

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 603**

51 Int. Cl.:

C07F 15/00 (2006.01)

C07C 6/04 (2006.01)

C07C 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2012 PCT/US2012/063898**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2013 WO13070725**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2012 E 12847700 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2780349**

54 Título: **Complejos de wolframio oxo alquilideno para la metátesis de olefinas selectiva de Z**

30 Prioridad:

07.11.2011 US 201161556643 P

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

03.01.2020

73 Titular/es:

MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY (50.0%)

**77 Massachusetts Avenue
Cambridge, MA 02139, US y
TRUSTEES OF BOSTON COLLEGE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SCHROCK, RICHARD ROYCE;
PERYSHKOV, DMITRY VYACHESLAVOVICH y
HOVEYDA, AMIR H.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 736 603 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

Complejos de wolframio oxo alquilideno para la metátesis de olefinas selectiva de Z

Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas

5 La presente invención reivindica prioridad a la Solicitud Provisional de los Estados Unidos, número de serie 61/556 643, presentada el 7 de noviembre de 2011.

Declaración sobre la investigación o el desarrollo de patrocinio federal

Esta invención se hizo con el apoyo del gobierno con la subvención nº DE-FG02-86ER13564 concedida por el Departamento de Energía de los Estados Unidos y con la subvención nº CHE-1111133 concedida por la Fundación Nacional de Ciencias. El Gobierno tiene ciertos derechos sobre esta invención.

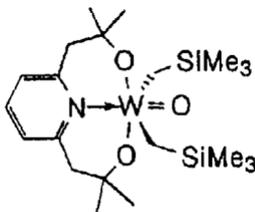
10 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a precursores de catalizadores de metátesis de olefinas.

Antecedentes

15 La metátesis catalítica de olefinas ha transformado la síntesis química y ofrece rutas excepcionalmente eficientes para la síntesis de alquenos. Un gran número de moléculas comercialmente importantes contienen olefinas. Dichas especialidades químicas incluyen moléculas biológicamente activas, compuestos oleoquímicos, renovables, compuestos de química fina y materiales poliméricos, por nombrar algunos. Además, muchas reacciones en la química orgánica requieren alquenos como materiales de partida. Por consiguiente, sigue habiendo una necesidad no satisfecha de métodos y catalizadores mejorados para la reacción de metátesis.

20 Y. Nakayama et al: "Activation of a *trans*-Dialkyl(oxo)tungsten Complex Bearing a 2,6-Pyridinediethanolate Ligand with Aluminum Cocatalysts to Catalyze the ROMP of Norbornene", *Chem. Lett.*, 2000, páginas 434-435, describen un complejo de *trans*-bis(trimetilsililmetil)(oxo)wolframio que lleva un ligando tridentado O-N-O, $WO(Me_4pyde)(CH_2SiMe_3)$ (pyde = 2,6-piridinadietanolato)



25 que catalizaba la polimerización por apertura de anillo (ROMP) del norborneno, aunque su actividad era bastante lenta. La actividad del complejo podría mejorarse drásticamente con el uso de $AlEt_3$ o $AlCl_3$ como cocatalizador.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1. Dibujo del elipsoide térmico de **I-1** (no perteneciente a la invención).

30 Figura 2. Dibujo del elipsoide térmico (50% de probabilidad) de *sin*- $W(O)(CH-t-Bu)(OH IPT)(Me_2Pyr)$ (**I-2**). Para mayor claridad se han omitido los átomos de hidrógeno. Distancias de enlace seleccionadas (Å) y ángulos (°): $W1-C1 = 1.886$ (3), $W1-O2 = 1.695$ (3), $W1-O1 = 1.868$ (2), $W1-N1 = 2.001$ (2), $W1-O1-C21 = 166.9$ (2), $W1-C1-C2 = 136.7$ (3).

35 Figura 3. Dibujo del elipsoide térmico (50% de probabilidad) de *sin*- $W(O)(CH-t-Bu)(OHMT)(Me_2Pyr)(PMe_2Ph)$ (**I-4**). Para mayor claridad se han omitido los átomos de hidrógeno. Las moléculas de disolvente no se muestran. Distancias de enlace seleccionadas (Å) y ángulos (°): $W1-C1 = 1.900$ (3), $W1-O2 = 1.717$ (2), $W1-O1 = 1.964$ (2), $W1-N1 = 2.074$ (2), $W1-P1 = 2.580$ (1), $W1-O1-C21 = 159.8$ (2), $W1-C1-C2 = 141.0$ (2).

Figura 4. Típico espectro de RMN 1H del producto de la mezcla homoacoplamiento de 1-octeno. Región olefínica del espectro de RMN 1H (en $CDCl_3$) de un producto bruto de homoacoplamiento de 1-octeno promovido por **I-4**. No se puede observar ningún producto *trans* (a ~ 5.38 ppm). El asterisco indica etileno residual.

40 Figura 5. Dibujo del elipsoide térmico (50% de probabilidad) de $W(O)(B(C_6F_5)_3)(CH-t-Bu)(OHMT)(Me_2Pyr)$ (**I-6**). Para mayor claridad se han omitido los átomos de hidrógeno. Distancias de enlace seleccionadas (Å) y ángulos (°): $W1-C1 = 1.868$ (2), $W1-O2 = 1.759$ (2), $W1-O1 = 1.860$ (2), $W1-N1 = 1.968$ (2), $B1-O2 = 1.571$ (3), $W1-O1-C21 = 150.9$ (1), $W1-C1-C2 = 155.4$ (2)

45 Figura 6. Espectro de RMN 1H de la disolución de $WO(CH-t-Bu)(Me_2Pyr)$ (HIPTO) en C_6D_6 después de la adición de 1,01325 bar (1 atm) de etileno. Las señales atribuidas a los metalaciclos sustituidos y no sustituidos propuestos se marcan con * y #, respectivamente.

Figura 7. Espectros de RMN 1H de temperatura variable de **I-2** y la mezcla de **I-2** y $B(C_6F_5)_3$.

Figura 8. Diagrama del elipsoide térmico (50% de probabilidad) de $W(O)(CH-t-Bu)(Ph_2Pyr)(OHMT)$. Para mayor

claridad se han omitido los átomos de hidrógeno. Distancias de enlace seleccionadas (Å) y ángulos (grados): W1-C1 = 1.895 (2), W1-O1 = 1.690 (1), W1-O2 = 1.894 (1), W1-N1 = 2.037 (2); W1-C1-C2 = 141.1 (1), W1-O2-C6 = 143.1 (1).

Figura 9. Diagrama del elipsoide térmico (50% de probabilidad) de W(O)(CH-t-Bu)[N(C₆F₅)₂](OHMT)(PMe₂Ph). Para mayor claridad se han omitido los átomos de hidrógeno. Distancias de enlace seleccionadas (Å) y ángulos (grados): W1-C1 = 1.898 (2), W1-O1 = 1.710 (2), W1-O2 = 1.965 (1), W1-N1 = 2.127 (2), W1-P1 = 2.564 (1), W1-C1-C2 = 141 (2), W1-O2-C6 = 154.0 (1).

Figura 10. Diagrama del elipsoide térmico (50% de probabilidad) de W(O)(C₃H₆)(OHMT)(Silox) de pirámide cuadrada. Para mayor claridad se han omitido los átomos de hidrógeno, a excepción de los del metalaciclo. Sólo se muestra el componente principal del desorden. Distancias de enlace seleccionadas (Å) y ángulos (grados): W1-C1 = 2.172 (3), W1-C3 = 2.168 (3), W1-O1 = 1.690 (2), W1-O2 = 1.896 (2), W1-O3 = 1.875 (3), C1-C2 = 1.527 (4), C2-C3 = 1.522 (4); W1-C1-C2 = 95.0 (2), W1-C3-C2 = 95.4 (2), C1-C2-C3 = 95.6 (2), C1-W1-C3 = 62.7 (1), O2-W1-O3 = 103.3 (1), O1-W1-O2 = 113.6 (1), O1-W1-O3 = 113.4 (1), W1-O2-C4 = 148.0 (1), W1-O3-Si1 = 161.9 (4). (No perteneciente a la invención).

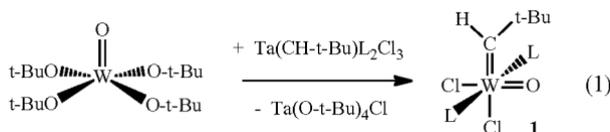
Figura 11. Diagrama del elipsoide térmico (50% de probabilidad) de W(O)(CH₂)(OHMT)₂ tetraédrico. Para mayor claridad se han omitido los átomos de hidrógeno, excepto los que están en el metilideno. Sólo se muestra el componente principal del desorden. Distancias de enlace seleccionadas (Å) y ángulos (grados): W1-C1 = 1.895 (8), W1-O1 = 1.694 (5), W1-O2 = 1.881 (2), W1-O3 = 1.917 (2); W1-C1-H1A = 109 (3), W1-C1-H1B = 127 (3), H1A-C1-H1B = 123 (4), O1-W1-C1 = 103.1 (3), W1-O2-C2 = 136.3 (2), W1-O3-C26 = 138.6 (2). (No perteneciente a la invención).

Descripción detallada de ciertas realizaciones

1. Descripción general de ciertas realizaciones de la invención

Al inicio del desarrollo de los catalizadores de metátesis de olefinas que contienen wolframio, se demostró que se producían sistemas metatéticamente más activos y reproducibles cuando los complejos wolframio oxo se empleaban deliberadamente o estaban presentes como impurezas en WCl₆ (K. J. Ivin y J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press: San Diego, 1997; K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*; Academic Press, 1983; Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Ward, J. P.; Judy, W. A.; Scott, K. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 4133; Basset, J. M.; Coudurier, G.; Praliaud, H.; *J. Catal.*, 1974, 34, 152; Mocella, M. T.; Rovner, R.; Muetterties, E. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 4689; Burwell, R. L., Jr.; Brenner, A.; *J. Mol. Catal.*, 1976, 1, 77; Kress, J. R. M.; Russell, M. J. M.; Wesolek, M. G.; Osborn, J. A.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*; 1980, 431; Muetterties, E. L.; Band, E. 1980, 102, 6572; Kress, J. R. M.; Wesolek, M. G.; Le Ny, J.-P.; Osborn, J. A.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*; 1981, 1039; Kress, J. R. M.; Wesolek, M. G.; Osborn, J. A.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*; 1982, 514; Kress, J. R. M.; Osborn, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1983, 105, 6346). La posibilidad de que los complejos de oxo alquilideno, por ejemplo, W(O)(CHR)₂ (donde X es un cloruro, alcóxido, etc.) sean los verdaderos catalizadores en al menos algunos de los sistemas de metátesis de olefinas "clásicos" se volvió más probable cuando **1** (L = PMe₃ y otras fosfinas) se preparó y aisló con buen rendimiento (Schrock, R. R.; Rocklage, S. M.; Wengrovius, J. H.; Rupprecht, G.; Fellmann, J. *J. Molec. Catal.* 1980, 8, 73; Wengrovius, J. H.; Schrock, R. R.; Churchill, M. R.; Missert, J. R.; Youngs, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 4515; Wengrovius, J. H.; Schrock, R. R. *Organometallics* 1982, 1, 148). El compuesto **1** fue el primer complejo de wolframio alquilideno de alto estado de oxidación que producen tanto (i) metátesis de olefinas terminales e internas (en presencia de cantidades en trazas de AlCl₃) como (ii) un nuevo alquilideno que podría ser observado como consecuencia de la metátesis de olefinas. Las tres posibilidades más probables para el papel de AlCl₃ son la eliminación del haluro para dar especies monocatiónicas o dicatiónicas, la eliminación de una fosfina para dar el aducto de monofosfina de 16 electrones (Wengrovius, J. H.; Schrock, R. R.; Churchill, M. R.; Missert, J. R.; Youngs, W. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1980, 102, 4515), o la activación a través de la adición de AlCl₃ al ligando oxo (Schrock, R. R.; Rocklage, S. M.; Wengrovius, J. H.; Rupprecht, G.; Fellmann, J.; *J. Molec. Catal.*; 1980, 8, 73; Wengrovius, J. H.; Schrock, R. R.; Churchill, M. R.; Missert, J. R.; Youngs, W. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1980, 102, 4515; Wengrovius, J. H.; Schrock, R. R.; *Organometallics*; 1982, 1, 148).

Para cuando se descubrió el compuesto **1**, los complejos de tántalo alquilideno se habían convertido en catalizadores de metátesis de olefinas funcionales

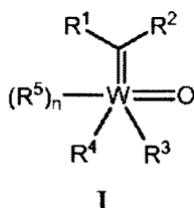


mediante el uso de alcóxidos como ligandos (Rocklage, S. M.; Fellmann, J. D.; Rupprecht, G. A.; Messerle, L. W.; Schrock, R. R.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1981, 103, 1440; Schrock, R. R.; *Polyhedron*; 1995, 14, 3177). Por lo tanto, se hicieron algunos intentos para preparar una especie W(O)(CH-t-Bu)(OR)₂ a partir del compuesto **1**, pero ninguna de estas especies se aisló y caracterizó. En vista de los problemas sintéticos encontrados al intentar la alquilación de complejos oxo, incluida la eliminación total del ligando oxo (Kress, J. R. M.; Wesolek, M. G.; Osborn, J. A.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*; 1982, 514; Kress, J. R. M.; Osborn, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1983, 105, 6346), y para proteger los alquilidenos frente a la descomposición bimolecular, se prestó atención a la síntesis de complejos de imido

alquilideno de W y Mo, especialmente aquellos que contienen un ligando fenilimido como N(2,6-i-Pr₂C₆H₃) (Schrock, R. R.; *Chem. Rev.*; 2002, 102, 145-180; Schrock, R. R. en Braterman, P. R., ed. *Reactions of Coordinated Ligands*. Nueva York: Plenum, 1986, pág. 221). Ante el éxito de los complejos de imido alquilideno en la metátesis de olefinas, el interés en los complejos de oxo alquilideno en los últimos 25 años ha sido escaso (Bryan, J. C.; Mayer, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1990, 112, 2298; Blossch, L. L.; Abboud, K.; Boncella, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1991, 113, 7066; Ahn, S.; Mayr, A.; *J. Am. Chem. Soc.*; 1996, 118, 7408; De la Mata, F. J.; Grubbs, R. H.; *Organometallics*; 1996, 15, 577; O'Donoghue, M. B.; Schrock, R. R.; LaPointe, A. M.; Davis, W. M.; *Organometallics*; 1996, 15, 1334; Crane, T. W.; White, P. S.; Templeton, J. L.; *Organometallics*; 1999, 18, 1897).

El desarrollo más reciente en la química de imido alquilideno de Mo y W ha sido los complejos de monoarilóxido monopirróldo (MAP) (Schrock, R. R.; *Chem. Rev.*; 2009, 109, 3211). Uno de los descubrimientos más interesantes es la capacidad de algunos catalizadores MAP para promover las reacciones de metátesis selectivas de Z como consecuencia de la presencia de un grupo arilóxido relativamente "grande" y un grupo imido "pequeño" (Ibrahem, I.; Yu, M.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2009, 131, 3844; Flook, M. M.; Jiang, A. J.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Hoveyda, A. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2009, 131, 7962; Flook, M. M.; Gerber, L. C. H.; Debelouchina, G. T.; Schrock, R. R.; *Macromolecules*; 2010, 43, 7515; Flook, M. M.; Ng, V. W. L.; Schrock, R. R.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2011, 133, 1784; Jiang, A. J.; Zhao, Y.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2009, 131, 16630; Marinescu, S. C.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Takase, M. K.; Hoveyda, A. H.; *Organometallics*; 2011, 30, 1780; Marinescu, S. C.; Levine, D. S.; Zhao, Y.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2011, 133, 11512; Malcolmson, S. J.; Meek, S. J.; Sattely, E. S.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H.; *Nature*; 2008, 456, 933; Meek, S. J.; O'Brien, R. V.; Llaveria, J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H.; *Nature*; 2011, 471, 461; Yu, M.; Wang, C.; Kyle, A. F.; Jakubec, P.; Dixon, D. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H.; *Nature*; 2011, 479, 88). El metal preferido para acoplamiento selectivos de Z de olefinas terminales en este momento parece ser el wolframio y el ligando arilóxido de mayor éxito ha sido el O-2,6-(2,4,6-triisopropil)₂C₆H₃ o OHIPT. (Los complejos de molibdeno más activos (Schrock, R. R., King, A. J.; Marinescu, S. C.; Simpson, J. H.; Müller, P.; *Organometallics*; 2010, 29, 5241) parecen isomerizar el producto Z a E). Se ha propuesto que los requisitos estéricos inusuales del ligando OHIPT fuerzan a todos los sustituyentes del metalaciclobutano a un lado del anillo de metalaciclo y, por lo tanto, permiten que solo se formen productos Z. Dado que un ligando oxo es más pequeño que cualquier ligando NR (R no H), surgió la pregunta de si las versiones MAP de los complejos de wolframio de oxo alquilideno serían catalizadores selectivos de Z útiles.

La presente invención proporciona un compuesto de fórmula I :



como se define en la reivindicación 1.

Otros aspectos de los compuestos de fórmula I se describen en detalle, más adelante.

2. Definiciones

Como se usa en este documento, se aplicarán las siguientes definiciones a menos que se indique lo contrario. Para los fines de esta invención, los elementos químicos se identifican de acuerdo con la Tabla Periódica de los Elementos, versión CAS, *Handbook of Chemistry and Physics*, 75ª edición. Además, los principios generales de la química orgánica se describen en "Organic Chemistry", Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito: 1999, y "March's Advanced Organic Chemistry", 5ª edición, Ed.: Smith, MB y March, J., John Wiley & Sons, Nueva York: 2001.

El término "alifático" o "grupo alifático", como se usa en este documento, significa una cadena de hidrocarburo de cadena lineal (es decir, no ramificada) o ramificada, sustituida o no sustituida que está completamente saturada o que contiene una o más unidades de insaturación, o un hidrocarburo monocíclico, hidrocarburo bicíclico o hidrocarburo tricíclico que está completamente saturado o que contiene una o más unidades de insaturación, pero que no es aromático (también denominado en este documento "carbociclo", "cicloalifático" o "cicloalquilo"), que tiene un solo punto de unión al resto de la molécula. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alifáticos contienen 1-30 átomos de carbono alifáticos. En algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-20 átomos de carbono alifáticos. En otras realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-10 átomos de carbono alifáticos. En otras realizaciones más, los grupos alifáticos contienen 1-5 átomos de carbono alifáticos, y en otras realizaciones más, los grupos alifáticos contienen 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono alifáticos. Los grupos alifáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilo, alquenilo, alquínilo, lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos y sus híbridos tales como (cicloalquil)alquilo, (cicloalquenil)alquilo o (cicloalquil)alquenilo.

El término "cicloalifático", como se usa en este documento, se refiere a sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos o policíclicos alifáticos cíclicos saturados o parcialmente insaturados, como se describe en este documento, que tienen

de 3 a 14 miembros, en donde el sistema de anillos alifático está opcionalmente sustituido como se define anteriormente y se describe en este documento. Los grupos cicloalifáticos incluyen, sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclooctenilo, norbornilo, adamantilo y ciclooctadienilo. En algunas realizaciones, el cicloalquilo tiene 3-6 carbonos. Los términos "cicloalifático" también pueden incluir anillos alifáticos que están condensados con uno o más anillos aromáticos o no aromáticos, como decahidronaftilo o tetrahidronaftilo, donde el radical o punto de unión está en el anillo alifático. En algunas realizaciones, un grupo carbocíclico es bicíclico. En algunas realizaciones, un grupo carbocíclico es policíclico. En algunas realizaciones, "cicloalifático" (o "carbociclo" o "cicloalquilo") se refiere a un hidrocarburo monocíclico C₃-C₆, o un hidrocarburo bicíclico C₈-C₁₀ que está completamente saturado o que contiene una o más unidades de insaturación, pero que no es aromático, que tiene un solo punto de unión al resto de la molécula, o un hidrocarburo tricíclico C₉-C₁₆ que está completamente saturado o que contiene una o más unidades de insaturación, pero que no es aromático, que tiene un solo punto de unión al resto de la molécula.

Como se usa en el presente documento, el término "alquilo" tiene su significado habitual en la técnica y puede incluir grupos alifáticos saturados, que incluyen grupos alquilo de cadena lineal, grupos alquilo de cadena ramificada. En ciertas realizaciones, un alquilo de cadena lineal o cadena ramificada tiene aproximadamente 1-20 átomos de carbono en su cadena principal (por ejemplo, C₁-C₂₀ para cadena lineal, C₂-C₂₀ para cadena ramificada), y alternativamente, aproximadamente 1-10. En algunas realizaciones, un anillo de cicloalquilo tiene de aproximadamente 3 a 10 átomos de carbono en su estructura de anillo donde dichos anillos son monocíclicos o bicíclicos, y alternativamente aproximadamente 5, 6 o 7 carbonos en la estructura de anillo. En algunas realizaciones, un grupo alquilo puede ser un grupo alquilo inferior, en donde un grupo alquilo inferior comprende 1-4 átomos de carbono (por ejemplo, C₁-C₄ para alquilos inferiores de cadena lineal).

Como se usa en el presente documento, el término "alqueno" se refiere a un grupo alquilo, como se define en el presente documento, que tiene uno o más dobles enlaces.

Como se usa en el presente documento, el término "alquino" se refiere a un grupo alquilo, como se define en el presente documento, que tiene uno o más enlaces triples.

El término "heteroalquilo" tiene su significado ordinario en la técnica y se refiere a grupos alquilo como se describe en el presente documento en el que uno o más átomos de carbono se reemplazan por un heteroátomo (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, azufre y similares). Los ejemplos de grupos heteroalquilo incluyen, pero no se limitan a, alcoxi, poli(etilenglicol)-, amino sustituido con alquilo, tetrahidrofurano, piperidino, morfolino, etc.

El término "arilo" usado solo o como parte de un resto más grande como en "aralquilo", "aralcoxi" o "ariloxialquilo" se refiere a sistemas de anillo monocíclicos o bicíclicos que tienen un total de cinco a catorce miembros en el anillo, en donde al menos un anillo en el sistema es aromático y en donde cada anillo en el sistema contiene de 3 a 7 miembros en el anillo. El término "arilo" se puede usar indistintamente con el término "anillo de arilo". En ciertas realizaciones de la presente invención, "arilo" se refiere a un sistema de anillo aromático que incluye, pero no se limita a, fenilo, bifenilo, naftilo, binaftilo, antracilo y similares, que pueden llevar uno o más sustituyentes. También se incluye dentro del alcance del término "arilo", como se usa en el presente documento, un grupo en el que un anillo aromático se fusiona con uno o más anillos no aromáticos, tales como indanilo, ftalimidilo, naftimidilo, fenantridinilo o tetrahidronaftilo, y similares.

Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", utilizados solos o como parte de un resto mayor, por ejemplo, "heteroaralquilo" o "heteroaralcoxi", se refieren a grupos que tienen de 5 a 10 átomos en el anillo (es decir, monocíclicos o bicíclicos), en algunas realizaciones, 5, 6, 9 o 10 átomos en el anillo. En algunas realizaciones, dichos anillos tienen 6, 10 o 14 electrones π compartidos en una matriz cíclica; y que tiene, además de los átomos de carbono, de uno a cinco heteroátomos. El término "heteroátomo" se refiere a nitrógeno, oxígeno o azufre, e incluye cualquier forma oxidada de nitrógeno o azufre, y cualquier forma cuaternizada de un nitrógeno básico. Los grupos heteroarilo incluyen, sin limitación, tienilo, furano, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, indolizino, purinilo, naftiridinilo y pteridinilo. En algunas realizaciones, un heteroarilo es un grupo heterobiarilo, tal como biperidilo y similares. Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", como se usan en este documento, también incluyen grupos en los que un anillo heteroaromático está condensado con uno o más anillos arilo, cicloalifáticos o heterocíclicos, donde el radical o punto de unión está en el anillo heteroaromático. Ejemplos no limitantes incluyen indolilo, isoindolilo, benzotienilo, benzofuranilo, dibenzofuranilo, indazolilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, quinolilo, isoquinolilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, 4H-quinolizino, carbazolilo, acridinilo, fenazino, fenotiazino, fenoxazinilo, tetrahydroquinolinilo, tetrahydroisoquinolinilo, y pirido[2,3-b]-1,4-oxazin-3(4H)-ona. Un grupo heteroarilo puede ser mono o bicíclico. El término "heteroarilo" se puede usar indistintamente con los términos "anillo heteroarilo", "grupo heteroarilo" o "heteroaromático", cualquiera de cuyos términos incluye anillos que están opcionalmente sustituidos. El término "heteroaralquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido con un heteroarilo, en el que las partes alquilo y heteroarilo están independientemente opcionalmente sustituidas.

Como se usa en el presente documento, los términos "heterociclo", "heterociclilo", "radical heterocíclico" y "anillo heterocíclico" se usan indistintamente y se refieren a un resto heterocíclico estable monocíclico de 5 a 7 miembros o

bicíclico de 7 a 10 miembros, que es ya sea saturado o parcialmente insaturado, y que tiene, además de átomos de carbono, uno o más, preferiblemente de uno a cuatro, heteroátomos, como se ha definido anteriormente. Cuando se usa en referencia a un átomo de anillo de un heterociclo, el término "nitrógeno" incluye un nitrógeno sustituido. Como ejemplo, en un anillo saturado o parcialmente insaturado que tiene 0-3 heteroátomos seleccionados de oxígeno, azufre o nitrógeno, el nitrógeno puede ser N (como en 3,4-dihidro-2H-pirrolilo), NH (como en pirrolidinilo) o ^+NR (como en pirrolidinilo sustituido en N).

Un anillo heterocíclico puede estar unido a su grupo colgante en cualquier heteroátomo o átomo de carbono que dé como resultado una estructura estable y cualquiera de los átomos del anillo puede estar opcionalmente sustituido. Los ejemplos de dichos radicales heterocíclicos saturados o parcialmente insaturados incluyen, sin limitación, tetrahydrofuranilo, tetrahydrotiofenilo pirrolidinilo, piperidinilo, pirrolinilo, tetrahydroquinolinilo, tetrahydroisoquinolinilo, decahydroquinolinilo, oxazolidinilo, piperazinilo, dioxanilo, dioxolanilo, diazepinilo, oxazepinilo, tiazepinilo, morfolinilo y quinuclidinilo. Los términos "heterociclo", "heterociclilo", "anillo heterociclo", "grupo heterocíclico", "resto heterocíclico" y "radical heterocíclico" se usan indistintamente en este documento, y también incluyen grupos en los que un anillo heterocíclico se condensa con uno o más anillos de arilo, heteroarilo o cicloalifático, tales como indolinilo, 3H-indolilo, cromanilo, fenantridinilo o tetrahydroquinolinilo. Un grupo heterociclilo puede ser mono o bicíclico. El término "heterociclilalquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido con un heterociclilo, en donde las partes alquilo y heterociclilo están independientemente sustituidas de manera opcional.

