmula (XVI):

20

(XVI)

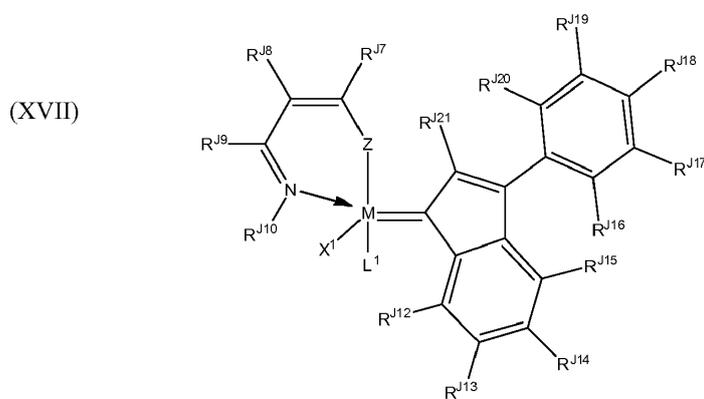


en donde M es un metal de transición del Grupo 8, concretamente rutenio u osmio, o más concretamente, rutenio;

25 X<sup>1</sup> y L<sup>1</sup> son los definidos para el primer y segundo grupo de catalizadores definidos anteriormente;  
Z se selecciona del grupo que consiste en oxígeno, azufre, selenio, NR<sup>J11</sup>, PR<sup>J11</sup>, AsR<sup>J11</sup>, y SbR<sup>J11</sup>; y R<sup>J1</sup>, R<sup>J2</sup>, R<sup>J3</sup>, R<sup>J4</sup>, R<sup>J5</sup>, R<sup>J6</sup>, R<sup>J7</sup>, R<sup>J8</sup>, R<sup>J9</sup>, R<sup>J10</sup> y R<sup>J11</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, alquenilo que contiene heteroátomos,

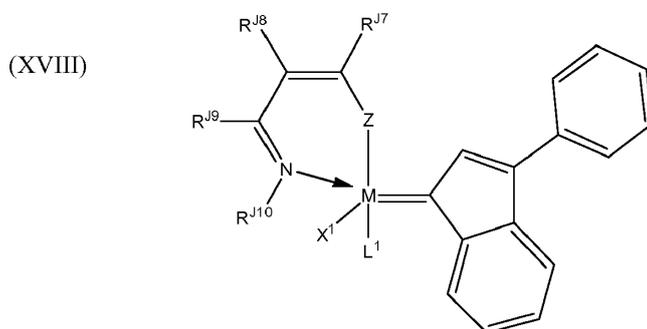
heteroalqueno, heteroarilo, alcoxi, alqueniolo, arilo, alcoxycarbonilo, carbonilo, alquilamino, alquilito, aminosulfonilo, monoalquilaminosulfonilo, dialquilaminosulfonilo, alquilsulfonilo, nitrilo, nitro, alquilsulfonilo, trihaloalquilo, perfluoroalquilo, ácido carboxílico, cetona, aldehído, nitrato, ciano, isocianato, tioisocianato, cianato, tiocianato, hidroxilo, éster, éter, tioéter, amina, alquilamina, imina, amida, amida sustituida con halógeno, trifluoroamida, sulfuro, disulfuro, sulfonato, carbamato, silano, siloxano, fosfina, fosfato, borato o -A-Fn, en donde "A" es un radical hidrocarbonado divalente seleccionado entre alqueno y arilalqueno, en donde la porción alquímica de los grupos alqueno y arilalqueno pueden ser lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas, cíclicas o acíclicas, y sustituidas o no sustituidas, en donde la porción arilica del arilalqueno puede estar sustituida o no sustituida, y en donde los heteroátomos y/o grupos funcionales pueden estar presentes en las porciones arilica o alquímica de los grupos alqueno y arilalqueno, y Fn es un grupo funcional, o uno o más de los  $R^{J1}$ ,  $R^{J2}$ ,  $R^{J3}$ ,  $R^{J4}$ ,  $R^{J5}$ ,  $R^{J6}$ ,  $R^{J7}$ ,  $R^{J8}$ ,  $R^{J9}$ ,  $R^{J10}$  y  $R^{J11}$  se pueden unir entre sí para formar un grupo cíclico, o uno o más de los  $R^{J1}$ ,  $R^{J2}$ ,  $R^{J3}$ ,  $R^{J4}$ ,  $R^{J5}$ ,  $R^{J6}$ ,  $R^{J7}$ ,  $R^{J8}$ ,  $R^{J9}$ ,  $R^{J10}$  y  $R^{J11}$  se pueden anclar a un soporte.

Además, una realización preferida del complejo de metal de transición del Grupo 8 de fórmula (XVI) es un complejo de metal de transición del Grupo 8 que comprende un ligando de base de Schiff que tiene la estructura de fórmula (XVII):



en donde M,  $X^1$ ,  $L^1$ , Z,  $R^{J7}$ ,  $R^{J8}$ ,  $R^{J9}$ ,  $R^{J10}$  y  $R^{J11}$  son como se definieron anteriormente para el complejo de metales de transición del Grupo 8 de fórmula XVI; y  $R^{J12}$ ,  $R^{J13}$ ,  $R^{J14}$ ,  $R^{J15}$ ,  $R^{J16}$ ,  $R^{J17}$ ,  $R^{J18}$ ,  $R^{J19}$ ,  $R^{J20}$  y  $R^{J21}$  son como se definieron anteriormente para  $R^{J1}$ ,  $R^{J2}$ ,  $R^{J3}$ ,  $R^{J4}$ ,  $R^{J5}$  y  $R^{J6}$  para el complejo de metales de transición del Grupo 8 de fórmula XVI, o uno cualquiera o más de los  $R^{J7}$ ,  $R^{J8}$ ,  $R^{J9}$ ,  $R^{J10}$ ,  $R^{J11}$ ,  $R^{J12}$ ,  $R^{J13}$ ,  $R^{J14}$ ,  $R^{J15}$ ,  $R^{J16}$ ,  $R^{J17}$ ,  $R^{J18}$ ,  $R^{J19}$ ,  $R^{J20}$  y  $R^{J21}$  se pueden unir entre sí para formar un grupo cíclico, o uno o más de los  $R^{J7}$ ,  $R^{J8}$ ,  $R^{J9}$ ,  $R^{J10}$ ,  $R^{J11}$ ,  $R^{J12}$ ,  $R^{J13}$ ,  $R^{J14}$ ,  $R^{J15}$ ,  $R^{J16}$ ,  $R^{J17}$ ,  $R^{J18}$ ,  $R^{J19}$ ,  $R^{J20}$  y  $R^{J21}$  se pueden anclar a un soporte.

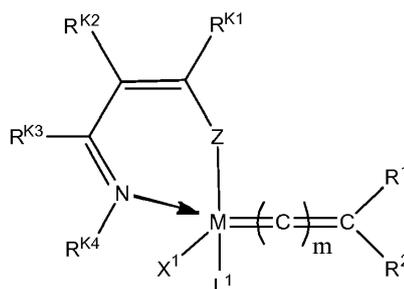
Además, otra realización preferida del complejo de metal de transición del Grupo 8 de fórmula (XVI) es un complejo de metal de transición del Grupo 8 que comprende un ligando de base de Schiff que tiene la estructura de fórmula (XVIII):



en donde M,  $X^1$ ,  $L^1$ , Z,  $R^{J7}$ ,  $R^{J8}$ ,  $R^{J9}$ ,  $R^{J10}$  y  $R^{J11}$ , son como se definieron anteriormente para el complejo de metales de transición del Grupo 8 de fórmula (XVI).

Además, otro grupo de catalizadores de metátesis de olefinas que se pueden utilizar en la invención descrita en la presente memoria, es un complejo de metal de transición del Grupo 8 que comprende un ligando de base de Schiff que tiene la estructura de fórmula (XIX):

(XIX)



en donde M es un metal de transición del Grupo 8, concretamente rutenio u osmio, o más concretamente, rutenio;  
 $X^1$ ,  $L^1$ ,  $R^1$  y  $R^2$  son los definidos para el primer y segundo grupo de catalizadores definidos anteriormente;

Z se selecciona del grupo que consiste en oxígeno, azufre, selenio,  $NR^{K5}$ ,  $PR^{K5}$ ,  $AsR^{K5}$ , y  $SbR^{K5}$ ;

m es 0, 1 o 2; y

$R^{K1}$ ,  $R^{K2}$ ,  $R^{K3}$ ,  $R^{K4}$  y  $R^{K5}$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroalquilo, alqueno que contiene heteroátomos, heteroalqueno, heteroarilo, alcoxi, alquenilo, alquino, alquino, alcoxycarbonilo, alcoxycarbonilo, carbonilo, alquilamino, alquilo, aminosulfonilo, monoalquilaminosulfonilo, dialquilaminosulfonilo, alquilsulfonilo, nitrilo, nitro, alquilsulfonilo, trihaloalquilo, perfluoroalquilo, ácido carboxílico, cetona, aldehído, nitrato, ciano, isocianato, tioisocianato, cianato, tiocianato, hidroxilo, éster, éter, tioéter, amina, alquilamina, imina, amida, amida sustituida con halógeno, trifluoroamida, sulfuro, disulfuro, sulfonato, carbamato, silano, siloxano, fosfina, fosfato, borato o -A-Fn, en donde "A" es un radical hidrocarbonado divalente seleccionado entre alqueno y arilalqueno, en donde la porción alquímica de los grupos alqueno y arilalqueno pueden ser lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas, cíclicas o acíclicas, y sustituidas o no sustituidas, en donde la porción arílica del arilalqueno puede estar sustituida o no sustituida, y donde los heteroátomos y/o los grupos funcionales pueden estar presentes en las porciones arílica o alquímica de los grupos alqueno y arilalqueno, y Fn es un grupo funcional, o uno cualquiera o más de los  $R^{K1}$ ,  $R^{K2}$ ,  $R^{K3}$ ,  $R^{K4}$  y  $R^{K5}$  se pueden unir entre sí para formar un grupo cíclico, o uno o más de los  $R^{K1}$ ,  $R^{K2}$ ,  $R^{K3}$ ,  $R^{K4}$  y  $R^{K5}$  se pueden anclar a un soporte.

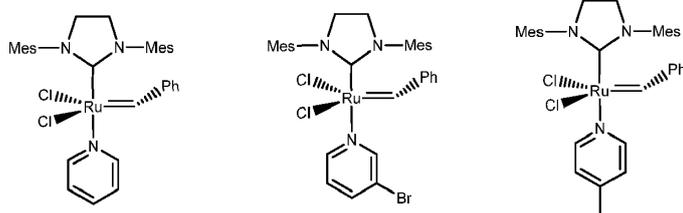
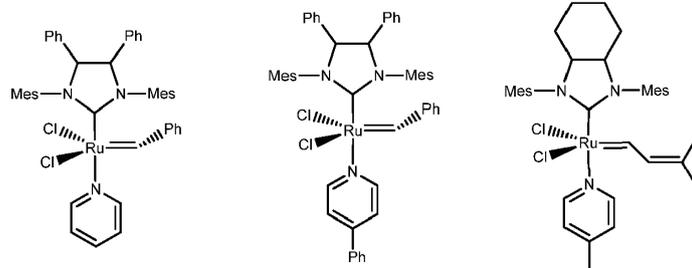
Además, los catalizadores de fórmulas (XVI) a (XIX) pueden ponerse en contacto opcionalmente con un compuesto activador, donde se produce al menos una escisión parcial de un enlace entre el metal de transición del Grupo 8 y al menos un ligando de base de Schiff, en donde el compuesto activador es un compuesto de metal o de silicio seleccionado del grupo que consiste en haluros de cobre (I); compuestos de zinc de la fórmula  $Zn(R^{Y1})_2$ , en donde  $R^{Y1}$  es halógeno, alquilo  $C_1-C_7$  o arilo; compuestos de estaño representados mediante la fórmula  $SnR^{Y2}R^{Y3}R^{Y4}R^{Y5}$  en donde cada uno de  $R^{Y2}$ ,  $R^{Y3}$ ,  $R^{Y4}$  y  $R^{Y5}$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo  $C_1-C_{20}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{10}$ , arilo, bencilo y alqueno  $C_2-C_7$ ; y compuestos de silicio representados mediante la fórmula  $SiR^{Y6}R^{Y7}R^{Y8}R^{Y9}$  en donde cada uno de  $R^{Y6}$ ,  $R^{Y7}$ ,  $R^{Y8}$ ,  $R^{Y9}$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1-C_{20}$ , halo, alquilo  $C_1-C_7$ , arilo, heteroarilo y vinilo. Además, los catalizadores de fórmulas (XVI) a (XIX) se pueden poner en contacto opcionalmente con un compuesto activador en el que se produce al menos una escisión parcial de un enlace entre el metal de transición del Grupo 8 y al menos un ligando de base de Schiff, en donde el compuesto activador es un ácido inorgánico tal como yoduro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido yódico, ácido peryódico, ácido perclórico,  $HOCIO$ ,  $HOCIO_2$  y  $HOIO_3$ . Además, los catalizadores de fórmulas (XVI) a (XIX) se pueden poner en contacto opcionalmente con un compuesto activador en el que se produce al menos una escisión parcial de un enlace entre el metal de transición del Grupo 8 y al menos un ligando de base de Schiff, en donde el compuesto activador es un ácido orgánico tal como ácidos sulfónicos que incluyen, pero sin limitarse a, ácido metanosulfónico, ácido aminobenzenosulfónico, ácido benzenosulfónico, ácido *p*-toluensulfónico (también conocido comúnmente como ácido tósico o PTSA), ácido naftalensulfónico, ácido sulfanílico y ácido trifluorometanosulfónico; ácidos monocarboxílicos, incluyendo, pero sin limitarse a, ácido acetoacético, ácido barbitúrico, ácido bromoacético, ácido bromobenzoico, ácido cloroacético, ácido clorobenzoico, ácido clorofenoxiacético, ácido cloropropiónico, ácido cis-cinámico, ácido cianoacético, ácido cianobutírico, ácido cianofenoxiacético, ácido cianopropiónico, ácido dicloroacetilacético, ácido dihidroxibenzoico, ácido dihidroximalalico, ácido dihidroxitartárico, ácido dinicotínico, ácido difenilacético, ácido fluorobenzoico, ácido fórmico, ácido furanocarboxílico, ácido furoico, ácido glicólico, ácido hipúrico, ácido yodoacético, ácido yodobenzoico, ácido láctico, ácido luridínico, ácido mandélico, ácido  $\alpha$ -naftoico, ácido nitrobenzoico, ácido nitrofenilacético, ácido o-fenilbenzoico, ácido tioacético, ácido tiofeno-carboxílico, ácido tricloroacético y ácido trihidroxibenzoico; y otras sustancias ácidas tales como, pero sin limitarse a, ácido pícrico y ácido úrico.

Además, otros ejemplos de catalizadores que se pueden utilizar con la presente descripción se encuentran en las siguientes descripciones, Patentes de Estados Unidos Núm. 7.687.635; 7.671.224; 6.284.852; 6.486.279; y 5.977.393; Número de Publicación Internacional WO2010/037550; y Solicitudes de Patente de Estados Unidos Núm. 12/303.615; 10/590.380; 11/465.651 (Publicación de la Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. US 2007/0043188); y 11/465.651 (Publicación de la Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. US 2008/0293905

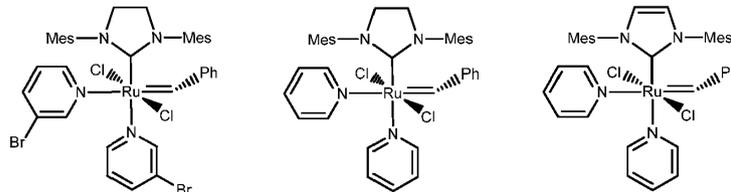
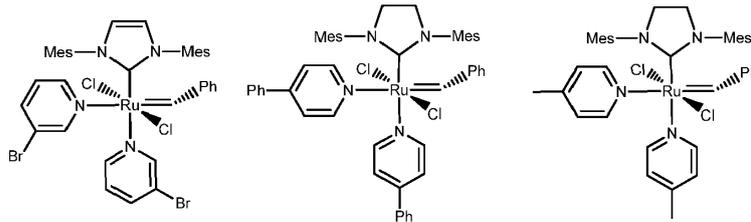
Publicación corregida); y Patentes Europeas Núm. EP 1757613B1 y EP 1577282B1.

Los ejemplos no limitantes de catalizadores que se pueden utilizar para preparar complejos soportados y en las reacciones descritas en la presente memoria incluyen los siguientes, algunos de los cuales se identifican por conveniencia a lo largo de esta descripción mediante la referencia a su peso molecular:

5

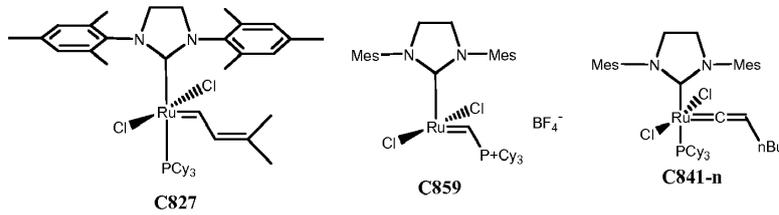


10



C884

C727

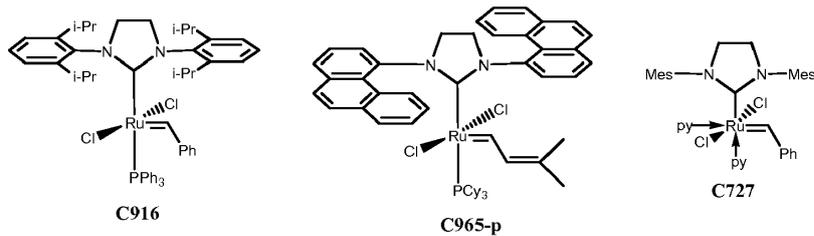


C827

C859

C841-n

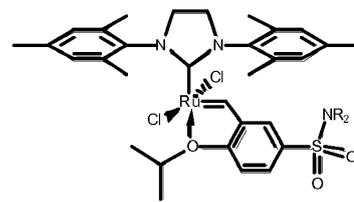
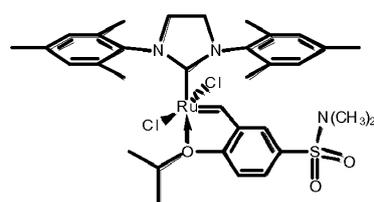
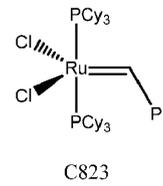
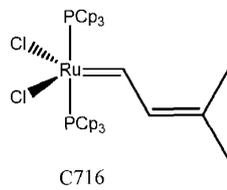
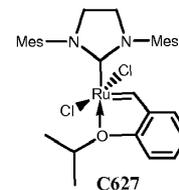
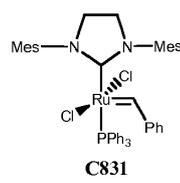
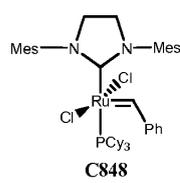
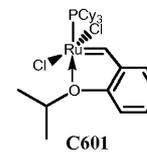
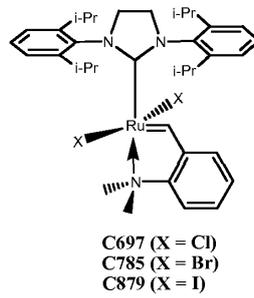
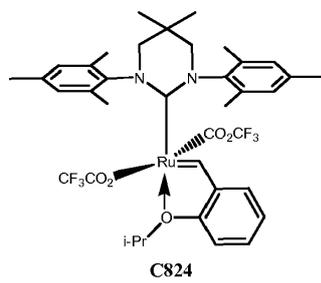
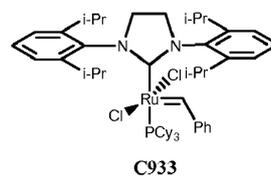
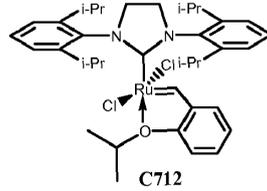
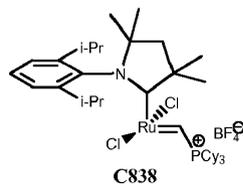
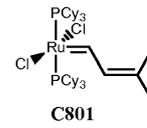
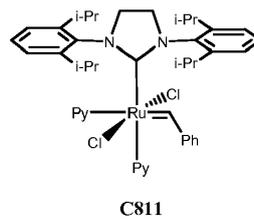
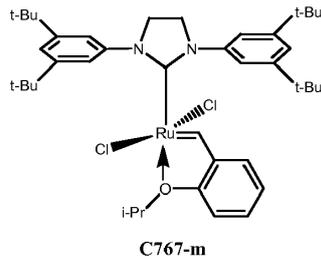
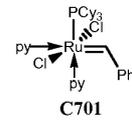
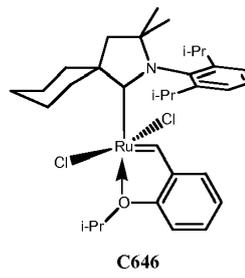
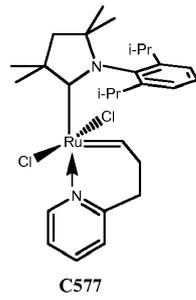
15