Como se usa en el presente documento, la expresión "parcialmente insaturado" se refiere a un resto de anillo que incluye al menos un enlace doble o triple. El término "parcialmente insaturado" pretende abarcar anillos que tienen múltiples sitios de insaturación, pero no pretende incluir restos arilo o heteroarilo, como se define en el presente documento.

El término "heteroátomo" significa uno o más de oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo o silicio (incluida cualquier forma oxidada de nitrógeno, azufre, fósforo o silicio; la forma cuaternizada de cualquier nitrógeno básico o un nitrógeno sustituible de un anillo heterocíclico, por ejemplo N (como en 3,4-dihidro-2H-pirrolilo), NH (como en pirrolidinilo) o NR^+ (como en pirrolidinilo sustituido en N)).

El término "insaturado", como se usa en este documento, significa que un resto tiene una o más unidades de insaturación.

El término "halógeno" significa F, Cl, Br o I.

Como se describe en el presente documento, los compuestos de la invención pueden contener restos "opcionalmente sustituidos". En general, el término "sustituido", ya sea precedido por el término "opcionalmente" o no, significa que uno o más hidrógenos del resto designado se reemplazan por un sustituyente adecuado. A menos que se indique lo contrario, un grupo "opcionalmente sustituido" puede tener un sustituyente adecuado en cada posición sustituible del grupo, y cuando más de una posición en cualquier estructura dada puede estar sustituida con más de un sustituyente seleccionado de un grupo específico, el sustituyente puede ser igual o diferente en cada posición. Las combinaciones de sustituyentes previstas por esta invención son preferiblemente aquellas que dan como resultado la formación de compuestos estables o químicamente viables. El término "estable", como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos que no se alteran sustancialmente cuando se los somete a condiciones para permitir su producción, detección y, en ciertas realizaciones, su recuperación, purificación y uso para uno o más de los propósitos descritos en este documento.

Los sustituyentes monovalentes adecuados en un átomo de carbono sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" son independientemente halógeno; $-(CH_2)_{0-4}R^o$; $-(CH_2)_{0-4}OR^o$; $-O(CH_2)_{0-4}R^o$; $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^o$; $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^o)_2$; $-(CH_2)_{0-4}Ph$, que puede estar sustituido con R^o ; $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$ que puede estar sustituido con R^o ; $-CH=CHPh$, que puede estar sustituido con R^o ; $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}$ -piridilo que puede estar sustituido con R^o ; $-NO_2$; $-CN$; $-N_3$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)C(O)R^o$; $-N(R^o)C(S)R^o$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)C(O)NR^o_2$; $-N(R^o)C(S)NR^o_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)C(O)OR^o$; $-N(R^o)N(R^o)C(O)R^o$; $-N(R^o)N(R^o)C(O)NR^o_2$; $-N(R^o)N(R^o)C(O)OR^o$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^o$; $-C(S)R^o$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^o$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^o$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^o_3$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^o$; $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR^o$; $SC(S)SR^o$; $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^o$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^o_2$; $-C(S)NR^o_2$; $-C(S)SR^o$; $-SC(S)SR^o$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^o_2$; $-C(O)N(OR^o)R^o$; $-C(O)C(O)R^o$; $-C(O)CH_2C(O)R^o$; $-C(NOR^o)R^o$; $-(CH_2)_{0-4}SSR^o$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^o$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^o$; $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^o$; $-S(O)_2NR^o_2$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^o$; $-N(R^o)S(O)_2NR^o_2$; $-N(R^o)S(O)_2R^o$; $-N(OR^o)R^o$; $-C(NH)NR^o_2$; $-P(O)_2R^o$; $-P(O)R^o_2$; $-OP(O)R^o_2$; $-OP(O)(OR^o)_2$; $-SiR^o_3$; $-OSiR^o_3$; $-(alquileo C_{1-4}$ lineal o ramificado) $O-N(R^o)_2$; o $-(alquileo C_{1-4}$ lineal o ramificado) $C(O)O-N(R^o)_2$, donde cada R^o puede estar sustituido como se define a continuación y es independientemente hidrógeno, C_{1-6} alifático, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, $-CH_2-$ (anillo heteroarilo de 5-6 miembros), o un anillo saturado, parcialmente insaturado de 5-6 miembros o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno, o azufre, o, a pesar de la definición anterior, dos apariciones independientes de R^o , consideradas junto con su(s) átomo(s) intermedio(s), forman un anillo mono o bicíclico saturado, parcialmente insaturado de 3-12 miembros o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, que puede estar sustituido como se define a continuación.

Los sustituyentes monovalentes adecuados en R^o (o el anillo formado al considerar dos apariciones independientes de R^o junto con sus átomos intermedios), son independientemente halógeno, $-(CH_2)_{0-2}R^o$, $-(haloR^o)$, $-(CH_2)_{0-}$

${}_2\text{OH}$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OR}^*$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{CH}(\text{OR}^-)_2$, $-\text{O}(\text{haloR}^*)$, $-\text{CN}$, $-\text{N}_3$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{R}^*$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{OR}^*$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SR}^*$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SH}$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NHR}^*$, $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NR}^*_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SiR}^*_3$, $-\text{OSiR}^*_3$, $-\text{C}(\text{O})\text{SR}^*$, $-(\text{alquileo } \text{C}_{1-4} \text{ lineal o ramificado})\text{C}(\text{O})\text{OR}^*$, o $-\text{SSR}^*$ en donde cada R^* no está sustituido o cuando está precedido por "halogeno-" está sustituido solo con uno o más halógenos, y se selecciona independientemente de grupo alifático C_{1-4} , $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, de 5-6 miembros, o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. Los sustituyentes divalentes adecuados en un átomo de carbono saturado de R° incluyen $=\text{O}$ y $=\text{S}$.

Los sustituyentes divalentes adecuados en un átomo de carbono saturado de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen los siguientes: $=\text{O}$, $=\text{S}$, $=\text{NNR}^*_2$, $=\text{NNHC}(\text{O})\text{R}^*$, $=\text{NNHC}(\text{O})\text{OR}^*$, $=\text{NNHS}(\text{O})_2\text{R}^*$, $=\text{NR}^*$, $=\text{NOR}^*$, $-\text{O}(\text{C}(\text{R}^*_2))_{2-3}\text{O}^-$, o $-\text{S}(\text{C}(\text{R}^*_2))_{2-3}\text{S}^-$, en donde cada aparición independiente de R^* se selecciona entre hidrógeno, grupo alifático C_{1-6} que puede estar sustituido como se define a continuación, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, de 5-6 miembros no sustituido o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. Los sustituyentes divalentes adecuados que están unidos a carbonos sustituibles adyacentes de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen: $-\text{O}(\text{CR}^*_2)_{2-3}\text{O}^-$, en donde cada aparición independiente de R^* se selecciona de hidrógeno, grupo alifático C_{1-6} que puede estar sustituido como se define a continuación, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, de 5-6 miembros no sustituido, o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

Los sustituyentes adecuados en el grupo alifático de R^* incluyen halógeno, $-\text{R}^*$; $-(\text{haloR}^*)$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}^*$, $-\text{O}(\text{haloR}^*)$, $-\text{CN}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^*$; $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^*$; $-\text{NR}^*_2$; o $-\text{NO}_2$, en donde cada R^* no está sustituido o cuando está precedido por "halo" está sustituido solo con uno o más halógenos, y es independientemente grupo alifático C_{1-4} , $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, de 5-6 miembros o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno o azufre.

Los sustituyentes adecuados en un nitrógeno sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen $-\text{R}^\dagger$, $-\text{NR}^\dagger_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\dagger$, $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$, $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\dagger$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^\dagger_2$, $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^\dagger_2$, $-\text{C}(\text{NH})\text{NR}^\dagger_2$, o $-\text{N}(\text{R}^\dagger)\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\dagger$; en donde cada R^\dagger es independientemente hidrógeno, grupo alifático C_{1-6} que puede estar sustituido como se define a continuación, $-\text{OPh}$ no sustituido, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, de 5-6 miembros no sustituido o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno, o azufre, o, a pesar de la definición anterior, dos apariciones independientes de R^\dagger , tomadas junto con su(s) átomo(s) intermedio(s) forman un anillo mono- o bicíclico de 3-12 miembros no sustituido, saturado, parcialmente insaturado, o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

Los sustituyentes adecuados en el grupo alifático de R^\dagger son independientemente halógeno, $-\text{R}^\dagger$; $-(\text{haloR}^\dagger)$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}^\dagger$, $-\text{O}(\text{haloR}^\dagger)$, $-\text{CN}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\dagger$; $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^\dagger$; $-\text{NR}^\dagger_2$; o $-\text{NO}_2$, en donde cada R^\dagger no está sustituido o cuando está precedido por "halo" está sustituido solo con uno o más halógenos, y es independiente grupo alifático C_{1-4} , $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, de 5-6 miembros o de arilo que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

Como se usa en el presente documento, el término "átomo de metal estereogénico" tiene su significado habitual, y se refiere a un átomo de metal coordinado por al menos dos ligandos (por ejemplo, al menos cuatro ligandos), en donde los ligandos están dispuestos alrededor del átomo de metal de tal manera que la estructura general (por ejemplo, complejo metálico) carece de un plano de simetría con respecto al átomo metálico. En algunos casos, el átomo de metal estereogénico puede estar coordinado a al menos tres ligandos, al menos cuatro ligandos, al menos cinco ligandos, al menos seis ligandos, o más. En ciertas realizaciones, el átomo de metal estereogénico puede estar coordinado a cuatro ligandos. Los complejos metálicos que comprenden un centro metálico estereogénico pueden proporcionar suficiente especificidad espacial en un sitio de reacción del complejo metálico, de manera que un sustrato molecular que tiene un plano de simetría puede reaccionar en el sitio de reacción para formar un producto que carece de un plano de simetría. Es decir, el centro metálico estereogénico del complejo metálico puede impartir suficiente especificidad de forma para inducir la estereogenicidad eficazmente, produciendo un producto quiral. Dichos complejos metálicos pueden mostrar una actividad catalítica y una estereoselectividad mejoradas con respecto a sistemas anteriores y pueden reducir las reacciones secundarias no deseadas (por ejemplo, dimerización u oligomerización del complejo metálico).

El término "quiral" tiene su significado habitual en la técnica y se refiere a una molécula que no se puede superponer con su imagen especular, en donde las imágenes especulares no superponibles resultantes se conocen como "enantiómeros" y se marcan como un enantiómero (R) o un enantiómero (S). Típicamente, las moléculas quirales carecen de un plano de simetría.

El término "aquiral" tiene su significado ordinario en la técnica y se refiere a una molécula que es superponible con su imagen especular. Típicamente, las moléculas aquirales poseen un plano de simetría.

Como se usa en este documento, un ligando puede ser monodentado o polidentado. Un ligando puede tener una hapticidad de más de 1. En algunos casos, el ligando tiene una hapticidad de 1 a 10. Para un ligando con una hapticidad mayor que 1, como a veces se hace en la técnica, se puede dibujar un enlace sencillo entre el ligando y el metal. En algunos casos, un ligando es alquilideno. En algunos casos, un ligando es un ligando que contiene nitrógeno.

En algunos casos, un ligando es un ligando que contiene oxígeno. En algunos casos, un ligando es un ligando que contiene fósforo.

Como se usa en este documento, un "ligando que contiene nitrógeno" puede ser cualquier especie que comprenda un átomo de nitrógeno. En algunos casos, el átomo de nitrógeno puede unirse al átomo de metal. En algunos casos, el ligando que contiene nitrógeno puede unirse al centro metálico mediante un átomo diferente. En algunos casos, el átomo de nitrógeno puede ser un átomo del anillo de un grupo heteroarilo o heteroalquilo. En algunos casos, el átomo de nitrógeno puede ser un grupo amino sustituido. Debe entenderse que, en los precursores de catalizador descritos en el presente documento, el ligando que contiene nitrógeno puede tener un carácter suficientemente iónico para coordinar un centro metálico, como un centro metálico de Mo o W. Los ejemplos de ligandos que contienen nitrógeno incluyen, pero no se limitan a, pirrolilo, pirazolilo, piridinilo, pirazinilo, pirimidinilo, imidazolilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, indolilo, indazolilo, carbazolilo, morfolinilo, piperidinilo, oxazinilo, derivados sustituidos de los mismos, y similares. Por ejemplo, el ligando que contiene nitrógeno puede ser pirrolida o 2,5-dimetilpirrolida. El ligando que contiene nitrógeno se puede seleccionar para interactuar con un ligando que contiene oxígeno, de modo que el ligando que contiene oxígeno puede reemplazar fácilmente el ligando que contiene nitrógeno en un precatizador para generar un catalizador. En los casos donde la composición del catalizador puede generarse in situ con el fin de llevar a cabo una reacción química, el primer ligando que contiene nitrógeno se puede seleccionar de tal manera que, al ser reemplazado por un ligando que contiene oxígeno, los ligandos que contienen nitrógeno o sus versiones protonadas no interfieren con la reacción química. En algunas realizaciones, el ligando que contiene nitrógeno puede ser quiral y el precatizador se puede proporcionar como una mezcla racémica o un estereoisómero purificado.

Como se usa en el presente documento, la expresión "ligando que contiene oxígeno" se puede usar para referirse a ligandos que comprenden al menos un átomo de oxígeno. En algunos casos, el átomo de oxígeno se une al átomo de metal formando así un enlace éter. En otros casos, el ligando que contiene oxígeno se puede unir al centro metálico por un átomo diferente. La expresión "ligando que contiene oxígeno" también puede describir precursores de ligando que comprenden al menos un grupo hidroxilo (por ejemplo, un ligando que contiene hidroxilo), en donde la desprotonación del grupo hidroxilo da como resultado un átomo de oxígeno cargado negativamente, que se puede coordinar a un átomo de metal. El ligando que contiene oxígeno puede ser un grupo heteroarilo o heteroalquilo que comprende al menos un átomo de oxígeno del anillo. En algunos casos, el átomo de oxígeno puede colocarse sobre un sustituyente de un grupo alquilo, heteroalquilo, arilo o heteroarilo. Por ejemplo, el ligando que contiene oxígeno puede ser un grupo arilo sustituido con hidroxilo, en donde el grupo hidroxilo se desprotona tras la coordinación con el centro metálico.

Como se usa en el presente documento, la expresión "ligando que contiene fósforo" se puede usar para referirse a ligandos que comprenden al menos un átomo de fósforo. En algunos casos, el átomo de fósforo se une al metal. En otros casos, el ligando que contiene fósforo puede unirse al centro metálico por un átomo diferente (es decir, un átomo distinto del fósforo). El ligando que contiene fósforo puede tener un átomo de fósforo de diversos estados de oxidación. En algunos casos, el ligando que contiene fósforo es fosfina. En algunos casos, el ligando que contiene fósforo es fosfito. En algunos casos, el ligando que contiene fósforo es fosfato. El ligando que contiene fósforo puede ser monodentado o polidentado. En algunos casos, se unen al metal dos o más átomos de fósforo. En algunos casos, se unen al metal uno o más átomos de fósforo junto con uno o más átomos que no son fósforo.

También puede describir los precursores de ligando que comprenden al menos un grupo hidroxilo (por ejemplo, un ligando que contiene hidroxilo), en donde la desprotonación del grupo hidroxilo da como resultado un átomo de oxígeno cargado negativamente, que se puede coordinar con un átomo de metal. El ligando que contiene oxígeno puede ser un grupo heteroarilo o heteroalquilo que comprende al menos un átomo del anillo de oxígeno. En algunos casos, el átomo de oxígeno puede estar colocado en un sustituyente de un grupo alquilo, heteroalquilo, arilo o heteroarilo. Por ejemplo, el ligando que contiene oxígeno puede ser un grupo arilo sustituido con hidroxilo, en el que el grupo hidroxilo se desprotona tras la coordinación con el centro metálico.

Como se define en el presente documento, un "complejo metálico" es cualquier complejo utilizado para formar un complejo precursor proporcionado o cualquier complejo generado a partir de un complejo precursor proporcionado (por ejemplo, para usar como un catalizador en una reacción tal como una reacción de metátesis).

La frase "grupo protector", como se usa en este documento, se refiere a sustituyentes temporales que protegen un grupo funcional potencialmente reactivo de transformaciones químicas no deseadas. Los ejemplos de dichos grupos protectores incluyen ésteres de ácidos carboxílicos, éteres de sililo de alcoholes y acetales y cetales de aldehídos y cetonas, respectivamente. Un "grupo protector Si" es un grupo protector que comprende un átomo de Si, como Si-trialquilo (por ejemplo, trimetilsililo, tributilsililo, t-butildimetilsililo), Si-triarilo, Si-alquil-difenilo (por ejemplo, t-butildifenilsililo), o Si-aril-dialquilo (por ejemplo, Si-fenildialquilo). Generalmente, un grupo protector Si está unido a un átomo de oxígeno. Se ha revisado el campo de la química de grupos protectores (Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2ª ed.; Wiley: New York, 1991). Dichos grupos protectores (y restos protegidos asociados) se describen en detalle a continuación.

Los grupos hidroxilo protegidos son bien conocidos en la técnica e incluyen los descritos en detalle en *Protecting Groups in Organic Synthesis*, T.W. Greene y P.G.M. Wuts, 3ª edición, John Wiley & Sons, 1999. Los ejemplos de

- grupos hidroxilo adecuadamente protegidos incluyen además, pero no se limitan a, ésteres, carbonatos, alil-éter-sulfonatos, éteres, éteres de sililo, éteres de alquilo, éteres de arilalquilo y éteres de alcoxilalquilo. Los ejemplos de ésteres adecuados incluyen formiatos, acetatos, propionatos, pentanoatos, crotonatos y benzoatos. Los ejemplos específicos de ésteres adecuados incluyen formiato, formiato de benzoilo, cloroacetato, trifluoroacetato, metoxiacetato, 5 trifenilmetoxiacetato, p-clorofenoxiacetato, 3-fenil-propionato, 4-oxopentanoato, 4,4-(etilenditio)pentanoato, pivaloato (trimetilacetato), crotonato, 4-metoxicrotonato, benzoato, p-benilbenzoato, 2,4,6-trimetilbenzoato. Los ejemplos de carbonatos adecuados incluyen 9-fluorenilmetilo, etilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2-(trimetilsilil)etilo, 2-(fenilsulfonil)etilo, vinilo, alilo y carbonato de p-nitrobencilo. Ejemplos de éteres de sililo adecuados incluyen éter de trimetilsililo, trietilsililo, t-butildimetilsililo, t-butildifenilsililo, triisopropilsililo y otros éteres de trialkilsililo. Los ejemplos de éteres de alquilo 10 adecuados incluyen éter de metilo, bencilo, p-metoxibencilo, 3,4-dimetoxibencilo, tritilo, t-butilo y alilo, o derivados de los mismos. Los éteres de alcoxilalquilo incluyen acetales tales como éter de metoximetilo, metiltiommetilo, (2-metoxietoxi)metilo, benciloximetilo, beta-(trimetilsilil)etoximetilo y tetrahidropiran-2-ilo. Los ejemplos de éteres de arilalquilo adecuados incluyen éteres de bencilo, p-metoxibencilo (MPM), 3,4-dimetoxibencilo, O-nitrobencilo, p-nitrobencilo, p-halogenobencilo, 2,6-diclorobencilo, p-cianobencilo, 2- y 4-picolilo.
- 15 Las aminas protegidas son bien conocidas en la técnica e incluyen las descritas en detalle en Greene (1999). Las aminas monoprotegidas adecuadas incluyen además, pero no se limitan a, aralquilaminas, carbamatos, alilaminas, amidas y similares. Los ejemplos de restos amino monoprotegidos adecuados incluyen t-butiloxicarbonilamino (-NHBOC), etiloxicarbonilamino, metiloxicarbonilamino, tricloroetiloxicarbonilamino, aliloxicarbonilamino (-NHAlloc), benciloxicarbonilamino (-NHCBZ), alilamino, bencilamino (-NHBn), fluorenilmetilcarbonilo (-NHFmoc), formamido, 20 acetamido, cloroacetamido, dicloroacetamido, tricloroacetamido, fenilacetamido, trifluoroacetamido, benzamido, t-butildifenilsililo, y similares. Las aminas diprotegidas adecuadas incluyen aminas que están sustituidas con dos sustituyentes seleccionados independientemente de los descritos anteriormente como aminas monoprotegidas, e incluyen además imidas cíclicas, tales como ftalimida, maleimida, succinimida y similares. Las aminas diprotegidas adecuadas también incluyen pirroles y similares, 2,2,5,5-tetrametil-[1,2,5]azadisilolidina y similares, y azida.
- 25 Los aldehídos protegidos son bien conocidos en la técnica e incluyen los descritos en detalle en Greene (1999). Los aldehídos protegidos adecuados incluyen además, pero no se limitan a, acetales acíclicos, acetales cíclicos, hidrazonas, iminas y similares. Los ejemplos de dichos grupos incluyen dimetilacetal, dietilacetal, diisopropilacetal, dibencilacetal, bis(2-nitrobencil)acetal, 1,3-dioxanos, 1,3-dioxolanos, semicarbazonas y derivados de los mismos.
- 30 Los ácidos carboxílicos protegidos son bien conocidos en la técnica e incluyen los descritos en detalle en Greene (1999). Los ácidos carboxílicos protegidos adecuados incluyen además, pero no se limitan a, ésteres alifáticos C₁₋₆ opcionalmente sustituidos, ésteres arílicos opcionalmente sustituidos, ésteres silílicos, ésteres activados, amidas, hidrazidas y similares. Los ejemplos de dichos grupos éster incluyen éster de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, bencilo y fenilo, en donde cada grupo está opcionalmente sustituido. Otros ácidos carboxílicos protegidos adecuados adicionales incluyen oxazolinas y ortoésteres.
- 35 Los tioles protegidos son bien conocidos en la técnica e incluyen los descritos en detalle en Greene (1999). Los tioles protegidos adecuados incluyen además, pero no se limitan a, disulfuros, tioéteres, tioéteres de sililo, tioésteres, tiocarbonatos y tiocarbamatos, y similares. Los ejemplos de dichos grupos incluyen, pero no se limitan a, tioéteres de alquilo, tioéteres de bencilo y bencilo sustituido, tioéteres de trifenilmetilo y tioéster de tricloroetoxicarbonilo, por nombrar algunos.

40 **3. Descripción de ciertas realizaciones de la invención**

En algunas realizaciones, la presente invención proporciona complejos que sirven como precursores de catalizadores de metátesis, incluidos catalizadores estereogénicos en el metal. En ciertas realizaciones, los complejos precursores proporcionados se usan en reacciones de metátesis, tales como reacciones de metátesis de olefinas.

- 45 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "reacción de metátesis" tiene su significado habitual en la técnica y se refiere a una reacción química en la que dos especies que reaccionan intercambian parejas en presencia de un catalizador de metal de transición. En algunos casos, un subproducto de una reacción de metátesis puede ser etileno. Una reacción de metátesis puede implicar una reacción entre especies que comprenden, por ejemplo, olefinas y/o alquinos. Los ejemplos de diferentes tipos de reacciones de metátesis incluyen metátesis cruzada, metátesis de cierre de anillo, metátesis de apertura de anillo, metátesis de dieno acíclico, metátesis de alquino, metátesis de enina 50 y similares. La reacción de metátesis puede ocurrir entre dos sustratos que no están unidos por un enlace (por ejemplo, reacción de metátesis intermolecular) o entre dos partes de un solo sustrato (por ejemplo, reacción de metátesis intramolecular). En algunas realizaciones, los complejos de la presente invención son útiles en la formación de un producto de metátesis con alta enantioselectividad y/o alta relación de isómeros Z:E, y/o alta relación de isómeros E:Z.

- 55 En algunas realizaciones, un compuesto se aísla como un aducto de base de Lewis. Los términos "base de Lewis" y "aducto de base de Lewis" son conocidos en la técnica y se refieren a un resto químico capaz de donar un par de electrones a otro resto químico. En algunas realizaciones, la coordinación de las moléculas de base de Lewis a un compuesto puede dar como resultado un complejo que tiene un plano de simetría con respecto al centro metálico. Sin embargo, se puede formar un centro metálico estereogénico mediante la eliminación fácil de las moléculas de base de Lewis y/o el reemplazo de una o más moléculas de base de Lewis por una o más moléculas que hacen que el

complejo pierda el plano de simetría con respecto al centro del metal. Por ejemplo, el compuesto proporcionado se puede formar y almacenar como un aducto de base de Lewis, y se puede "activar" en una etapa de reacción posterior para generar un catalizador con un centro de metal estereogénico.

5 Algunas realizaciones de la invención proporcionan una composición que comprende un complejo precursor proporcionado que, tras el tratamiento para generar un complejo metálico, proporciona un catalizador adecuado para usar en reacciones descritas en el presente documento. En algunas realizaciones, el tratamiento del complejo precursor proporcionado genera un complejo metálico que comprende un átomo de metal estereogénico y dos o más ligandos que se unen al átomo de metal. En algunas realizaciones, cada ligando asociado con el complejo metálico comprende un grupo orgánico. Los ligandos pueden ser ligandos monodentados, es decir, los ligandos se unen al
10 átomo de metal estereogénico por un sitio del ligando (por ejemplo, un átomo de carbono o un heteroátomo del ligando). En algunas realizaciones, un ligando monodentado se puede unir al centro metálico mediante un enlace sencillo o un enlace múltiple. En algunas realizaciones, el complejo metálico comprende al menos un ligando que carece de un plano de simetría. Es decir, al menos un ligando unido al átomo de metal estereogénico es un ligando quiral. En algunas realizaciones, el complejo metálico comprende un ligando que contiene nitrógeno, que incluye
15 ligandos que contienen nitrógeno quirales y/o aquirales. Por ejemplo, el ligando puede ser un heterociclo con nitrógeno quiral o aquiral, tal como un pirrolida. En algunas realizaciones, el complejo metálico comprende un ligando que contiene oxígeno, que incluye ligandos que contienen oxígeno quirales y/o aquirales. Por ejemplo, el ligando puede ser un grupo bifenilo quiral o aquiral sustituido con al menos un resto que contiene oxígeno, por ejemplo, un fenol. En algunos casos, el átomo de metal puede estar unido a al menos un átomo de carbono. En algunas realizaciones, el
20 complejo metálico comprende un ligando que contiene fósforo, que incluye ligandos que contienen oxígeno quirales y/o aquirales.

Algunos aspectos de la invención pueden realizarse con complejos precursores proporcionados que comprenden dos o más ligandos, en donde cada ligando es un ligando monodentado, es decir, cada ligando se une o coordina el centro metálico solo por un sitio de coordinación del metal o solo por un sitio del ligando. En algunas realizaciones, un
25 complejo precursor proporcionado comprende principalmente ligandos monodentados. En algunas realizaciones, un complejo precursor proporcionado comprende al menos un ligando bidentado, es decir, el ligando se une o coordina el centro metálico por dos sitios de coordinación. En algunas realizaciones, un complejo precursor proporcionado comprende un ligando monodentado y un ligando bidentado.

En algunas realizaciones, los métodos de la presente invención comprenden el uso de un compuesto proporcionado en donde, tras la generación de un complejo metálico *in situ*, el complejo metálico está presente en una relación diastereomérica mayor que 1:1. En algunas realizaciones, el complejo metálico está presente en una relación diastereomérica mayor que aproximadamente 5:1, mayor que aproximadamente 7:1, mayor que aproximadamente 10:1, mayor que aproximadamente 20:1, o, en algunos casos, mayor. En ciertas realizaciones, el complejo metálico generado *in situ* es un complejo catalítico metálico activo. Los ejemplos de dichos complejos catalizadores metálicos
30 activos incluyen complejos metálicos descritos en el presente documento para usar, entre otros, en reacciones de metátesis de olefinas.

En el compuesto de fórmula (I) cada uno de R^1 y R^2 es independientemente R, -OR, -SR, -N(R)₂, -OC(O)R, -SOR, -SO₂R, -SO₂N(R)₂, -C(O)N(R)₂, -NRC(O)R o -NRSO₂R, en donde R es hidrógeno, o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C₁₋₂₀, heteroalifático C₁₋₂₀ que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados
40 independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, fenilo, un anillo carbocíclico de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado, un anillo bicíclico de 8-10 miembros saturado, parcialmente insaturado o de arilo, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico saturado o parcialmente insaturado de 4-7 miembros que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 7-10
45 miembros, bicíclico saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico de 8-10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

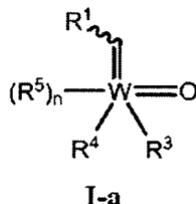
En algunas realizaciones, tanto R^1 como R^2 son hidrógeno. En algunas realizaciones, uno de R^1 y R^2 es hidrógeno y el otro es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C₁₋₂₀, grupo heteroalifático C₁₋₂₀ que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, fenilo, un anillo carbocíclico de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado, un anillo bicíclico de 8-10 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico saturado o parcialmente insaturado de 4-7
50 miembros que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico bicíclico saturado o parcialmente insaturado de 7-10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico de 8-10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

En ciertas realizaciones, el grupo R^1 o el grupo R^2 de la fórmula I es grupo alifático C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R^1 o R^2 es alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^1 o R^2 es alquilo C₁₋₆ sustituido con fenilo y uno o dos sustituyentes adicionales. En ciertas realizaciones, R^1 o R^2 es un grupo alquilo inferior opcionalmente sustituido con uno o dos grupos metilo y fenilo. En ciertas realizaciones, R^1 o R^2 es -C(Me)₂Ph. En
60

ciertas realizaciones, R^1 o R^2 es $-C(Me)_3$. En algunas realizaciones, R^1 o R^2 se selecciona de cualquiera de los grupos R^1 o R^2 representados o descritos en el presente documento.

En ciertas realizaciones, R^2 es hidrógeno y R^1 es R, $-OR$, $-SR$, $-N(R)_2$, $-OC(O)R$, $-SOR$, $-SO_2R$, $-SO_2N(R)_2$, $-C(O)N(R)_2$, $-NRC(O)R$ o $-NRSO_2R$, en donde cada R es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En ciertas realizaciones, R^2 es hidrógeno y R^1 es R, en donde R es como ha definido anteriormente y se describe en este documento. En ciertas realizaciones, R^2 es hidrógeno y R^1 es grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R^2 es hidrógeno y R^1 es alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R^2 es hidrógeno y R^1 es alquilo C_{1-6} sustituido con fenilo y uno o dos sustituyentes adicionales. En ciertas realizaciones, R^2 es hidrógeno y R^1 es un grupo alquilo inferior opcionalmente sustituido con uno o dos grupos metilo y fenilo. En ciertas realizaciones, R^2 es hidrógeno y R^1 es $-C(Me)_2Ph$. En ciertas realizaciones, R^2 es hidrógeno y R^1 es $-C(Me)_3$. En algunas realizaciones, R^2 es hidrógeno y R^1 se selecciona de entre cualquiera de los grupos R^1 o R^2 representados o descritos en el presente documento.

En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un compuesto de fórmula **I-a**, a continuación:



en donde cada uno de n , R^1 , R^3 , R^4 y R^5 es como se ha definido anteriormente y se describe en realizaciones en este documento, tanto individualmente como en combinación.

En algunas formas de realización, tanto R^1 como R^2 son hidrógeno.

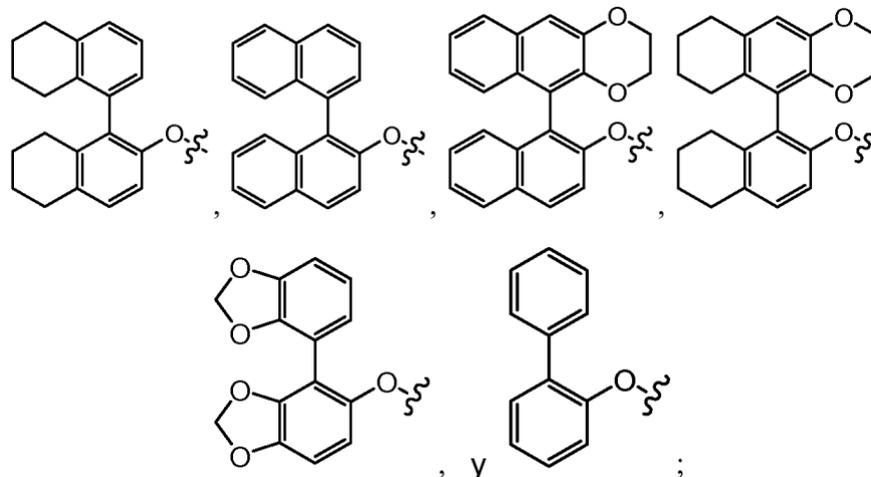
En algunas realizaciones, al menos uno de R^3 o R^4 está parcialmente disociado.

R^3 es $-OR$ en donde R es como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, R^3 es $-OR$ en donde R es hidrógeno. En algunas realizaciones, R^3 es $-OR$ en donde R es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C_{1-20} , heteroalifático C_{1-20} que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, fenilo, ferroceno, un anillo carbocíclico de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado, un anillo bicíclico de 8-10 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 4-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico bicíclico de 7-10 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico de 8-10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, R^3 es $-OR$ en donde R es un grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R^3 es $-OR$ en donde R es un grupo heteroalifático C_{1-20} opcionalmente sustituido que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, R^3 es $-OR$ en donde R es un fenilo opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R^3 es $-OR$ donde R es un anillo carbocíclico opcionalmente sustituido, de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado. En algunas realizaciones, R^3 es $-OR$ donde R es un anillo bicíclico opcionalmente sustituido, de 8-10 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo. En algunas realizaciones, R^3 es $-OR$ donde R es un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros opcionalmente sustituido que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno, o azufre. En algunas realizaciones, R^3 es $-OR$ donde R es un anillo heterocíclico de 4-7 miembros de saturado o parcialmente insaturado, opcionalmente sustituido, que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, R^3 es $-OR$ donde R es un anillo heterocíclico bicíclico de 7-10 miembros saturado o parcialmente insaturado opcionalmente sustituido que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, R^3 es $-OR$ donde R es un anillo de heteroarilo bicíclico de 8-10 miembros opcionalmente sustituido que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

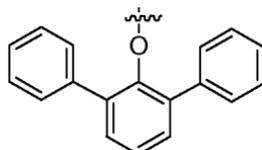
En algunas realizaciones, R^3 es $-OR$ en donde R es un fenilo opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R^3 es fenóxido. En ciertas realizaciones, R^3 es $-OR$ donde R es un fenilo sustituido. En ciertas realizaciones, R^3 es $-OR$ en donde R es un fenilo sustituido con uno o más grupos alquilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R^3 es $-OR$ en donde R es fenilo 2,6-disustituido con dos sustituyentes alquilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R^3 es $-OR$ en donde R es fenilo 2, 4, 6-trisustituido con tres sustituyentes alquilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R^3 es $-OR$ en donde R es un fenilo sustituido con uno o más grupos arilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R^3 es $-OR$ en donde R es fenilo 2,6-disustituido con dos sustituyentes arilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R^3 es $-OR$ en donde R es fenilo 2,4,6-trisustituido con tres sustituyentes arilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R^3 es $-OR$ en donde R es

5 un fenilo sustituido con uno o más grupos fenilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R^3 es -OR en donde R es fenilo 2,6-disustituido con dos sustituyentes fenilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R^3 es -OR en donde R es fenilo 2, 4, 6-trisustituido con tres sustituyentes fenilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R^3 es O-2,6-dimesitilfenóxido (OHMT). En ciertas realizaciones, R^3 es O-2,6-(2,4,6-triisopropilfenil) $_2$ C $_6$ H $_3$ (OHIPT). En algunas realizaciones, R^3 no es -O-2,6-Ph $_2$ C $_6$ H $_3$. En algunas realizaciones, R^3 es 2,6-pentafluorofenilfenóxido (DFTO o decafluoroterfenóxido).

En algunas realizaciones, R^3 es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de:

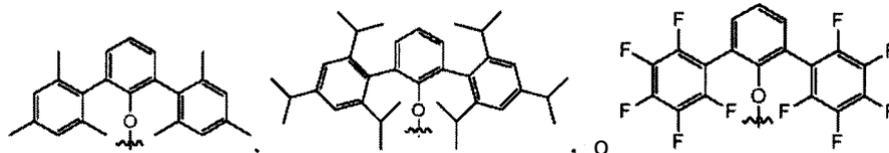


10 en donde cada  representa el punto de unión a W. En otras realizaciones, R^3 es un resto opcionalmente sustituido.



15 En algunas realizaciones, R^3 está opcionalmente sustituido con uno o más grupos atractores de electrones. En algunas realizaciones, R^3 está opcionalmente sustituido con uno o más halógenos. En algunas realizaciones, R^3 está opcionalmente sustituido con uno o más -F. En algunas realizaciones, R^3 está opcionalmente sustituido con uno o más -Cl. En algunas realizaciones, R^3 está opcionalmente sustituido con uno o más -Br. En algunas realizaciones, R^3 está opcionalmente sustituido con uno o más -I.

Los grupos R^3 de ejemplo se representan a continuación, en donde cada  representa el punto de unión al metal:



20 R^4 es -N(R) $_2$. En algunas realizaciones, R^4 es -N(R) $_2$ en el que cada R es hidrógeno. En algunas realizaciones, R^4 es -N(R) $_2$ en el que sólo un R es hidrógeno. En algunas realizaciones, R^4 es -N(R) $_2$ en el que ningún R es hidrógeno.

25 En otras realizaciones, R^4 es -N(R) $_2$, en donde los dos grupos R se consideran junto con el nitrógeno para formar un anillo de 3-8 miembros saturado, parcialmente insaturado o anillo opcionalmente sustituido que tiene 0-3 heteroátomos adicionales que no incluyen el átomo de N de N(R) $_2$ seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, en donde R^4 se coordina a W por un nitrógeno. En algunas realizaciones, los dos grupos R se consideran junto con el nitrógeno para formar un anillo de heteroarilo de 5 miembros opcionalmente sustituido que tiene 0-3 átomos de nitrógeno adicionales que no incluyen el átomo de N de N(R) $_2$. Dichos anillos incluyen pirrol-1-ilo, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo y triazol-1-ilo opcionalmente sustituidos. En algunas realizaciones, dichos anillos son pirrol-1-ilo, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo y triazol-1-ilo no sustituidos.

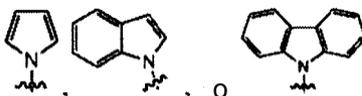
30 En algunas realizaciones, R^4 es un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros opcionalmente sustituido que

5 tiene al menos un nitrógeno y 0-3 heteroátomos adicionales seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, R⁴ es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, oxazolilo, isoxazol, oxadiazolilo, tiazolilo y tiazolilo. En algunas realizaciones, R⁴ es un grupo no sustituido seleccionado de pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, oxazolilo, isoxazol, oxadiazolilo, tiazolilo y tiazolilo. En algunas realizaciones, R⁴ es un grupo sustituido seleccionado de pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, oxazolilo, isoxazol, oxadiazolilo, tiazolilo y tiazolilo. En algunas realizaciones, R⁴ es pirrolilo no sustituido. En algunas realizaciones, R⁴ es pirrolilo sustituido.

10 En otras realizaciones, R⁴ es un anillo de heteroarilo bicíclico de 8-10 miembros opcionalmente sustituido que tiene al menos un nitrógeno y 0-4 heteroátomos adicionales seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, R⁴ es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de indolilo, bencimidazolilo e indazolilo. En algunas realizaciones, R⁴ es un grupo no sustituido seleccionado de indolilo, bencimidazolilo e indazolilo. En algunas realizaciones, R⁴ es un grupo sustituido seleccionado de indolilo, bencimidazolilo e indazolilo.

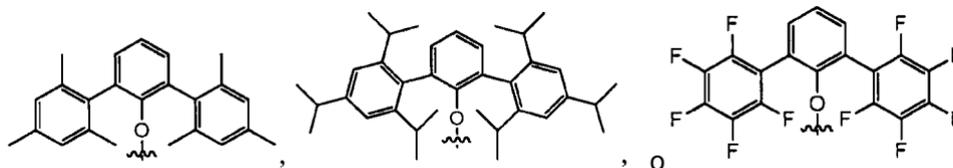
15 En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁴ es 1. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁴ es mayor que 1. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁴ es 2-8. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁴ es 2. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁴ es 3. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁴ es 4. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁴ es 5. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁴ es 6. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁴ es 7. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁴ es 8.

En ciertas realizaciones, R⁴ es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de

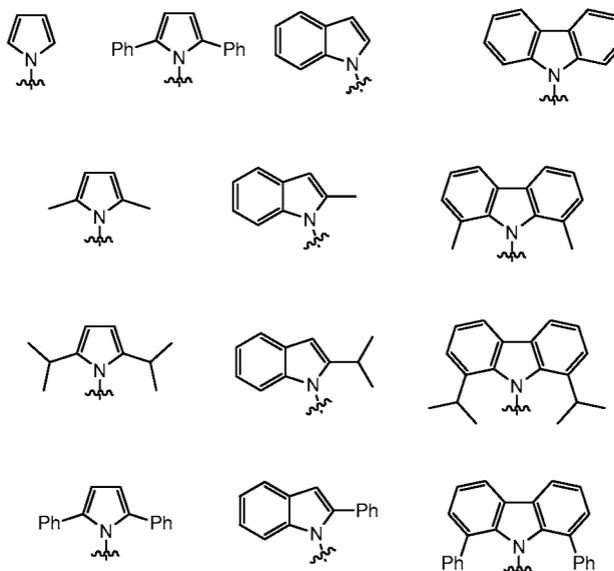


20 en donde cada representa el punto de unión al metal.

Los grupos R³ de ejemplo se representan a continuación, en donde cada representa el punto de unión al metal:



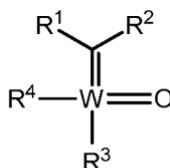
Los grupos R⁴ de ejemplo se muestran a continuación, donde cada representa el punto de unión al metal:



25 Como se ha definido en general anteriormente, n es 0, 1 o 2.

En algunas realizaciones, n es 0. En algunas realizaciones, n es 1. En algunas realizaciones, n es 2.

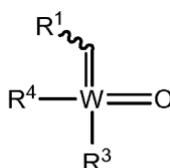
En ciertas realizaciones, n es 0 y la presente invención proporciona un compuesto de fórmula II:



II

5 en donde cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ es como se ha definido anteriormente y se describe en las realizaciones de este documento, tanto individualmente como en combinación.

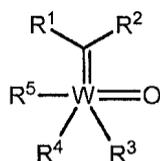
En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un compuesto de fórmula II-a, a continuación:



II-a

en donde cada uno de R¹, R³ y R⁴ es como se ha definido anteriormente y se describe en las realizaciones de este documento, tanto individualmente como en combinación.

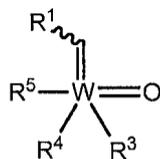
10 En ciertas realizaciones, n es 1 y la presente invención proporciona un compuesto de fórmula III:



III

en donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ es como se ha definido anteriormente y se describe en realizaciones en este documento, tanto individualmente como en combinación.

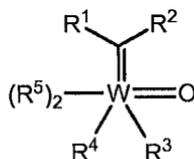
En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un compuesto de fórmula III-a:



III-a

15 en donde cada uno de R¹, R³, R⁴ y R⁵ es como se ha definido anteriormente y se describe en las realizaciones en este documento, tanto individualmente como en combinación.

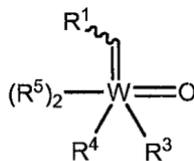
En ciertas realizaciones, n es 2 y la presente invención proporciona un compuesto de fórmula IV:



IV

20 en donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ es como se ha definido anteriormente y se describe en realizaciones tanto individualmente como en combinación.

En ciertas realizaciones, la presente invención proporciona un compuesto de fórmula IV-a:



IV-a

en donde cada uno de R¹, R³, R⁴ y R⁵ es como se ha definido anteriormente y se describe en las realizaciones de este documento, tanto individualmente como en combinación.

- 5 Como se ha definido en general anteriormente, cada R⁵ es independientemente un ligando monodentado, o dos R⁵ se consideran junto con sus átomos intermedios para formar un grupo bidentado opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, cada R⁵ es independientemente halógeno, ligando que contiene nitrógeno, ligando que contiene oxígeno o ligando que contiene fósforo. En algunas realizaciones, dos R⁵ se consideran junto con sus átomos intermedios para formar un grupo bidentado opcionalmente sustituido. Un experto en la técnica apreciará que R⁵ puede ser cualquier
10 ligando adecuado capaz de coordinarse al W. En algunas realizaciones, dichos ligandos se representan en este documento.

- En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁵ es 1. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁵ es mayor que 1. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁵ es 2. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁵ es 3. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁵ es 4. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁵ es 5. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁵ es 6. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁵ es 7. En ciertas realizaciones, la hapticidad de R⁵ es 8.
15

- En algunas realizaciones, cada R⁵ es independientemente ligando que contiene nitrógeno capaz de coordinarse al W por el átomo de nitrógeno. Por consiguiente, en algunas realizaciones, cada R⁵ es independientemente -N(R)₂, -NRC(O)R, -NRC(O)OR, -NRC(O)N(R)₂, -NRSO₂R, -NRSO₂N(R)₂, -NROR, N(R)₃, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros que tiene al menos un átomo de nitrógeno y 0-3 heteroátomos adicionales seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 4-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene al menos un átomo de nitrógeno y 0-2 heteroátomos adicionales independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico bicíclico de 7-10 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene al menos un átomo de nitrógeno y 0-4 heteroátomos adicionales independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico o tricíclico de 8-14 miembros que tiene al menos un átomo de nitrógeno y 0-4 heteroátomos adicionales seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o dos R⁵ considerados junto con sus átomos intermedios para formar un grupo bidentado opcionalmente sustituido, donde cada R es independientemente como se ha definido anteriormente o se describe en el presente documento.
20
25

- 30 En algunas realizaciones, al menos uno de R⁵ se selecciona independientemente de un anillo de heteroarilo de 6 miembros opcionalmente sustituido que tiene 1-3 átomos de nitrógeno. Dicho R⁵ incluye grupos piridina, pirimidina o triazina opcionalmente sustituidos.

En ciertas realizaciones, cada R⁵ es independientemente piridina opcionalmente sustituida. En algunas realizaciones, cada R⁵ es independientemente piridina opcionalmente sustituida.

- 35 En otras realizaciones, cada R⁵ se selecciona independientemente de un anillo de heteroarilo de 5 miembros opcionalmente sustituido que tiene un nitrógeno y 0-2 heteroátomos adicionales seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. Dichos grupos R⁵ incluyen anillos de pirrol, pirazol, imidazol, triazol, oxazol, isoxazol, oxadiazol, tiazol y tiadiazol opcionalmente sustituidos.

- 40 En algunas realizaciones, al menos uno de R⁵ es independientemente -N(R)₂, -NHC(O)R, -NHC(O)OR, NHC(O)N(R)₂, N(R)₃ o -NHSO₂R en los que cada R es independientemente como se ha definido anteriormente o se describe en el presente documento. En algunas realizaciones, al menos uno de R⁵ es -N(R)₂ en el que cada R es independientemente como se ha definido anteriormente o se describe en este documento.

- 45 En ciertas realizaciones, cada R⁵ es independientemente -N(R)₂, en donde cada R es independientemente hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C₁₋₂₀, fenilo, un anillo carbocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3-7 miembros, un anillo bicíclico de 8-10 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 4-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico bicíclico saturado o parcialmente insaturado de 7 a 10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico o tricíclico de 8 a 14 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En
50

algunas realizaciones, un grupo R es hidrógeno y el otro es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de fenilo, naftilo, ciclohexilo, piridilo, pirimidinilo, ciclopentilo, metilo, etilo, propilo o butilo.

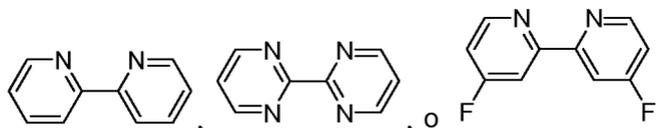
5 En ciertas realizaciones, cada R^5 es independientemente $-N(R)_2$, en el que los dos grupos R se consideran junto con el átomo de nitrógeno para formar un anillo de 3-8 miembros opcionalmente sustituido saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-3 heteroátomos adicionales que no incluyen el átomo de N de $N(R)_2$ seleccionado independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, los dos grupos R se consideran junto con el nitrógeno para formar un anillo de heteroarilo de 5 miembros opcionalmente sustituido que tiene 1-3 átomos de nitrógeno. Dichos anillos incluyen pirrol-1-ilo, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo y triazol-1-ilo opcionalmente sustituidos.

10 En ciertas realizaciones, cada R^5 es independientemente $N(R)_3$ en la que cada R es independientemente como se ha definido anteriormente o se describe en este documento. En ciertas realizaciones, cada R^5 es independientemente $N(R)_3$ en donde cada R es independientemente hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C_{1-20} , fenilo, un anillo carbocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3-7 miembros, un anillo bicíclico de 8-10 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 15 4-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionado independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico bicíclico de 7-10 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico o tricíclico de 8 a 14 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, un grupo R es hidrógeno y el otro es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de fenilo, naftilo, ciclohexilo, piridilo, pirimidinilo, ciclopentilo, metilo, etilo, propilo o butilo.

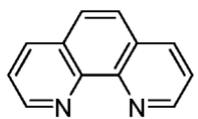
20 En ciertas realizaciones, cada R^5 es independientemente $N(R)_3$, en donde los dos o tres grupos R se consideran junto con el átomo de nitrógeno para formar un anillo de 3-12 miembros opcionalmente sustituido saturado, parcialmente insaturado, arilo que tiene 0-5 heteroátomos adicionales que no incluyen el átomo de N de $N(R)_3$ seleccionado independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, dos o tres grupos R se consideran junto con el nitrógeno para formar un anillo de heteroarilo de 5 miembros opcionalmente sustituido que tiene 1-3 átomos de nitrógeno. Dichos anillos incluyen pirrol, pirazol, imidazol y triazol opcionalmente sustituidos.

30 En ciertas realizaciones, cada R^5 es independientemente $-NHC(O)R$ en donde R es como se ha definido anteriormente o se describe en este documento. En algunas realizaciones, cada R^5 es independientemente $-NHC(O)R$, en donde R es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C_{1-20} , fenilo, un anillo carbocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3-7 miembros, un anillo bicíclico de 8-10 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros con 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 4-7 miembros saturado o parcialmente insaturado con 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico bicíclico de 7 a 10 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico o tricíclico de 8 a 14 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, R es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de fenilo, naftilo, ciclohexilo, piridilo, pirimidinilo, ciclopentilo, metilo, etilo, propilo o butilo.

40 En algunas realizaciones, dos R^5 se consideran junto con sus átomos intermedios para formar un resto bidentado opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, dos R^5 se consideran juntos para formar bipiridilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, dos R^5 se consideran juntos para formar:



45 En algunas realizaciones, dos R^5 se consideran junto con sus átomos intermedios para formar un anillo de heteroarilo bicíclico o tricíclico bidentado opcionalmente sustituido que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En ciertas realizaciones, dos R^5 se consideran juntos para formar fenantrolina opcionalmente sustituida. En ciertas realizaciones, dos R^5 se consideran juntos para formar



50 En algunas realizaciones, cada R^5 es independientemente ligando que contiene oxígeno. En algunas realizaciones, cada R^5 es independientemente ligando que contiene oxígeno capaz de coordinarse al W por el átomo de oxígeno. En algunas realizaciones, cada R^5 es independientemente OR, $O(R)_2$, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6

miembros que tiene al menos un átomo de oxígeno y 0-3 heteroátomos adicionales seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 4-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene al menos un átomo de oxígeno y 0-2 heteroátomos adicionales seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico bicíclico de 7-10 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene al menos un átomo de oxígeno y 0-4 heteroátomos adicionales independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico o tricíclico de 8-14 miembros que tiene al menos un átomo de oxígeno y 0-4 heteroátomos adicionales seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o dos R⁵ se consideran junto con sus átomos intermedios para formar un grupo bidentado opcionalmente sustituido, en donde cada R es independientemente como se ha definido anteriormente o se describe en este documento.

En ciertas realizaciones, cada R⁵ es independientemente -OR, en donde cada R es independientemente como se ha definido anteriormente o se describe en el presente documento. En ciertas realizaciones, cada R⁵ es independientemente -OR, en donde cada R es independientemente hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C₁₋₂₀, fenilo, ferroceno, un anillo carbocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3-7 miembros, un anillo bicíclico de 8-10 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 4-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico bicíclico saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico o tricíclico de 8 a 14 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, un grupo R es hidrógeno y el otro es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado entre fenilo, naftilo, ciclohexilo, piridilo, pirimidinilo, ciclopentilo, metilo, etilo, propilo o butilo.