C916

C965-p

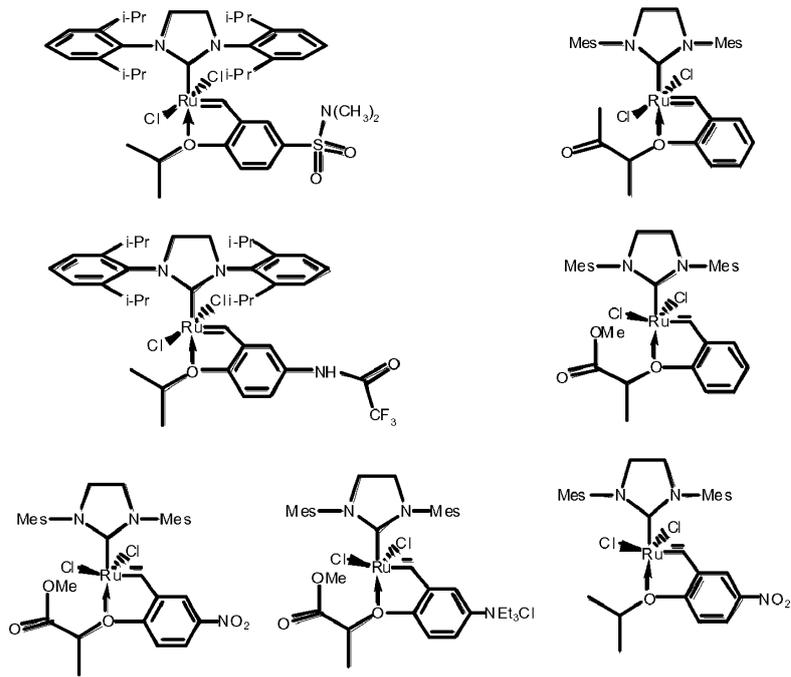
C727



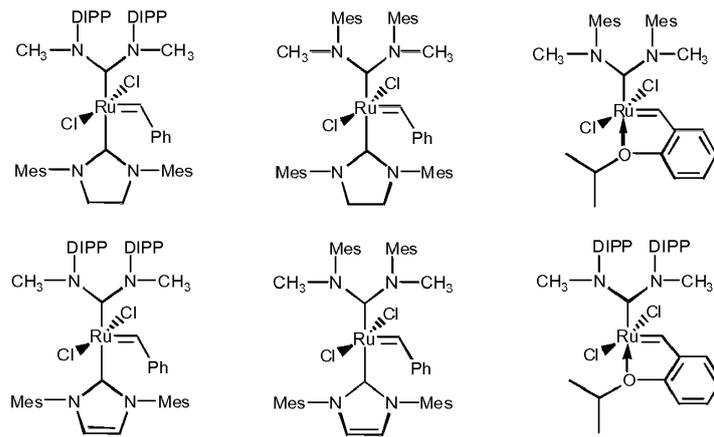
5

10

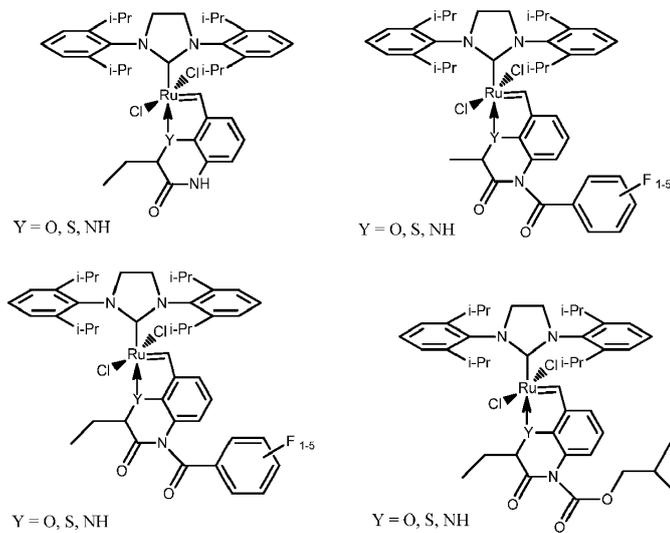
5



10



15

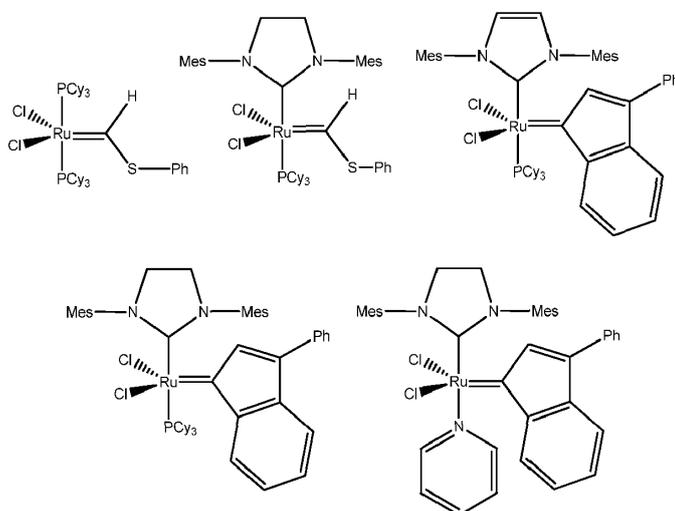


En las estructuras y fórmulas moleculares anteriores, Ph representa fenilo, Cy representa ciclohexilo, Cp representa

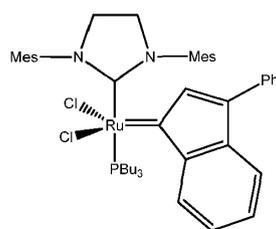
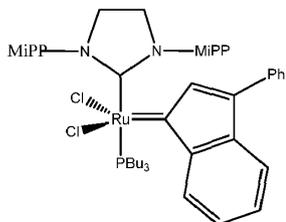
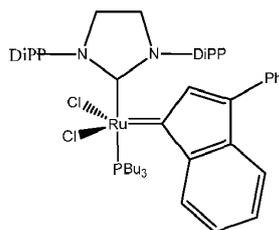
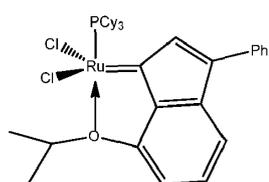
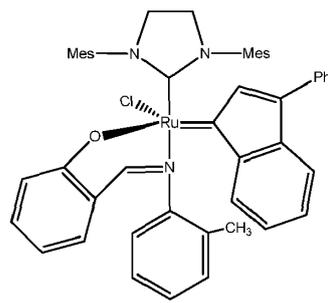
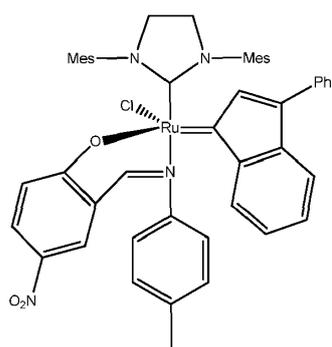
ciclopentilo, Me representa metilo, Bu representa *n*-butilo, *t*-Bu representa *terc*-butilo, *i*-Pr representa isopropilo, py representa piridina (coordinada a través del átomo de N), Mes representa mesitilo (es decir, 2,4,6-trimetilfenilo), DiPP y DIPP representan 2,6-diisopropilfenilo, y MiPP representa 2-isopropilfenilo.

- 5 Los ejemplos adicionales de catalizadores útiles para preparar complejos soportados y en las reacciones descritas en la presente memoria incluyen los siguientes: dicloro (3-metil-2-buteniliden) bis(triciclopentilfosfina)-rutenio (II) (**C716**); dicloro (3-metil-2-buteniliden) bis(triciclohexilfosfina)-rutenio (II) (**C801**); dicloro (fenilmetilén) bis(triciclohexilfosfina)-rutenio (II) (**C823**); (1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden) dicloro (fenilmetilén) (trifenilfosfina)-rutenio (II) (**C830**); dicloro (fenilviniliden) bis(triciclohexilfosfina)-rutenio (II) (**C835**); dicloro (triciclohexilfosfina) (o-isopropoxifenilmetileno)-rutenio (II) (**C601**); (1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden) dicloro (fenilmetilén) bis(3-bromopiridina)-rutenio (II) (**C884**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (o-isopropoxifenilmetileno)-rutenio (II) (**C627**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (benciliden) (trifenilfosfina)-rutenio (II) (**C831**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (benciliden) (metildifenilfosfina)-rutenio (II) (**C769**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (benciliden) (triciclohexilfosfina)-rutenio (II) (**C848**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (benciliden) (dietilfenilfosfina)-rutenio (II) (**C735**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (benciliden) (tri-*n*-butilfosfina)-rutenio (II) (**C771**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (3-metil-2-buteniliden) (trifenilfosfina)-rutenio (II) (**C809**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (3-metil-2-buteniliden) (metildifenilfosfina)-rutenio (II) (**C747**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (3-metil-2-buteniliden) (triciclohexilfosfina)-rutenio (II) (**C827**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (3-metil-2-buteniliden) (dietilfenilfosfina)-rutenio (II) (**C713**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (3-metil-2-buteniliden) (tri-*n*-butilfosfina)-rutenio (II) (**C749**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (fenilindeniliden) (trifenilfosfina)-rutenio (II) (**C931**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (fenilindeniliden) (metildifenilfosfina)-rutenio (II) (**C869**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (fenilindeniliden) (triciclohexilfosfina)-rutenio (II) (**C949**); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (fenilindeniliden) (dietilfenilfosfina) rutenio (II) (**C835**); y [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden] dicloro (fenilindeniliden) (tri-*n*-butilfosfina) rutenio (II) (**C871**).

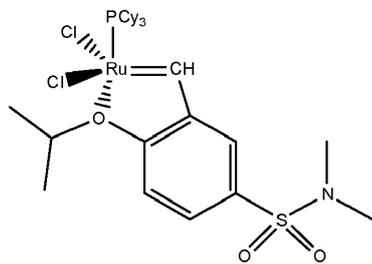
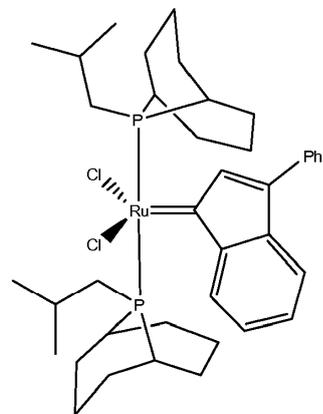
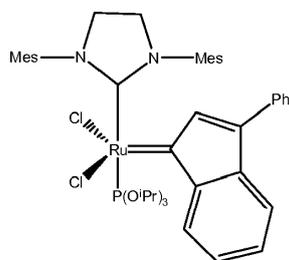
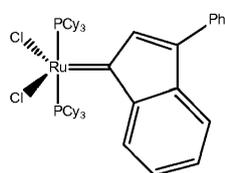
- 30 Otros catalizadores adicionales útiles en las reacciones de ROMP y/o en otras reacciones de metátesis, tales como la metátesis de cierre de anillo, la metátesis cruzada, la metátesis de apertura de anillo, la auto-metátesis, la etenólisis, la alquenólisis, la polimerización por metátesis de dieno acíclico y sus combinaciones incluyen: las siguientes estructuras:

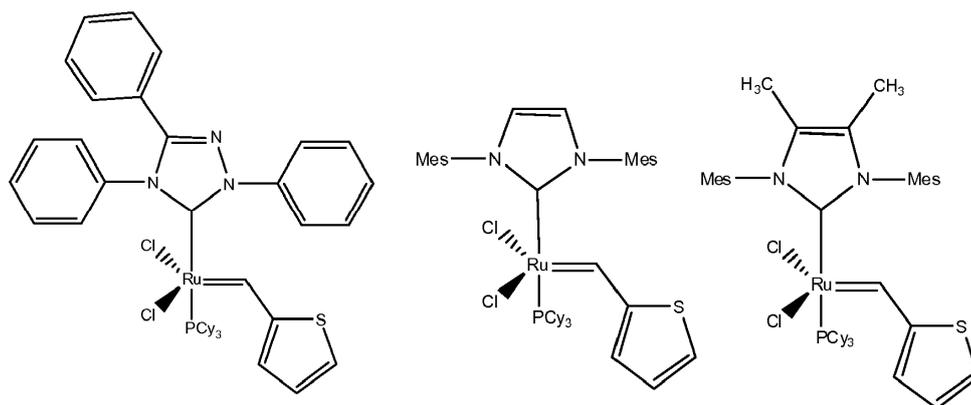


35



5

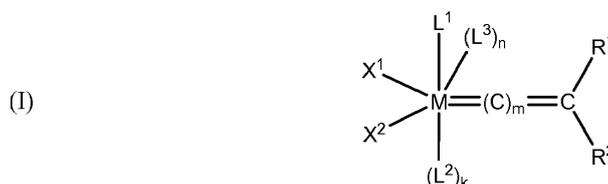




En general, los complejos de metales de transición utilizados como catalizadores en la presente memoria pueden prepararse mediante varios métodos diferentes, tales como los descritos por Schwab et al. (1996) J. Am. Chem. Soc. 118: 100-110, Schöll et al. (1999) Org. Lett. 6: 953-956, Sanford et al. (2001) J. Am. Chem. Soc. 123: 749-750, la Patente de Estados Unidos Núm. 5.312.940 y la Patente de Estados Unidos Núm. 5.342.909. Véase también la Publicación de Patente de Estados Unidos Núm. 2003/0055262 de Grubbs et al., el documento WO 02/079208 y la Patente de Estados Unidos Núm. 6.613.910 de Grubbs et al. Los métodos sintéticos preferidos se describen en el documento WO 03/11455A1 de Grubbs et al.

Los catalizadores de metátesis de olefina de carbeno metálico preferidos son complejos de metales de transición del Grupo 8 que tienen la estructura de fórmula (I) comúnmente denominados catalizadores de "Grubbs de primera generación", fórmula (III) comúnmente denominados catalizadores de "Grubbs de segunda generación", o fórmula (VII) comúnmente denominados catalizadores de "Grubbs-Hoveyda".

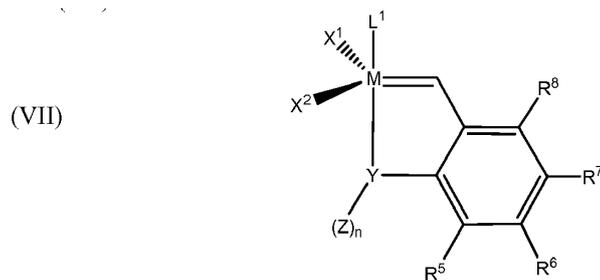
Los catalizadores de metátesis de olefinas más preferidos tienen la estructura de fórmula (I)



en la que:

- M es un metal de transición del Grupo 8;
- L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, y L<sup>3</sup> son ligandos neutros donadores de electrones;
- n es 0 o 1;
- m es 0, 1, o 2;
- k es 0 o 1;
- X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son ligandos aniónicos;
- R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido, y grupos funcionales, en donde dos o más de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se pueden tomar juntos para formar uno o más grupos cíclicos, y adicionalmente en donde uno o más de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> puede estar anclado a un soporte;

y de fórmula (VII)



en donde,

M es un metal de transición del Grupo 8;

L<sup>1</sup> es un ligando neutro donador de electrones;

X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son ligandos aniónicos;

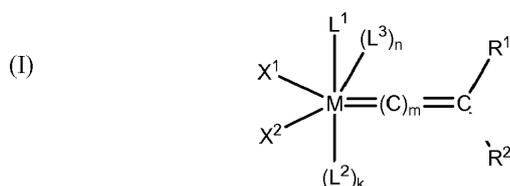
Y es un heteroátomo seleccionado entre O o N;

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y grupos funcionales;

n es 0, 1, o 2; y

Z se selecciona entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y grupos funcionales, en donde cualquier combinación de Y, Z, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se pueden unir para formar uno o más grupos cíclicos, y adicionalmente en donde cualquier combinación de X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, Y, Z, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se pueden anclar a un soporte.

Los catalizadores de metátesis de olefinas más preferidos tienen la estructura de fórmula (I)



en la que:

M es rutenio;

n es 0;

m es 0;

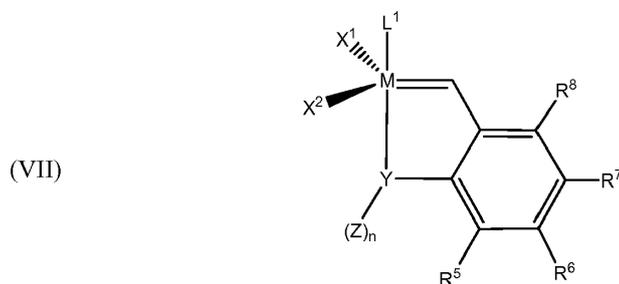
k es 1;

L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> son fosfinas trisustituidas seleccionadas independientemente del grupo que consiste en tri-n-butilfosfina (Pn-Bu<sub>3</sub>), triciclopentilfosfina (PCp<sub>3</sub>), triciclohexilfosfina (PCy<sub>3</sub>), triisopropilfosfina (P-i-Pr<sub>3</sub>), trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>), metildifenilfosfina (PMePh<sub>2</sub>), dimetilfenilfosfina (PMe<sub>2</sub>Ph), y dietilfenilfosfina (PEt<sub>2</sub>Ph); o L<sup>1</sup> es un carbeno N-heterocíclico seleccionado del grupo que consiste en 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno, 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno, 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-2-imidazolidinilideno, y 1,3-bis(2,6-di-isopropilfenil)imidazol-2-ilideno y L<sup>2</sup> es una fosfina trisustituida seleccionada del grupo que consiste en tri-n-butilfosfina (Pn-Bu<sub>3</sub>), triciclopentilfosfina (PCp<sub>3</sub>), triciclohexilfosfina (PCy<sub>3</sub>), triisopropilfosfina (P-i-Pr<sub>3</sub>), trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>), metildifenilfosfina (PMePh<sub>2</sub>), dimetilfenilfosfina (PMe<sub>2</sub>Ph), y dietilfenilfosfina (PEt<sub>2</sub>Ph);

X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> son cloruros;

R<sup>1</sup> es hidrógeno y R<sup>2</sup> es fenilo o -CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o tienilo; o R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se toman juntos para formar 3-fenil-1H-indeno;

y de fórmula (VII)



en donde,

M es rutenio;

L<sup>1</sup> es una fosfina trisustituida seleccionada del grupo que consiste en tri-n-butilfosfina (n-Bu<sub>3</sub>P), triciclopentilfosfina (PCp<sub>3</sub>), triciclohexilfosfina (PCy<sub>3</sub>), triisopropilfosfina (P-i-Pr<sub>3</sub>), trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>), metildifenilfosfina (PMePh<sub>2</sub>), dimetilfenilfosfina (PMe<sub>2</sub>Ph), y dietilfenilfosfina (PEt<sub>2</sub>Ph); o L<sup>1</sup> es un carbeno N-heterocíclico seleccionado del grupo que consiste en 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno, 1,3-bis

(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno, 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-2-imidazolidinilideno, y 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno;  
 $X^1$  y  $X^2$  son cloruros;  
 Y es oxígeno;  
 $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  son cada uno hidrógeno;  
 n es 1; y  
 Z es isopropilo.