En ciertas realizaciones, cada R⁵ es independientemente O(R)₂, en donde cada R es independientemente como se ha definido anteriormente o se describe en el presente documento. En ciertas realizaciones, cada R⁵ es independientemente O(R)₂, en donde cada R es independientemente hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C₁₋₂₀, fenilo, ferroceno, un anillo carbocíclico de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado, un anillo bicíclico de 8-10 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de entre nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 4-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico bicíclico de 7-10 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico o tricíclico de 8-14 miembros anillo que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, un grupo R es hidrógeno y el otro es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de fenilo, naftilo, ciclohexilo, piridilo, pirimidinilo, ciclopentilo, metilo, etilo, propilo o butilo.

En ciertas realizaciones, cada R⁵ es independientemente O(R)₂, en donde los dos grupos R se consideran junto con el átomo de oxígeno para formar un anillo opcionalmente sustituido de 3-8 miembros, saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-3 heteroátomos adicionales sin incluir el átomo de oxígeno de O(R)₂ seleccionado independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

En algunas realizaciones, cada R⁵ es independientemente un ligando que contiene fósforo. En algunas realizaciones, cada R⁵ es independientemente un ligando que contiene fósforo capaz de coordinarse al W por el átomo de fósforo. En algunas realizaciones, cada R⁵ es independientemente -P(R')₂, P(R')₃, -P(O)(R')₂, P(O)(R')₃ en donde:

cada R' es independientemente halógeno, -R, -OR, -N(R)₂, o dos o tres R' se consideran junto con el fósforo para formar un anillo de 3-20 miembros opcionalmente sustituido con 0-10 heteroátomos adicionales sin incluir el átomo de fósforo de -P(R')₂, P(R')₃, -P(O)(R')₂ o P(O)(R')₃, independientemente seleccionado de nitrógeno, oxígeno, azufre o fósforo; y

cada R es independientemente hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C₁₋₂₀, heteroalifático C₁₋₂₀ que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, fenilo, ferroceno, un anillo carbocíclico de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado, un anillo bicíclico de 8-10 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 4-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico bicíclico de 7-10 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico de 8-10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o:

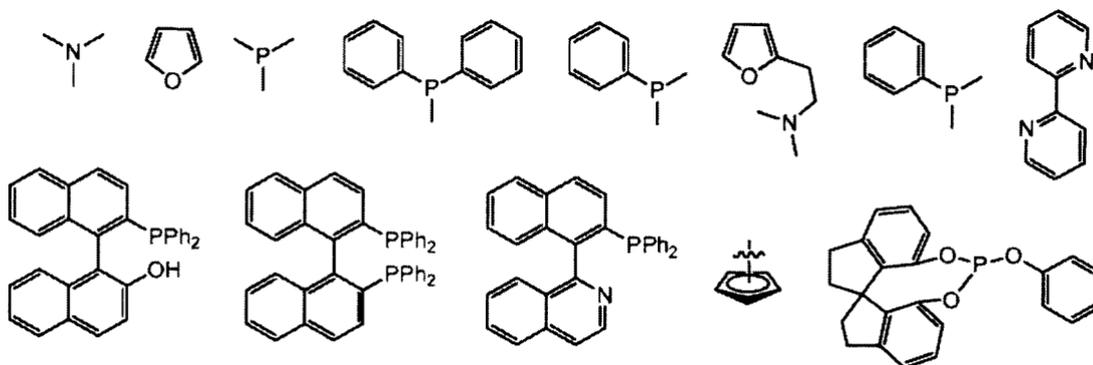
dos grupos R en el mismo átomo de nitrógeno se consideran junto con el nitrógeno para formar un anillo de 3-12 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo, opcionalmente sustituido que tiene 0-5 heteroátomos adicionales que no incluyen el mismo átomo de nitrógeno seleccionado independientemente de nitrógeno, oxígeno, o azufre; o:

dos grupos R en el mismo átomo de oxígeno se consideran junto con el oxígeno para formar un anillo opcionalmente sustituido de 3-12 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-5 heteroátomos adicionales que no incluyen el mismo átomo de oxígeno seleccionado independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

- 5 En algunas realizaciones, cada R^5 es independientemente $P(R')_3$, en donde cada R' es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en el presente documento. En algunas realizaciones, cada R^5 es independientemente $P(R')_3$, en donde cada R' es R y en donde R se ha definido como anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, cada R^5 es independientemente $P(R')_3$, en donde cada R' es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de hidrógeno, grupo alifático C_{1-20} , fenilo o ferroceno.

En algunas realizaciones, uno o dos R^5 se disocian parcialmente.

- 10 Los grupos R^5 monodentados y bidentados de ejemplo se muestran a continuación:



En algunas realizaciones, dos de R^5 se pueden considerar junto con sus átomos intermedios para formar un ligando polidentado opcionalmente sustituido.

- 15 Como se ha definido en general anteriormente, cada R es independientemente hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C_{1-20} , heteroalifático C_{1-20} que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, fenilo, ferroceno, un anillo carbocíclico de 3-7-miembros saturado o parcialmente insaturado, un anillo bicíclico de 8-10 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros con 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 4-7 miembros parcialmente saturado o parcialmente insaturado que tiene
- 20 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico bicíclico de 7-10 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico de 8-10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o:

- 25 dos o tres grupos R en el mismo átomo de nitrógeno se consideran junto con el nitrógeno para formar un anillo de 3-8 miembros opcionalmente sustituido, saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-3 heteroátomos adicionales que no incluyen el mismo átomo de nitrógeno independientemente seleccionado de nitrógeno, oxígeno o azufre.

En algunas realizaciones, R es hidrógeno. En algunas realizaciones, R no es hidrógeno.

- 30 En algunas realizaciones, R es grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R es grupo heteroalifático C_{1-20} que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, R es un anillo carbocíclico de 3-7 miembros opcionalmente sustituido, saturado o parcialmente insaturado. En algunas realizaciones, R es un anillo bicíclico saturado o parcialmente insaturado opcionalmente sustituido de 8-10 miembros. En algunas realizaciones, R es un anillo heterocíclico de 4-7 miembros opcionalmente sustituido, saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, R es un anillo heterocíclico bicíclico
- 35 opcionalmente sustituido de 7-10 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

- 40 En algunas realizaciones, R es independientemente un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de fenilo, un anillo de arilo bicíclico de 8-10 miembros, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico de 8-10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

En algunas realizaciones, R es fenilo opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R es fenilo sustituido con uno o más grupos alquilo opcionalmente sustituidos. En algunas realizaciones, R es fenilo 2,6-disustituido con dos sustituyentes alquilo opcionalmente sustituidos. En algunas realizaciones, R es fenilo 2, 4, 6-trisustituido con tres

5 sustituyentes alquilo opcionalmente sustituidos. En algunas realizaciones, R es un fenilo sustituido con uno o más grupos arilo opcionalmente sustituidos. En algunas realizaciones, R es un fenilo sustituido con uno o más grupos fenilo opcionalmente sustituidos. En algunas realizaciones, R es fenilo 2,6-disustituido con dos sustituyentes arilo opcionalmente sustituidos. En algunas realizaciones, R es fenilo 2, 4, 6-trisustituido con tres sustituyentes arilo opcionalmente sustituidos. En algunas realizaciones, R es un fenilo sustituido con uno o más grupos fenilo opcionalmente sustituidos. En algunas realizaciones, R es fenilo 2,6-disustituido con dos sustituyentes fenilo opcionalmente sustituidos. En algunas realizaciones, R es fenilo 2, 4, 6-trisustituido con tres sustituyentes fenilo opcionalmente sustituidos.

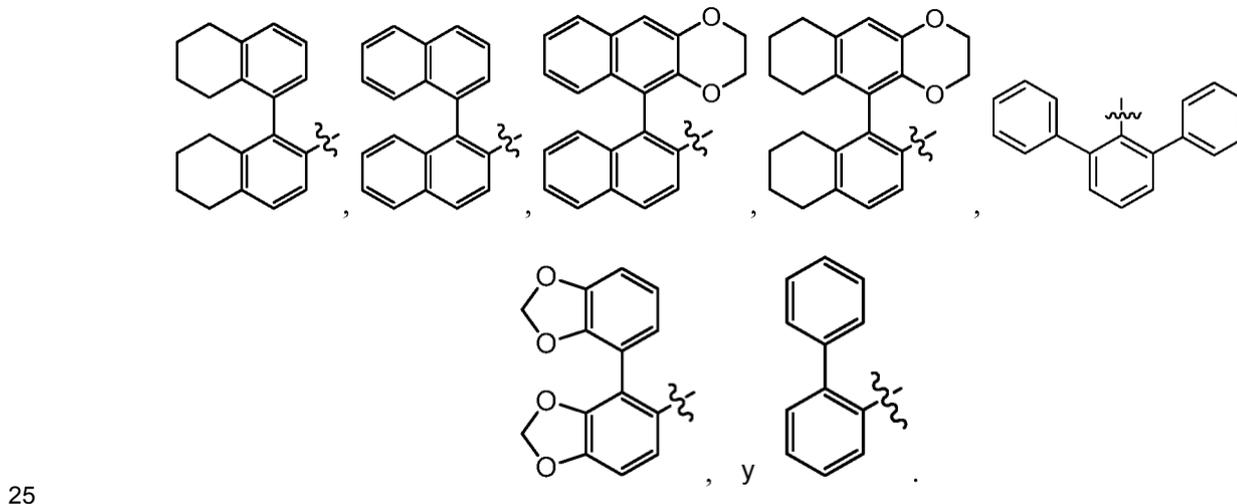
En algunas realizaciones, R está opcionalmente sustituido



15 En algunas realizaciones, R está opcionalmente sustituido con uno o más grupos atractores de electrones. En algunas realizaciones, R está opcionalmente sustituido con uno o más halógenos. En algunas realizaciones, R está opcionalmente sustituido con uno o más -F. En algunas realizaciones, R está opcionalmente sustituido con uno o más -Cl. En algunas realizaciones, R está opcionalmente sustituido con uno o más -Br. En algunas realizaciones, R está opcionalmente sustituido con uno o más -I. En algunas realizaciones, R es 2,6-dimesitilfenilo (HMT). En algunas realizaciones, R es 2,6-(2,4,6-triisopropilfenil)₂C₆H₃ (HIPT). En algunas realizaciones, R es 2,6-pentafluorofenilfenóxido (DFT).

20 En algunas realizaciones, R es un anillo de arilo de 8-10 miembros opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R es un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, R es un anillo de heteroarilo bicíclico de 8-10 miembros opcionalmente sustituido que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

En algunas realizaciones, R es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de:



Sustituyentes opcionales de ejemplo, como se ha descrito anteriormente y en este documento, incluyen pero no se limitan a grupos alquilo, halógeno, -OSiR₃.

30 En algunas realizaciones, dos o tres grupos R en el mismo átomo de nitrógeno se consideran junto con el nitrógeno para formar un anillo de 3-12 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo opcionalmente sustituido que tiene 0-5 heteroátomos adicionales que no incluyen el mismo átomo de nitrógeno independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, dos grupos R en el mismo átomo de nitrógeno se consideran junto con el nitrógeno para formar un anillo de 3-12 miembros opcionalmente sustituido saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-5 heteroátomos adicionales que no incluyen el mismo átomo de nitrógeno, seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, dos grupos R en el mismo átomo de oxígeno se consideran junto con el oxígeno para formar un anillo de 3-12 miembros opcionalmente sustituido saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-5 heteroátomos adicionales que no incluyen el mismo átomo de oxígeno, seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, dos grupos R se consideran junto con el nitrógeno para formar un anillo de heteroarilo de 5 miembros opcionalmente sustituido que tiene 0-3 átomos de nitrógeno adicionales que no incluyen el átomo de N de -N(R)₂. Dichos anillos incluyen pirrol-1-ilo, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo y triazol-1-ilo opcionalmente sustituidos. En algunas realizaciones, dichos anillos son

40

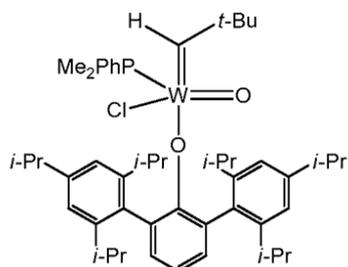
pirrol-1-ilo, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo y triazol-1-ilo no sustituidos.

Más realizaciones de R incluyen, pero no se limitan a las descritas en las realizaciones de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹².

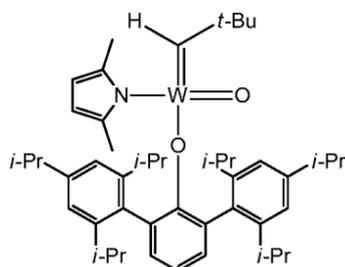
Los compuestos ejemplares de fórmula I se exponen en la tabla 1, a continuación.

5

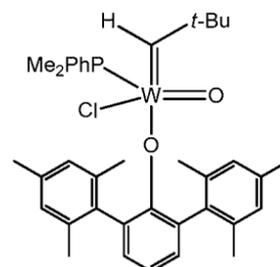
Tabla 1. Compuestos de ejemplo.



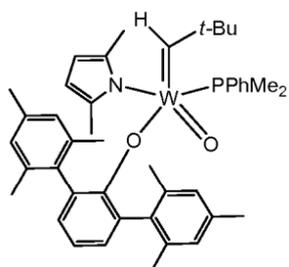
I-1



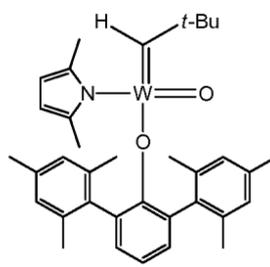
I-2



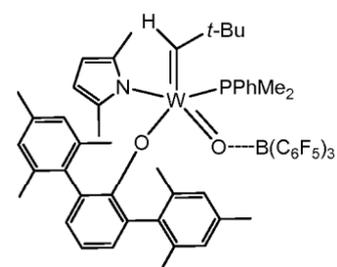
I-3



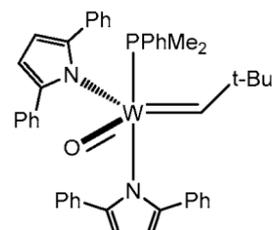
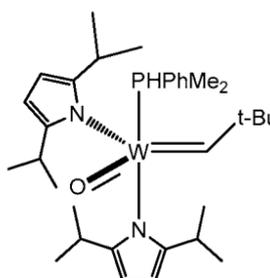
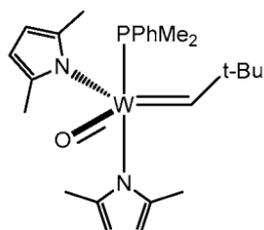
I-4



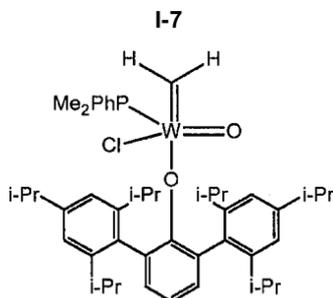
I-5



I-6



(continuación)



I-7

W(O)(CH-t-Bu) (Ph₂Pyr)(OHMT)

I-12

W(O)(CH-t-Bu) (PMe₃)₂Cl₂

I-15

W(O)(CH-t-Bu) (PMe₂Ph)₂Cl₂

I-18

W(O)(CH-t-Bu) [N-(C₆F₅)₂](OHMT)

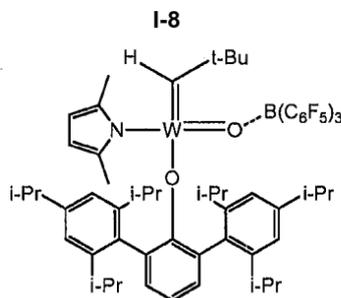
I-21

W(O)(CH-t-Bu) (Me₂Pyr)(DFTO)
(PPhMe₂)

I-24

W(O)(CHCMe₂Ph) (Me₂Pyr)(DFTO)

I-27



I-8

W(O)(CH-t-Bu) (Ph₂Pyr)(OHIPT)

I-11

W(O)(CH-t-Bu) (O-2,6-Ph₂C₆H₃)₂
(PMe₃)

I-16

W(O)(CHCMe₂Ph) Cl₂(PMe₂Ph)₂

I-19

W(O)(CH-t-Bu)(OHMT)₂

I-22

W(O)(CH-t-Bu) (Me₂Pyr)(DFTO)

I-25

W(O)(CH-t-Bu) [N-(C₆F₅)₂](DFTO)

I-28

I-9

W(O)(CH-t-Bu) [N(C₆F₅)₂]
(OHMT)(PPhMe₂)

I-14

W(O)(CH-t-Bu) (Cl)(OHIPT)

I-17

W[OB(C₆F₅)₃](CH-t-Bu)
(Me₂Pyr)(OHMT)

I-20

W(O)(CH-t-Bu)(OHIPT)₂

I-23

W(O)(CHCMe₂Ph) (Me₂Pyr)
(DFTO)(PPhMe₂)

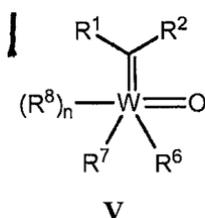
I-26

W(O)(CH-t-Bu)(DFTO)₂

I-29

(Los compuestos I-1, I-3, I-6 a I-11, I-15 a I-20, I-22, I-23 y I-29 no pertenecen a la invención)

La presente memoria descriptiva describe un compuesto de fórmula V:



V

5 en donde:

10 cada uno de R⁶ y R⁷ es independientemente halógeno, -OR o un ligando que contiene fósforo;
cada R⁸ es independientemente un ligando monodentado, o dos R⁸ se consideran junto con sus átomos intermedios para formar un grupo bidentado opcionalmente sustituido; y
cada uno de R¹, R² y n es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.

En algunas realizaciones, n = 2.

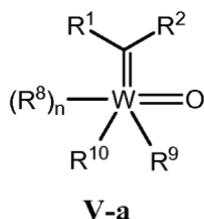
En algunas realizaciones, R⁸ es independientemente un ligando monodentado, o dos R⁸ se consideran junto con sus átomos intermedios para formar un grupo bidentado opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R⁸ es R⁵, en donde R⁵ es como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.

15 En algunas realizaciones, cada uno de R⁶, R⁷ y R⁸ se selecciona independientemente de halógeno y P(R')₃, en donde cada R' es independientemente como se ha definido anteriormente o se describe en este documento. En algunas realizaciones, cada uno de R⁶ y R⁷ es independientemente halógeno y cada uno de R⁸ es independientemente P(R')₃. En algunas realizaciones, n = 2, cada uno de R⁶ y R⁷ es independientemente halógeno, y cada uno de R⁸ es

independientemente $P(R^1)_3$. En algunas realizaciones, cada uno de R^6 y R^7 es independientemente halógeno, n es 2, y R^8 es PR_3 , en donde cada uno de R es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.

- 5 En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula V es $WO(CHR^1R^2)(P(R)_3)_2Cl_2$ o $WO(CHR^1R^2)(P(R)_3)_2Br_2$, en donde cada uno de R^1 y R^2 es independientemente como se ha definido anteriormente o se describe en el presente documento, y cada R es independientemente un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C_{1-20} o fenilo. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula V es $WO(CH-t-Bu)(PMe_2Ph)_2Cl_2$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula V es $WO(CH-t-Bu)(PMe_3)_2Cl_2$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula V es $W(O)(CH-t-Bu)(OHMT)(PMe_2Ph)Cl$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula V es $W(O)(CH-t-Bu)(OHIPT)(PMe_2Ph)Cl$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula V es $W(O)(CH-t-Bu)(DFTO)(PMe_2Ph)Cl$.

En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula V tiene la estructura de fórmula Va:



en donde:

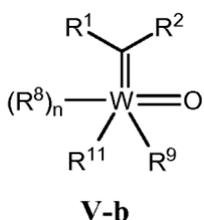
- 15 cada uno de R^9 y R^{10} es independientemente halógeno; y
 cada uno de R^1 , R^2 , R^8 y n es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.

- 20 En algunas realizaciones, R^9 es -F. En algunas realizaciones, R^9 es -Cl. En algunas realizaciones, R^9 es -Br. En algunas realizaciones, R^9 es -I. En algunas realizaciones, R^{10} es -F. En algunas realizaciones, R^{10} es -Cl. En algunas realizaciones, R^{10} es -Br. En algunas realizaciones, R^{10} es -I.

- 25 En algunas realizaciones, tanto R^9 como R^{10} son -Cl. En algunas realizaciones, $n = 2$ y ambos R^8 son ligandos fosfina monodentados. En algunas realizaciones, $n = 2$ y ambos R^8 son ligandos fosfina monodentados que tienen la estructura de PR_3 , en donde cada uno de R es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en el presente documento. En algunas realizaciones, dos R^8 se consideran juntos para formar un ligando fosfina bidentado.

- 30 En algunas realizaciones, un compuesto de estructura V o Va tiene la estructura de $W(O)(CHR^1)Cl_2(R^8)_2$, en donde R^8 es un ligando fosfina monodentado que tiene la estructura de PR_3 , en donde cada R es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, PR_3 es PMe_2Ph . En algunas realizaciones, un compuesto de estructura V o Va es $W(O)(CH-t-Bu)Cl_2(PMe_2Ph)_2$. En algunas realizaciones, un compuesto de estructura V o Va es $W(O)(CHCMe_2Ph)Cl_2(PMe_2Ph)_2$.

En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un compuesto de fórmula V que tiene la estructura de fórmula V-b:



en donde:

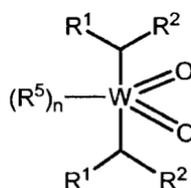
- 35 R^{11} es -OR; y
 cada uno de R^1 , R^2 , R^8 , R^9 , R^{10} , R y n es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.

- 40 El -OR de ejemplo para R^{11} se describe ampliamente en la memoria descriptiva, por ejemplo, pero no se limita a las realizaciones descritas para R^3 y R^4 . En algunas realizaciones, R^{11} es -OR, en donde R no es hidrógeno. En algunas realizaciones, R^{11} es -OR, en donde R es un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C_{1-20} o fenilo. En ciertas realizaciones, R^{11} es -OR en donde R es fenilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones,

R¹¹ es -OR en donde R es fenilo sustituido. En ciertas realizaciones, R¹¹ es -OR en donde R es fenilo sustituido con uno o más grupos alquilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R¹¹ es -OR en donde R es fenilo 2,6-disustituido con dos sustituyentes alquilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R¹¹ es -OR en donde R es fenilo 2, 4, 6-trisustituido con tres sustituyentes alquilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R¹¹ es -OR en donde R es un fenilo sustituido con uno o más grupos arilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R¹¹ es -OR en donde R es fenilo 2,6-disustituido con dos sustituyentes arilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R¹¹ es -OR en donde R es fenilo 2, 4, 6-trisustituido con tres sustituyentes arilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R¹¹ es -OR en donde R es un fenilo sustituido con uno o más grupos fenilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R¹¹ es -OR en donde R es fenilo 2,6-disustituido con dos sustituyentes fenilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R¹¹ es -OR en donde R es fenilo 2, 4, 6-trisustituido con tres sustituyentes fenilo opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, R¹¹ es O-2,6-dimesitilfenóxido (OHMT). En ciertas realizaciones, R¹¹ es O-2,6-(2,4,6-trisopropilfenil)₂C₆H₃ (OHIPT). En ciertas realizaciones, R¹¹ es 2,6-pentafluorofenilfenóxido (DFTO o decafluoroterfenóxido). En algunas realizaciones, -OR es -OHMT. En algunas realizaciones, -OR es OHIPT. En algunas realizaciones, -OR es DFTO. En algunas realizaciones, al menos uno de R³ y R⁴ no es -O-2,6-Ph₂C₆H₃.

En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **V-b** es W(O)(CH-t-Bu)(OHMT)(PMe₂Ph)Cl. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **V-b** es W(O)(CH-t-Bu)(OHIPT)(PMe₂Ph)Cl. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **V-b** es W(O)(CH-t-Bu)(DFTO)(PMe₂Ph)Cl.

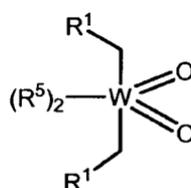
La presente memoria descriptiva describe un compuesto de fórmula **VI**:



VI

en donde cada uno de R¹, R², n y R⁵ es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, los dos R¹ en la fórmula **VI** son iguales. En algunas realizaciones, los dos R² en la fórmula **VI** son iguales. En algunas realizaciones, los dos R¹ en la fórmula **VI** son iguales y los dos R² en la fórmula **VI** son iguales.

En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VI** tiene la estructura de fórmula **VI-a**:



VI-a

en donde cada uno de R¹, n y R⁵ es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, los dos R¹ en la fórmula **VI-a** son iguales.

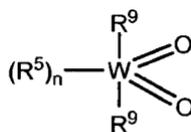
En algunas realizaciones, cada R¹ en la fórmula **VI** o **VI-a** es R. En algunas realizaciones, cada R¹ en la fórmula **VI** o **VI-a** es grupo alifático C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, cada R¹ en la fórmula **VI** o **VI-a** es *tert*-butilo opcionalmente sustituido.

En algunas realizaciones, cada R⁵ en la fórmula **VI** o **VI-a** es independientemente un ligando monodentado. En algunas realizaciones, cada R⁵ en la fórmula **VI** o **VI-a** es independientemente un ligando que contiene nitrógeno monodentado. En algunas realizaciones, cada R⁵ en la fórmula **VI** o **VI-a** es independientemente un ligando que contiene fósforo monodentado.

En algunas realizaciones, dos R⁵ en la fórmula **VI-a** se consideran junto con sus átomos intermedios para formar un resto bidentado opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, dos R⁵ se consideran juntos para formar bidentidilo bidentado opcionalmente sustituido.

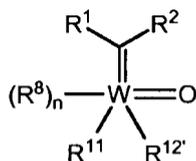
En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VI** es WO(CH₂t-Bu)(bipy) (bipy = 2, 2'piridina). En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VI** es WO(CH₂CMe₂Ph)(bipy) (bipy = 2, 2'piridina).

La presente memoria descriptiva describe un compuesto de fórmula **VII**:

**VII**

en donde cada R⁹ es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VII** es W(O)₂(Cl)₂(bipy). En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VII** es W(O)₂(Br)₂(bipy).

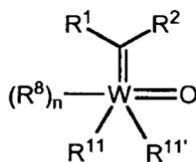
- 5 La presente memoria descriptiva describe un compuesto de fórmula **VIII** :

**VIII**

en donde:

- 10 R^{12'} es -OR o -OSiR₃; y cada uno de R¹, R², R⁸, R¹¹, R y n es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VIII** es distinto de WO(CH-t-Bu)(O-2,6-Ph₂C₆H₃)₂(R⁸)_n. En algunas realizaciones, al menos uno de R¹¹ y R^{12'} no es -O-2,6-Ph₂C₆H₃. En algunas realizaciones, n = 0. En algunas realizaciones, n = 1.

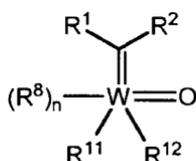
En algunas realizaciones, la presente memoria descriptiva describe un compuesto de fórmula **VIII-a**,

**VIII-a**

- 15 en donde R^{11'} es -OR; cada uno de R¹, R², R⁸, R¹¹, R y n es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, tanto R¹¹ como R^{11'} son iguales. En algunas realizaciones, R¹¹ y R^{11'} son diferentes. Las realizaciones de -OR de ejemplo para R¹¹ y R^{11'} se describen ampliamente en lo que antecede y en este documento, incluidas, pero no limitadas a las descritas para R³ y R⁴. En algunas realizaciones, al menos uno de R¹¹ y R^{11'} no es -O-2,6-Ph₂C₆H₃. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VIII-a** es distinto de WO(CH-t-Bu)(O-2,6-Ph₂C₆H₃)₂(R⁸)_n. En algunas realizaciones, n = 0. En algunas realizaciones, n = 1.

En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VIII-a** es W(O)(CH-t-Bu)(OHMT)₂. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VIII-a** es W(O)(CH₂)(OHMT)₂. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VIII-a** es W(O)(CH₂)(DFTO)₂.

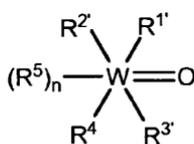
- 25 En algunas realizaciones, la presente memoria descriptiva describe un compuesto de fórmula **VIII-b**,

**VIII-b**

en donde R¹² es -OSiR₃, y cada uno de R¹, R², R⁸, R¹¹, R y n es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, n = 0.

- 5 En algunas realizaciones, R^{12} es $-\text{OSiR}_3$ en donde al menos un R no es hidrógeno. En algunas realizaciones, R^{12} es $-\text{OSiR}_3$ en donde al menos dos R no son hidrógeno. En algunas realizaciones, R^{12} es $-\text{OSiR}_3$ en donde ninguno de R es hidrógeno. En algunas realizaciones, R^{12} es $-\text{OSiR}_3$ en donde cada R es independientemente un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C_{1-20} y fenilo. En algunas realizaciones, R^{12} es $-\text{OSiR}_3$ en donde al menos un R es grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R^{12} es $-\text{OSiR}_3$ en donde al menos un R es fenilo opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R^{12} es $-\text{OSi}(\text{t-Bu})_3$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VIII-b** es $\text{WO}(\text{CH-t-Bu})[\text{OSi}(\text{t-Bu})_3](\text{OHMT})$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VIII-b** es $\text{WO}(\text{CH-t-Bu})[\text{OSi}(\text{t-Bu})_3](\text{OHIPT})$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VIII-b** es $\text{WO}(\text{CH-t-Bu})[\text{OSi}(\text{t-Bu})_3](\text{DFTO})$.
- 10 En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VIII** es $\text{W}(\text{O})(\text{CH-t-Bu})(\text{OHMT})_2$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VIII** es $\text{W}(\text{O})(\text{CH}_2)(\text{OHMT})_2$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VIII** es $\text{WO}(\text{CH-t-Bu})[\text{OSi}(\text{t-Bu})_3](\text{OHMT})$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VIII-b** es $\text{WO}(\text{CH-t-Bu})[\text{OSi}(\text{t-Bu})_3](\text{OHIPT})$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VIII-b** es $\text{WO}(\text{CH-t-Bu})[\text{OSi}(\text{t-Bu})_3](\text{DFTO})$.

En algunas realizaciones, la presente memoria descriptiva describe un compuesto de fórmula **IX**:



- 15 **IX**

en donde:

- R^1 y R^2 se consideran junto con el W para formar un anillo saturado o parcialmente insaturado de 3-8 miembros opcionalmente sustituido que tiene, además del átomo de metal intermedio, 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre;
- 20 R^3 es R^3 o $-\text{OSiR}_3$; y cada uno de R^3 , R^4 , R^5 y n es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.

- 25 En algunas realizaciones, R^1 y R^2 se consideran junto con el W para formar un metalaciclobutano de 4 miembros opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R^1 y R^2 se consideran junto con el W para formar un metalaciclobutano de 4 miembros sustituido. En algunas realizaciones, R^1 y R^2 se consideran junto con el W para formar un metalaciclobutano de 4 miembros no sustituido.

- 30 En algunas realizaciones, R^3 es R^3 , en donde R^3 es como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, R^3 es $-\text{OSiR}_3$, en donde cada R es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, R^3 es $-\text{OSiR}_3$ en donde al menos un R no es hidrógeno. En algunas realizaciones, R^3 es $-\text{OSiR}_3$ en donde al menos dos R no son hidrógeno. En algunas realizaciones, R^3 es $-\text{OSiR}_3$ en donde al menos un R es grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R^3 es $-\text{OSiR}_3$ en donde al menos un R es fenilo opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R^3 es $-\text{OSi}(\text{t-Bu})_3$.

- 35 En algunas realizaciones, R^3 es $-\text{OR}$, en donde R es fenilo opcionalmente sustituido; o R^3 es $-\text{OSiR}_3$. En algunas realizaciones, R^3 es $-\text{OR}$, en donde R es fenilo opcionalmente sustituido; o R^3 es $-\text{OSiR}_3$, en donde cada R es independientemente grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido o fenilo.

En algunas realizaciones, R^3 no es $-\text{O-2,6-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

- 40 En algunas realizaciones, cada uno de R^3 y R^4 es independientemente $-\text{OR}$, en donde R es independientemente fenilo opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R^3 es $-\text{OSiR}_3$, en donde cada R es independientemente grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido o fenilo; y R^4 es $-\text{OR}$, en donde R es fenilo opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R^3 es $-\text{OR}$, en donde R es fenilo opcionalmente sustituido; o R^3 es $-\text{OSiR}_3$, en donde cada R es independientemente grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido o fenilo.

- 45 En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **IX** es $\text{W}(\text{O})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{OHMT})(\text{Silox})$ (Silox = $-\text{OSi}(\text{t-Bu})_3$). En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **IX** es $\text{W}(\text{O})(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{OHMT})_2$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **IX** es $\text{W}(\text{O})(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{OHIPT})_2$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **IX** es $\text{W}(\text{O})(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{DFTO})_2$.

- 50 En algunas realizaciones, la presente memoria descriptiva describe nuevos ligandos, sus correspondientes compuestos protonados o sales de los mismos, y métodos para preparar nuevos ligandos y sus correspondientes compuestos protonados o sales de los mismos. En algunas realizaciones, un nuevo ligando es el 2,6-pentafluorofenilfenóxido (DFTO o decafluoroterfenóxido). En algunas realizaciones, un compuesto protonado de DFTO es DFTOH. En algunas realizaciones, una sal de DFTO es LiODFT. En algunas realizaciones, la presente memoria

descriptiva describe un método para preparar DFTOH o sus sales.

Se puede utilizar un nuevo ligando proporcionado para preparar nuevos compuestos o complejos metálicos. En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un compuesto o complejo metálico que comprende un nuevo ligando. En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un compuesto o complejo metálico que comprende uno o más ligandos DFTO. En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un compuesto o complejo metálico que comprende uno o más ligandos DFTOH. En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un compuesto que tiene la estructura de fórmula I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII o IX, y que comprende uno o más ligandos DFTO. En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un compuesto que tiene la estructura de fórmula I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII o IX, y que comprende uno o más ligandos DFTOH.

- 5 En algunas realizaciones, un compuesto proporcionado en esta descripción forma un complejo con un ácido de Lewis. En algunas realizaciones, un ácido de Lewis comprende un átomo de boro. En algunas realizaciones, un ácido de Lewis es de la estructura de $B(R^1)_3$. En algunas realizaciones, un ácido de Lewis es de la estructura de $B(R)_3$. En algunas realizaciones, un ácido de Lewis es de la estructura de $B(R)_3$, en donde R no es hidrógeno. En algunas realizaciones, un ácido de Lewis es de la estructura de $B(R)_3$, en donde R es un grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido o fenilo. En algunas realizaciones, un ácido de Lewis es de la estructura de $B(R)_3$, en donde R es un fenilo opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, un ácido de Lewis es $B(C_6F_5)_3$.

- 10 En algunas realizaciones, la presente descripción proporciona un compuesto que tiene la estructura de cualquiera de las fórmulas descritas en este documento, en donde el compuesto es un complejo 14e de wolframio oxo alquilideno. En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un compuesto que tiene la estructura de cualquiera de las fórmulas descritas en este documento, en donde el compuesto es un complejo 14e de wolframio oxo alquilideno y el complejo es un isómero *syn*. En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un compuesto que tiene la estructura de cualquiera de las fórmulas descritas en este documento, en donde el compuesto es un complejo 16e de wolframio oxo alquilideno.

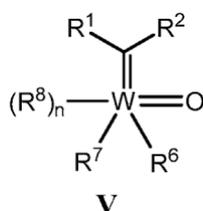
- 20 En algunas realizaciones, la presente descripción proporciona un compuesto que tiene la estructura de cualquiera de las fórmulas descritas en este documento, en donde al menos un ligando es un fenóxido opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un compuesto que tiene la estructura de cualquiera de las fórmulas descritas en este documento, en donde al menos un ligando es un 2,6-terfenóxido opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, un 2,6-terfenóxido opcionalmente sustituido es OHMT. En algunas realizaciones, un 2,6-terfenóxido opcionalmente sustituido es OHIPT. En algunas realizaciones, un 2,6-terfenóxido opcionalmente sustituido es DFTO. En algunas realizaciones, dicho compuesto tiene buena estabilidad. En algunas realizaciones, la existencia del ligando 2,6-terfenóxido opcionalmente sustituido contribuye a disminuir la composición. En algunas realizaciones, la existencia del ligando 2,6-terfenóxido opcionalmente sustituido contribuye a disminuir la composición bimolecular.

Métodos para hacer compuestos.

- 25 La presente descripción reconoce la importancia de los métodos mejorados para preparar complejos de wolframio oxo alquilideno. Es conocido en la técnica que es un desafío hacer versiones relativamente estables y reactivas de complejos de wolframio oxo alquilideno con buen rendimiento.

En ciertas realizaciones, la presente descripción proporciona además métodos para preparar los compuestos proporcionados. En algunas realizaciones, un compuesto proporcionado se sintetiza a partir de un complejo metálico accesible de forma sintética o disponible en el mercado y uno o más ligandos adecuados.

- 30 En algunas realizaciones, la presente descripción proporciona un método para preparar un compuesto de fórmula I, que comprende hacer reaccionar un compuesto metálico de fórmula V:



en donde:

- 35 cada uno de R^1 y R^2 es independientemente R, -OR, -SR, $-N(R)_2$, $-OC(O)R$, -SOR, $-SO_2R$, $-SO_2N(R)_2$, $-C(O)N(R)_2$, $-NRC(O)R$ o $-NRSO_2R$;
 cada R^6 y R^7 es halógeno, -OR o un ligando que contiene fósforo;
 cada R es independientemente hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C_{1-20} , heteroalifático C_{1-20} que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, fenilo, ferroceno, un anillo carbocíclico de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado, un anillo bicíclico de 8-10 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6

miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 4-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico bicíclico de 7-10 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo heteroarilo bicíclico de 8-10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno o azufre, o:

dos o tres grupos R en el mismo átomo de nitrógeno se consideran junto con el nitrógeno para formar un anillo de 3-12 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo opcionalmente sustituido que tiene 0-5 heteroátomos adicionales que no incluyen el mismo átomo de nitrógeno, independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; o:

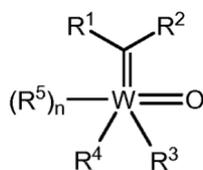
dos grupos R en el mismo átomo de oxígeno se toman considerados con el oxígeno para formar un anillo de 3-12 miembros, saturado, parcialmente insaturado o arilo, opcionalmente sustituido que tiene 0-5 heteroátomos adicionales que no incluyen el mismo átomo de oxígeno, seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre;

n es 0, 1 o 2;

cada R^8 es independientemente un ligando monodentado, o dos R^8 se consideran junto con sus átomos intermedios para formar un grupo bidentado opcionalmente sustituido; y

dos o más de R^1 , R^2 , R^6 , R^7 y R^8 se pueden considerar junto con sus átomos intermedios para formar un ligando polidentado opcionalmente sustituido;

con uno o más ligandos adecuados para formar un compuesto de fórmula I:



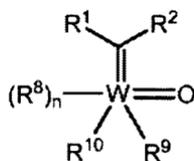
I

en donde cada uno de n, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 es independientemente como se ha definido anteriormente o se describe en el presente documento.

En algunas realizaciones, cada uno de R^6 , R^7 y R^8 se selecciona independientemente de halógeno y $P(R^1)_3$, en donde cada R^1 es independientemente como se ha definido anteriormente o se describe en este documento. En algunas realizaciones, cada uno de R^6 y R^7 es independientemente halógeno y cada uno de R^8 es independientemente $P(R^1)_3$. En algunas realizaciones, n = 2, cada uno de R^6 y R^7 es independientemente halógeno, y cada uno de R^8 es independientemente $P(R^1)_3$. En algunas realizaciones, n = 2, cada uno de R^6 y R^7 es independientemente halógeno, y cada uno de R^8 es independientemente $P(R)_3$.

En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula V es $WO(CHR^1R^2)(P(R)_3)_2Cl_2$ o $WO(CHR^1R^2)(P(R)_3)_2Br_2$, en donde cada uno de R^1 y R^2 es independientemente como se ha definido anteriormente o se describe en este documento, y cada R es independientemente un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C_{1-20} o fenilo. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula V es $WO(CH-t-Bu)(PMe_2Ph)_2Cl_2$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula V es $WO(CH-t-Bu)(PMe_3)_2Cl_2$.

La presente memoria descriptiva describe un método simplificado para preparar complejos de wolframio oxo alquilideno que tienen la estructura de fórmulas V, Va y V-b. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula V tiene la estructura de fórmula V-a:



V-a

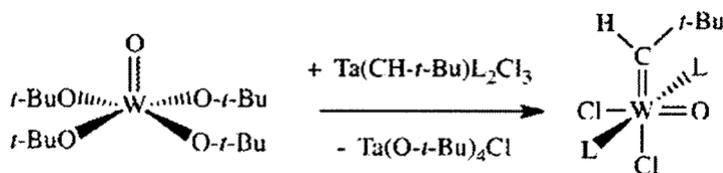
en donde:

cada uno de R^9 y R^{10} es independientemente halógeno; y

cada uno de R^1 , R^2 , R^8 y n es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.

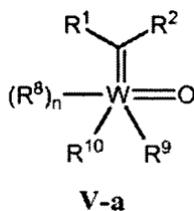
En algunas realizaciones, la presente invención proporciona un método para hacer un complejo de wolframio oxo

alquilideno, en donde el alquilideno se prepara en el wolframio. Dichos métodos difieren de aquellos en los que el grupo alquilideno se "transfiere" de otro metal, por ejemplo, en la siguiente transformación (L = PMc₂Ph):

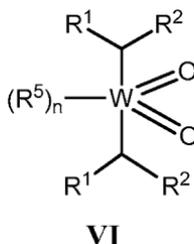


Se describen métodos de ejemplo en los que se prepara el grupo alquilideno en el wolframio en este documento.

- 5 En algunas realizaciones, la presente memoria descriptiva describe un método para hacer un compuesto de fórmula **V-a**:

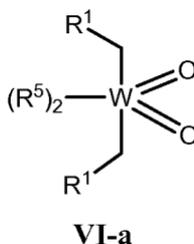


que comprende el uso de un compuesto de fórmula **VI**:



- 10 en donde cada uno de R¹, R², R⁵, R⁸, R⁹, R¹⁰ y n es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, los dos R¹ en la fórmula **VI** son iguales. En algunas realizaciones, los dos R² en la fórmula **VI** son iguales. En algunas realizaciones, los dos R¹ en la fórmula **VI** son iguales y los dos R² en la fórmula **VI** son iguales.

En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VI** tiene la estructura de fórmula **VI-a**:



- 15 en donde cada uno de R¹, n y R⁵ es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, los dos R¹ en la fórmula **VI-a** son iguales.

- 20 En algunas realizaciones, cada R¹ en la fórmula **VI** o **VI-a** es R. En algunas realizaciones, cada R¹ en la fórmula **VI** o **VI-a** es grupo alifático C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, cada R¹ en la fórmula **VI** o **VI-a** es *tert*-butilo opcionalmente sustituido.

En algunas realizaciones, cada R⁵ en la fórmula **VI** o **VI-a** es independientemente un ligando monodentado. En algunas realizaciones, cada R⁵ en la fórmula **VI** o **VI-a** es independientemente un ligando que contiene nitrógeno monodentado. En algunas realizaciones, cada R⁵ en la fórmula **VI** o **VI-a** es independientemente un ligando que contiene fósforo monodentado.

- 25 En algunas realizaciones, dos R⁵ en la fórmula **VI-a** se consideran junto con sus átomos intermedios para formar un resto bidentado opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, dos R⁵ se consideran juntos para formar bipyridilo bidentado opcionalmente sustituido.

En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VI** es WO(CH₂*t*-Bu)(bipy) (bipy = 2, 2'piridina). En algunas

realizaciones, un compuesto de fórmula **VI** es $WO(CH_2CMe_2Ph)(bipy)$ ($bipy = 2, 2'$ piridina).

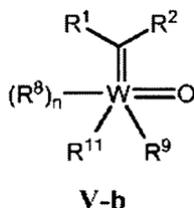
5 En algunas realizaciones, el método anterior para preparar un compuesto de fórmula **V** o **V-a** comprende además el uso de un ácido de Lewis. En algunas realizaciones, el método anterior para preparar un compuesto de fórmula **V** o **V-a** comprende además el uso de una sal de zinc. En algunas realizaciones, el método anterior de preparación de un compuesto de fórmula **V** o **Va** comprende además el uso de $ZnCl_2$ (dioxano).

En algunas realizaciones, el método anterior para preparar un compuesto de fórmula **V** o **V-a** comprende además el uso de R_3SiR^9 , en donde cada uno de R y R^9 es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, R_3SiR^9 es TMSCl.

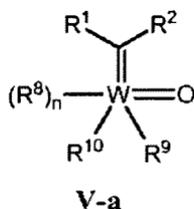
10 En algunas realizaciones, el método anterior para preparar un compuesto de fórmula **V** o **V-a** comprende además el uso de R^8 , en donde R^8 es como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, R^8 es PR_3 , en donde cada R es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento. En algunas realizaciones, R^8 es PMe_2Ph .

15 En algunas realizaciones, un método proporcionado implica la formación del ligando alquilideno en el wolframio a través de la abstracción de un átomo de hidrógeno en el correspondiente precursor dialquilo. En algunas realizaciones, el ligando alquilideno es $=CH(t-Bu)$ y los dos correspondientes grupos alquilo son $-CH_2t-Bu$.

En algunas realizaciones, la presente memoria descriptiva describe un método para preparar un compuesto de fórmula V-b:



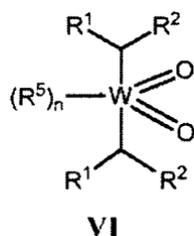
que comprende hacer reaccionar un primer compuesto de fórmula V-a:



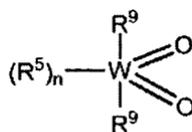
20 con un segundo compuesto que tiene la estructura de $R^{11}H$ o su sal del mismo, en donde:
 R^{11} es $-OR$; y cada uno de R^1 , R^2 , R^8 , R^9 , R^{10} , R y n es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.

25 En algunas realizaciones, un segundo compuesto en el método anterior es $R^{11}H$. En algunas realizaciones, un segundo compuesto en el método anterior es la sal de alcóxido o arilóxido de $R^{11}H$. En algunas realizaciones, un segundo compuesto es $R^{11}Li$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **V-b** es $W(O)(CH-t-Bu)(OHMT)(PMe_2Ph)Cl$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **V-b** es $W(O)(CH-t-Bu)(OHIPT)(PMe_2Ph)Cl$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **V-b** es $W(O)(CH-t-Bu)(DFTO)(PMe_2Ph)Cl$.

30 La presente memoria descriptiva describe un método para preparar un compuesto que tiene la estructura de fórmula **VI**:



que comprende el uso de un compuesto que tiene la fórmula **VII**:

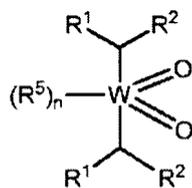


VII

en donde cada uno de R¹, R², R⁵, R⁹ y n es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.

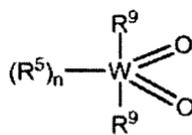
5 En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VII** es W(O)₂(Cl)₂(bipy). En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **VII** es W(O)₂(Br)₂(bipy).

En algunas realizaciones, la presente memoria descriptiva describe un método para preparar un compuesto que tiene la estructura de fórmula VI:



VI

que comprende hacer reaccionar un primer compuesto que tiene la estructura de fórmula **VII**:



VII

10

con un segundo compuesto que comprende un



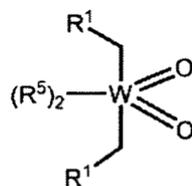
resto unido directamente a un metal, en el que cada uno de R¹, R², R⁵, R⁹ y n es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento, y los dos



15

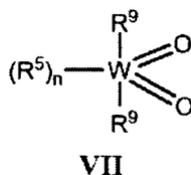
los restos en la fórmula **VI** y el segundo compuesto son iguales.

La presente memoria descriptiva describe un método para preparar un compuesto que tiene la estructura de fórmula **VI-a**:



VI-a

20 que comprende hacer reaccionar un primer compuesto que tiene la estructura de fórmula **VII**:



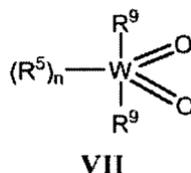
con un segundo compuesto que comprende un



5 resto directamente unido a un metal, en donde cada uno de R^1 , R^2 , R^5 , R^9 y n es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento, y los dos R^1 en la fórmula VI-a y el segundo compuesto son iguales.

En algunas realizaciones, un segundo compuesto en los métodos proporcionados es un reactivo de Grignard. En algunas realizaciones, un segundo compuesto en los métodos proporcionados es un reactivo de Grignard que tiene la fórmula de $\text{R}^1\text{CH}(\text{R}^2)\text{MgR}^{10}$. En algunas realizaciones, un segundo compuesto en los métodos proporcionados es un reactivo de Grignard que tiene la fórmula de $\text{R}^1\text{CH}(\text{R}^2)\text{MgR}^{10}$. En algunas realizaciones, un segundo compuesto en los métodos proporcionados es un reactivo de Grignard que tiene la fórmula de $\text{R}^1\text{CH}_2\text{MgR}^{10}$. En algunas realizaciones, dicho reactivo de Grignard es $t\text{-BuCH}_2\text{MgCl}$. En algunas realizaciones, dicho reactivo de Grignard es $\text{PhC}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{MgCl}$.

15 La presente memoria descriptiva describe un método para preparar un compuesto que tiene la estructura de fórmula VII:



20 que comprende el uso de $\text{W}(\text{R}^9)_6$. En algunas realizaciones, dicho método comprende además el uso de R^5 . En algunas realizaciones, un método proporcionado comprende además opcionalmente el uso de dimetoxietano (DME). En algunas realizaciones, un método proporcionado comprende además el uso de TMS_2O . En algunas realizaciones, $\text{W}(\text{R}^9)_6$ es WCl_6 .

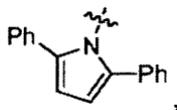
En algunas realizaciones, la presente descripción proporciona métodos para preparar múltiples tipos de especies de oxo alquilideno a partir de un compuesto de fórmula V-b, que incluyen, pero no se limitan a compuestos que tienen la estructura de fórmula I. Se describen a continuación compuestos y métodos de ejemplo.

25 En algunas realizaciones, la presente descripción proporciona un método de fabricación de un compuesto de fórmula I, en donde R^3 es $-\text{OR}$ y R^4 es $-\text{N}(\text{R})_2$, que comprende hacer reaccionar un primer compuesto de fórmula V-b, en la que R^{11} es $-\text{R}^3$, con un segundo compuesto de fórmula R_2NH o su sal de amida aniónica del mismo; en donde cada variable es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.

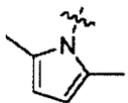
30 En algunas realizaciones, R^3 y R^{11} en el método anterior son $-\text{OR}$, en donde R es fenilo opcionalmente sustituido. El fenilo opcionalmente sustituido de ejemplo se describe ampliamente en la memoria descriptiva, incluyendo pero no limitado a las realizaciones para R^3 , R^4 y R^{11} . En algunas realizaciones, $-\text{OR}$ es $-\text{OHMT}$. En algunas realizaciones, $-\text{OR}$ es OHIPT . En algunas realizaciones, $-\text{OR}$ es DFTO .

35 En algunas realizaciones, un segundo compuesto en el método anterior es la sal de amida aniónica de R_2NH . En algunas realizaciones, un segundo compuesto en el método anterior es LiNR_2 . Las realizaciones de ejemplo de R o $-\text{NR}_2$ se han definido de manera extensa e independiente anteriormente y se describen en este documento, incluyendo pero no limitado a las realizaciones para R^3 y R^4 . En algunas realizaciones, dos grupos R se consideran junto con el nitrógeno para formar un anillo de heteroarilo de 5 miembros opcionalmente sustituido que tiene 0-3 átomos de nitrógeno adicionales que no incluyen el átomo de N de $-\text{N}(\text{R})_2$. Dichos anillos incluyen pirrol-1-ilo, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo y triazol-1-ilo opcionalmente sustituidos. En algunas realizaciones, dichos anillos son pirrol-1-ilo, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo y triazol-1-ilo no sustituidos. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula V-b es $\text{W}(\text{O})(\text{CH}-t\text{-Bu})(\text{OHMT})(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{Cl}$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula V-b es $\text{W}(\text{O})(\text{CH}-t\text{-Bu})(\text{OHIPT})(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{Cl}$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula V-b es $\text{W}(\text{O})(\text{CH}-t\text{-Bu})(\text{DFTO})(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{Cl}$. En algunas realizaciones, un segundo compuesto es LiPh_2Pyr . En algunas realizaciones, un segundo compuesto es LiMe_2Pyr . En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I es $\text{W}(\text{O})(\text{CH}-t\text{-Bu})(\text{Ph}_2\text{Pyr})(\text{OHMT})$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I es $\text{W}(\text{O})(\text{CH}-t\text{-Bu})(\text{Ph}_2\text{Pyr})(\text{OHIPT})$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I es $\text{W}(\text{O})(\text{CH}-t\text{-Bu})(\text{Ph}_2\text{Pyr})(\text{DFTO})$. En algunas realizaciones, un

compuesto de fórmula I es $W(O)(CH-t-Bu)(Me_2Pyr)(OHMT)(PMe_2Ph)$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I es $W(O)(CH-t-Bu)(Me_2Pyr)(OHIPT)$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I es $W(O)(CH-t-Bu)(Mc_2Pyr)(DFTO)$. Como se usa en este documento, Ph_2Pyr es



5 y Me_2Pyr es



En algunas realizaciones, un segundo compuesto es $Li(N(C_6F_5)_2)$, y un compuesto de fórmula I es $W(O)(CH-t-Bu)[N(C_6F_5)_2](OHMT)(PPhMe_2)$.