Los soportes adecuados para cualquiera de los catalizadores descritos en la presente memoria pueden ser de materiales sintéticos, semisintéticos o de origen natural, que pueden ser orgánicos o inorgánicos, p.ej., poliméricos, cerámicos o metálicos. El anclaje al soporte generalmente será, aunque no necesariamente, covalente, y el enlace covalente puede ser directo o indirecto. Los enlaces covalentes indirectos son típicamente, aunque no necesariamente, a través de un grupo funcional sobre una superficie de soporte. Los anclajes iónicos también son adecuados, incluyendo combinaciones de uno o más grupos aniónicos en los complejos metálicos acoplados a soportes que contienen grupos catiónicos, o combinaciones de uno o más grupos catiónicos en los complejos metálicos acoplados a soportes que contienen grupos aniónicos.

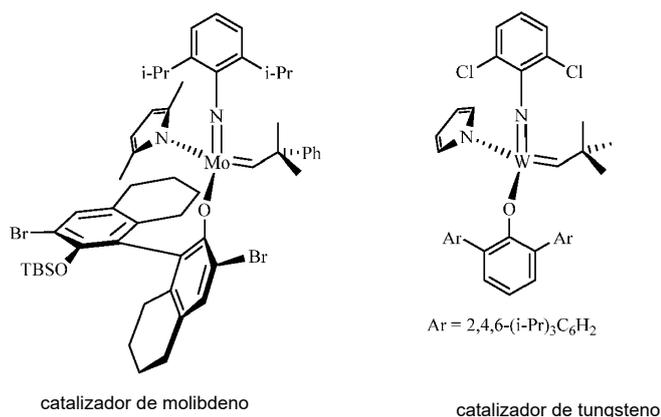
Quando se utilizan, los soportes adecuados se pueden seleccionar entre sílices, silicatos, alúminas, óxidos de aluminio, sílice-alúminas, aluminosilicatos, zeolitas, titanias, dióxido de titanio, magnetita, óxidos de magnesio, óxidos de boro, arcillas, circonias, dióxido de circonio, carbono, polímeros, celulosa, polímeros celulósicos de amilosa, polímeros amilosos, o una de sus combinaciones. El soporte comprende preferiblemente sílice, un silicato, o una de sus combinaciones.

En ciertas realizaciones, también es posible utilizar un soporte que se ha tratado para que incluya grupos funcionales, radicales inertes y/o ligandos en exceso. Cualquiera de los grupos funcionales descritos en la presente memoria son adecuados para su incorporación sobre el soporte, y se pueden realizar generalmente mediante mecanismos conocidos en la técnica. Los radicales inertes también se pueden incorporar sobre el soporte para reducir generalmente los sitios de conexión disponibles en el soporte, por ejemplo, para controlar la colocación, o la cantidad, de un complejo unido al soporte.

Los catalizadores de metátesis que se describen en la presente memoria se pueden utilizar en reacciones de metátesis de olefinas de acuerdo con mecanismos conocidos en la técnica. El catalizador se añade típicamente como un sólido, una solución o como una suspensión. Cuando el catalizador se agrega como una suspensión, el catalizador se suspende en un vehículo dispersante tal como aceite mineral, aceite de parafina, aceite de soja, triisopropilbenceno o cualquier líquido hidrófobo que tenga una viscosidad suficientemente alta para permitir una dispersión eficaz del catalizador, y que es suficientemente inerte y que tiene un punto de ebullición suficientemente alto, de modo que no actúa como una impureza de bajo punto de ebullición en la reacción de metátesis de olefinas. Se apreciará que la cantidad de catalizador que se utiliza (es decir, la "carga de catalizador") en la reacción depende de una variedad de factores tales como la identidad de los reactivos y las condiciones de reacción que se emplean. Por lo tanto, se entiende que la carga de catalizador se puede elegir de manera óptima e independiente para cada reacción. En general, sin embargo, el catalizador estará presente en una cantidad que oscila entre un mínimo de aproximadamente 0,1 ppm, 1 ppm o 5 ppm, hasta un máximo de aproximadamente 10 ppm, 15 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 500 ppm o 1000 ppm con respecto a la cantidad de un sustrato olefínico.

El catalizador generalmente estará presente en una cantidad que varía desde un mínimo de aproximadamente 0,00001% en moles, 0,0001% en moles, o 0,0005% en moles, hasta un máximo de aproximadamente 0,001% en moles, 0,0015% en moles, 0,0025% en moles, 0,005% en moles, 0,01% en moles, 0,02% en moles, 0,05% en moles o 0,1% en moles con respecto al sustrato olefínico.

Otros catalizadores de metátesis de olefinas adecuados para su uso con la presente invención incluyen catalizadores de molibdeno y tungsteno bien definidos, tales como los desarrollados por Schrock (Schrock, R.R. Chem. Rev. 2009, 109, 3211; Hartford, B. Chemical & Engineering News, "Z-Selective Metathesis of Macrocycles", Volumen 89, Tema 45, 7 de noviembre de 2011, página 11; Yu, M.; Wang, C.; Kyle, A.F.; Jakubec, P.; Dixon, D.J.; Schrock, R.R.; Hoveyda, A.H. Nature, 3 de noviembre de 2011, 479, 88); los ejemplos se muestran en el **Esquema 11**.



Esquema 11: Ejemplos de catalizadores de Molibdeno y Tungsteno bien definidos

### III-Catalizadores de metátesis de olefinas heterogéneos y no definidos

- 5 Los catalizadores de metátesis de olefinas III definidos se remontan a la década de 1960 con el informe fundamental de Banks y Bailey de Phillips Petroleum que describe un procedimiento de "desproporción de olefinas" catalizado por  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$  y  $\text{MoO}_3$  soportado sobre alúmina [Bancos, R.L.; Bailey, G.C. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1964, 170-173]. Los catalizadores de metátesis de olefinas III definidos se definen como catalizadores de metátesis donde las especies activas de metátesis no se entienden bien [Warwel, S.; Siekermann, V. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1983, 4, 423; Leymet, I.; Siove, A.; Parlier, A.; Rudler, H.; Fontanille, M. *Makromol. Chem.* 1989, 190, 2397; Liaw, D.-J.; Lin, C.-L. *J. Polymer Sci., A, Polymer Chem.* 1993, 31, 3151; y una revisión de Grubbs R.H., Chang S. *Tetrahedron*, 1998, 54, 4413-4450]. Unos años más tarde, los químicos de Goodyear informaron sobre un sistema catalítico compuesto por un cóctel de  $\text{WCl}_6$ , etanol y  $\text{EtAlCl}_2$  que interconvertían materias primas de olefinas [Calderón, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W. *Tetrahedron Lett.*, 1967, 3327-3329]. Estos primeros sistemas de metales de transición tenían limitaciones con respecto a los grupos funcionales polares o impurezas dentro de la alimentación del sustrato; sin embargo, el descubrimiento inicial de Phillips Petroleum finalmente condujo al desarrollo del Proceso de Triolefina de Phillips que convertía el propileno en una mezcla de etileno y 2-buteno utilizando un catalizador de  $\text{WO}_3$  soportado sobre sílice. Este procedimiento catalítico heterogéneo fue realizado por primera vez a escala industrial en 1985 por Lyondell [Mol, J. C. *Catalysis Today* 1999, 51, 289-299; Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 213, 39-45] y hoy Lummus Technology proporciona el soporte para el procedimiento, conocido como OCT® (Tecnología de Conversión de Olefinas) que actualmente produce más de 0,68 millones de kilogramos de propileno por año [Wittcoff, H.; Reuben, B. G.; Plotkin, J. S. *Industrial organic chemical*, 2ª ed.; Wiley-Interscience, 2004; Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 213, 39-45].
- 10
- 15
- 20
- 25 Una excelente fuente de catalizador de metátesis de metal que no es rutenio se puede encontrar en *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, K.J. Ivin y J.C. Mol Eds., Academic Press, San Diego 1997, pág. 12-49. Los ejemplos de catalizadores de metátesis de la bibliografía se enumeran a continuación.
- Los ejemplos de catalizadores de metátesis de titanio incluyen, pero sin limitarse a, reactivo de Tebbe  $(\text{Cp})_2\text{TiCH}_2(\text{ClAlCl}_2)$ , activación con  $\text{TiCl}_4$  de  $\text{W}[\text{C}(\text{OEt})\text{R}](\text{CO})_5$  donde R = alquilo y arilo,  $(\text{Cp})_2\text{TiMe}_2$ ,  $\text{CpTiMe}_3$ ,  $\text{CpTiMe}_2\text{Cl}$ , y  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ .
- 30
- Los ejemplos de catalizadores de metátesis de circonio incluyen, pero sin limitarse a,  $\text{ZrCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}$  y  $\text{Zr}(\text{acac})_4/\text{Me}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ .
- 35
- Los ejemplos de catalizadores de metátesis de vanadio incluyen, pero sin limitarse a,  $\text{V}(\text{acac})_3/\text{Et}_3\text{AlCl}$ , y  $\text{VCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}$ .
- Los ejemplos de catalizadores de metátesis de niobio y tantalio incluyen, pero sin limitarse a,  $\text{NbCl}_5$  o  $\text{TaCl}_5$  activado por  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  o  $\text{EtAlCl}_2$ , y  $\text{Ta}(\text{=CHCMe}_3)(\text{Cl})(\text{OCMe}_3)_2\text{PMe}_3$ .
- 40
- Los ejemplos de catalizadores de metátesis de cromo incluyen, pero sin limitarse a,  $\text{Cr}(\text{=CPh}_2)(\text{CO})_5$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{CrCl}(\text{CO})_5]/\text{MeAlCl}_2$  y  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{mesitileno})/\text{EtAlCl}_2/\text{O}_2$ .
- Los ejemplos de catalizadores de metátesis de molibdeno incluyen, pero sin limitarse a,  $\text{MoCl}_5(\text{NO})_2(\text{py})_2/\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{MoCl}_5/\text{Et}_3\text{Al}$ ,  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}_3/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Et}_3\text{Al}$ ,  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4/\text{SiO}_2$ , y  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}/\text{SiO}_2$ .
- 45
- Los ejemplos de catalizadores de metátesis de tungsteno incluyen, pero sin limitarse a,  $\text{WCl}_{6-x}(\text{OAr})_x$  donde  $x = 0$  a

6,  $WOC_{4-y}(OAr)_y$  y  $W(=NAr)_{4-y}(OAr)_y$ , donde  $y = 0$  a  $4$ , con co-catalizadores de  $Me_ZAlCl_{3-Z}$  donde  $Z = 0$  a  $3$ ,  $W(\equiv CMe_3)neopentil/SiO_2$ ,  $W(\equiv CMe_3)(Cl)_3(dme)$  y  $W(\equiv CMe_3)(OCMe_3)_3$ ; y  $(2,6-Ph_2-PhO)_z(Cl)(Et_2O)W=CH-CMe_3$  en Couturier, J.-L., Paillet, C., Leconte, M., Basset, J.-M., Weiss, K.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 628-631.

5 Los ejemplos de catalizadores de metátesis de renio incluyen, pero sin limitarse a,  $Re_2O_7/Al_2O_3$ ,  $Re_2(CO)_{10}/Al_2O_3$ ,  $B_2O_3/Re_2O_7/Al_2O_3-SiO_2$ ,  $CH_3ReO_3/SiO_2-Al_2O_3$ ,  $ReCl_5/EtAlCl_2$ ,  $ReOCl_3(PPh_3)_2/EtAlCl_2$ , y  $Re(CO)_5Cl/EtAlCl_2$ .

Los ejemplos de catalizadores de metátesis de osmio incluyen, pero sin limitarse a,  $OsCl_3 \cdot 3H_2O/EtOH$  y  $OSO_4$  en clorobenceno  $60^\circ C$ .

10 Los ejemplos de catalizadores de metátesis de iridio incluyen, pero sin limitarse a,  $[(C_8H_{14})_2IrCl]_2$  y exceso de  $FQ_3CO_2Ag$ ,  $[(C_8H_{14})_2IrO_2CCF_3]_2$ ,  $[(NH_4)_2IrCl_6/EtOH]$ .

### 15 Sección experimental

En los siguientes ejemplos, se han realizado esfuerzos para garantizar la precisión con respecto a los números utilizados (p. ej., cantidades, temperatura, etc.) pero se deben tener en cuenta algunos errores y desviaciones experimentales. A menos que se indique lo contrario, la temperatura está en grados C y la presión está en o cerca de la atmósfera.

20 Los siguientes ejemplos deben considerarse no limitantes de la invención como se describe en la presente memoria, y en su lugar se proporcionan como ejemplos representativos de composiciones y métodos de la invención.

### 25 Ejemplos

#### Materiales y métodos

30 Todos los disolventes y reactivos se adquirieron a proveedores comerciales y se utilizaron tal como se recibieron, a menos que se indique lo contrario. Todas las reacciones se realizaron en condiciones ambientales, a menos que se indique lo contrario. El etileno (Grado 3.0, 99,9% de pureza) y el hidrógeno (Grado 4.5) se adquirieron de Praxair. El 1-hexeno (pureza 99%), el 1-hepteno (pureza 97%), el 1-deceno (pureza > 97%), el alfa-metilestireno (pureza 99%), el hexacosano (pureza 99%), el reactivo de Grignard de fenilo (bromuro de fenilmagnesio 3.0M en éter dietílico), el ácido acético glacial (pureza > 99%), el cloruro de metileno (diclorometano) (anhidro > 99,8%), el metilestireno (es decir, tolii estireno) (pureza 99%; conteniendo 60% de isómeros meta, 40% para, y < 1% orto), los hexanos (anhidro > 99,9% de pureza), el Pd/C (10% en peso), el acetato de etilo (anhidro, 99,8% de pureza), el estireno (pureza > 99%) y el cloruro de dietilaluminio en hexanos (1,0 M) se adquirieron de Sigma-Aldrich. El 4-metil-1-penteno (pureza 97%), el 1-noneno (pureza > 90%), el 1-tetradeceno (pureza > 90%), la 3-undecanona (pureza > 97%), el 1-undeceno (pureza 93%) se adquirieron de TCI. El 1-octeno (pureza > 97%) se adquirió de Acros. El 1-dodeceno (pureza > 90%) se adquirió de Fluka. El 5-deceno, el 7-tetradeceno, el 9-octadeceno, el 11-docoseno y el 2,7-dimetil-4-octeno fueron producidos por un procedimiento análogo descrito por Pederson et al., *Advanced Synthesis & Catalysis* 2002, 344, 728-735. El NaOH al 5% (ac), el NaOH al 10% (ac), el NaOH al 15% (ac) y el NaOH al 20% (ac) se prepararon mediante dilución de NaOH (50% en agua) de Ashland. El catalizador de hidroviniación  $(PPh_3)_2CoCl_2$  se preparó de acuerdo con métodos conocidos, un procedimiento representativo es descrito por Cotton, F. A.; Faut, O.D.; Goodgame, D. M. L.; Holm, R. H. en *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 1780. El gel de sílice 60 era de EMD. El oleum (ácido sulfúrico con 20-30% de  $SO_3$  libre) era de Acros.

45 Las olefinas internas fueron producidas mediante la auto-metátesis de una alfa-olefina; un procedimiento representativo se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 6.215.019 para la síntesis de 5-deceno realizada mediante la auto-metátesis de 1-hexeno. El 9-octadeceno se preparó mediante un procedimiento análogo, excepto que se utilizó 1-deceno. Las reacciones de alquienólisis son como se describe en *Topics in Catalysis* 2012, 55, 518 y la eliminación del catalizador de metátesis de rutenio fue como se describe en *Adv. Synth. Catalysis* 2002, 344, 728, utilizando tris(hidroximetil)fosfina (THMP).

50 Los catalizadores de metátesis de olefinas [1,3-Bis-(2,6-diisopropilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(o-isopropoxifenilmetileno)-rutenio (II) (C711); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(3-metil-2-buteniliden)(triciclohexilfosfina)-rutenio (II) (C827); [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(fenilmetileno)(trifenilfosfina)-rutenio (II) (C831); [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(fenilmetileno)(triciclohexilfosfina)-rutenio (II) (C848); [1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(fenilmetileno)(triciclohexilfosfina)-rutenio (II) (C933); [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(o-isopropoxifenilmetileno)-rutenio (II) (**C<sub>6</sub>27**) se prepararon mediante los procedimientos descritos en las Patentes de Estados Unidos Núm. 6.921.735; 6.759.537; 5.969.170; 7.329.758; 6.111.121 y 7.329.758.

#### Métodos analíticos mediante GC

Los productos volátiles se analizaron utilizando un aparato de cromatografía de gases (GC) Agilent 6850 con un detector de ionización de llama (FID). Se utilizaron las siguientes condiciones y equipos:

Columna:	HP-5, 30 m x 0,25 mm (DI) x 0,25 µm de espesor de película.
	Fabricante: Agilent
Condiciones de GC:	Temperatura del inyector: 250°C
	Temperatura del detector: 280°C
Temperatura del horno:	Temperatura de inicio: 100°C, tiempo de espera: 1 minuto.
	Velocidad de aumento de 10°C/min a 250°C, tiempo de espera: 12 minutos.
	Gas portador: Helio
Velocidad media del gas:	31.3 ± 3.5% cm/s (calculado)
Razón de división:	~50:1

5 Los productos se caracterizaron comparando los picos con patrones conocidos, junto con datos de respaldo del análisis del espectro de masas (GCMS-Agilent 5973N). El análisis de GCMS se realizó con una segunda columna GC HP-5, de 30 m x 0,25 mm (DI) x 0,25 µm de espesor de película, utilizando el mismo método anterior.

10 Se retiró una alícuota de la reacción de metátesis en los momentos deseados, se filtró a través de un tapón de gel de sílice y se analizó mediante cromatografía de gases.

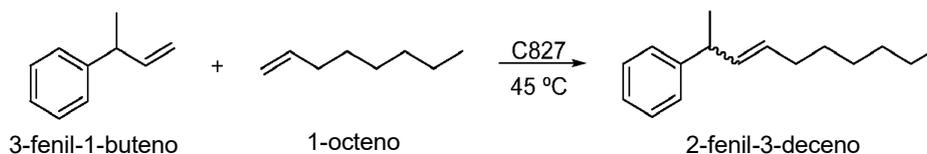
## Reacciones experimentales

### Reacción 1. Síntesis de 3-fenil-1-buteno por hidrovilación de estireno.



15 Bajo una corriente de argón,  $(\text{PPh}_3)_2\text{CoCl}_2$  (15,0 g, 22,9 mmoles), diclorometano (3,0 L) y estireno (4,0 L, 34,4 mol) se combinaron en un reactor Parr de 18 L. El reactor se cerró herméticamente y se enfrió a  $-10^\circ\text{C}$  mientras que el espacio de cabeza se purgó con etileno. Se introdujo una solución de cloruro de dietilaluminio en hexanos (1,0 M, 115 ml, 115 mmoles). El reactor se selló rápidamente y se cargó con etileno (29,99 bar). Después de 14 h, se liberó la presión, la reacción pasó a través de un tapón de gel de sílice. El gel de sílice se lavó con diclorometano y las fracciones orgánicas se combinaron y se concentraron bajo evaporación rotativa. La purificación posterior por destilación a vacío produjo 3-fenil-1-buteno (P.e.  $45,7^\circ\text{C}$  a  $46,0^\circ\text{C}$  a 5 mmHg, 4,1 kg, 89% de rendimiento y 99% de pureza). El 3-fenil-1-buteno se produjo con una pureza isomérica  $> 99\%$  (no se detectaron los isómeros 2-fenil-2-buteno ni 2-fenil-1-buteno mediante RMN  $^1\text{H}$  y se detectó  $< 0,5\%$  de 2-fenil-2-buteno mediante análisis GC). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  1,66 (d,  $J=6,8$  Hz, 3H), 3,75 (m, 1H), 5,34 (ddd,  $J=10,4$ , 1,6 y 1,6 Hz, 1H), 5,36 (ddd,  $J=17,2$ , 1,6 y 1,6 Hz, 1H), 6,31 (ddd,  $J=17,2$ , 10,4 y 6,4 Hz, 1H), 7,28-7,46 (m, 5H); RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$  20,7, 43,2, 113,0, 126,1, 127,2, 128,4, 143,2, 145,4).