10 En algunas realizaciones, la presente descripción proporciona un método para hacer un compuesto de fórmula I, en donde cada uno de R^3 y R^4 es independientemente $-OR$, que comprende: hacer reaccionar un primer compuesto de fórmula V-b, en donde R^{11} es R^4 en la fórmula I, con un segundo compuesto de fórmula R^3H o su sal del mismo, donde R^3 es el mismo que R^3 de la fórmula I, en donde cada variable es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en el presente documento.

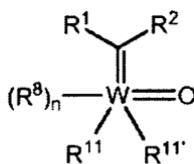
15 En algunas realizaciones, la presente divulgación proporciona un método para hacer un compuesto de fórmula I, en donde R^3 y R^4 son iguales y son $-OR$, que comprende: hacer reaccionar un primer compuesto de fórmula V-a con un segundo compuesto de fórmula R^3H o su sal del mismo; en donde cada variable es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.

20 En algunas realizaciones, un segundo compuesto es la sal de R^3H . En algunas realizaciones, un segundo compuesto es R^3Li . El ejemplo de $-OR$ para R^3 , R^4 y R^{11} se ha descrito ampliamente anteriormente y en este documento. En algunas realizaciones, R es fenilo opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R^3 y R^4 son iguales. En algunas realizaciones, R^3 y R^4 son diferentes. En algunas realizaciones, uno de R^3 y R^4 es $-OHMT$. En algunas realizaciones, uno de R^3 y R^4 es $-OHIPT$. En algunas realizaciones, uno de R^3 y R^4 es $-DFTO$. En algunas realizaciones, tanto R^3 como R^4 son $-OHMT$. En algunas realizaciones, tanto R^3 y R^4 son $-OHIPT$. En algunas realizaciones, tanto R^3 como R^4 son $-DFTO$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I es $W(O)(CH-t-Bu)(OHMT)_2$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I es $W(O)(CH-t-Bu)(OHIPT)_2$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I es $W(O)(CH-t-Bu)(DFTO)_2$. En algunas realizaciones, al menos uno de R^3 y R^4 no es $-O-2,6-Ph_2C_6H_3$.

25 En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I es $W(O)(CH-t-Bu)(OHMT)_2$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I es $W(O)(CH-t-Bu)(OHIPT)_2$. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I es $W(O)(CH-t-Bu)(DFTO)_2$. En algunas realizaciones, al menos uno de R^3 y R^4 no es $-O-2,6-Ph_2C_6H_3$.

En algunas realizaciones, R^3Li es $LiOHMT$. En algunas realizaciones, R^3Li es $LiOHIPT$. En algunas realizaciones, R^3Li es $LiODFT$.

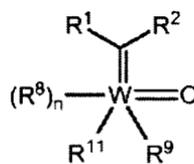
La presente memoria descriptiva describe un método para hacer un compuesto de fórmula VIII-a:



VIII-a

30

que comprende hacer reaccionar un primer compuesto de fórmula V-b:



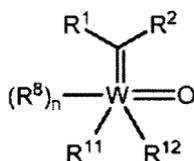
V-b

con un segundo compuesto de fórmula $R^{11}H$ o su sal del mismo, en donde cada variable es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.

35 En algunas realizaciones, un segundo compuesto es la sal de $R^{11}H$. En algunas realizaciones, un segundo compuesto

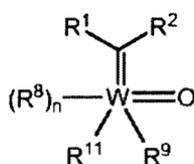
- es R¹¹Li. El -OR de ejemplo para R¹¹ y R¹¹ se ha descrito ampliamente anteriormente y en este documento. En algunas realizaciones, R es fenilo opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R¹¹ y R¹¹ son iguales. En algunas realizaciones, R¹¹ y R¹¹ son diferentes. En algunas formas de realización, uno de R¹¹ y R¹¹ es -OHMT. En algunas realizaciones, uno de R¹¹ y R¹¹ es -OHIPT. En algunas realizaciones, uno de R¹¹ y R¹¹ es -DFTO. En algunas realizaciones, tanto R¹¹ como R¹¹ son -OHMT. En algunas realizaciones, tanto R¹¹ como R¹¹ son -OHIPT. En algunas realizaciones, tanto R¹¹ como R¹¹ son -DFTO. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I es W(O)(CH-t-Bu)(OHMT)₂. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I es W(O)(CH-t-Bu)(OHIPT)₂. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula 1 es W(O)(CH-t-Bu)(DFTO)₂. En algunas realizaciones, al menos uno de R¹¹ y R¹¹ no es -O-2,6-Ph₂C₆H₃.
- 10 En algunas realizaciones, R¹¹Li es LiOHMT. En algunas realizaciones, R¹¹Li es LiOHIPT. En algunas realizaciones, R¹¹Li es LiODFT.

La presente memoria descriptiva describe un método para preparar un compuesto de fórmula **VIII-b**,



VIII-b

que comprende hacer reaccionar un primer compuesto de fórmula **V-b**:



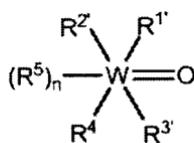
V-b

- 15 con un segundo compuesto de fórmula R¹²H o su sal del mismo; en donde R¹² es -OSiR₃, y cada uno de R¹, R², R⁸, R¹¹, R⁹ y n es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.

- 20 En algunas realizaciones, un segundo compuesto es una sal de R¹²H. En algunas realizaciones, un segundo compuesto es R¹²Na. En algunas realizaciones, un segundo compuesto es NaOSi(t-Bu)₃.

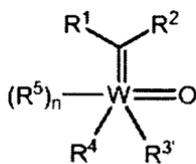
- Como se ha descrito anteriormente, en algunas realizaciones, los ligandos neutros, tal como los ligandos neutros que contienen nitrógeno, oxígeno y/o fósforo para R⁵ y R⁸ (por ejemplo, ligandos de bipyridina y fosfina) se pueden asociar parcialmente con W. En algunas realizaciones, dicha asociación se puede detectar por RMN. En algunas realizaciones, aunque no se desea estar limitados por ninguna teoría, la disociación es causada por la mayor demanda estérica de ligandos distintos de los ligandos neutros. En algunas realizaciones, un compuesto se detecta o se aísla sin el ligando neutro, por ejemplo, sin R⁵ o R⁸ (n = 0). En algunas realizaciones, dicho compuesto comprende OHIPT. En otras realizaciones, un compuesto se detecta o se aísla con uno o más ligandos neutros, por ejemplo, con R⁵ y/o R⁸ (n = 1 o n = 2). En algunas realizaciones, dicho compuesto comprende OHMT. En algunas realizaciones, dicho compuesto comprende OHIPT. En algunas realizaciones, dicho compuesto comprende DFTO. La presente descripción reconoce que en los métodos proporcionados, los ligandos neutros (por ejemplo, R⁵ o R⁸) se pueden disociar debido a la asociación de nuevos ligandos. Un ejemplo no limitante es cuando W(O)(CH-t-Bu)(OHMT)₂ se forma haciendo reaccionar W(O)(CH-t-Bu)(OHMT)(PMe₂Ph)Cl con LiOHMT.

La presente memoria descriptiva describe un método para hacer un compuesto de fórmula **IX**:



IX

- 35 que comprende hacer reaccionar un primer compuesto de fórmula **I-c**:



I - c

con un segundo compuesto que comprende un doble enlace, en donde cada variable es independientemente como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.

5 En algunas realizaciones, cada uno de R^3 y R^4 es independientemente -OR. En algunas realizaciones, R^3 es -OSiR₃ y R^4 es independientemente -OR.

En algunas realizaciones, un segundo compuesto que comprende un doble enlace en el método anterior es una olefina terminal. En algunas realizaciones, un segundo compuesto que comprende un doble enlace es etileno.

10 En algunas realizaciones, los métodos proporcionados serían beneficiosos para la preparación y aplicación de compuestos de oxo alquilideno. Por ejemplo, entre otros beneficios, los métodos proporcionados usan materiales de partida más baratos y ampliamente disponibles (por ejemplo, WCl_6) y/o procedimientos de reacción y/o purificación más sencillos. En algunas realizaciones, los métodos proporcionados también producen compuestos con mayor pureza y/o actividad.

15 En algunas realizaciones, se proporciona un ligando en una relación molar de aproximadamente 10:1, 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1 o 1:1 en relación con el complejo metálico. En algunas realizaciones, se proporciona un ligando en una relación molar de aproximadamente 0.9:1, 0.8:1, 0.7:1, 0.6:1, 0.5:1, 0.4:1, 0.3:1, 0.2:1 o 0.1:1 en relación con el complejo metálico. En ciertas realizaciones, se proporciona un ligando en una relación molar de aproximadamente 1:1 con respecto al complejo metálico. Un experto en la técnica apreciará que la relación molar óptima de ligando a complejo metálico dependerá, entre otras cosas, de si el ligando es mono- o polidentado.

20 En algunas realizaciones, se proporciona un ligando en una relación molar de aproximadamente 10:1, 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1 o 1:1 en relación con el complejo metálico de fórmula III. En algunas realizaciones, se proporciona un ligando en una relación molar de aproximadamente 0.9:1, 0.8:1, 0.7:1, 0.6:1, 0.5:1, 0.4:1, 0.3:1, 0.2:1 o 0.1:1 en relación con el complejo metálico de fórmula III. En ciertas realizaciones, se proporciona un ligando en una relación molar de aproximadamente 1:1 con respecto al complejo metálico de fórmula III. Un experto en la técnica apreciará que la relación molar óptima de ligando a complejo metálico dependerá, entre otras cosas, de si el ligando es mono- o polidentado.

25 Las condiciones adecuadas para realizar los métodos proporcionados emplean generalmente uno o más disolventes. En ciertas realizaciones, se usan uno o más disolventes orgánicos. Los ejemplos de dichos disolventes orgánicos incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como benceno, tolueno y pentano, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, o disolventes apróticos polares, tales como disolventes tipo éter que incluyen éter, tetrahidrofurano (THF) o dioxanos, o mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, uno o más disolventes son deuterados.

30 En algunas realizaciones, se usa un solo disolvente. En ciertas realizaciones, el disolvente es benceno. En ciertas realizaciones, el disolvente es éter.

35 En algunas realizaciones, se usan mezclas de dos o más disolventes, y en algunos casos se pueden preferir a un solo disolvente. En ciertas realizaciones, la mezcla de disolventes es una mezcla de un disolvente de tipo éter y un hidrocarburo. Ejemplos de dichas mezclas incluyen, por ejemplo, una mezcla de éter/benceno. Las mezclas de disolventes pueden comprender volúmenes iguales de cada disolvente o pueden contener un disolvente en exceso del otro disolvente o disolventes. En ciertas realizaciones en las que una mezcla de disolventes está compuesta de dos disolventes, los disolventes pueden estar presentes en una relación de aproximadamente 20:1, aproximadamente 10:1, aproximadamente 9:1, aproximadamente 8:1, aproximadamente 7:1, aproximadamente 6:1, aproximadamente 5:1, aproximadamente 4:1, aproximadamente 3:1, aproximadamente 2:1 o aproximadamente 1:1. En ciertas realizaciones en las que una mezcla de disolventes comprende un disolvente de tipo éter y un hidrocarburo, los disolventes pueden estar presentes en una relación de aproximadamente 20:1, aproximadamente 10:1, aproximadamente 9:1, aproximadamente 8:1, aproximadamente 7:1, aproximadamente 6:1, aproximadamente 5:1, aproximadamente 4:1, aproximadamente 3:1, aproximadamente 2:1, o aproximadamente 1:1 de disolvente de tipo éter:hidrocarburo. En ciertas realizaciones, la mezcla de disolventes comprende una mezcla de éter y benceno en una relación de aproximadamente 5:1. Un experto en la materia apreciaría que están contempladas otras mezclas y/o relaciones de disolventes en este documento, que la selección de dichas otras mezclas y/o relaciones de disolventes dependerá de la solubilidad de las especies presentes en la reacción (por ejemplo, sustratos, aditivos, etc.), y que la experimentación requerida para optimizar la mezcla y/o proporción de disolventes sería rutinaria en la técnica y no sería indebida.

Las condiciones adecuadas para formar un complejo precursor o un compuesto proporcionado típicamente usan temperaturas de reacción ambiente. En algunas realizaciones, una temperatura de reacción adecuada es aproximadamente 15°C, aproximadamente 20°C, aproximadamente 25°C o aproximadamente 30°C. En algunas realizaciones, una temperatura de reacción adecuada es de aproximadamente 15°C a aproximadamente 25°C. En ciertas realizaciones, una temperatura de reacción adecuada es aproximadamente 20°C, 21°C, 22°C, 23°C, 24°C o 25°C.

En ciertas realizaciones, un método proporcionado para preparar un complejo precursor o un compuesto proporcionado se lleva a cabo a temperatura elevada. En algunas realizaciones, una temperatura de reacción adecuada es de aproximadamente 25°C a aproximadamente 110°C. En ciertas realizaciones, una temperatura de reacción adecuada es de aproximadamente 40°C a aproximadamente 100°C, de aproximadamente 50°C a aproximadamente 100°C, de aproximadamente 60°C a aproximadamente 100°C, de aproximadamente 70°C a aproximadamente 100°C, de aproximadamente 80°C a aproximadamente 100°C, o de aproximadamente 90°C a aproximadamente 100°C.

En ciertas realizaciones, un método proporcionado para preparar un complejo precursor o un compuesto proporcionado se lleva a cabo a una temperatura inferior a la temperatura ambiente. En algunas realizaciones, una temperatura de reacción adecuada es de aproximadamente -100°C a aproximadamente 10°C. En ciertas realizaciones, una temperatura de reacción adecuada es de aproximadamente -80°C a aproximadamente 0°C, de aproximadamente -70°C a aproximadamente 0°C, de aproximadamente -60°C a aproximadamente 0°C, de aproximadamente -50°C a aproximadamente 0°C, de aproximadamente -40°C a aproximadamente 0°C, o de aproximadamente -30°C a aproximadamente 0°C.

En algunas realizaciones, un método proporcionado se lleva a cabo a diferentes temperaturas. En algunas realizaciones, la temperatura de reacción cambia en un método proporcionado. En algunas realizaciones, un método proporcionado implica un aumento de temperatura desde una temperatura más baja hasta una temperatura más alta. En algunas realizaciones, un método provisto comprende un aumento de temperatura de aproximadamente -80°C, aproximadamente -70°C, aproximadamente -60°C, aproximadamente -50°C, aproximadamente -40°C, aproximadamente -30°C, aproximadamente -20°C, aproximadamente -10°C, y aproximadamente 0°C a aproximadamente 0°C, aproximadamente 10°C, aproximadamente 20°C, temperatura ambiente, aproximadamente 22°C, aproximadamente 25°C, aproximadamente 30°C, aproximadamente 40°C, aproximadamente 50°C, aproximadamente 60°C, aproximadamente 70°C, aproximadamente 80°C, aproximadamente 90°C, aproximadamente 100°C y aproximadamente 110°C. En algunas realizaciones, un método proporcionado comprende un aumento de temperatura de aproximadamente -30°C a 22°C. En algunas realizaciones, un método proporcionado comprende una disminución de temperatura desde una temperatura más alta hasta una temperatura más baja. En algunas realizaciones, un método proporcionado comprende un aumento de temperatura de aproximadamente 110°C, aproximadamente 100°C, aproximadamente 90°C, aproximadamente 80°C, aproximadamente 70°C, aproximadamente 60°C, aproximadamente 50°C, aproximadamente 40°C, aproximadamente 30°C, aproximadamente 25°C, aproximadamente 22°C, temperatura ambiente, aproximadamente 20°C, aproximadamente 10°C y aproximadamente 0°C a aproximadamente 0°C, aproximadamente -10°C, aproximadamente -20°C, aproximadamente -30°C, aproximadamente -40°C, aproximadamente -50°C, aproximadamente -60°C, aproximadamente -70°C, aproximadamente -80°C, aproximadamente -90°C y aproximadamente -100°C.

Las condiciones adecuadas para formar un complejo precursor proporcionado o un compuesto típicamente implican tiempos de reacción de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 1 día. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción varía de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 20 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción varía de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 15 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción varía de aproximadamente 1,0 horas a aproximadamente 12 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción varía de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción varía de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 8 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción varía de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 6 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción varía de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción varía de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 2 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción varía de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 8 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción varía de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 4 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción varía de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 3 horas. En ciertas realizaciones, el tiempo de reacción es de aproximadamente 1 hora. En ciertas realizaciones, el tiempo de reacción es de aproximadamente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción es de aproximadamente 12 horas. En ciertas realizaciones, el tiempo de reacción es inferior a aproximadamente 1 hora. En ciertas realizaciones, el tiempo de reacción es de aproximadamente 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 o 55 minutos. En algunas realizaciones, el tiempo de reacción es de aproximadamente 30 minutos.

Usos de ejemplo de compuestos proporcionados

Como se describe en este documento, los compuestos proporcionados de fórmula I son particularmente útiles para reacciones de metátesis.

- 5 En algunas realizaciones, los métodos que usan compuestos proporcionados implican hacer reaccionar una primera especie y una segunda especie para formar un producto que comprende un doble enlace, en donde el doble enlace comprende un átomo de la primera especie y un átomo de la segunda especie. En algunas realizaciones, la primera especie y la segunda especie son diferentes. En algunas realizaciones, la primera especie y la segunda especie son iguales. En algunas realizaciones, el doble enlace puede comprender un átomo de carbono de la primera especie y un átomo de carbono de la segunda especie. El doble enlace producido puede tener una configuración *Z* (por ejemplo, *cis*) o *E* (por ejemplo, *trans*). Los expertos en la técnica entenderán el significado de los términos "*cis*" o "*Z*" y "*trans*" o "*E*", tal como se usan en el contexto de la invención.
- 10 Algunas realizaciones pueden proporcionar la capacidad de sintetizar selectivamente, mediante una reacción de metátesis, productos que tienen una configuración *Z* o *E* alrededor de un doble enlace. En algunas realizaciones, los métodos que usan compuestos de fórmula I de la presente invención pueden proporcionar la capacidad de sintetizar compuestos que comprenden una olefina disustituida *Z*. En algunas realizaciones, dichos métodos son útiles cuando se aplican a una amplia gama de sustratos de olefinas, incluidos los que tienen grupos estéricamente pequeños o grandes adyacentes a la olefina. En algunas realizaciones, las olefinas de sustrato son olefinas terminales. En algunas realizaciones, los complejos de la presente invención son útiles en métodos para sintetizar éteres de enol disustituidos *Z*. En algunas realizaciones, los complejos de la presente invención son útiles en métodos para sintetizar aminas alílicas disustituidas *Z*. En algunas realizaciones, los complejos de la presente invención son útiles en métodos para sintetizar amidas alílicas disustituidas *Z*.
- 15 En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I promueve reacciones de metátesis selectivas de olefinas *Z*. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I promueve reacciones de metátesis selectivas de olefinas *E*.
- 20 En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de fórmula I produce un doble enlace en una relación *Z:E* mayor que aproximadamente 1:1, mayor que aproximadamente 2:1, mayor que aproximadamente 3:1, mayor que aproximadamente 4:1, mayor que aproximadamente 5:1, mayor que aproximadamente 6:1, mayor que aproximadamente 7:1, mayor que aproximadamente 8:1, mayor que aproximadamente 9:1, mayor que aproximadamente 95:5, mayor que aproximadamente 96:4, mayor que aproximadamente 97:3, mayor que aproximadamente 98:2, o, en algunos casos, mayor que aproximadamente 99:1, según se determina usando los métodos descritos en este documento (por ejemplo, HPLC). En algunos casos, aproximadamente 100% del doble enlace producido en la reacción de metátesis puede tener una configuración *Z*. La selectividad *Z* o *cis* también se puede expresar como un porcentaje del producto formado. En algunos casos, el producto puede ser mayor que aproximadamente 50% *Z*, mayor que aproximadamente 60% *Z*, mayor que aproximadamente 70% *Z*, mayor que aproximadamente 80% *Z*, mayor que aproximadamente 90% *Z*, mayor que aproximadamente 95% *Z*, mayor que aproximadamente 96% *Z*, mayor que aproximadamente 97% *Z*, mayor que aproximadamente 98% *Z*, mayor que aproximadamente 99% *Z* o, en algunos casos, mayor que aproximadamente 99,5% *Z*.
- 25 En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de fórmula I produce un doble enlace en una relación *E:Z* mayor que aproximadamente 1:1, mayor que aproximadamente 2:1, mayor que aproximadamente 3:1, mayor que aproximadamente 4:1, mayor que aproximadamente 5:1, mayor que aproximadamente 6:1, mayor que aproximadamente 7:1, mayor que aproximadamente 8:1, mayor que aproximadamente 9:1, mayor que aproximadamente 95:5, mayor que aproximadamente 96:4, mayor que aproximadamente 97:3, mayor que aproximadamente 98:2, o, en algunos casos, mayor que aproximadamente 99:1, según se determina usando métodos descritos en este documento (por ejemplo, HPLC). En algunos casos, aproximadamente 100% del doble enlace producido en la reacción de metátesis puede tener una configuración *E*. La selectividad *E* o *trans* también se puede expresar como un porcentaje del producto formado. En algunos casos, el producto puede ser mayor que aproximadamente 50% *E*, mayor que aproximadamente 60% *E*, mayor que aproximadamente 70% *E*, mayor que aproximadamente 80% *E*, mayor que aproximadamente 90% *E*, mayor que aproximadamente 95% *E*, mayor que aproximadamente 96% *E*, mayor que aproximadamente 97% *E*, mayor que aproximadamente 98% *E*, mayor que aproximadamente 99% *E* o, en algunos casos, mayor que aproximadamente 99,5% *E*.
- 30 Sin desear estar ligado por ninguna teoría particular, se cree que la selectividad *Z* se debe, al menos en parte, al pequeño tamaño del ligando oxo en relación con R^3 , en donde R^3 es como se ha definido anteriormente y se describe en este documento.
- 35 En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I isomeriza un producto. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I isomeriza un producto *Z*. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I isomeriza un producto *Z* más lento que la formación del producto. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I isomeriza un producto *E*. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I isomeriza un producto *E* más lento que la formación del producto.
- 40 En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I no isomeriza un producto. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I no isomeriza un producto *Z*. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I no isomeriza un producto *E*.
- 45 En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, es estable bajo la condición de metátesis. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el

5 catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, se descompone bajo condiciones de metátesis. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, se descompone en condiciones de metátesis en aproximadamente 1 hora. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, se descompone en condiciones de metátesis en aproximadamente 2 horas. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, se descompone en condiciones de metátesis en aproximadamente 6 horas. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, se descompone en condiciones de metátesis en aproximadamente 12 horas. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, se descompone en condiciones de metátesis en aproximadamente 24 horas. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, se descompone en condiciones de metátesis en aproximadamente 48 horas. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, se descompone en condiciones de metátesis en aproximadamente 96 horas.

15 En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, se descompone antes de la isomerización de un producto. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, se descompone parcialmente antes de la isomerización de un producto. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, se descompone antes de la isomerización de un producto Z. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, se descompone parcialmente antes de la isomerización de un producto Z. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, se descompone antes de la isomerización de un producto E. En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula I, o el catalizador activo formado a partir de un compuesto de fórmula I, se descompone parcialmente antes de la isomerización de un producto E.

25 En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de la presente invención produce un polímero en donde el polímero es >50% *cis*, >50% sindiotáctico. En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de la presente invención produce un polímero en donde el polímero es >60% *cis*, >60% sindiotáctico. En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de la presente invención produce un polímero en donde el polímero es >70% *cis*, >70% sindiotáctico. En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de la presente invención produce un polímero en donde el polímero es 80% *cis*, >80% sindiotáctico. En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de la presente invención produce un polímero en donde el polímero es > 90% *cis*, 90% sindiotáctico. En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de la presente invención produce un polímero en donde el polímero es >95% *cis*, 90% sindiotáctico. En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de la presente invención produce un polímero en donde el polímero es >99% *cis*, 90% sindiotáctico. En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de la presente invención produce un polímero en donde el polímero es > 90% *cis*, >90% sindiotáctico. En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de la presente invención produce un polímero en donde el polímero es > 95% *cis*, >90% sindiotáctico. En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de la presente invención produce un polímero en donde el polímero es > 99% *cis*, >90% sindiotáctico. En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de la presente invención produce un polímero en donde el polímero es > 99% *cis*, >95% sindiotáctico. En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de la presente invención produce un polímero en donde el polímero es > 99% *cis*, >97% sindiotáctico.

35 En algunas realizaciones, una reacción de metátesis que usa un compuesto de fórmula I se acelera más mediante la adición de un ácido de Lewis. En algunas realizaciones, dicho ácido de Lewis es $B(C_6F_5)_3$.

45 Como se ha mencionado anteriormente, los compuestos proporcionados son útiles para reacciones de metátesis. Se describen a continuación ejemplos de dichos métodos y reacciones.

Se apreciará que, en ciertas realizaciones, cada variable citada para el método anterior es como se ha definido anteriormente y se describe en realizaciones, en este documento, individualmente y en combinación.