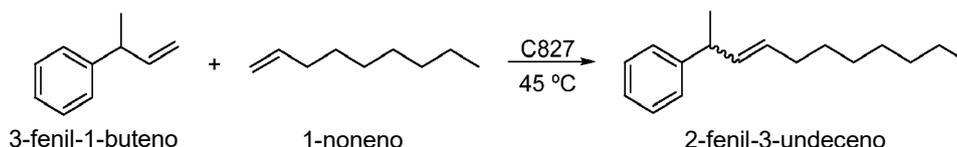
### 30 Reacción 2. Preparación de 2-fenil-3-deceno.



35 Un matraz con camisa de 5 litros equipado con un condensador de reflujo y una barra de agitación magnética se cargó con 1-octeno (1,70 kg, 15,1 moles) y 3-fenil-1-buteno (0,50 kg, 3,78 moles). La mezcla de reacción se roció con argón durante 45 minutos y se calentó a  $45^\circ\text{C}$ . El catalizador de metátesis de Grubbs C827 (0,313 g, 0,378 mmoles) en diclorometano (3,0 ml) se añadió posteriormente a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se dejó agitando a  $45^\circ\text{C}$  purgando lentamente y continuamente con argón durante 6 horas. La mezcla de reacción se enfrió

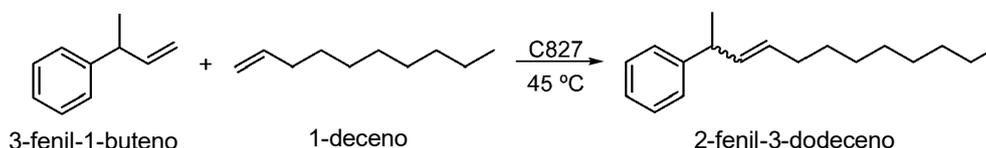
a continuación a temperatura ambiente y se filtró a través de un tapón de gel de sílice. La torta del filtro se lavó con hexanos dos veces y todas las fracciones orgánicas se combinaron y se concentraron a presión reducida. La purificación posterior por destilación a vacío produjo 2-fenil-3-deceno (P.e. 87,9°C a 50 mmHg, 488 g, 56,1% de rendimiento, 99% de pureza). El análisis por GC determinó que el producto era una mezcla de *cis*-2-fenil-3-deceno (8,3%) y *trans*-2-fenil-3-deceno (91,7%). RMN  $H^1$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  0,96 (t,  $J=7,2$  Hz, 3H), 1,25-1,60 (m, 11H), 2,09 (pcuar,  $J=7,2$  Hz, 2H), 3,49 (pquint,  $J=7,0$  Hz, 1H), 5,50-5,57 (m, 1H), 5,60-5,70 (m, 1H), 7,21-7,30 (m, 3H), 7,34-7,38 (m, 2H). RMN  $C_{13}$  (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  15,7, 23,0, 24,0, 30,1, 30,7, 32,9, 33,7, 43,1, 124,6, 125,8, 127,0, 127,9, 133,4, 144,7.

### 10 Reacción 3. Preparación de 2-fenil-3-undeceno.



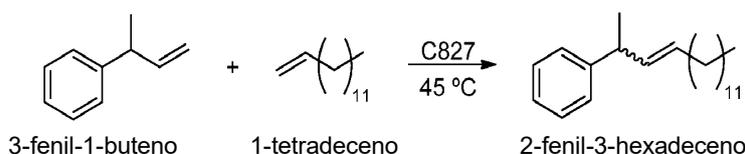
Un matraz con camisa de 5 litros equipado con un condensador de reflujo y una barra de agitación magnética se cargó con 1-noneno (330 g, 2,61 moles) y 3-fenil-1-buteno (1,04 kg, 7,84 moles). La mezcla de reacción se roció con argón durante 45 minutos y se calentó a 45°C. A continuación, se añadió a la mezcla de reacción el catalizador de metátesis de Grubbs C827 (0,216 g, 0,261 mmoles) en diclorometano (3,0 mL). La mezcla de reacción se dejó agitando a 45°C purgando lentamente y continuamente con argón durante 6 horas. La mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se filtró a través de un tapón de gel de sílice. La torta del filtro se lavó con hexanos dos veces y todas las fracciones orgánicas se combinaron. La purificación posterior por destilación a vacío produjo 2-fenil-3-undeceno (P.e. 85°C a 60 mmHg, 228 g, 38,1% de rendimiento, 97% de pureza). El análisis por GC determinó que el producto era una mezcla de *cis*-2-fenil-3-undeceno (11,2%) y *trans*-2-fenil-3-undeceno (88,8%). RMN  $H^1$  (400 MHz,  $CDCl_3$ , isómero *trans*)  $\delta$  0,95 (t,  $J=6,8$  Hz, 3H), 1,25-1,55 (m, 13H), 2,07 (pcuar,  $J=7,1$  Hz, 2H), 3,48 (pquint,  $J=6,8$  Hz, 1H), 5,40-5,60 (m, 1H), 5,61-5,70 (m, 1H), 7,20-7,30 (m, 3H), 7,31-7,37 (m, 2H). RMN  $H^1$  (400 MHz,  $CDCl_3$ , isómero *cis*, resonancias seleccionadas)  $\delta$  2,18 (m, 2H), 3,84 (m, 1H). RMN  $C_{13}$  (101 MHz,  $CDCl_3$ , isómero *trans*)  $\delta$  15,7, 23,0, 24,1, 30,4, 30,4, 30,8, 33,0, 33,7, 43,2, 124,6, 125,8, 127,0, 128,0, 133,4, 144,8. RMN  $C_{13}$  (101 MHz,  $CDCl_3$ , isómero *cis*, resonancias seleccionadas)  $\delta$  23,7, 28,7, 30,4, 30,5, 30,9, 38,2, 124,5, 125,6, 127,0, 127,6, 133,3, 144,9.

### 30 Reacción 4. Preparación de 2-fenil-3-dodeceno.



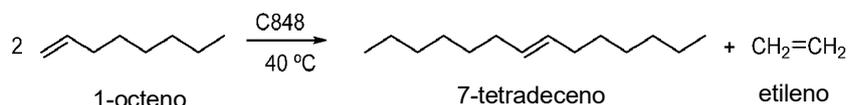
Un matraz con camisa de 5 litros equipado con un condensador de reflujo, un adaptador de vacío y una barra de agitación magnética se cargó con 1-deceno (2,65 kg, 18,9 moles) y 3-fenil-1-buteno (0,50 kg, 3,78 moles). La mezcla de reacción se roció con argón durante 45 minutos, se sometió a un vacío de 4 mmHg y se calentó a 45°C. El catalizador de metátesis de Grubbs C827 (0,312 g, 0,378 mmoles) en diclorometano (3,0 ml) se añadió posteriormente a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se dejó agitando a 45°C y 4 mmHg a vacío durante 6 horas. La mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se filtró a través de un tapón de gel de sílice. La torta del filtro se lavó con hexanos dos veces y todas las fracciones orgánicas se combinaron y se concentraron a presión reducida. La destilación a vacío no tuvo éxito y el producto crudo (1,23 kg, 28% de 2-fenil-3-dodeceno) se usó por lo tanto en transformaciones posteriores sin purificación. El análisis por GC determinó que el producto deseado era una mezcla de *cis*-2-fenil-3-dodeceno (15,1%) y *trans*-2-fenil-3-dodeceno (84,9%). Se obtuvo una muestra de RMN mediante cromatografía en columna de gel de sílice utilizando hexanos como fase móvil. Las fracciones puras de 2-fenil-3-dodeceno se combinaron y se concentraron a presión reducida. RMN  $H^1$  (400 MHz,  $CDCl_3$ , isómero *trans*)  $\delta$  0,92 (t,  $J=7,0$  Hz, 3H), 1,20-1,55 (m, 15H), 2,04 (pcuar,  $J=7,2$  Hz, 2H), 3,45 (pquint,  $J=6,8$  Hz, 1H), 5,40-5,60 (m, 1H), 5,61-5,70 (m, 1H), 7,18-7,29 (m, 3H), 7,30-7,36 (m, 2H). RMN  $H^1$  (400 MHz,  $CDCl_3$ , isómero *cis*, resonancias seleccionadas)  $\delta$  2,15 (m, 2H), 3,81 (m, 1H). RMN  $C_{13}$  (101 MHz,  $CDCl_3$ , isómero *trans*)  $\delta$  15,7, 23,0, 24,1, 30,4, 30,5, 30,7, 30,7, 33,0, 33,7, 43,1, 124,6, 125,8, 127,0, 128,0, 133,4, 144,8. RMN  $C_{13}$  (101 MHz,  $CDCl_3$ , isómero *cis*, resonancias seleccionadas)  $\delta$  23,7, 28,7, 30,6, 30,7, 30,9, 38,2, 124,52, 125,6, 127,0, 127,6, 133,3, 144,9.

### 55 Reacción 5. Preparación de 2-fenil-3-hexadeceno.



Un matraz de 2 litros equipado con un condensador de reflujo y una barra de agitación magnética se cargó con 1-tetradeceno (125,0 g, 0,637 moles) y 3-fenil-1-buteno (252,5 g, 1,91 moles). La mezcla de reacción se roció con argón durante 45 minutos y se calentó a 45°C. A continuación, se añadió a la mezcla de reacción el catalizador de metátesis de Grubbs C827 (0,263 g, 0,032 mmoles) en diclorometano (2,0 mL). La mezcla de reacción se dejó agitando a 45°C a vacío (4 mmHg) durante 6 horas. La mezcla de reacción se filtró a través de un tapón de gel de sílice. La torta del filtro se lavó con hexanos dos veces y todas las fracciones orgánicas se combinaron y se concentraron a presión reducida. El análisis por GC determinó un rendimiento de 72% de 2-fenil-3-hexadeceno como una mezcla de isómeros *cis*-2-fenil-3-hexadeceno (11%) y *trans*-2-fenil-3-hexadeceno (89%). Debido a puntos de ebullición similares de 2-fenil-3-hexadeceno y 13-hexacoseno (13C<sub>26</sub>), la purificación por destilación a vacío dio como resultado 138 g de 2-fenil-3-hexadeceno de 89% de pureza que posteriormente se hidrogenó sin purificación adicional.

**Reacción 6. Ejemplo representativo de la síntesis de olefinas internas a partir de la auto-metátesis de alfa olefinas.**

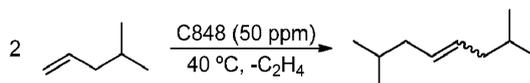


Un matraz de fondo redondo de 3 litros y 3 bocas se equipó con una barra de agitación magnética y se equipó con un condensador de reflujo, un adaptador de vacío y un tabique de goma. El matraz se cargó con 1-octeno (1,00 kg, 8,91 moles) y se sometió a vacío total (4 mmHg) a 40°C durante 30 minutos. Se añadió una solución de catalizador de metátesis de Grubbs C848 en diclorometano (25 ppm) a través de una jeringa a la mezcla de reacción a vacío. Una vez que la reacción se había completado, como se juzgó por análisis de GC, la mezcla bruta se filtró a través de una capa de gel de sílice y la destilación a vacío produjo 7-tetradeceno (7C<sub>14</sub>) (P.e. 71°C a 0,15 mmHg, 761 g, 87,0% de rendimiento). RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0,83 (t, 6H, J=6,8 Hz), 1,25 (m, 16H), 5,30-5,45 (m, 2H, isómeros *cis* y *trans* en una proporción de 23:77), RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14,31, 22,89, 27,48, 29,08, 29,23, 29,88, 30,00, 32,01, 32,85, 130,15, 130,62.

Se siguió el mismo procedimiento para la síntesis de las siguientes olefinas internas: 9-octadeceno (9C<sub>18</sub>), P.e. 148°C-151°C a 1,30 mmHg, RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0,94 (t, J=7,0 Hz, 6H), 1,25-1,45 (m, 24H), 1,97-2,12 (m, 4H), 5,35-5,47 (m, 2H, isómeros *cis* y *trans* en una proporción de 26:74). RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14,1, 22,8, 27,4, 29,4, 29,5, 29,7, 29,7, 28,5, 30,0, 32,1, 32,8, 129,9, 130,4.

11-docoseno (11C<sub>22</sub>), P.e. 176°C-180°C a 0,15 mmHg, RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0,94 (t, J=6,6 Hz, 6H), 1,25-1,45 (m, 32H), 1,97-2,12 (m, 4H), 5,36-5,46 (m, 2H, *cis* y *trans* isómeros en una proporción 19:81) RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14,2, 22,9, 27,4, 29,4, 29,5, 29,6, 29,8, 29,8, 29,9, 30,0, 32,1, 32,8, 129,9, 130,4.

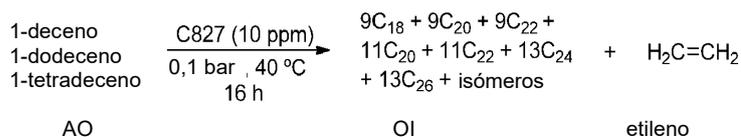
**Reacción 7. Síntesis de olefinas internas sustituidos con metilo a partir de la auto-metátesis de alfa olefinas sustituidas con metilo.**



Un matraz de fondo redondo y 2 bocas de 100 ml se equipó con una barra de agitación magnética y se equipó con un condensador de reflujo y un tabique de goma. El matraz se cargó con 4-metil-1-penteno (50,0 ml, 395 mmoles) y con el catalizador de metátesis de Grubbs C848 (16,8 mg, 0,0198 mmoles). La reacción se calentó a 40°C y se roció con argón durante 2 horas, a continuación se filtró a través de una capa de gel de sílice. La destilación produjo 2,7-dimetil-4-octeno (P.e. 152°C-156°C, 17,2 g, 62,1% de rendimiento). El análisis por GC determinó que el producto era una mezcla de *trans*-2,7-dimetil-4-octeno (83%) y *cis*-2,7-dimetil-4-octeno (17%). *Trans*-2,7-dimetil-4-octeno: RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0,94 (t, J=7,0 Hz, 12H), 1,64 (septeto, J=6,7 Hz, 2H), 1,93 (m, 4H), 5,41 (m, 2H). RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 22,4, 28,7, 42,3, 130,3. *Cis*-2,7-dimetil-4-octeno: RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0,94 (t, J=7,0 Hz, 12H), 1,64 (septeto, J=6,7 Hz, 2H), 1,97 (m, 4H), 5,46 (m, 2H). RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 22,5, 28,9, 36,6, 129,3.

**Reacción 8. Síntesis de una mezcla de olefinas internas (OI) mediante la auto-metátesis de alfa olefinas (AO).**

55



5 Un matraz de fondo redondo de 3 litros y 3 bocas se equipó con una barra de agitación magnética y se equipó con un condensador de reflujo, un adaptador de vacío y un tabique de goma. El matraz se cargó con una relación equimolar de 1-deceno, 1-dodeceno y 1-tetradeceno, a continuación se calentó a 40°C y se sometió a vacío (75 mmHg) durante 30 minutos. Se añadió una solución de catalizador de metátesis de Grubbs C827 en diclorometano (10 ppm de C827 a las AO) a través de una jeringa a la mezcla de reacción a vacío. Después de 16 horas, la reacción se filtró a través de una capa de gel de sílice y las  $\alpha$ -olefinas (AO) que no habían reaccionado se eliminaron por destilación a vacío para proporcionar olefinas internas (OI) C<sub>17</sub>-C<sub>26</sub> con un rendimiento de 83%. Las olefinas internas C<sub>17</sub>, C<sub>19</sub>, C<sub>21</sub>, C<sub>23</sub> y C<sub>25</sub> representaron componentes minoritarios de la mezcla (es decir, <5% cada uno). Las olefinas internas de carbono impar fueron el resultado de la migración del doble enlace, seguida de metátesis cruzada. Esta mezcla se usó posteriormente en reacciones de metátesis cruzada con 3-fenil-1-buteno (Tabla 2, ronda 16-19).

15 **Reacción 9. Síntesis de 2-fenil-3-deceno mediante metátesis cruzada de 3-fenil-1-buteno con 7-tetradeceno.**



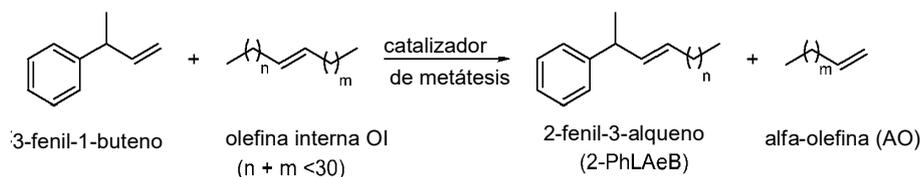
20 En una caja de guantes llena de argón, se combinaron 3-fenil-1-buteno (200 mg, 1,51 mmoles), 7-tetradeceno (446 mg, 2,27 mmoles) y el catalizador de metátesis de Grubbs en un vial de centelleo equipado con una barra de acoplamiento magnética. El vial se selló, se sacó de la caja de guantes y se agitó a 23°C o 40°C. Se tomaron muestras en diversos puntos de tiempo y se analizaron mediante cromatografía de gases para la conversión de 3-fenil-1-buteno (3P1B) y el rendimiento de 2-fenil-3-deceno (2P3D). Los resultados se resumen en la **Tabla 1**.

25 **Tabla 1. Síntesis de 2-fenil-3-deceno (2P3D).**

Ronda	catalizador (ppm)	temperatura (° C)	tiempo (h)	3P1B (% conv.)	2P3D (% de rendimiento)
1	<b>C827</b> (10)	23	2	24,2	23,1
			6	46,2	40,8
2	<b>C827</b> (200)	23	2	83,5	81,2
			6	91,9	88,4
3	<b>C827</b> (10)	40	2	60,6	57,2
			6	69,5	66,6
4	<b>C831</b> (10)	23	2	69,5	66,6
			6	84,1	80,6
5	<b>C831</b> (200)	23	2	92,0	86,7
			6	93,6	84,5
6	<b>C831</b> (10)	40	2	73,2	69,5
			6	72,9	69,6
7	<b>C848</b> (10)	23	2	72,9	69,6
			6	78,3	74,7
8	<b>C848</b> (200)	23	2	91,3	86,3
			6	94,2	85,1
9	<b>C848</b> (10)	40	2	81,5	77,0
			6	67,6	62,4
10	<b>C711</b> (10)	23	2	67,6	62,4
			6	85,5	80,0
11	<b>C711</b> (200)	23	2	98,2	63,9
			6	98,3	45,8

Ronda	catalizador (ppm)	temperatura (° C)	tiempo (h)	3P1B (% conv.)	2P3D (% de rendimiento)
12	<b>C711</b> (10)	40	2	77,3	71,1

**Reacción 10. Ejemplo representativo de la síntesis de 2-fenil-3-alcenos mediante metátesis cruzada de 3-fenil-1-buteno con olefinas internas.**



5 donde n y m se seleccionan independientemente entre 0 y 25

10 En una caja de guantes llena de argón, se combinaron 3-fenil-1-buteno (2,00 g, 15,1 mmoles), olefina interna (2 equiv, 30,3 mmoles) y catalizador de metátesis de Grubbs (100 ppm) en un vial de centelleo equipado con una barra de agitación magnética. El vial se selló, se extrajo de la caja de guantes y se agitó a 40°C durante 6 horas. Se tomó una muestra, se filtró a través de un tapón de gel de sílice y se analizó mediante cromatografía de gases para la conversión de 3-fenil-1-buteno (3P1B) y el rendimiento de 2-fenil-3-alcenos (2PhLAeB). Los resultados se resumen en la **Tabla 2**.

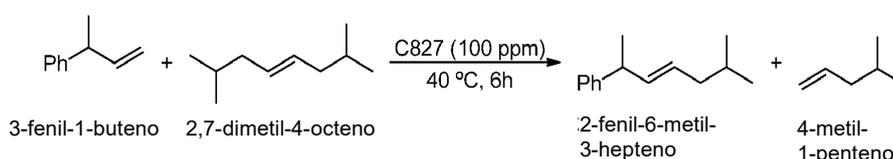
**Tabla 2.** Síntesis de 2-fenil-3-alcenos (2PhLAeB).

Ronda	Catalizador	olefina	tiempo (h)	3P1B (% conv)	2PhLAeB (% de rendimiento)	2PhLAeB
13	<b>C827</b>	9-octadeceno	6	74,0	71,4	2-fenil-3-undeceno
14	<b>C848</b>	9-octadeceno	6	68,2	65,1	2-fenil-3-undeceno
15	<b>C827</b>	11-doceseno	6	78,4	58,9	2-fenil-3-tetradeceno
16	<b>C827</b>	OI C <sub>17</sub> -C <sub>26</sub>	6	58,9	56,0	2-fenil-3-alcenos <sup>1</sup>
17	<b>C831</b>	OI C <sub>17</sub> -C <sub>26</sub>	6	37,3	37,3	2-fenil-3-alcenos <sup>1</sup>
18	<b>C848</b>	OI C <sub>17</sub> -C <sub>26</sub>	6	6,5	6,5	2-fenil-3-alcenos <sup>1</sup>
19	<b>C933</b>	OI C <sub>17</sub> -C <sub>26</sub>	6	3,7	3,7	2-fenil-3-alcenos <sup>1</sup>

<sup>1</sup> 2-fenil-3-alcenos incluye cadenas de alceno que contienen de 9 a 16 carbonos

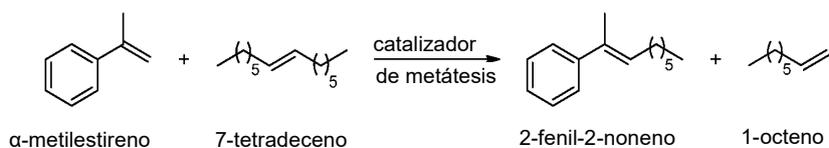
15 Los ejemplos adicionales de 2PhLAeB que se pueden preparar por este método incluyen, pero no se limitan a, 2-fenil-3-penteno, 2-fenil-3-hexeno, 2-fenil-3-hepteno, 2-fenil-3-octeno, 2-fenil-3-noneno, 2-fenil-3-trideceno, 2-fenil-3-pentadeceno, 2-fenil-3-heptadeceno, 2-fenil-3-octadeceno, 2-fenil-3-nonadeceno y 2-fenil-3-eicoseno.

20 **Reacción 11. Síntesis de 2-fenil-6-metil-3-hepteno mediante metátesis cruzada de 3-fenil-1-buteno con 2,7-dimetil-4-octeno.**



25 En una caja de guantes llena de argón, se combinaron 3-fenil-1-buteno (2,00 g, 15,1 mmoles), 2,7-dimetil-4-octeno (4,24 g, 30,2 mmoles) y el catalizador de metátesis de Grubbs (100 ppm) en un vial de centelleo equipado con una barra de agitación magnética. El vial se selló, se extrajo de la caja de guantes y se agitó a 40°C durante 6 horas. Se tomó una muestra, se filtró a través de un tapón de gel de sílice y se analizó mediante cromatografía de gases. Análisis por GC, 79,3% de rendimiento de 2-fenil-6-metil-3-hepteno.

30 **Reacción 12. Síntesis de 2-fenil-2-noneno mediante metátesis cruzada de  $\alpha$ -metilestireno con 7-tetradeceno.**



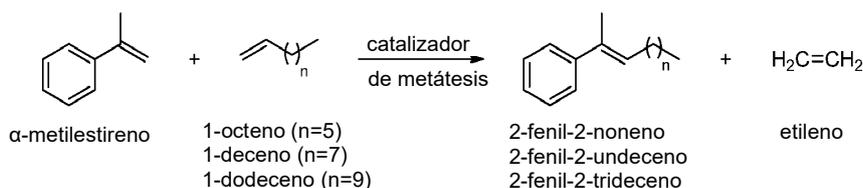
En una caja de guantes llena de argón, se combinaron  $\alpha$ -metilestireno (500 mg, 4,23 mmoles), 7-tetradeceno (1,25 g, 6,35 mmoles) y el catalizador de metátesis de Grubbs en un vial de centelleo equipado con una barra de agitación magnética. El vial se selló, se sacó de la caja de guantes y se agitó a 23°C o 40°C. Las muestras se tomaron en varios puntos de tiempo y se analizaron mediante cromatografía de gases para la conversión de  $\alpha$ -metilestireno (AMS) y se determinó el rendimiento de 2-fenil-2-noneno (2P2N) mediante análisis de GC. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

5

**Tabla 3.** Síntesis de 2-fenil-2-noneno (2P2N).

Ronda	catalizador (ppm)	temperatura (° C)	tiempo (h)	AMS (% conv)	2P2N (% de rendimiento)
23	<b>C827</b> (10)	23	2	traza	traza
			24	1,9	1,9
24	<b>C827</b> (10)	40	2	1,2	1,2
			24	7,9	6,2
25	<b>C831</b> (10)	23	2	4,7	3
			24	8,4	6,6
26	<b>C831</b> (10)	40	2	5,0	4,7
			24	13,1	10
27	<b>C848</b> (10)	23	24	2,1	2,1
28	<b>C848</b> (10)	40	24	4,1	4,1
29	<b>C711</b> (10)	23	2	1	1
			24	5,1	3,9
30	<b>C711</b> (10)	40	2	1,2	1,2
			24	6,8	4,3

**Reacción 13.** Ejemplo representativo de la síntesis de 2-fenil-2-alcenos mediante metátesis cruzada de  $\alpha$ -metilestireno con olefinas terminales.



15

En una caja de guantes llena de argón, se combinaron  $\alpha$ -metilestireno (500 mg, 4,23 mmoles), olefina terminal (3 equiv, 12,7 mmoles) y catalizador de metátesis de Grubbs (100 ppm) en un vial de centelleo equipado con una barra de agitación magnética. El vial se selló, se extrajo de la caja de guantes y se agitó a 40°C durante 6 horas bajo un flujo de argón. Se tomó una muestra, se filtró a través de un tapón de gel de sílice y se analizó mediante cromatografía de gases para determinar la conversión de  $\alpha$ -metilestireno (AMS) y el rendimiento de 2PhLAeB. Los resultados se resumen en la **Tabla 4**

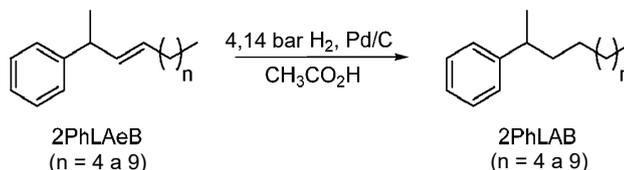
20

**Tabla 4** Síntesis de 2-fenil-2-alcenos a partir de  $\alpha$ -metilestireno y  $\alpha$ -olefinas.

Ronda	Catalizador	$\alpha$ -olefina	tiempo (h)	AMS (% conv)	2PhLAeB (% de rendimiento)
31	<b>C827</b>	1-octeno	6	15,2	13,1 <sup>1</sup>
32	<b>C827</b>	1-deceno	6	16,1	13,5 <sup>2</sup>
33	<b>C827</b>	1-dodeceno	6	15,8	13,3 <sup>3</sup>

Ronda	Catalizador	$\alpha$ -olefina	tiempo (h)	AMS (% conv)	2PhLAeB (% de rendimiento)
<sup>1</sup>		2PhLAeB = 2-fenil-2-noneno			
<sup>2</sup>		2PhLAeB = 2-fenil-2-undeceno			
<sup>3</sup>		2PhLAeB = 2-fenil-2-trideceno			

#### Reacción 14. Procedimiento de hidrogenación general para producir 2-fenilalquilbenceno (2PhLAB)



5 En una caja de guantes equipada con barra de agitación y manómetro se le añadió 2-fenil(alqueno lineal)benceno (2PhLAeB), 10 equivalentes de ácido acético glacial y 0,05 equivalentes de Pd/C. El recipiente de reacción se selló y se roció con argón durante 15 minutos. A continuación, el recipiente de reacción se conectó a hidrógeno a través de la línea de Schlenk metálica, se roció con hidrógeno y a continuación se presurizó a 4,14 bar. La mezcla de reacción se dejó agitando a temperatura ambiente hasta que la reacción se completó según se determinó mediante análisis de GC. El recipiente de reacción se ventiló posteriormente y la mezcla bruta se diluyó con hexanos y se filtró a través de un tapón de sílice. La destilación a vacío produjo 2-fenilalquilbenceno (2Ph-LAB).

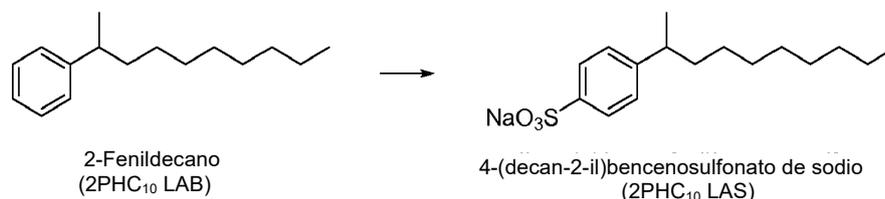
15 2-Fenildecano (2PhC<sub>10</sub> LAB, 84,8% de rendimiento, 99% de pureza). RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0,95 (t, J=6,8 Hz, 3H), 1,15-1,50 (m, 15H), 1,64 (m, 2H), 2,74 (psext, J=7,0 Hz, 1H), 7,20-7,28 (m, 3H), 7,31-7,39 (m, 2H). RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  14,1, 22,3, 22,7, 27,8, 29,3, 29,6, 29,8, 31,9, 28,5, 40,0, 125,7, 127,0, 128,2, 148,0.

20 2-Fenilundecano (2PhC<sub>11</sub> LAB, 99,1% de rendimiento), P.e. 90°C a 60 mmHg. RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0,92 (t, J=6,6 Hz, 3H), 1,10-1,45 (m, 17H), 1,60 (m, 2H), 2,71 (psext, J=7,0 Hz, 1H), 7,18-7,25 (m, 3H), 7,29-7,36 (m, 2H). RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  15,7, 23,7, 24,1, 29,0, 30,6, 30,8, 30,8, 31,0, 33,1, 39,4, 40,9, 124,4, 125,7, 126,9, 146,1.

25 Se hidrogenó 2-fenildodecano (2PhC<sub>12</sub> LAB, una mezcla bruta cruda compuesta de 72% de 9 octadeceno y 28% de 2-fenil-3-dodeceno) para producir una mezcla de octadecano y 2 fenildodecano (rendimiento cuantitativo basado en 2 fenil-3-dodeceno). Se obtuvo una muestra de RMN mediante cromatografía en columna de gel de sílice utilizando hexanos como fase móvil. Las fracciones se analizaron mediante GC, donde se combinaron las fracciones puras de 2-fenildodecano y se concentraron a presión reducida. RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0,92 (t, J=7,2 Hz, 3H), 1,11-1,45 (m, 19H), 1,60 (m, 2H), 2,70 (psext, J=7,0 Hz, 1H), 7,17-7,24 (m, 3H), 7,29-7,35 (m, 2H). RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  17,4, 25,4, 25,8, 30,7, 32,3, 32,5, 32,5, 32,6, 32,7, 34,8, 41,1, 42,6, 126,1, 127,4, 128,6, 147,8.

30 2-Fenilhexadecano (2PhC<sub>16</sub> LAB, 2-fenilhexadecano 72% de rendimiento, 87,6% de pureza). Se aisló una muestra de 2-fenilhexadecano de alta pureza por precipitación selectiva del hexacosano a partir de 2-fenilhexadecano en el congelador (-10°C). RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0,91 (t, J=7,0 Hz, 3H), 1,10-1,40 (m, 27H), 1,59 (m, 2H), 2,69 (psext, J=7,0 Hz, 1H), 7,16-7,23 (m, 3H), 7,27-7,35 (m, 2H). RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  14,1, 22,3, 22,7, 27,7, 29,4, 29,6, 29,7 (resonancias superpuestas múltiples), 32,0, 38,5, 40,0, 125,7, 127,0, 128,2, 148,0.

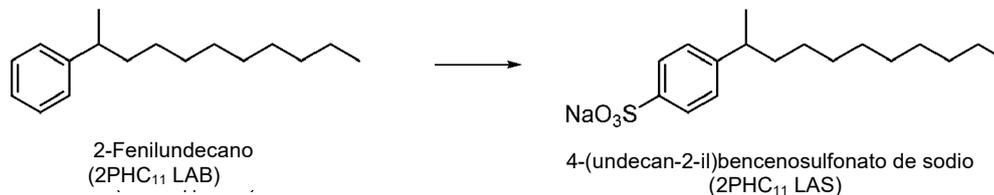
#### Reacción 15. Síntesis de 4- (decan-2-il) bencenosulfonato de sodio (2PhC<sub>10</sub> LAS)



40 A un matraz de fondo redondo de 5 l equipado con agitador mecánico y un embudo de adición se le añadió 2-fenildecano (412 g, 1,89 moles). La mezcla de reacción se roció con argón, se enfrió a 10°C y se añadió gota a gota 1,25% en peso de oleum (556 g, 1,39 moles), mediante un embudo de adición, a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente, a continuación se añadió agua (203 g, 11,3 moles) y la mezcla de reacción se transfirió a un embudo de separación y se dejó que se separara. La capa inferior se descartó y la capa superior se añadió lentamente a una solución agitada de NaOH al 10% (ac) (3 L) a 10°C. Una vez completada la adición, la suspensión resultante se agitó durante 30 minutos adicionales. El sólido se aisló

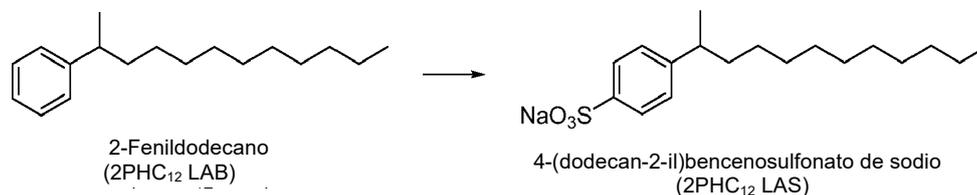
posteriormente por filtración y se lavó dos veces con agua helada. Los sólidos se secaron al aire durante 16 horas y se secaron a vacío a 80°C para producir 4-(decan-2-il)bencenosulfonato de sodio (457 g, 75,5% de rendimiento, 98,1% de pureza). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}/\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0,83 (t,  $J=7,0$  Hz, 3H), 0,98-1,32 (m, 15H), 1,51 (pcuart,  $J=7,3$  Hz, 2H), 2,65 (psext,  $J=7,0$  Hz, 1H), 7,11 (d,  $J=8,0$  Hz, 2H), 7,57 (d,  $J=8,0$  Hz, 2H). RMN  $\text{C}_{13}$  (101 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}/\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13,7, 21,9, 22,1, 27,0, 28,6, 28,8, 28,9, 31,1, 37,6, 38,8, 125,4, 125,8, 145,1, 147,8.

#### Reacción 16. Síntesis de 4-(undecan-2-il)bencenosulfonato de sodio (2PhC)<sub>11</sub> LAS



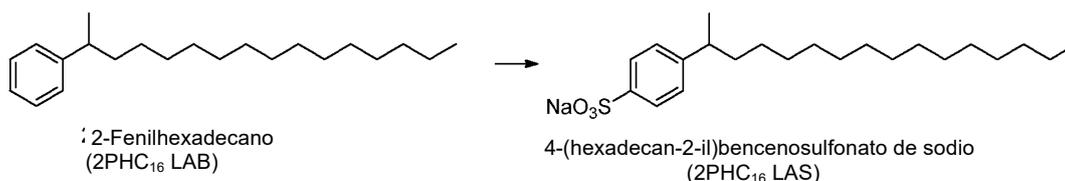
A un matraz de fondo redondo de 5 l equipado con agitador mecánico y un embudo de adición se le añadió 2-fenilundecano (286 g, 1,23 moles). La mezcla de reacción se roció con argón, se enfrió a 10°C y se añadió gota a gota 1,25% en peso de oleum (362 g, 0,91 moles), mediante un embudo de adición. La mezcla de reacción se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente, a continuación se añadió agua (133 g, 7,38 moles) y la mezcla de reacción se transfirió a un embudo de decantación y se dejó que se separara. La capa inferior se descartó y la capa superior se añadió lentamente a una solución acuosa agitada de NaOH al 10% (2 L) a 10°C. Una vez completada la adición, la suspensión resultante se agitó durante 30 minutos adicionales. El sólido se aisló posteriormente por filtración y se lavó dos veces con agua helada. Los sólidos se secaron al aire durante 16 horas y se secaron a vacío a 80°C para producir 4-(undecan-2-il)bencenosulfonato de sodio (320 g, 77,6% de rendimiento, 98,7% de pureza). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  0,83 (t,  $J=6,6$  Hz, 3H), 1,18-1,13 (m, 17H), 1,50 (q,  $J=7,2$  Hz, 2H), 2,64 (sexteto,  $J=6,8$  Hz, 1H), 7,12 (d,  $J=8,0$  Hz, 2H), 7,50 (d,  $J=8,0$  Hz, 2H). RMN  $\text{C}_{13}$  (101 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ) 14,5, 22,5, 22,7, 27,4, 28,9, 29,2, 29,2, 29,2, 31,4, 37,7, 38,8, 123,4, 123,8, 143,1, 144,9.

#### Reacción 17. Síntesis de 4-(dodecan-2-il)bencenosulfonato de sodio (2PhC)<sub>12</sub> LAS



A un matraz de fondo redondo de 5 l equipado con agitador mecánico y un embudo de adición se le añadió una mezcla de octadecano y 2-fenildodecano (1,73 kg, 28% de 2-fenildodecano). La mezcla de reacción se roció con argón, se calentó a 35°C y se añadió gota a gota 1,25% en peso de oleum (632 g, 1,58 moles), mediante un embudo de adición, a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante 1,5 horas a temperatura ambiente. Una vez completada, la mezcla de reacción se calentó a 50°C y se transfirió a un embudo de separación y se dejó que se separara. La capa inferior se añadió lentamente a una solución agitada de NaOH al 15% (ac) (2 L) a 10°C. Una vez completada la adición, la suspensión resultante se agitó durante 60 minutos adicionales. El sólido se aisló posteriormente por filtración y se lavó dos veces con agua helada. Los sólidos se secaron al aire durante 16 horas y se secaron a vacío a 80°C para producir 4-(dodecan-2-il)bencenosulfonato de sodio (555 g, 80,8% de rendimiento, 98,5% de pureza). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}/\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0,84 (t,  $J=7,0$  Hz, 3H), 0,95-1,38 (m, 19H), 1,51 (pcuart,  $J=7,3$  Hz, 2H), 2,65 (psext,  $J=7,0$  Hz, 1H), 7,11 (d,  $J=7,6$  Hz, 2H), 7,56 (d,  $J=8,4$  Hz, 2H). RMN  $\text{C}_{13}$  (101 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}/\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13,8, 22,0, 22,1, 27,0, 28,9, 28,9, 28,9, 28,9, 31,2, 37,6, 38,8, 125,4, 125,8, 145,3, 147,7.