Ejemplos

50 **Comentarios generales.** Todas las manipulaciones se realizaron en una caja seca llena de nitrógeno o en una línea Schlenk de doble colector sin aire. Los disolventes se burbujearon con nitrógeno, se pasaron a través de alúmina activada y se almacenaron sobre tamices moleculares de tipo Linde de 4 Å. El cloruro de metileno- d_2 , cloroformo- d_3 , y benceno- d_6 se destilaron a partir de hidruro de calcio (CD_2Cl_2 , $CDCl_3$) o cetilo de sodio (C_6D_6), y se almacenaron sobre tamices moleculares de tipo Lin de 4 Å activados. Los espectros de RMN se registraron utilizando espectrómetros Varian a500 (1H), 125 (^{13}C), 121 (^{31}P), 471 (^{19}F), y 161 (^{11}B) MHz, dados en δ (partes por millón) con respecto a tetrametilsilano (1H , ^{13}C), ácido fosfórico al 85% (^{31}P), $CFCl_3$ (^{19}F) o $BF_3 \cdot Et_2O$ (^{11}B), y con referencia a las señales de $^1H/^{13}C$ residuales del disolvente deuterado (1H (δ): benceno 7.16; cloruro de metileno 5.32, cloroformo 7.26; ^{13}C (δ): benceno 128.06; cloruro de metileno 53.84, cloroformo 77.16), o referencias externas de ácido fosfórico al 85% (^{31}P (δ): 0.0), C_6F_6 (^{19}F (δ): -169.4), y $BF_3 \cdot Et_2O$ (^{11}B (δ): 0.0). Midwest Microlab, Indianapolis, Indiana proporcionó los resultados de los análisis elementales.

WO(CH-*t*-Bu)Cl₂(PMe₂Ph)₂ (Wengrovius, J. H.; Schrock, R. R. *Organometallics* 1982, 1, 148-155), Li(Me₂Pyr) (Jiang, A. J.; Simpson, J. H.; Müller, P.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 7770-7780), HIPTOH (Stanciu, C.; Olmstead, M. M.; Phillips, A. D.; Stender, M.; Power, P. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 2003, 3495-3500), HIPTOLi (Stanciu, C.; Olmstead, M. M.; Phillips, A. D.; Stender, M.; Power, P. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 2003, 3495-3500), HMTOH (Dickie, D. A.; MacIntosh, I. S.; Ino, D. D.; He, Q.; Labeodan, O. A.; Jennings, M. C.; Schatte, G.; Walsby, C. J.; Clyburne, J. A. C. *Can. J. Chem.* 2008, 86, 20-31.), HMTOLi (Dickie, D. A.; MacIntosh, I. S.; Ino, D. D.; He, Q.; Labeodan, O. A.; Jennings, M. C.; Schatte, G.; Walsby, C. J.; Clyburne, J. A. C. *Can. J. Chem.* 2008, 86, 20-31.), DCMNBD (Tabor, D. C.; White, F.; Collier, L. W.; Evans, S. A. *J. Org. Chem.* 1983, 48, 1638-1643) se prepararon de acuerdo con los procedimientos descritos. Los sustratos para las reacciones homoacoplamiento de olefinas se destilaron a partir de CaH₂ y se almacenan en una caja de guantes sobre tamices moleculares. Todos los demás reactivos se usaron como se recibieron, a menos que se indique lo contrario.

Detalles de la determinación de la estructura cristalina de rayos X. Los datos de difracción a baja temperatura (barridos φ y ω) se recogieron en un difractorómetro Bruker-AXS X8 Kappa Duo acoplado a un detector Smart APEX 2 CCD con radiación de Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) de una microfuelle μS . La absorción y otras correcciones se aplicaron utilizando SADABS (Sheldrick, G. M. *SADABS*, v. 2.10 - *Un programa para correcciones de absorción del detector de área*; Bruker AXS: Madison, WI, 2003). Todas las estructuras se resolvieron mediante métodos directos utilizando SHELXS (Sheldrick, G.M. *Acta Cryst.* 1990, A46, 467-473) y refinado contra F^2 en todos los datos por mínimos cuadrados de matriz completa con SHELXL-97 (Sheldrick, G.M. *Acta Cryst.* 2008, A64, 112-122) utilizando procedimientos de refinamiento establecidos (Müller, P. *Crystallography Reviews* 2009, 15, 57-83). Todos los átomos que no son de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se incluyeron en los modelos en las posiciones calculadas geoméricamente y se refinaron utilizando un modelo "riding" excepto los protones de alquilideno. Las coordenadas de los átomos de hidrógeno de alquilideno se tomaron de la diferencia de la síntesis de Fourier y los átomos de hidrógeno se refinaron posteriormente de forma semi-libre con la ayuda de una restricción de distancia, a menos que se indique lo contrario. Los parámetros de desplazamiento isotrópico de todos los átomos de hidrógeno se fijaron a 1.2 veces el valor U_{eq} de los átomos a los que están unidos (1.5 veces para los grupos metilo). Todos los átomos desordenados se refinaron con la ayuda de restricciones de similitud en las distancias 1,2 y 1,3 y los parámetros de desplazamiento, así como las restricciones de enlace rígido para los parámetros de desplazamiento anisotrópico.

El compuesto W(O)(CH-*t*-Bu)(OHIPT)Cl(PMe₂Ph) (**I-1**) cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ con una molécula en la unidad asimétrica. El átomo de wolframio, el cloruro, el oxo y los ligandos de alquilideno se modelaron como un desorden de dos componentes y la proporción de las ocupaciones se refinó a 0.9130(18). También se encontró que uno de los grupos *iPr* estaba desordenado en dos posiciones, la proporción de ocupaciones se refinó a 0.694(17). Los parámetros de desplazamiento anisotrópico para el cloruro (C11, C11A), oxo (O2, O2A) y un carbono (C1, C1A) en el alquilideno se limitaron a ser equivalentes, por pares. Las coordenadas para el átomo de hidrógeno unido a C1 se tomaron de la diferencia de la síntesis de Fourier como se ha indicado anteriormente. Sin embargo, el átomo de hidrógeno unido a C1A, el menor componente del desorden, no se pudo encontrar en la diferencia de la síntesis de Fourier y se incluyó en el modelo en una posición calculada geoméricamente y se refinó utilizando un modelo de "riding".

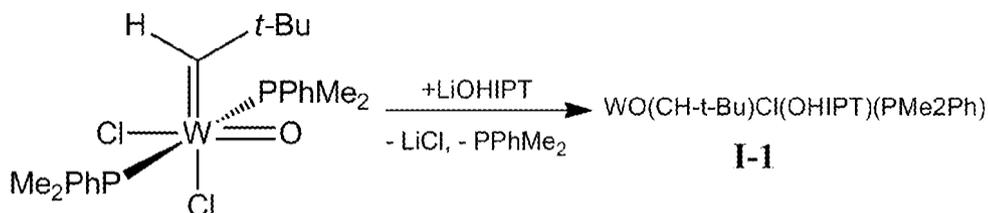
El compuesto W(O)(OHIPT)(Me₂Pyr) (**I-2**) cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ con una molécula en la unidad asimétrica. Uno de los grupos arilo en el ligando alcóxido se modelizó como un desorden de dos componentes y la proporción de las ocupaciones de los dos componentes se refinó a 0.637(5). Los parámetros de desplazamiento anisotrópico de todos los átomos en este desorden se restringieron a ser equivalentes, por pares. La mayor densidad de electrones residual se modelizó como una segunda posición de wolframio y la ocupación relativa de los dos componentes se refinó a 0.9787(4). Los parámetros de desplazamiento anisotrópico de los dos componentes se limitaron a ser equivalentes. El oxo, pirrolida y alquilideno se observaron en la diferencia de la síntesis de Fourier, pero el refinamiento de estos ligandos como un desorden era inestable, por lo que se modelizó un sitio alternativo solo para el wolframio.

El compuesto W(O)(CH-*t*-Bu)(OHMT)(Me₂Pyr)(PMe₂Ph) (**I-4**) cristaliza en el grupo espacial triclínico $P-1$ con una molécula en la unidad asimétrica junto con una y media moléculas de pentano. La mitad de una molécula de pentano está situada cerca de un centro de inversión cristalográfico y se desordena en consecuencia, lo que conduce a un valor no entero para el carbono.

El compuesto W(O)(B(C₆F₅)₃)(OHMT)(Me₂Pyr) (**I-6**) cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ con una molécula en la unidad asimétrica.

Se preparó W(O)(CH-*t*-Bu)(OHIPT)(Me₂Pyr) (donde Me₂Pyr = 2,5-dimetilpirrólido) a partir de W(O)(CH-*t*-Bu)(PMe₂Ph)₂Cl₂ como material de partida. La reacción entre WO(CH-*t*-Bu)Cl₂(PMe₂Ph)₂ y LiOHIPT en benceno a 22°C durante 14 h dio lugar al aislamiento de WO(CH-*t*-Bu)Cl(OHIPT)(PMe₂Ph) (**I-1**) blanquecino con un rendimiento de 60%. Están presentes dos isómeros de **I-1** en una proporción de 3:2 de acuerdo con los espectros de RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P. Ambos son alquilidenos *sin* basado en los valores de $J_{C_{\alpha}H}$ para el alquilideno de 123 Hz (isómero principal) y 117 Hz (isómero minoritario). La fosfina permanece unida al wolframio en la escala de tiempo de RMN ($J_{PW} = 420 \text{ Hz}$ y 379 Hz, respectivamente) a 22°C. Una estructura cristalina de rayos X (figura 1) puso de manifiesto una geometría piramidal cuadrada distorsionada con el ligando de neopentilideno en la posición apical y el ligando de fosfina *trans* al

cloruro. Se encontró que el alquilideno estaba desordenado frente a las orientaciones *sin* y *anti* en una relación de 91:9. Una posibilidad es que el otro isómero tenga una estructura similar en la que los ligandos OHIPT y Cl tienen posiciones cambiadas.



- 5 **Síntesis de WO(CH-*t*-Bu)(OHPT)Cl(PMe₂Ph) (I-1).** Una solución de WO(CH-*t*-Bu)Cl₂(PMe₂Ph) (300.0 mg, 0.486 mmol) en 10 mL de benceno se mezcló con una solución de HIPTOLi (247.1 mg, 0.489 mmol, 1.01 eq) en 5 mL de benceno. La mezcla de reacción amarilla turbia se agitó a temperatura ambiente durante 14 h. El disolvente se eliminó a *vacío* para dar un sólido amarillo. El producto se extrajo en tolueno (5 mL) y el LiCl se separó por filtración a través de un lecho de Celite. El tolueno se separó a *vacío* para dar un sólido cristalino amarillo pálido. El producto se trituró con pentano (5 mL) y la suspensión resultante se filtró. Se recogió un sólido blanquecino (280.2 mg, 60% de rendimiento). Se formaron dos isómeros en una proporción de 61:39 de acuerdo con los espectros de RMN; solamente se dan las señales de alquilideno que no se superponen: isómero principal RMN ¹H (C₆D₆) δ 9.36 (d, 1, WCH-*t*-Bu, ³J_{HP} = 3 Hz, ²J_{HW} = 11 Hz); ¹³C NMR (C₆D₆) δ 292.4 (d, WCH-*t*-Bu, ¹J_{CH} = 123 Hz, ²J_{CP} = 12 Hz, ¹J_{CW} = 163 Hz); ³¹P NMR (C₆D₆): δ 12.89 (s, ¹J_{PW} = 420 Hz). Isómero minoritario: RMN ¹H (C₆D₆): δ 8.89 (d, 1, WCH-*t*-Bu, ³J_{HP} = 3 Hz, ²J_{HW} = 13 Hz); ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆): δ 278.7 (d, WCH-*t*-Bu, ¹J_{CH} = 117 Hz, ²J_{CP} = 16 Hz, ¹J_{CW} = 188 Hz); ³¹P NMR (C₆D₆): δ 16.15 (s, ¹J_{PW} = 379 Hz). Anal. calculado para C₄₉H₇₀ClO₂PW: C, 62.52; H, 7.50. Encontrado: C, 62.31; H, 7.49.

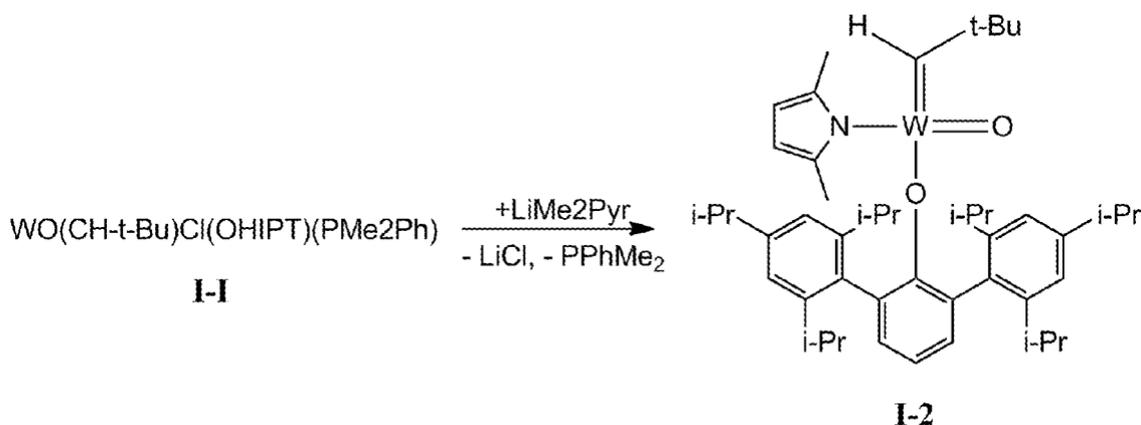
Tabla 2. Datos de cristal y detalles de refinamiento de estructura para W(O)(CH-*t*-Bu)(OHPT)Cl(PMe₂Ph) (I-1).

Código de identificación	x11139	
Formula empírica	C ₄₉ H ₇₀ Cl O ₂ PW	
Peso fórmula	941.32	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Dimensiones de la celdilla unidad	<i>a</i> = 22.6931(16) Å	<i>a</i> = 90°.
	<i>b</i> = 8.9674(6) Å	<i>β</i> = 104.2850(10)°
	<i>c</i> = 23.7379(17) Å	<i>Y</i> = 90°.
Volumen	4681.3(6) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.336 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	2.594 mm ⁻¹	
F(000)	1944	
Tamaño de cristal	0.20 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Intervalo de zeta para la recogida de datos	1.77 a 30.32°.	
Intervalos de índices	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 33	
Reflexiones recogidas	108649	
Reflexiones independientes	14056 [R(int) = 0.0492]	
Complejidad para zeta = 30.32°	100.0%	

(continuación)

Código de identificación	x11139
Corrección de absorción	Semiempíricos a partir de equivalentes.
Transmisión máx. y mín.	0.8812 y 0.6250
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa en F ²
Datos / restricciones / parámetros	14056 / 267 / 576
Bondad de ajuste en F ²	1.022
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0197, wR2 = 0.0403
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0264, wR2 = 0.0422
Mayor dif. pico y agujero	0.656 y -0.972 e.A ⁻³

5 La reacción de **I-1** con etileno dio como resultado la formación de complejo de metilideno WO(CH₂)(HIPTO)Cl(PMe₂Ph) (**I-10**) como se confirma por los datos de RMN ¹H in situ (dos dobletes de dobletes, $\delta = 8.64$ y 10.44 ppm, $^2J_{HH} = 10$ Hz, $^3J_{HP} = 4$ Hz). El complejo de metilideno se descompone en solución en 24 h.



El tratamiento de **I-1** con Li(Me₂Pyr) en benceno a 60°C durante 16 h condujo a la formación de W(O)(CH-t-Bu)(OHIPT)(Me₂Pyr) amarillo (**I-2**) en 80% de rendimiento aislado. Una estructura de rayos X (figura 2) mostró que **I-2** tenía una geometría pseudotetraédrica, un alquilideno *sin* y un ligando η¹-Me₂Pyr.

10 Síntesis de WO(CH-*t*-Bu)(Me₂Pyr)(HIPTO) (**I-2**). Se añadió una porción de Li(Me₂Pyr) (56.4 mg, 0.558 mmol, 1.02 eq.) como un sólido a una solución de WO(CH-*t*-Bu)(HIPTO)Cl(PMe₂Ph) (515.0 mg, 0.547 mmol) en 10 mL de benceno. La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de tipo Schlenk con disolvente equipado con una válvula de teflón, se desgasificó y se calentó a 60°C durante 16 h con agitación rápida. El color de la solución cambió de amarillo pálido a brillante. Los compuestos volátiles se eliminaron calentando a 60°C a vacío. El sólido amarillo resultante se trituró con

15 5 mL de benceno y el LiCl se separó por filtración a través de un lecho de Celite. El benceno se separó a vacío dejando un sólido de color amarillo brillante. El producto se trituró con 5 mL de pentano y se filtró. El filtrado se dejó en un refrigerador a -30°C durante 1 día para dar un sólido cristalino amarillo. Se combinaron dos cosechas (378.2 mg, 80% de rendimiento): RMN ¹H (C₆D₆) δ 9.40 (s, 1, WCH-*t*-Bu, $^2J_{HW} = 10$ Hz), 7.25 (m, 2, Ar-*H*), 7.20 (m, 2, Ar-*H*), 7.12 (d, 2, Ar-*H*), 6.91 (t, 1, Ar-*H*), 5.99 (s, 2, Pyr-*H*), 2.85 (sept que se solapa, 6, CHMe₂), 1.94 (s, 6, Pyr-Me), 1.30 (d, 6, CHMe₂), 1.29 (d, 6, CHMe₂), 1.29 (d, 6, CHMe₂), 1.21 (s, 9, WCH-*t*-Bu), 1.17 (d que se solapa, 12, CHMe₂), 1.10 (d, 6, CHMe₂); RMN ¹³C{¹H} (C₆D₆) δ 274.4 (WCH-*t*-Bu, $^1J_{CH} = 125$ Hz, $^1J_{CW} = 155$ Hz), 158.1, 149.1, 147.3, 146.9, 132.9, 131.9, 131.1, 123.2, 121.9, 121.7, 110.8, 43.1, 33.9, 31.4, 31.3, 25.7, 24.5, 24.5, 24.4, 24.3, 18.4. Anal. Calculado para C₄₇H₆₇NO₂W: C, 65.50; H, 7.84; N, 1.63. Encontrado: C, 65.30; H, 7.78; N, 1.60.

20

Tabla 3. Datos de cristal y datos de refinamiento de estructura para WO(CH-*t*-Bu)(Me₂Pyr)(HIPTO) (**I-2**)

ES 2 736 603 T3

Código de identificación	x11080	
Formula empírica	C47 H67 N O2 W	
Peso fórmula	861.87	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/n$	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 14.7275(18) \text{ Å}$	$a = 90^\circ$.
	$b = 15.986(2) \text{ Å}$	$\beta = 110.046(2)^\circ$.
	$c = 19.325(2) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	4274.1(9) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.339 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	2.739 mm ⁻¹	
F(000)	1784	
Tamaño de cristal	0.30 x 0.20 x 0.05 mm ³	
Intervalo de zeta para la recogida de datos	1.51 a 30.32°.	
Intervalo de índices	-20 ≤ h ≤ 20, -22 ≤ k ≤ 22, -26 ≤ l ≤ 27	
Reflexiones recogidas	89374	
Reflexiones independientes	12819 [R(int) = 0.0624]	
Complejidad para zeta = 30.32°	100.0%	
Corrección de absorción	Semiempíricos a partir de equivalentes.	
Transmisión máx. y min.	0.8752 y 0.4938	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa en F ²	
Datos / restricciones / parámetros	12819/739/524	
Bondad de ajuste en F ²	1.076	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0754	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0775	
Mayor dif. pico y agujero	1.917 y -1.870 e.Å ⁻³	

La reacción análoga entre W(O)(CH-*t*-Bu)(PMe₂Ph)₂Cl₂ y LiOHMT (OHMT = O-2,6-dimesitilfenóxido) en benceno a 22°C durante 3 h llevó al aislamiento de WO(CH-*t*-Bu)Cl(OHMT)(PMe₂Ph) (**I-3**) blanquecino con 70% de rendimiento. Al igual que con **I-1**, el espectro de RMN ¹H del producto contiene dos resonancias de dobletes de alquilideno que corresponden a dos isómeros de 1-3 en una proporción de 87:13. Los valores de ¹J_{CH}, 122 y 116 Hz, sugieren que ambos isómeros son alquilidenos *syn*.

5

10

Síntesis de WO(CH-*t*-Bu)(HMTO)Cl(PMe₂Ph) (I-3**).** Se añadió una solución de WO(CH-*t*-Bu)Cl₂(PMe₂Ph) (1000.0 mg, 1.620 mmol) en 15 mL de benceno a una porción de HMTOLi sólido (572.3 mg, 1.701 mmol, 1.05 eq). La mezcla de reacción amarilla turbia se agitó a temperatura ambiente durante 3 h. El disolvente se eliminó a vacío para dar un sólido amarillo. El producto se extrajo en tolueno (10 mL) y el LiCl se separó por filtración a través de un lecho de Celite. El tolueno se separó a vacío para producir un sólido cristalino amarillo. El producto se trituró con pentano (10 mL) y la suspensión resultante se filtró. Se recogió un producto sólido amarillo (872.0 mg, 1.128 mmol, 70% de

rendimiento). Se formaron dos isómeros en una relación 87:13 de acuerdo con los espectros de RMN; solamente se dan las señales de alquilideno que no se superponen: isómero principal RMN ^1H (C_6D_6) δ 9.34 (d, 1, *WCH-t-Bu*, $^3J_{\text{HP}} = 3$ Hz, $^2J_{\text{HW}} = \delta$ Hz); RMN ^{13}C (C_6D_6): δ 295.1 (d, *WCH-t-Bu*, $^1J_{\text{CH}} = 122$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 11$ Hz, $^1J_{\text{CW}} = 168$ Hz); RMN ^{31}P (C_6D_6): δ 13.40 (s, $^1J_{\text{PW}} = 416$ Hz). Isómero minoritario RMN ^1H (C_6D_6) δ 9.03 (d, 1, *WCH-t-Bu*, $^3J_{\text{HP}} = 3$ Hz, $^2J_{\text{HW}} = 13$ Hz); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): δ 278.6 (d, *WCH-t-Bu*, $^1J_{\text{CH}} = 116$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 15$ Hz, $^1J_{\text{CW}} = 187$ Hz); RMN ^{31}P (C_6D_6): δ 15.64 (s, $^1J_{\text{PW}} = 386$ Hz). Anal. Calculado para $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{ClO}_2\text{PW}$: C, 57.49; H, 6.00. Encontrado: C, 57.52; H, 5.99. (No perteneciente a la invención).

En algunas realizaciones, la síntesis de $\text{WO}(\text{CH-}t\text{-Bu})(\text{HMTO})\text{Cl}(\text{PMC}_2\text{Ph})$ (**I-3**) también se puede llevar a cabo haciendo reaccionar el compuesto $\text{WO}(\text{CH-}t\text{-Bu})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})$ con un equivalente de HMTOLi ($\text{HMTO} =$ hexametilferenóxido) en tolueno a temperatura ambiente para producir $\text{WO}(\text{CH-}t\text{-Bu})(\text{HMTO})\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})$. El espectro de RMN ^1H del producto contiene dos dobletes de protones de alquilideno que corresponden a dos isómeros de **I-3** en una relación de 87:13. Los valores de $^1J_{\text{CH}}$, 122 y 166 Hz, sugieren que ambas especies son alquilidenos *sin*.

La adición de $\text{Li}(\text{Me}_2\text{Pyr})$ a **I-3** en tolueno a -30°C con agitación subsiguiente a 22°C durante 10 h llevó a $\text{W}(\text{O})(\text{CH-}t\text{-Bu})(\text{OHMT})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{PMe}_2\text{Ph})$ (**I-4**) amarillo con 70% de rendimiento aislado. Una estructura de rayos X de **I-4** (figura 3) mostró que era una pirámide cuadrada con el neopentilideno *sin* en la posición apical y la fosfina unida *trans* a la pirrolida.

Síntesis de $\text{WO}(\text{CH-}t\text{-Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{HMTO})(\text{PMe}_2\text{Ph})$ (I-4**).** Se añadió una porción de $\text{Li}(\text{Me}_2\text{Pyr})$ (86.3 mg, 0.854 mmol, 1.1 eq.) en forma de un sólido a una solución fría (-30°C) de $\text{WO}(\text{CH-}t\text{-Bu})(\text{HMTO})\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})$ (600.0 mg, 0.776 mmol) en 15 mL de tolueno. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 10 h. El tolueno se separó a vacío. El aceite marrón resultante se trituró con 5 mL de tolueno y el LiCl se separó por filtración a través de un lecho de Celite. El tolueno se separó a vacío dejando un aceite marrón. El producto se trituró con 5 mL de pentano, lo que provocó la precipitación de un sólido amarillo pálido. El producto se filtró y se lavó con 5 mL de pentano frío. El filtrado se redujo en volumen a aproximadamente 3 mL y se dejó en un refrigerador a -30°C durante 1 día dando cristales amarillos. Se combinaron dos cosechas (452 mg, 70% de rendimiento): RMN ^1H (48 mM en C_6D_6) δ 9.14 (s ancho, 1, *WCW-t-Bu*), 7.30 (m, 2, *PMe}_2\text{Ph}*), 7.05 (m, 3, *PMe}_2\text{Ph}*), 7.00 (m, 2, *Ar-H*), 6.88 (m, 5, *Ar-H*), 6.10 (s, 2, *Pyr-H*), 2.20 (s, 6, *Pyr-Me*), 2.08 (singletes que se superponen, 18, *Ar-Me*), 1.11 (s, 6, *PMe}_2\text{Ph}*), 1.02 (s, 9, *WCH-t-Bu*); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (48 mM C_6D_6): δ 278.9 (ancho, *WCH-t-Bu*), 158.5, 140.1, 137.6, 137.1, 136.7, 134.6, 131.9, 131.0, 130.9, 130.6, 129.3, 129.0, 128.6, 128.5, 128.4, 125.4, 125.2, 125.0, 122.5, 109.9, 43.6, 32.6, 21.4, 21.2, 20.7, 17.5. RMN ^{31}P (48 mM C_6D_6): δ -25.5 (s ancho); RMN ^1H (20 mM en CD_2Cl_2 , -30°C) δ 9.92 (s ensanchado, 1, *WCH-t-Bu*), 7.48 (m, 2, *PMe}_2\text{Ph}*), 7.41 (m, 3, *PMe}_2\text{Ph}*), 6.94 (m, 7, *Ar-H*), 5.70 (s, 1, *Pyr-H*), 5.66 (s, 1 *Pyr-H*), 2.37 (s, 3, *Ar-Me*), 2.34 (s, 3, *Ar-Me*), 2.29 (s, 3, *Ar-Me*), 2.23 (s, 3, *Ar-Me*), 1.93 (s, 3, *Ar-Me*), 1.88 (s, 3, *Ar-Me*), 1.62 (s, 3, *Pyr-Me*), 1.54 (m, 6, *PMe}_2\text{Ph}*), 1.30 (s, 3, *Pyr-Me*), 0.52 (s, 9, *WCH-t-Bu*); RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (20 mM en CD_2Cl_2 , -30°C): δ 293.16 (*WCH-t-Bu*, $^1J_{\text{CH}} = 125$ Hz), 160.0, 139.3, 138.6, 136.7 (d), 135.0, 134.8, 134.3, 134.0, 133.5, 131.8, 131.6, 131.2, 130.6, 130.5 (d), 130.4, 130.1, 129.4, 129.2, 128.6 (d), 128.2, 120.0, 107.3, 105.8, 44.0, 30.8, 21.9, 21.6, 21.4, 21.0, 20.6, 18.7, 18.8, 13.9 (d), 11.0 (d). RMN ^{31}P (20 mM en CD_2Cl_2 , -30°C): δ -1.80 (s, $^1J_{\text{PW}} = 289$ Hz). Anal. calculado para $\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{NO}_2\text{PW}$: C, 62.10; H, 6.54; N, 1.68. Encontrado: C, 61.95; H, 6.73; N, 1.43.