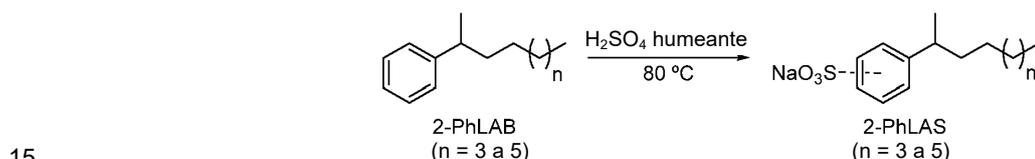
#### Reacción 18. Síntesis de 4-(hexadecan-2-il)bencenosulfonato de sodio (2PhC)<sub>16</sub> LAS



A un matraz de fondo redondo de 1 L equipado con barra de agitación y un embudo de adición se añadieron hexacosano y mezcla de 2-fenilhexadecano (136,1 g, pureza de 87,6% 2-fenilhexadecano). La mezcla de reacción

se roció con argón, se calentó a 35°C y se añadió gota a gota a la mezcla de reacción, a través de un embudo de adición, 1,3% en peso de oleum (155,0 g, 0,388 moles). La mezcla de reacción se agitó durante 1,5 horas a temperatura ambiente. Una vez completado, la mezcla de reacción se transfirió a un embudo de separación con 200 ml de hexano y se dejó que se separara. No se observó separación, por lo que todo el material bruto se añadió lentamente a una solución agitada de NaOH al 15% (ac) (800 ml) a 10°C. Una vez completada la adición, la suspensión resultante se agitó durante 90 minutos adicionales. El sólido se aisló posteriormente por filtración y se lavó dos veces con agua helada. Los sólidos se secaron al aire durante 16 horas y se secaron a vacío a 80°C durante 2 días para producir 4-(hexadecan-2-il)benzenosulfonato de sodio (151 g, 94,7% de rendimiento, 98,8% de pureza). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )  $\delta$  0,85 (t,  $J=7,2$  Hz, 3H), 0,98-1,38 (m, 27H), 1,51 (pcuart,  $J=7,1$  Hz, 2H), 2,65 (psext,  $J=7,0$  Hz, 1H), 7,13 (d,  $J=8,0$  Hz, 2H), 7,52 (d,  $J=8,4$  Hz, 2H). RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )  $\delta$  13,8, 22,0, 22,2, 27,0, 28,6, 28,9 (resonancias superpuestas múltiples), 31,2, 37,6, 38,8, 125,5, 125,9, 145,8, 147,6.

### Reacción 19. Procedimiento de sulfonación general a las mezclas de 2PhLAB rendimiento 2PhLAS



Se añadió 2-PhLAB a un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación magnética y se enfrió a 10°C. Se añadió gota a gota oleum (1,25% en peso, 20% libre de  $\text{SO}_3$ ) a la mezcla de reacción mientras se mantenía la temperatura de 25°C durante la adición. La reacción se agitó durante 2,5 horas a 25°C. Se añadió agua (0,24% en peso) y la mezcla de reacción se vertió en un embudo de separación para producir dos capas. La capa inferior se descartó y la capa superior se añadió lentamente a una solución agitada de NaOH al 5% en agua a 10°C. Se observó la formación de sólidos y se dejó agitando la mezcla 30 minutos adicionales después de completar la adición. El 2-PhLAS se aisló por filtración, se lavó dos veces con agua helada y se secó a vacío a una temperatura de 50°C a 80°C para proporcionar un sólido blanquecino.

Los ejemplos de 2-PhLAS producidos por este procedimiento incluyen, pero no se limitan a, 4-(octan-2-il)benzenosulfonato de sodio (2-PhC<sub>8</sub> LAS), 4-(non-2-il)benzenosulfonato de sodio (2-PhC<sub>9</sub> LAS), 4-(decan-2-il)benzenosulfonato de sodio (2-PhC<sub>10</sub> LAS), 4-(undecan-2-il)benzenosulfonato de sodio (2-PhC<sub>11</sub> LAS), 4-(dodecan-2-il)benzenosulfonato de sodio (2-PhC<sub>12</sub> LAS), 4-(tridecan-2-il)benzenosulfonato de sodio (2-PhC<sub>13</sub> LAS), 4-(tetradecan-2-il)benzenosulfonato de sodio (2-PhC<sub>14</sub> LAS), 4-(pentadecan-2-il)benzenosulfonato de sodio (2-PhC<sub>15</sub> LAS), 4-(hexadecan-2-il)benzenosulfonato de sodio (2-PhC<sub>16</sub> LAS), 4-(heptadecan-2-il)benzenosulfonato de sodio (2-PhC<sub>17</sub> LAS), 4-(octadecan-2-il)benzenosulfonato de sodio (2-PhC<sub>18</sub> LAS), 4-(nonadecan-2-il)benzenosulfonato de sodio (2-PhC<sub>19</sub> LAS), y 4-(eicosan-2-il)benzenosulfonato de sodio (2-PhC<sub>20</sub> LAS).

### 35 Punto de Krafft y datos de CMC

El punto de Krafft o la temperatura de Krafft se definen como la concentración mínima de tensioactivo necesaria para formar una micela a una temperatura determinada. Los tensioactivos forman micelas por encima de su Punto de Krafft y la solubilidad en el agua aumenta bruscamente. El punto de Krafft se determinó por el aumento abrupto de la conductividad eléctrica en función de la temperatura. La intersección de las dos líneas de solubilidad es el Punto de Krafft.

La concentración micelar crítica (CMC) se define como la concentración de tensioactivos por encima de la cual se forman las micelas y todos los tensioactivos adicionales agregados al sistema van a las micelas. La CMC se mide mediante la curva de conductividad eléctrica a una temperatura constante. La **Tabla 5** contiene las temperaturas de Krafft y los resultados de CMC.

**Tabla 5** Punto de Krafft, CMC y Datos de Tensión Superficial

Compuesto	Pureza	Punto de Krafft (% en peso)	CMC (mmoles/L) a Temp. (°C)	Tensión superficial <sup>3</sup>
2-PhC <sub>10</sub> LAS	>98%	22,5°C (0,19)	4,4 a 22,0°C	43 dinas/cm
2-PhC <sub>11</sub> LAS	>98%	23,0°C (0,125)	1,9 a 22,0°C	43 dinas/cm
2-PhC <sub>12</sub> LAS	>98%	22,5°C (0,075)	2,1 a 22,5°C	41 dinas/cm
2-PhC <sub>16</sub> LAS	>98%	45,0°C (0,125)	1,5 a 44,0°C	44 dinas/cm
2-PhC <sub>10</sub> LAS <sup>1</sup>	91%	22,0°C (NR <sup>2</sup> )	4,5 a 20°C	NR

<sup>1</sup> N.M. van Os; R. Kok; T.A.B.M. Bolsman Tenside Surf. Det. 1992, 29 175.

Compuesto	Pureza	Punto de Krafft (% en peso)	CMC (mmoles/L) a Temp. (°C)	Tensión superficial <sup>3</sup>
<sup>2</sup> NR es No referido				
<sup>3</sup> Tensión superficial sobre CMC				

Para verificar que la hidroviniación de estireno produce 3-fenil-1-buteno y no 2-fenil-1-buteno, se sintetizó 3-fenil(alquil lineal)benceno por métodos tradicionales y se comparó con 2-fenil(alquil lineal)benceno por análisis de GC. El 3-fenil-1-buteno produce 2-fenil(alquil lineal)benceno, mientras que el 2-fenil-1-buteno produce 3-fenil(alquil lineal)benceno por la metodología de los autores de la presente invención de metátesis cruzada referida.

El 3-fenilundecano se sintetizó mediante la adición de Grignard de fenilo a 3-undecanona, seguido de hidrogenación. Se inyectaron conjuntamente cantidades iguales de 2-fenilundecano (99,3% de pureza) y 3-fenilundecano (98,5% de pureza) y se analizaron por GC. El método y las condiciones de GC son como se describió anteriormente. Los resultados están representados en **Tabla 6**

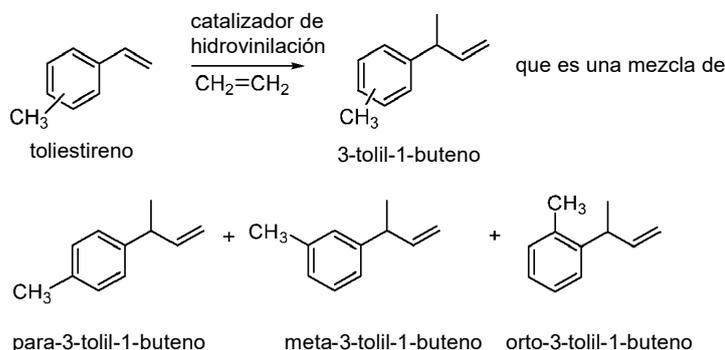
**Tabla 6** Comparación de GC de 2-fenilundecano y 3-fenilundecano

Compuesto	Pureza GC	Rt (min)	Comentarios
2-Fenildecano*	0,75%	10,095 min	Impureza en 3-fenilundecano.
3-Fenilundecano	48,25%	10,921 min	
1-Fenidecano*	0,38%	10,991 min	Impureza en 2-fenilundecano.
2-Fenilundecano	50,62%	11,371 min	

\* Compuesto sugerido de la biblioteca GC-MS

**Reacción 20. Síntesis de 3-tolil-1-buteno por hidroviniación de tolilestireno.**

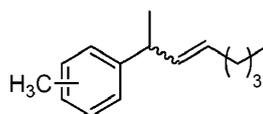
15



20 En una caja de guantes llena de argón, se combinaron  $(PPh_3)_2CoCl_2$  (0.080 g, 0,12 mmoles), diclorometano (5,0 ml) y tolilestireno (12,1 ml, 91,7 mmoles, [60% meta, 40% para, 1% orto]) en un reactor Parr revestido de vidrio de 25 ml equipado con una barra de agitación magnética. El reactor se selló y se enfrió a 0°C mientras el espacio libre superior se purgó con etileno. Se introdujo una solución de cloruro de dietilaluminio en hexanos (0,61 ml, 1,0 M, 0,61 mmoles). El reactor se selló rápidamente y se cargó con etileno (29,99 bar). Después de 20 minutos se liberó la presión, la reacción se pasó a través de un tapón de gel de sílice. El gel de sílice se lavó con hexanos (2 x 20 ml) y las fracciones orgánicas se combinaron y se concentraron por evaporación rotativa. La purificación posterior por destilación a vacío produjo 3-tolil-1-buteno (P.e. 36,5°C a 38,5°C a 0,65 mmHg, 12,5 g, rendimiento de 93,2% y pureza >99%). El 3-tolil-1-buteno se produjo con una pureza isomérica >99% (no se detectaron los isómeros 2-tolil-2-buteno ni 2-tolil-1-buteno por RMN  $H^1$  y se detectó <0,5% de 2-tolil-2-buteno mediante análisis GC).

30 RMN  $H^1$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  1,42 (m, 3H), 2,39-2,41 (m, 3H), 3,50 (p,  $J=6,6$  Hz, 1H), 5,05-5,17 (m, 2H), 6,07 (m, 1H), 7,05-7,30 (m, 4H).  
 RMN  $C_{13}$  (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  20,7, 20,8, 21,0, 21,4, 42,8, 43,1, 112,9, 112,9, 124,2, 136,8, 127,1, 128,0, 128,3, 129,1, 135,5, 137,9, 142,6, 143,3, 143,5, 145,5.

35 **Reacción 21. Preparación de 2-tolil-3-octeno.**



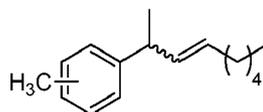
2-tolil-3-octeno

5 Dentro de una caja de guantes llena de argón, un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y una barra de agitación magnética se cargó con 5-deceno (9,6 g, 68 mmoles) y 3-tolil-1-buteno (5,0 g, 34 mmoles). La mezcla de reacción se calentó a 40°C y posteriormente se añadió una solución de C827 en diclorometano (57 µl, 15 mM, 25 ppm) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó a 40°C a 7 mmHg a vacío durante 2 horas y a continuación se dejó enfriar a temperatura ambiente antes de la filtración a través de un tapón de gel de sílice. El gel de sílice se lavó con hexanos (2 x 50 ml) y todas las fracciones orgánicas se combinaron y se concentraron bajo evaporación rotativa. Purificación posterior por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexanos) proporcionó 2-tolil-3-

10 octeno (5,1 g, 74%, >99% de pureza).  
 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0,89-0,96 (m, 3H), 1,30-1,44 (m, 7H), 2,00-2,10 (m, 2H), 2,34-2,38 (m, 3H), 3,41 (p, J=6,9 Hz, 1H), 5,43-5,53 (m, 1H), 5,57-5,66 (m, 1H), 7,10-7,25 (m, 4H).  
 RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14,0, 21,0, 21,5, 21,6, 22,2, 31,7, 32,2, 41,8, 42,2, 124,1, 126,6, 127,0, 127,9, 128,2, 129,0, 129,1, 135,0, 135,1, 135,3, 137,8, 143,6, 146,5.

15

#### Reacción 22. Preparación de 2-tolil-3-noneno.



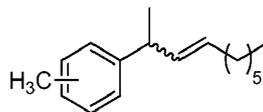
2-tolil-3-noneno

20 Dentro de una caja de guantes llena de argón, un vial de centelleo tapado con septo equipado con una barra de agitación magnética se cargó con 1-hepteno (0,52 g, 5,1 mmoles) y 3-tolil-1-buteno (0,25 g, 1,7 mmoles). La mezcla de reacción se calentó a 40°C y posteriormente se añadió una solución de C827 en diclorometano (71 µL, 7,3 mM, 300 ppm) a la mezcla de reacción. La reacción se ventiló perforando el septo con una aguja y se dejó agitando a 40°C. Después de 2 horas, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un tapón de gel de sílice. El gel de sílice se lavó con hexanos (2 x 10 ml) y todas las fracciones orgánicas se combinaron se concentraron bajo evaporación rotativa. Purificación posterior por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexanos) proporcionaron 2-tolil-3-noneno (140 mg, 38%, >97% de pureza).

25 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0,90-0,97 (m, 3H), 1,28-1,48 (m, 9H), 2,01-2,10 (m, 2H), 2,35-2,40 (m, 3H), 3,43 (p, J=6,9 Hz, 1H), 5,44-5,55 (m, 1H), 5,58-5,67 (m, 1H), 7,10-7,26 (m, 4H).

30 RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14,1, 21,0, 21,5, 21,6, 22,5, 29,2, 31,4, 32,5, 41,9, 42,2, 124,1, 126,6, 127,0, 127,9, 128,2, 129,0, 129,1, 129,2, 135,0, 135,1, 135,3, 137,8, 143,6, 146,5.

#### Reacción 23. Preparación de 2-tolil-3-deceno.



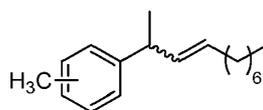
2-tolil-3-deceno

35 Dentro de una caja de guantes llena de argón, un vial de centelleo equipado con una barra de agitación magnética se cargó con 7-tetradeceno (0,51 g, 2,6 mmoles) y 3-tolil-1-buteno (0,25 g, 1,7 mmoles). La mezcla de reacción se calentó a 40°C y posteriormente se añadió una solución de C827 en diclorometano (5,7 µL, 15 mM, 50 ppm) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se dejó agitando a 40°C durante 2 horas y a continuación se enfrió a temperatura ambiente antes de la filtración a través de un tapón de gel de sílice. El gel de sílice se lavó con hexanos (2 x 10 ml) y todas las fracciones orgánicas se combinaron y se concentraron bajo evaporación rotativa. La purificación posterior por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexanos) proporcionó 2-tolil-3-deceno (160 mg, 39%, >99% de pureza).

40 RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0,88-0,95 (m, 3H), 1,25-1,44 (m, 11H), 2,00-2,09 (m, 2H), 2,32-2,38 (m, 3H), 3,41 (p, J=6,8 Hz, 1H), 5,43-5,53 (m, 1H), 5,56-5,66 (m, 1H), 7,10-7,26 (m, 4H).

45 RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14,1, 21,0, 21,5, 21,6, 22,7, 28,9, 29,5, 31,7, 32,5, 41,8, 42,2, 124,1, 126,6, 127,0, 127,9, 129,0, 129,1, 129,2, 135,0, 135,1, 135,3, 137,8, 143,6, 146,6.

#### 50 Reacción 24. Preparación de 2-tolil-3-undeceno.



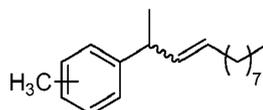
2-tolil-3-undeceno

Dentro de una caja de guantes llena de argón, un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación magnética se cargó con 1-noneno (0,56 g, 4,0 mmoles) y 3-tolil-1-buteno (0,50 g, 3,4 moles). Se preparó una solución de C<sub>6</sub>27 en diclorometano (170  $\mu$ l, 16 mM, 80 ppm) dentro de la caja de guantes y se añadió a esta mezcla de reacción. La mezcla de reacción se llevó fuera de la caja de guantes y se colocó a vacío (bomba de diafragma) donde se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró a continuación a través de un tapón de gel de sílice. El gel de sílice se lavó con hexanos (2 x 10 ml) y todas las fracciones orgánicas se combinaron y se concentraron bajo evaporación rotativa. Purificación posterior por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexanos) proporcionaron 2-tolil-3-undeceno (200 mg, 24%, >90% de pureza).

RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0,86-0,94 (m, 3H), 1,21-1,44 (m, 13H), 1,98-2,06 (m, 2H), 2,31-2,37 (m, 3H), 3,40 (p,  $J=7,0$  Hz, 1H), 5,41-5,53 (m, 1H), 5,55-5,65 (m, 1H), 7,10-7,26 (m, 4H).

RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  14,1, 21,0, 21,5, 21,6, 22,7, 29,1, 29,5, 31,9, 32,5, 41,8, 42,2, 124,1, 126,6, 127,0, 127,9, 128,0, 129,0, 129,1, 129,2, 135,0, 135,1, 135,3, 137,8, 143,6, 146,6.

#### Reacción 25. Preparación de 2-tolil-3-dodeceno.



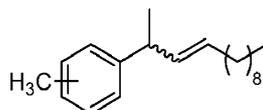
2-tolil-3-dodeceno

Dentro de una caja de guantes llena de argón, un vial de centelleo equipado con una barra de agitación magnética se cargó con 9-octadeceno (0,76 g, 2,6 mmoles) y 3-tolil-1-buteno (0,25 g, 1,7 mmoles). La mezcla de reacción se calentó a 40°C y posteriormente se añadió una solución de C827 en diclorometano (5,7  $\mu$ L, 15 mM, 50 ppm) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se dejó agitando a 40°C durante 2 horas. La mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se filtró a través de un tapón de gel de sílice. El gel de sílice se lavó con hexanos (2 x 15 ml) y todas las fracciones orgánicas se combinaron y se concentraron bajo evaporación rotativa. La purificación posterior por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexanos) proporcionó 2-tolil-3-dodeceno (180 mg, 41%, >99% de pureza).

RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0,89-0,96 (m, 3H), 1,25-1,45 (m, 15H), 2,00-2,09 (m, 2H), 2,34-2,39 (m, 3H), 3,42 (p,  $J=6,9$  Hz, 1H), 5,44-5,54 (m, 1H), 5,58-5,66 (m, 1H), 7,10-7,26 (m, 4H).

RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  14,1, 21,0, 21,5, 21,6, 22,7, 29,2, 29,3, 29,4, 29,5, 29,6, 31,9, 32,6, 41,9, 42,2, 124,1, 126,6, 127,0, 128,0, 128,2, 129,0, 129,1, 129,2, 135,0, 135,1, 135,3, 137,8, 143,6, 146,6.

#### Reacción 26. Preparación de 2-tolil-3-trideceno.



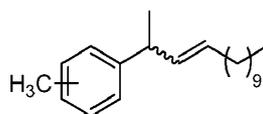
2-tolil-3-trideceno

Dentro de una caja de guantes llena de argón, un matraz de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y una barra de agitación magnética se cargó con 1-undeceno (1,59 g, 10,3 mmoles) y 3-tolil-1-buteno (0,50 g, 3,4 mmoles). La mezcla de reacción se calentó a 40°C y posteriormente se añadió una solución de C827 en diclorometano (5,7  $\mu$ l, 15 mM, 25 ppm) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se dejó agitando a 40°C con un vacío de 7 mmHg durante 2 horas. La mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente y se filtró a través de un tapón de gel de sílice. El gel de sílice se lavó con hexanos (2 x 30 ml) y todas las fracciones orgánicas se combinaron y se concentraron bajo evaporación rotativa. La purificación posterior por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexanos) proporcionó 2-tolil-3-trideceno (40 mg, 4,3%, > 94% de pureza).

RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0,87-0,95 (m, 3H), 1,23-1,44 (m, 17H), 1,98-2,06 (m, 2H), 2,32-2,37 (m, 3H), 3,40 (p,  $J=6,8$  Hz, 1H), 5,41-5,51 (m, 1H), 5,55-5,64 (m, 1H), 7,10-7,26 (m, 4H).

RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  14,1, 21,0, 21,5, 21,6, 22,7, 29,2, 29,3, 29,4, 29,5, 29,6, 31,9, 32,5, 41,8, 42,2, 124,1, 126,6, 127,0, 127,9, 128,2, 129,0, 129,1, 129,2, 134,9, 135,1, 135,3, 137,8, 143,6, 146,6.

#### Reacción 27. Preparación de 2-tolil-3-tetradeceno.



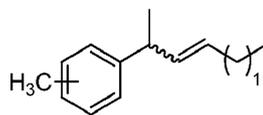
2-tolil-3-tetradeceno

Dentro de una caja de guantes llena de argón, se agregó 1-dodeceno (1,73 g, 10,3 mmoles) y 3-tolil-1-buteno (0,50 g, 3,4 mmoles) a un frasco de centelleo secado en horno equipado con una barra de agitación magnética. La mezcla de reacción se calentó a 40°C y posteriormente se añadió una solución de C827 en diclorometano (9,0 µL, 10 mM, 25 ppm) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se dejó agitando a 40°C con un vacío de 7 mmHg durante 2 horas. La mezcla de reacción se enfrió a continuación a temperatura ambiente, se diluyó con hexanos y se filtró a través de un tapón de gel de sílice. El gel de sílice se lavó con hexanos (2 x 30 ml) y todas las fracciones orgánicas se combinaron y se concentraron bajo evaporación rotativa. La purificación posterior por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexanos) proporcionó 2-tolil-3-tetradeceno (36 mg, 3,7%, >98% de pureza).

RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0,86-0,93 (m, 3H), 1,22-1,45 (m, 19H), 1,99-2,07 (m, 2H), 2,30-2,38 (m, 3H), 3,41 (p, J=6,9 Hz, 1H), 5,40-5,49 (m, 1H), 5,54-5,64 (m, 1H), 7,11-7,26 (m, 4H).

RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14,1, 21,0, 21,5, 21,6, 22,7, 29,2, 29,3, 29,4, 29,5, 29,6, 31,9, 32,5, 41,8, 42,2, 124,1, 126,6, 127,0, 127,9, 128,2, 129,0, 129,1, 129,2, 134,9, 135,1, 135,3, 137,8, 143,6, 146,6.

#### Reacción 28. Preparación de 2-tolil-3-hexadeceno.



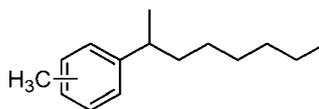
2-tolil-3-hexadeceno

Dentro de una caja de guantes llena de argón, un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación magnética se cargó con 1-tetradeceno (0,88 g, 4,5 mmoles) y 3-tolil-1-buteno (0,50 g, 3,4 mmoles). Se preparó una solución de C<sub>6</sub>27 en diclorometano (170 µl, 16 mM, 80 ppm) dentro de la caja de guantes y se agregó a esta reacción. La mezcla de reacción se llevó fuera de la caja de guantes y se colocó a vacío (bomba de diafragma) donde se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró a continuación a través de un tapón de gel de sílice. El gel de sílice se lavó con hexanos (2 x 10 ml) y todas las fracciones orgánicas se combinaron y se concentraron bajo evaporación rotativa. La purificación posterior por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexanos) proporcionó 2-tolil-3-hexadeceno (240 mg, 22%, >96% de pureza).

RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0,89-0,96 (m, 3H), 1,25-1,44 (m, 23H), 1,99-2,08 (m, 2H), 2,33-2,36 (m, 3H), 3,41 (p, J=7,0 Hz, 1H), 5,42-5,53 (m, 1H), 5,57-5,66 (m, 1H), 7,10-7,26 (m, 4H),

RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14,1, 21,0, 21,5, 21,6, 22,7, 29,2, 29,4, 29,5, 29,7, 29,7, 31,9, 32,5, 41,8, 42,2, 124,1, 126,6, 127,0, 127,9, 128,2, 129,0, 129,1, 129,2, 134,9, 135,1, 135,3, 137,8, 143,6, 146,5.

#### Reacción 29. Preparación de 2-toliloctano.



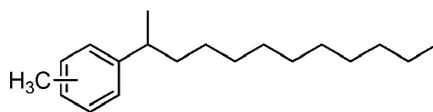
2-toliloctano

Un reactor Parr equipado con un precinto de presión, revestimiento de vidrio y barra de agitación magnética se cargó con 2-tolil-3-octeno (2,0 g, 9,9 mmoles), acetato de etilo (9,0 ml) y Pd/C (21,0 mg, carga de 2,5% en moles). La mezcla de reacción se roció con hidrógeno, se calentó a 40°C y se presurizó a 1,72 bar de hidrógeno. La reacción se dejó agitando a 40°C bajo 1,72 bar de hidrógeno hasta que se determinó la conversión completa mediante cromatografía de gases. El recipiente de reacción se ventiló, se enfrió a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se filtró a través de un tapón de gel de sílice. El gel de sílice se lavó con hexanos (2 x 40 ml) y todas las fracciones orgánicas se combinaron. La evaporación posterior del disolvente bajo evaporación rotativa proporcionó 2-toliloctano (2,0 g, 99%, >98% de pureza).

RMN H<sup>1</sup> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0,85-0,92 (m, 3H), 1,11-1,35 (m, 11H), 1,49-1,66 (m, 2H), 2,32-2,38 (m, 3H), 2,59-2,71 (m, 1H), 6,98-7,23 (m, 4H).

RMN C<sub>1</sub><sup>3</sup> (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 14,1, 21,0, 21,5, 22,3, 22,4, 22,7, 27,7, 29,4, 31,8, 38,5, 38,5, 39,5, 39,9, 124,0, 126,5, 126,8, 127,8, 128,1, 128,9, 135,1, 137,7, 145,0, 148,0.

#### Reacción 30. Preparación de 2-tolildodecano.



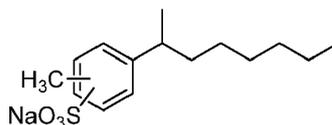
2-tolildodecano

Un reactor Parr equipado con sello de presión, revestimiento de vidrio y barra de agitación magnética se cargó con 2-tolil-3-dodeceno (2,0 g, 7,7 mmoles), acetato de etilo (8,0 ml) y Pd/C (20,6 mg, carga de 2,5% en moles). La mezcla de reacción se roció con hidrógeno, se calentó a 40°C y se presurizó a 1,72 bar de hidrógeno. La reacción se dejó agitando a 40°C bajo 1,72 bar de hidrógeno hasta que se determinó la conversión completa mediante cromatografía de gases. El recipiente de reacción se ventiló, se enfrió a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se filtró a través de un tapón de gel de sílice. El gel de sílice se lavó con hexanos (2 x 40 ml) y todas las fracciones orgánicas se combinaron. La evaporación posterior del disolvente bajo evaporación rotativa proporcionó 2-tolildodecano (2,0 g, 99%, >98% de pureza).

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0,88-0,94 (m, 3H), 1,14-1,37 (m, 19H), 1,49-1,67 (m, 2H), 2,33-2,38 (m, 3H), 2,59-2,72 (m, 1H), 6,98-7,23 (m, 4H).

RMN  $\text{C}_1^3$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  14,1, 21,0, 21,5, 22,3, 22,4, 22,7, 27,8, 29,4, 29,6, 29,6, 29,7, 29,8, 31,9, 38,5, 38,5, 39,5, 39,9, 124,0, 126,5, 126,8, 127,8, 128,1, 128,9, 135,1, 137,7, 145,0, 148,0.

### Reacción 31. Preparación de 2-toliloctanosulfonato de sodio.



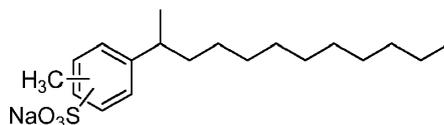
2-toliloctanosulfonato de sodio

A un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación se le añadió 2-toliloctano (1,5 g, 7,3 mmoles). La mezcla de reacción se roció con argón, se enfrió a 0°C y se añadió gota a gota oleum (2,0 g, 4,9 mmoles, 20% libre de  $\text{SO}_3$ ), mediante una jeringa de adición, a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante 45 minutos a 0°C y a continuación durante 1,5 horas a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla de reacción se añadió lentamente a una solución agitada de NaOH (ac) al 20% (4,5 ml) a 0°C. Una vez completada la adición, la suspensión resultante se agitó durante 1,5 horas adicionales. El sólido se aisló posteriormente por filtración, se lavó con agua enfriada con hielo (2 x 15 ml) y se secó a vacío a 80°C para producir 2-toliloctanosulfonato de sodio (280 mg, 12%, >98% de pureza).

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  0,77-0,85 (m, 3H), 0,98-1,30 (m, 11H), 1,43-1,54 (m, 2H), 2,48 (s, 3H), 2,53-2,65 (m, 1H), 6,88-6,95 (m, 2H), 7,58-7,64 (m, 1H).

RMN  $\text{C}_1^3$  (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  13,8, 20,1, 22,0, 22,2, 27,0, 28,6, 31,1, 37,6, 38,7, 122,8, 126,5, 129,1, 135,2, 143,8, 147,7.

### Reacción 32. Preparación de 2-tolildodecanosulfonato de sodio.



2-tolildodecanosulfonato de sodio

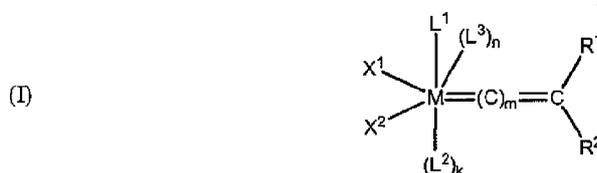
A un matraz de fondo redondo equipado con una barra de agitación se le añadió 2-tolildodecano (1,8 g, 6,9 mmoles). La mezcla de reacción se roció con argón, se enfrió a 0°C y se añadió gota a gota oleum (2,34 g, 5,85 mmoles, 20% libre de  $\text{SO}_3$ ), mediante una jeringa de adición, a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante 45 minutos a 0°C y a continuación durante 1,5 horas a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla de reacción se añadió lentamente a una solución agitada de NaOH al 20% (ac) (10 ml) a 0°C. Una vez completada la adición, la suspensión resultante se agitó durante 1,5 horas adicionales. El sólido se aisló posteriormente por filtración, se lavó con agua enfriada con hielo (2 x 15 ml) y se secó a vacío a 80°C para producir 2-tolildodecanosulfonato de sodio (580 mg, 23%, pureza >98%).

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  0,76-0,90 (m, 3H), 0,98-1,34 (m, 19H), 1,42-1,56 (m, 2H), 2,48 (s, 3H), 2,54-2,64 (m, 1H), 6,85-6,97 (m, 2H), 7,58-7,66 (m, 1H).

RMN  $\text{C}_1^3$  (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) 13,9, 20,1, 22,0, 22,2, 27,1, 28,6, 28,9, 29,0, 29,0, 31,2, 37,6, 38,7, 122,8, 126,6, 129,0, 135,2, 143,8, 147,7.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar al menos un producto de metátesis cruzada, comprendiendo el método: formar una primera composición que comprende al menos un sustrato de metátesis cruzada, al menos un catalizador de hidroviniación y etileno; someter la primera composición a condiciones eficaces para promover una reacción de hidroviniación para formar al menos un sustrato de metátesis cruzada hidroviniado; formar una segunda composición que comprende al menos un sustrato de metátesis cruzada hidroviniado, al menos un sustrato olefínico y al menos un catalizador de metátesis de olefina; y someter la segunda composición a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis cruzada para formar al menos un producto de metátesis cruzada.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un sustrato de metátesis cruzada es estireno o estireno sustituido.
3. El método de la reivindicación 2, en donde el estireno sustituido se selecciona entre isómeros orto, meta o para sustituidos de tolistireno, etilistireno, propilistireno, isopropilistireno, butilistireno, sec-butilistireno, isobutilistireno, terc-butilistireno, fluoroestireno, cloroestireno, bromoestireno, yodoestireno, nitroestireno, cianoestireno, acetoxiestireno, hidroxiestireno, compuestos de alcoxiestireno, aminostireno, compuestos de aminoestireno sustituidos, naftilistireno y bifenilistireno.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un sustrato olefínico se selecciona entre olefinas internas, alfa olefinas o una de sus combinaciones.
5. El método de la reivindicación 4, en donde las alfa olefinas son alfa olefinas lineales que tienen una fórmula química  $RR'C=CH_2$ , donde R es H o metilo y R' es un grupo alquilo  $C_2$  a  $C_{19}$ , en donde el grupo alquilo se selecciona entre grupos hidrocarbonados saturados lineales, donde los átomos de carbono en la cadena alquílica tienen solo átomos de hidrógeno o un grupo metilo unido a ellos.
6. El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un sustrato de metátesis cruzada hidroviniado es 3-fenil-1-buteno o 3-fenil-1-buteno sustituido.
7. El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un catalizador de metátesis de olefinas es un complejo de metal de transición del Grupo 8 que tiene la estructura de fórmula (I):



en el que:

- M es un metal de transición del Grupo 8;  
 $L^1$ ,  $L^2$ , y  $L^3$  se seleccionan independientemente entre ligandos neutros donadores de electrones;  
 n es 0 o 1, tal que  $L^3$  puede estar presente o no;  
 m es 0, 1 o 2;  
 k es 0 o 1;  
 $X^1$  y  $X^2$  son independientemente ligandos aniónicos; y  
 $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos e hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido, en donde uno o ambos  $R^1$  y  $R^2$  pueden tener la estructura  $-(W)_n-U^+V^-$ , en la que W se selecciona entre hidrocarbilenos, hidrocarbilenos sustituidos, hidrocarbilenos que contienen heteroátomos o hidrocarbilenos que contienen heteroátomos sustituidos; U es un elemento cargado positivamente del Grupo 15 o del Grupo 16 sustituido con hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, o hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido; V es un contraion cargado negativamente; y n es cero o 1,
- en donde dos o más de  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $R^1$  y  $R^2$  se pueden tomar juntos para formar uno o más grupos cíclicos, y adicionalmente en donde uno o más cualesquiera de  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $R^1$  y  $R^2$  se pueden anclar a un soporte.

8. El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un producto de metátesis cruzada es 2-fenil(alqueno lineal)benceno o 2-tolil(alqueno lineal)benceno.

9. El método de la reivindicación 8, que comprende adicionalmente someter el 2-fenil-alqueno lineal a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar 2-fenil(alquilo lineal)benceno en donde el (alquilo lineal)benceno tiene al menos un grupo alquilo lineal, donde el grupo alquilo lineal comprende cualquier

número de átomos de carbono entre 6 y 22 unidos entre sí para formar una cadena lineal, en donde los átomos de carbono de la cadena lineal tienen solo átomos de hidrógeno, o uno o dos grupos metilo unidos a ellos como apéndices, y en donde el benceno el anillo está unido al grupo alquilo lineal en un átomo de carbono que es adyacente al átomo de carbono terminal de la cadena lineal.

5 10. El método de la reivindicación 9, que comprende adicionalmente someter el 2-fenil(alquil lineal)benceno a condiciones eficaces para promover una reacción de sulfonación aromática para formar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato, en donde el grupo sulfonato está anclado al anillo de benceno del 2-fenil(alquil lineal)benceno, independientemente de la posición del grupo sulfonato en el anillo de benceno con respecto a la  
10 ubicación del grupo alquilo lineal.

11. El método de la reivindicación 8, que comprende adicionalmente someter el 2-tolil(alqueno lineal)benceno a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar 2-tolil(alquil lineal)benceno.

15 12. El método de la reivindicación 11, que comprende adicionalmente someter el 2-tolil(alquil lineal)benceno a condiciones eficaces para promover una reacción de sulfonación aromática para formar 2-tolil(alquil lineal)bencenosulfonato.

20 13. El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un producto de metátesis cruzada es 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido.

25 14. El método de la reivindicación 13, que comprende adicionalmente someter el 2-fenil(alqueno lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover la hidrogenación de olefinas para formar 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido.

30 15. El método de la reivindicación 14, que comprende adicionalmente someter el 2-fenil(alquil lineal)benceno sustituido a condiciones eficaces para promover una reacción de sulfonación aromática para formar 2-fenil(alquil lineal)bencenosulfonato sustituido, en donde el grupo sulfonato está unido al anillo de benceno del 2-fenil(alquil lineal)benceno, independientemente de la posición del grupo sulfonato en el anillo de benceno con respecto a la ubicación del grupo alquilo lineal.

**FIG. 1** Estructuras químicas de catalizadores de hidrovinilación HV-1 a HV-16

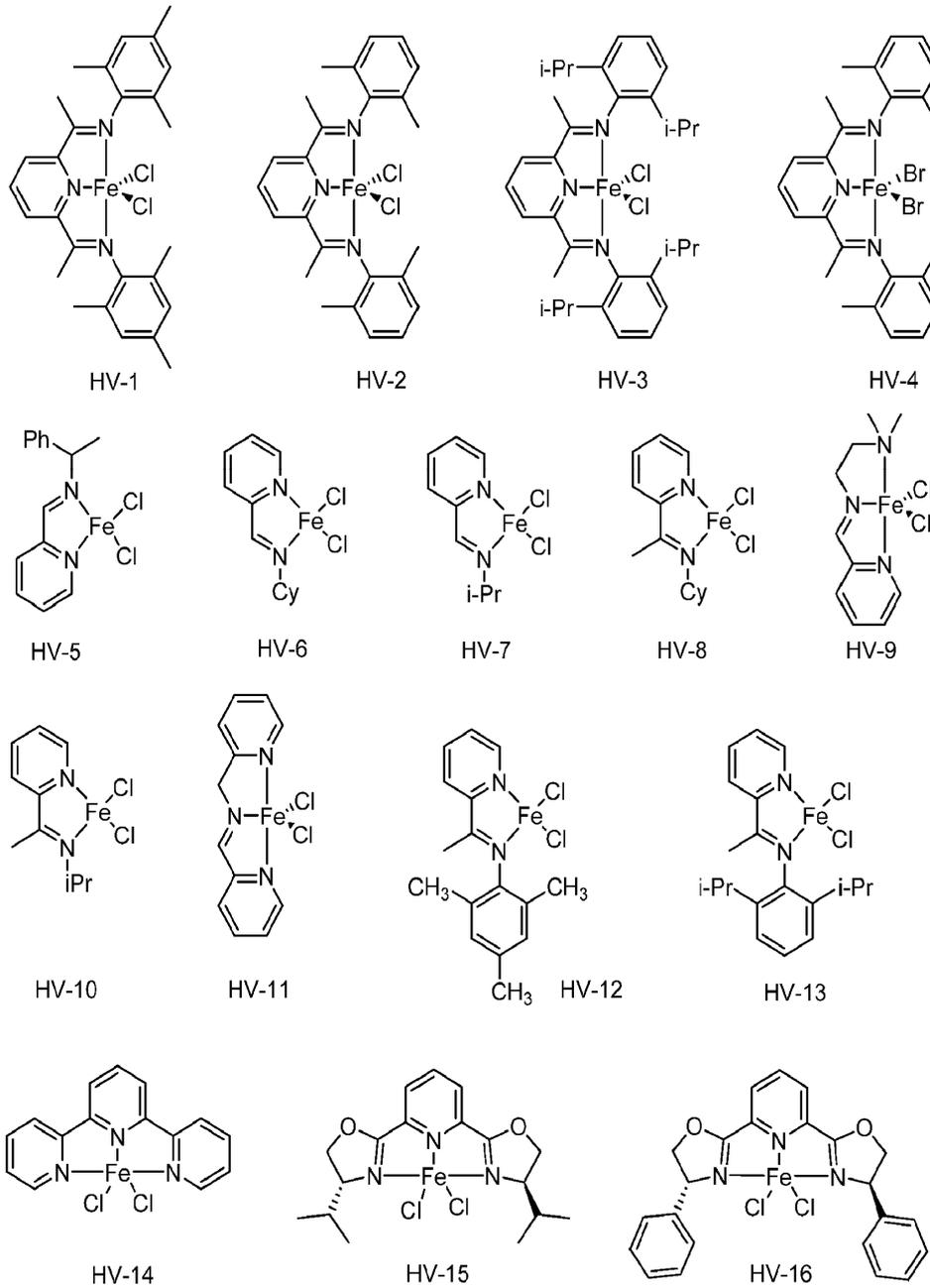


FIG. 2 RMN H<sup>1</sup> de 3-fenil-1-buteno en CDCl<sub>3</sub>

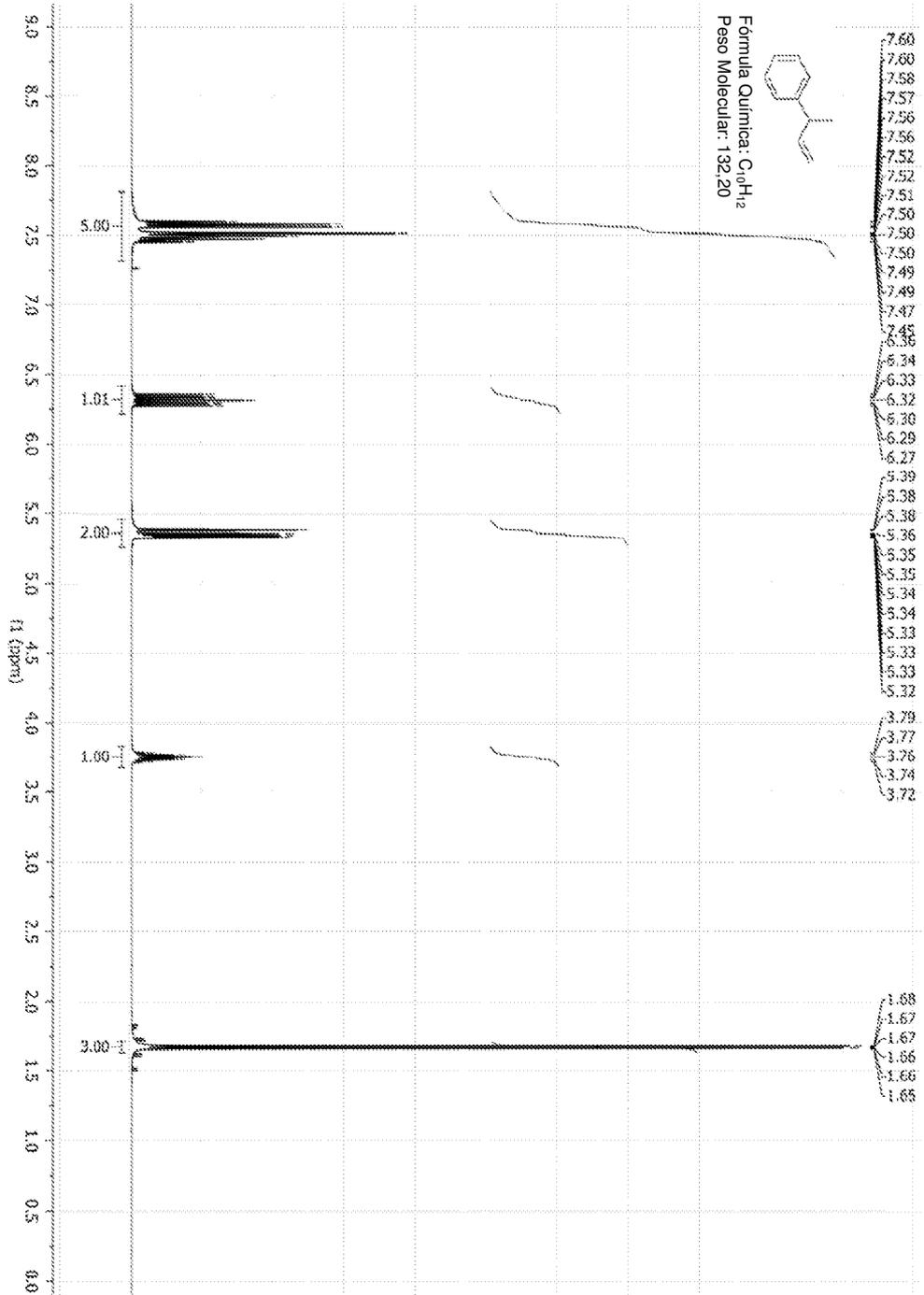


FIG. 3 RMN H<sup>1</sup> de 3-tolil-1-buteno en CDCl<sub>3</sub>

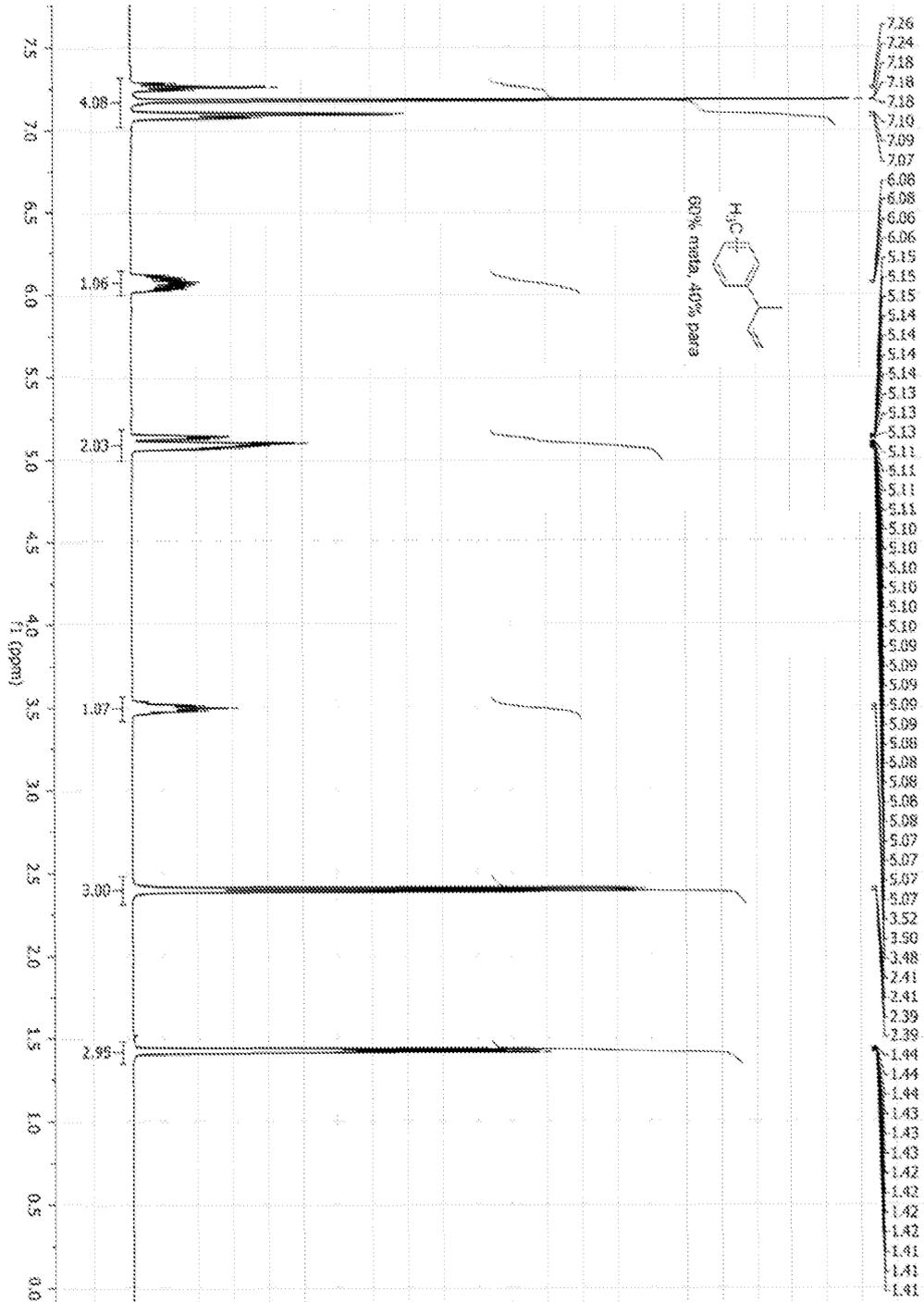
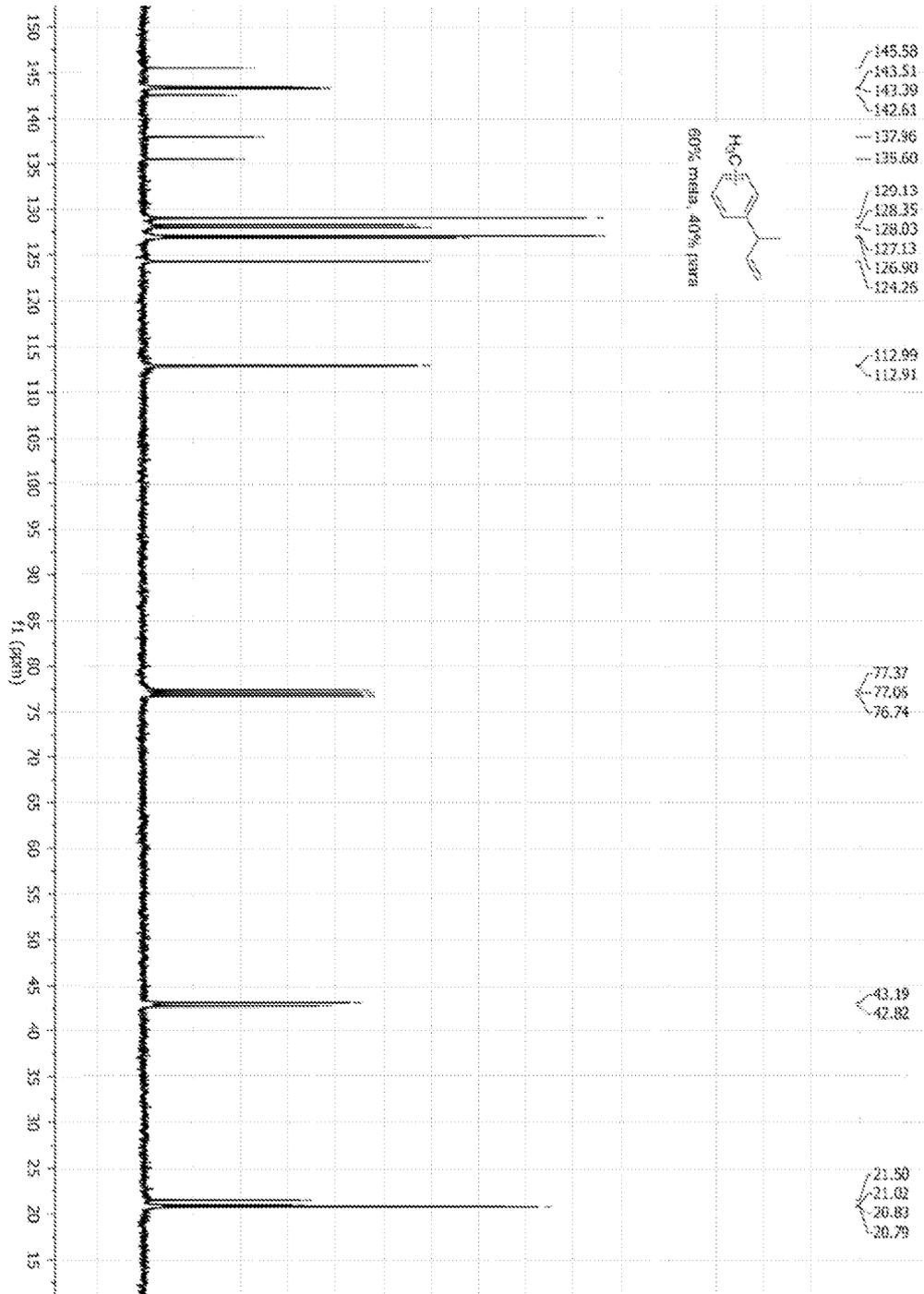
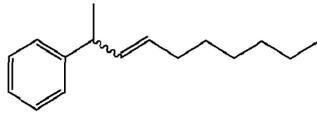


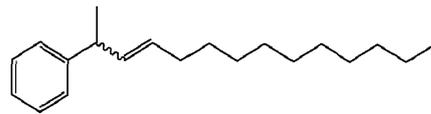
FIG. 4 RMN C<sup>13</sup> de 3-tolil-1-buteno en CDCl<sub>3</sub>



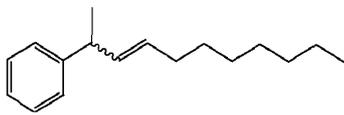
**FIG. 5** Estructuras de 2-fenil-3-alkeno representativas



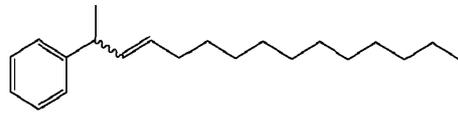
2-fenil-3-deceno



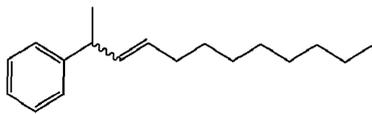
2-fenil-3-tetradeceno



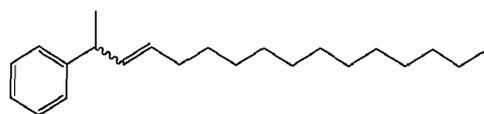
2-fenil-3-undeceno



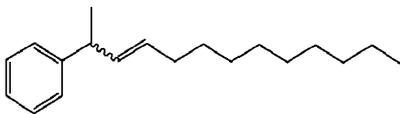
2-fenil-3-pentadeceno



2-fenil-3-dodeceno

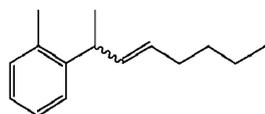


2-fenil-3-hexadeceno

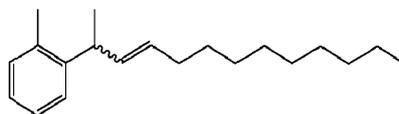


2-fenil-3-trideceno

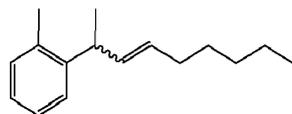
**FIG. 6** Estructuras de 2-(orto-tolil)-3-alkeno representativas



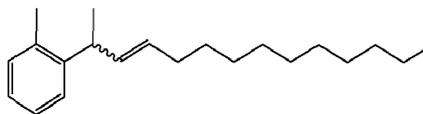
2-(orto-tolil)-3-octeno



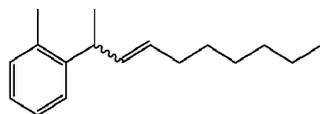
2-(orto-tolil)-3-trideceno



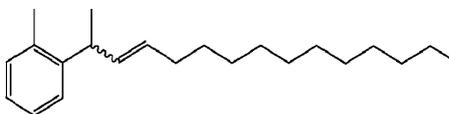
2-(orto-tolil)-3-noneno



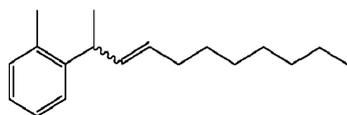
2-(orto-tolil)-3-tetradeceno



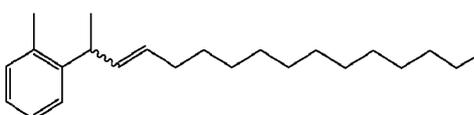
2-(orto-tolil)-3-deceno



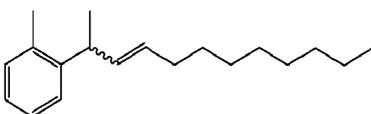
2-(orto-tolil)-3-pentadeceno



2-(orto-tolil)-3-undeceno

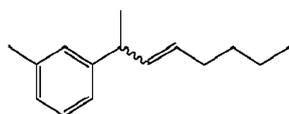


2-(orto-tolil)-3-hexadeceno

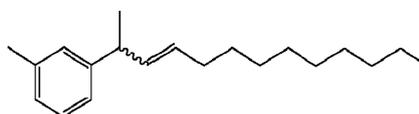


2-(orto-tolil)-3-dodeceno

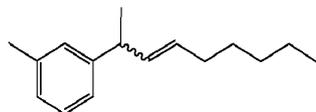
**FIG. 7** Estructuras de 2-(meta-tolil)-3-alkeno representativas



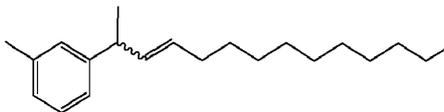
2-(meta-tolil)-3-octeno



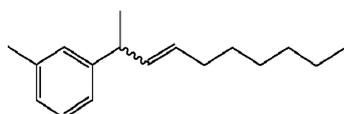
2-(meta-tolil)-3-trideceno



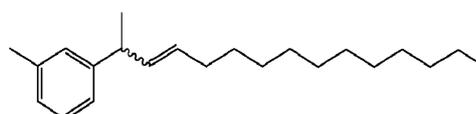
2-(meta-tolil)-3-noneno



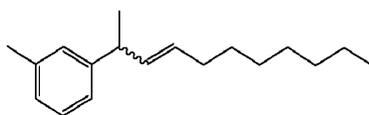
2-(meta-tolil)-3-tetradeceno



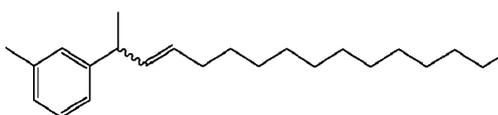
2-(meta-tolil)-3-deceno



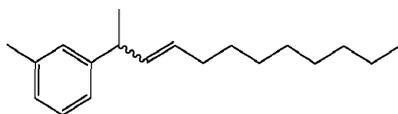
2-(meta-tolil)-3-pentadeceno



2-(meta-tolil)-3-undeceno

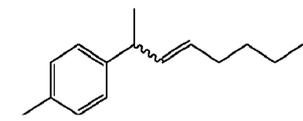


2-(meta-tolil)-3-hexadeceno

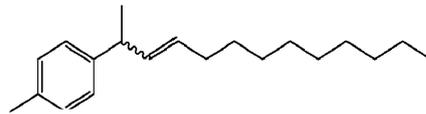


2-(meta-tolil)-3-dodeceno

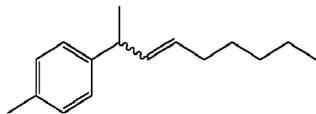
**FIG. 8** Estructuras de 2-(para-tolil)-3-alkeno representativas



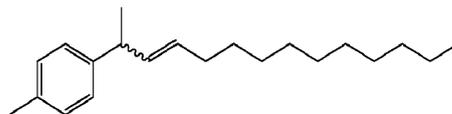
2-(para-tolil)-3-octeno



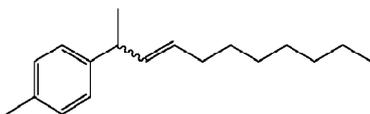
2-(para-tolil)-3-trideceno



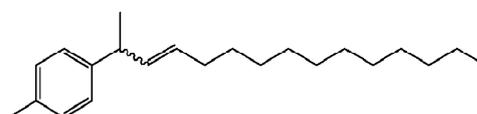
2-(para-tolil)-3-noneno



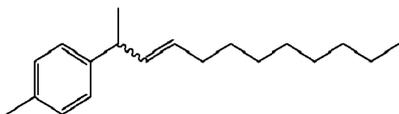
2-(para-tolil)-3-tetradeceno



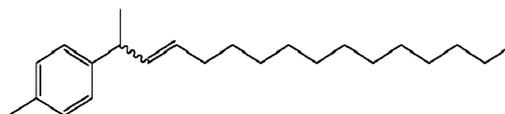
2-(para-tolil)-3-undeceno



2-(para-tolil)-3-pentadeceno



2-(para-tolil)-3-dodeceno



2-(para-tolil)-3-hexadeceno