Tabla 4. Datos de cristal y detalles de refinamiento de la estructura para $\text{W}(\text{O})(\text{OHMT})(\text{CH-}t\text{-Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{PMe}_2\text{Ph})$ (**I-4**).

Código de identificación	x11146	
Formula empírica	$\text{C}_{50.50}\text{H}_{72}\text{NO}_2\text{PW}$	
Peso fórmula	939.91	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	<i>P</i> -1	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 13.4162(7)$ Å	$a = 71.8330(10)^\circ$
	$b = 13.5775(7)$ Å	$\beta = 65.5150(10)^\circ$.
	$c = 14.7782(8)$ Å	$\gamma = 83.6550(10)^\circ$.
Volumen	2327.2(2) Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.341 mg/m ³	

(continuación)

Código de identificación	x11146
Coefficiente de absorción	2.554 mm ⁻¹
F(000)	974
Tamaño de cristal	0.07 x 0.02 x 0.02 mm ³
Intervalo de zeta para la recogida de datos	1.58 a 30.32°.
Intervalo de índices	-19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexiones recogidas	105170
Reflexiones independientes	13947 [R(int) = 0.0684]
Complejidad para zeta = 30.32°	99.9%
Corrección de absorción	Semiempíricos a partir de equivalentes.
Transmisión máx. y mín.	0.9507 y 0.8415
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa en F ²
Datos / restricciones / parámetros	13947/75/541
Bondad de ajuste en F ²	1.032
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0576
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0609
Mayor dif. pico y agujero	2.589 y -1.184 e. Å ⁻³

5 El ligando PMe₂Ph en **I-4** se disocia parcialmente a temperatura ambiente y se intercambia rápidamente dentro y fuera del metal. La resonancia del alquilideno es amplia y su desplazamiento químico depende de la concentración (8.57-9.14 ppm para soluciones 4 mM - 48 mM en C₆D₆). Los estudios de RMN ¹H y ³¹P de temperatura variable de una solución 20 mM de **I-4** en CD₂Cl₂ muestran que la fosfina está "unida" por debajo de -30°C, como lo indica una señal aguda de ³¹P correspondiente al ligando coordinado (1.80 ppm, ¹J_{PW} = 289 Hz). Basándose en el desplazamiento químico para la fosfina libre y coordinada, el valor de la constante de equilibrio para la disociación de fosfina se puede estimar en 0.015 M a temperatura ambiente. Este valor corresponde a 57% de disociación de fosfina en una solución 20 mM de **I-4** en C₆D₆.

10 Tanto **I-2** como **I-4** reaccionan con etileno para dar un complejo de metalaciclobutano no sustituido (y t-butiletileno) que tiene una estructura piramidal cuadrada (probablemente con el ligando oxo en la posición apical) basándose en los desplazamientos químicos de los protones del metalacilo en el intervalo de 0.7-4.5 ppm (Feldman J.; Schrock, R. R. *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 1). Con **I-2**, la reacción con etileno es relativamente lenta y lo que proponen los autores de la invención es un complejo piramidal cuadrado intermedio de β-t-butilmetalaciclobutano que se puede observar antes de que se forme el t-butiletileno. En el caso del compuesto **I-4**, se forma fácilmente una mezcla de un metalacilo piramidal cuadrado no sustituido y un metilideno tras la adición de etileno. En ambos sistemas, los metalaciclos se descomponen lentamente durante un período de 24 h en productos no identificados. Se ha propuesto que un metalaciclobutano piramidal cuadrado hecho de imido alquilidenos está más alejado del estado de transición para la pérdida de olefina que la alternativa al metalacilo TBP (Feldman, J.; Davis, WM; Thomas, JK; Schrock, RR *Organometallics* 1990, 9, 2535).

15 El compuesto **I-2** (solución 0.01 M en C₆D₆) reacciona con 1.01325 bar (1 atm) de etileno con un cambio rápido de color de la solución de amarillo a rojo. En 10 min. aproximadamente el 50% de **I-2** se convierte en un metalacilo piramidal cuadrado como lo demuestra la aparición de multipletes en la región de 4.6-1.8 ppm (figura 6, abajo) (Feldman, J.; Davis, W. M.; Thomas, J. K.; Schrock, R. R. *Organometallics* 1990, 9, 2535). Al mismo tiempo, no se observó señal de 3,3-dimetil-1-buteno. Por lo tanto, se puede proponer que el metalacilo sustituido se forma en la etapa temprana de la reacción. El espectro de RMN ¹H registrado después de 1 h (figura 6, centro) mostró una desaparición casi completa de los multipletes de metalacilo que se observaron en el espectro de 10 min y formación de 3,3-dimetil-1-buteno y el metalaciclobutano piramidal cuadrado no sustituido.

30 **ROMP de DCMNBD.**

En una caja de guantes llena de nitrógeno, se añadió una solución de monómero (50.0 mg, 50 equiv.) en 1.0 mL de tolueno a una solución de un catalizador en 0.2 mL de tolueno. La mezcla se agitó durante 4 h. Se tomaron partes alícuotas y se diluyeron con CDCl_3 para controlar el progreso de la reacción. Una vez completada la reacción, se añadieron 0,5 mL de benzaldehído al aire y se agitó durante 30 minutos. La mezcla se añadió gota a gota a 50 mL de metanol con agitación rápida. Se formó inmediatamente un sólido blanco fino y la mezcla se agitó durante 10 h. El polímero se separó por filtración en una frita de vidrio y se secó con vacío.

Tanto **I-2** como **I-4** sirven como iniciadores para la polimerización del 5,6-dicarbometoxinorbomadieno (DCMNBD). La polimerización de 50 equiv. De DCMNBD es relativamente lenta con **I-2** y la propagación es más rápida que la iniciación. El polímero resultante es >99% *cis*, 90% sindiotáctico. La polimerización de 50 equivalentes de DCMNBD con **I-4** es relativamente rápida y se consume todo el iniciador. El polímero resultante es >99% *cis*, 98% sindiotáctico (Schrock, R. R.; Müller, P.; Hoveyda, A. H. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 7962).

El compuesto **I-2** reacciona con DCMNBD en tolueno lentamente para producir >99% *cis*, 90% de poli-DCMNBD sindiotáctico. La polimerización de 50 equivalentes del monómero se completó en 90 min. El seguimiento del progreso de la reacción *in situ* en CD_2Cl_2 por RMN ^1H puso de manifiesto que solo el 20% del neopentilideno de partida se había consumido en 40 min.

El compuesto **I-4** reacciona fácilmente con etileno en benceno para formar un metalaciclo junto con un complejo de metilideno en una proporción de 1:1 después de 10 min. Las resonancias del metalaciclo están en el intervalo de 0.0-4.5 ppm, lo que sugiere una geometría piramidal cuadrada. En el caso de **I-4**, sin embargo, se formó rápidamente 3,3-dimetilbuteno, lo que indica que solo estaba presente el wolframio-ciclobutano no sustituido. Tanto el metalaciclo como el metilideno se descomponen en 1 h en benceno.

Homoacoplamiento de olefinas terminales. En una caja de guantes llena de nitrógeno, se añadió sustrato puro (200 mg) a un catalizador sólido en un vial de 5 mL (1 dram). El vial se puso en un vial de centelleo de 20 mL y se selló. La mezcla de reacción se agitó a 22°C y se tomaron muestras de partes alícuotas. Las partes alícuotas se inactivaron fuera de una caja por la exposición al aire y la adición de CDCl_3 . La conversión y la selectividad de las reacciones se controlaron por RMN ^1H .

El homoacoplamiento de olefinas terminales puras con **I-2** tiene lugar lentamente (horas) a temperatura ambiente. En contraste, se encontró que **I-4** es muy activo y muy selectivo para Z (Tabla 5). Una carga de catalizador tan baja como 0.2% en moles produjo hasta un 88% de conversión en 6 h para varios de los seis sustratos elegidos. No se pudo observar ningún producto *trans* en los espectros de RMN ^1H de los productos Z.

Tabla 5 Conversiones a productos de homoacoplamiento de metátesis selectiva de Z de olefinas terminales puras promovidas por **I-4**.^a tiempo carga de sustrato/cat. (% en moles); > 99% de producto Z en cada caso.

	S1/	S2/	S3/	S4/	S5/	S6/
	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	1%
10 minutos	28%	44%	65%	-	28%	-
30 min	39%	67%	75%	-	39%	-
1 h	47%	79%	75%	2%	47%	10%
6 h	66%	86%	-	-	73% ^b	-
24 h	72%	88%	-	11%	-	59%

^a S1 = 1-octeno, S2 = alilbenceno, S3 = éster pinacolato de ácido alilborónico, S4 = alilSiMe₃, S5 = 1-deceno, S6 = metil-10-undecenoato. ^b Se tomó la parte alícuota después de 7 h.

Claramente la formación del producto Z es altamente selectiva. Solo se encontró un pequeño aumento en la conversión para tiempos de reacción más largos (> 6 h), lo que sugiere que la mayoría del catalizador se ha descompuesto en esta etapa. La descomposición de un catalizador antes de la isomerización del producto Z a E puede ser una característica deseable de la reacción de acoplamiento. Las reacciones se realizaron en una escala de 200 mg en un recipiente cerrado con un volumen de ~20 mL. El homoacoplamiento de 1-deceno a 0,7 mbar (0,5 Torr) de vacío no mostró un aumento significativo en la recuperación en comparación con la reacción llevada a cabo bajo 1 atm de nitrógeno. Sin querer estar limitados por ninguna teoría particular, se atribuye la recuperación relativamente baja en el caso de alilTMS (S4) a problemas estéricos, y en el caso de metil-10-undecenoato (S6, con 1% de carga de catalizador) a la unión del éster al W.

Los resultados del homoacoplamiento (HC) de 1-octeno a 5-deceno catalizado por **I-2** se muestran en la Tabla 6. La velocidad de la reacción es mayor en comparación con el catalizador análogo recientemente descrito

W(NAr)(C₃H₆)(3,5-Me₂Pyr)(HIPTO) (32% de conversión en 16 h, 4% en moles de carga de catalizador). (Marincscu, S. C.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Takase, M. K.; Hovcyda, A. H. *Organometallics*, 2011, 30, 1780). Se encontró que la selectividad en Z era solo del 70-72% y disminuyó a medida que avanzaba la reacción.

Tabla 6. Homoacoplamiento de 1-octeno en presencia de **I-2**.

tiempo, h	Solución en benceno, 4% en moles de cat.	solo, 2% en moles de cat.	solo, 0.2% en moles de cat.
0.67	-	2% conv., 75% cis.	<1% conv., 75% cis.
2	15% conv., 70% cis.	-	-
4	26% conv., 72% cis.	24% conv., 57% cis.	4% conv., 70% cis.
8	34% conv., 70% cis.	-	-
48	68% conv., 52% cis.	-	-

5

Se encontró que el compuesto **I-4** era un excelente catalizador para las reacciones de ROMP y HC de olefinas terminales. Por ejemplo, la polimerización de 50 equivalentes de DCMNBD se completó en menos de 10 minutos y el polímero aislado se encontró que era todo *cis* y 98% sindiotáctico. Los resultados del homoacoplamiento de las olefinas terminales a temperatura ambiente con 4% en moles de carga de catalizador se dan en la Tabla 7. Las reacciones son rápidas y se logra una alta conversión en 3 h. Los productos son >98% *cis*, es decir, no se pueden observar ningún producto *trans* en los espectros de RMN ¹H. Se encontró un pequeño cambio en la conversión después de tiempos de reacción más largos (> 10 h), lo que sugiere que el catalizador se descompone con el tiempo. Sin desear estar ligado a ninguna teoría particular, ya que se cree que la isomerización de un producto Z es la razón principal de la disminución de la selectividad en 2 con el tiempo de reacción para los wolframio imido alquilidenos (Jiang, A. J.; Zhao, Y.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2009 131 16630), la descomposición de un catalizador antes del punto en el que es probable que ocurra dicha reacción secundaria puede ser, de hecho, deseable.

10

15

Tabla 7 Homoacoplamiento de olefinas terminales en benceno en presencia de 4% en moles de **I-4**.

sustrato	catalizador	tiempo	% cis	% conv.
1-octeno	I-4	1 min	> 98	32
		10 min	> 98	41
		1 h	> 98	66
		4 h	> 98	81
		10 h	> 98	88
	I-4+2B(C6F5)3	1 min	33	82
		10 min	21	93
Éster de pinacol del ácido alilborónico	I-4	10 min	> 98	19
		1 h	> 98	41
		3 h	> 98	49
	I-4+2B(C6F5)3	10 min	71	80
		1 h	53	93
Aliltrimetilsilano	I-4	14 h	> 98	32
Alilbenceno	I-4	1 h	> 98	85
		3 h	> 98	91
Metil-10-undecenoato	I-4	1 h	> 98	79
		3 h	> 98	91
Alilciclohexano	I-4	1 h	94	24
		3 h	87	42

El homoacoplamiento de 1-octeno solo catalizado por **I-4** conducía a una alta conversión y una selectividad en Z análogas para cargas de catalizador más bajas (tan bajas como 0.2% en moles, véase la tabla 8). Por ejemplo, se logró una conversión de 72% en 24 h.

5 Tabla 8 Homoacoplamiento de 1-octeno solo en presencia de **I-4**.

tiempo, h	solo, 1% en moles de cat.	solo, 0.2% en moles de cat.
0.17	62% conv., > 98% cis.	28% conv., > 98% cis.
0.5	63% conv., > 98% cis.	39% conv., > 98% cis.
1	69% conv., > 98% cis.	47% conv., > 98% cis.
6	-	66% conv., > 98% cis.
24	-	72% conv., > 98% cis.

10 Se estudió la reactividad de **I-2** en reacciones tanto de HC como de ROMP en presencia de ácidos de Lewis. Se encontró que la presencia de $B(C_6H_5)_3$ o $B(C_6F_5)_3$ mejora considerablemente las velocidades de reacción. Los resultados del homoacoplamiento de 1-octeno en solución de benceno, así como en el sustrato solo, se resumen en las Tablas 9 y 10. La adición de un equivalente de ácido de Lewis fuerte $B(C_6F_5)_3$ aumenta notablemente la reactividad del complejo de wolframio oxo alquilideno (conversión de 78% en 15 min con 4% en moles de carga de catalizador: compárese con el 15% de conversión para **I-2** en 2 h en condiciones similares). La selectividad de Z disminuyó. Al mismo tiempo, la adición de un equivalente de ácido Lewis más suave $B(C_6F_5)_3$ condujo a una mayor reactividad, mientras que la selectividad de Z del catalizador se conservó.

Tabla 9. Homoacoplamiento de la solución de 1-octeno en benceno en presencia de **I-2** con un ácido de Lewis añadido.

tiempo, h	I-2+B(C ₆ H ₅) ₃ , 4% en moles	I-2+B(C ₆ F ₅) ₃ , 4% en moles
0.25 0.67	- 23% conv., 72% cis.	78% conv., 48% cis.
2	29% conv., 70% cis.	-
4	38% conv., 57% cis.	-

Tabla 10. Homoacoplamiento de 1-octeno solo en presencia de **I-2** con un equivalente de un ácido de Lewis añadido.

tiempo, h	I-2+B(C ₆ F ₅) ₃ , 2% en moles	I-2+B(C ₆ H ₅) ₃ , 0.2% en moles	I-2+B(C ₆ F ₅) ₃ , 0.2% en moles
0.67	82% conv., 35% cis.	18% conv., 68% cis.	56% conv., 59% cis.
4	90% conv., 20% cis.	38% conv., 60% cis.	88% conv., 44% cis.

5 La ROMP de DCMNBD catalizada por **I-2** se acelera significativamente en presencia de ácidos de Lewis. La polimerización de 50 equivalentes del monómero se encontró que era completa en menos de 25 min con 40 equivalentes de DCMNBD consumidos en 10 min cuando se añadía un equivalente de B(C₆F₅)₃ a **I-2**. En las mismas condiciones, solo seis equivalentes del monómero reaccionaron con **I-2** sin presencia de LA. La reacción de iniciación permanece lenta en presencia de B(C₆F₅)₃ (se encontró que solo 8-10% del neopentilideno de partida reaccionó con el monómero); sin embargo, la velocidad de propagación aumenta notablemente. Es posible que se forme un aducto de ácido de Lewis más fuerte con el producto de inserción que con el iniciador de neopentilideno estéricamente lleno, lo que aumenta la velocidad de propagación. Es interesante que se observó una alta actividad de **I-2+B(C₆F₅)₃** incluso en presencia de un gran exceso de monómero que contiene sitios de base de Lewis, probablemente debido a la mayor basicidad del wolframio oxo alquilideno.

10 15 Se obtuvieron resultados similares cuando se utilizó B(C₆H₅)₃ como aditivo. En los primeros 10 min de la reacción, se consumieron 10 equivalentes del monómero. Se encontró que el 20-25% de **I-2** reaccionó en 60 min.

20 El estudio de RMN ¹H de temperatura variable (VT) de la mezcla de **I-2** y 0.5 equivalentes de B(C₆H₅)₃ en CD₂Cl₂ mostró que la formación de aducto de LA puede observarse a bajas temperaturas (figura 7). El pico de alquilideno se ensancha y se desplaza a campo abajo con enfriamiento de 22°C a -30°C. A -50°C, se observan dos picos, uno ancho a 10.38 ppm y uno más agudo a 8.86 ppm, en la región de alquilideno. Los dos picos de alquilideno se vuelven más agudos a -80°C. Este cambio está acompañado por la aparición de ocho picos en la región de pirrolida aromática. El RMN ¹H de **I-2** en CD₂Cl₂ a -80°C mostró que la señal de alquilideno a 8.86 ppm, así como dos señales de protones de pirrolida pertenecen a MAP sin LA (figura 7 abajo). Es posible que la formación del aducto de LA pueda conducir a la estabilización del modo de coordinación n⁵ de pirrolida a bajas temperaturas para compensar la deficiencia de la densidad electrónica en el centro metálico.

25 La adición de ácidos de Lewis a **I-4** acelera significativamente las reacciones de metátesis. Por ejemplo, la adición de B(C₆F₅)₃ a **I-4** daba como resultado una conversión de 90% en 1 h para homoacoplamiento 1-octeno con 0,2% en moles de carga de catalizador. La reacción de metátesis de homoacoplamiento da la mezcla termodinámica (20% de Z). La tabla 7 presentaba más datos.

30 La adición de dos equivalentes de B(C₆F₅)₃ a **I-4** condujo a la formación de (Me₂PhP)(B(C₆F₅)₃) e **I-6**. El ácido de Lewis en **I-6** es lábil a temperatura ambiente, como lo demuestra una señal de alquilideno ensanchada en el espectro de RMN ¹H a 7.30 ppm. El espectro de RMN ¹H de una solución de aducto 45 mM a -60°C muestra una resonancia de alquilideno aguda a 7.06 ppm. Una estructura de rayos X de **I-6** mostraba que B(C₆F₅)₃ está coordinado con el ligando oxo (figura 5). La unidad W1-O2-B1 está doblada (el ángulo de W1-O2-B1 es 159.9 (1)°). La distancia W1-O2 se alarga (1.759(2) Å) con respecto a la de **I-4** (1.717(2) Å) o en **I-2** (1.695(3) Å) y es ligeramente más corta que en aductos descritos de B(C₆F₅)₃ de complejos de wolframio oxo (Barrado, G.; Doerrer, L.; Green, M. L. H.; Leech, M. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 1061; Galsworthy, J. R.; Green, J. C.; Green, M. L. H.; Müller, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, 15; Wolff, F.; Choukroun, R.; Lorber, C.; Donnadieu, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 628; Sánchez Nieves, J.; Royo, P.; Mosquera, M. E. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 127). Una coordinación relativamente débil de B(C₆F₅)₃ con el oxo también está indicada por la longitud del enlace B1-O2 (1.571(3) Å), que es más larga que en cualquier aducto de B(C₆F₅)₃ de complejos oxo metal de transición (1.484(3) -1.558(2) Å) en la bibliografía. Los valores promedio de los ángulos de C-B-C y O-B-C (112.6° y 106.1°, respectivamente) también sugieren que B(C₆F₅)₃ está coordinado relativamente débilmente al oxo.

45 **Síntesis de W(O)(B(C₆F₅)₃)(CH-t-Bu)(OHMT)(Me₂Pyr) (**I-6**).** Se añadió una suspensión fría (-30°C) de B(C₆F₅)₃ (37.3 mg, 0.073 mmol, 2.02 eq.) en 2 mL de pentano a una suspensión fría (-30°C) de WO(CH-t-Bu)(Me₂Pyr)(HM-

TO)(PMe₂Ph) (30.0 mg, 0.036 mmol) en 5 mL de pentano con agitación rápida. El color de la mezcla cambió de amarillo a naranja y se formó gradualmente un precipitado blanco. El volumen de disolvente se redujo a aprox. 3 mL y la mezcla se filtró. El volumen de filtrado naranja se redujo a aprox. 1 mL y la solución se puso en el congelador a -30°C. En tres días se formaron cristales naranjas. Se dan las señales de RMN para la solución 45 mM de I-4·B(C₆F₅)₃ en CD₂Cl₂ a -60°C, generadas *in situ* a partir de WO(CH-*t*-Bu)(Me₂Pyr)(HMTO)(PMe₂Ph) y 2.02 equiv de B(C₆F₅)₃: RMN ¹H S 7.06 (s, 1, WCH-*t*-Bu, ³J_{WH} = 17 Hz), 7.26 (t, 1, Ar-*H*), 7.12 (d, 2, Ar-*H*), 6.93 (s, 2, Ar-*H*), 6.57 (s, 2, Ar-*H*), 5.76 (s ensanchado, 1, Pyr-*H*), 5.44 (s ensanchado, 1, Pyr-*H*), 2.11 (s, 6, Ar-*Me*), 2.05 (s, 6, Ar-*Me*), 1.89 (s, 6, Ar-*Me*), 1.86 (s, 3, Pyr-*Me*), 1.54 (s, 3, Pyr-*Me*), 0.89 (s, 9, WCH-*t*-Bu); RMN ¹³C{¹H}: δ 274.2 (WCH-*t*-Bu, ¹J_{CH} = 115 Hz), 157.8, 147.8, 145.9, 137.3, 135.5, 135.3, 131.4, 130.9, 128.3, 128.2, 125.8, 115.0, 112.3, 110.7, 49.7, 31.7, 21.2, 20.7, 20.6, 17.4, 12.8. RMN ¹⁹F: -135.2 (ancho, 1), -136.3 (ancho, 1), -161.1 (ancho, 1), -165.6 (ancho, 1), -166.7 (ancho, 1). RMN ¹¹B: -3 (muy ancho).

Tabla 11 Datos del cristal y detalles de refinamiento de la estructura para W(O)(CH-*t*-Bu)(B(C₆F₅)₃)(OHMT)(Me₂Pyr) (I-6).

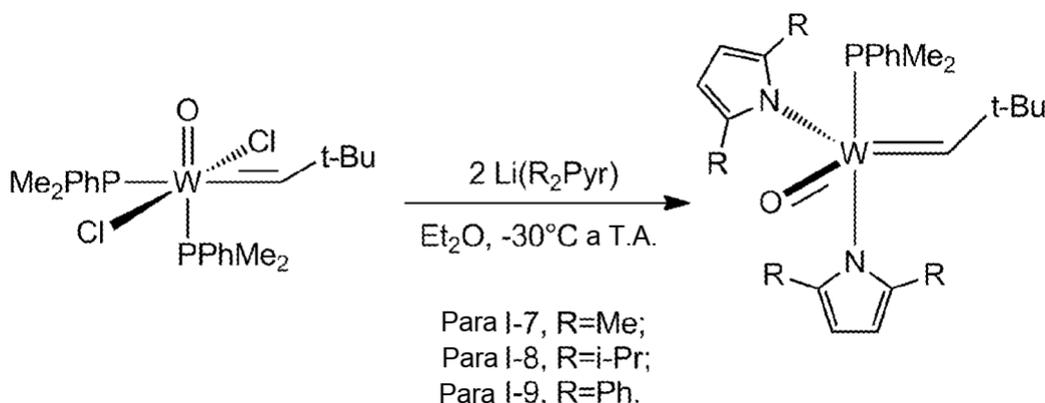
Código de identificación	x11151	
Formula empírica	C ₅₃ H ₄₃ B F ₁₅ N O ₂ W	
Peso fórmula	1205.54	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 ₁ /n	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 13.2954(11) Å	a = 90°.
	b = 21.6218(18) Å	P = 93.976(2)°
	c = 16.9582(15) Å	Y = 90°.
Volumen	4863.2(7) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.647 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	2.476 mm ⁻¹	
F(000)	2392	
Tamaño de cristal	0.21 x 0.05 x 0.04 mm ³	
Intervalo de zeta para recogida de datos	1.80 a 30.32°	
Intervalo de índices	-18 ≤ h ≤ 18, -30 ≤ k ≤ 30, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflexiones recogidas	116266	
Reflexiones independientes	14569 [R(int) = 0.0508]	
Complejidad para zeta = 30.32i	99.9%	
Corrección de absorción	Semiempíricos a partir de equivalentes.	
Transmisión máx. y mín.	0.9184 y 0.6244	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa en F ²	
Datos / restricciones / parámetros	14569/1/672	
Bondad de ajuste en F ²	1.027	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0262, wR2 = 0.0529	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0574	

(continuación)

Código de identificación x11151
 Mayor dif. pico y agujero 0.800 y -1.005 e. Å⁻³

En algunas realizaciones, los compuestos I-7, I-8 e I-9 se preparan a partir de la reacción del WO(CH-t-Bu)Cl₂(PMe₂Ph)₂ con pirrólicos de litio:

5



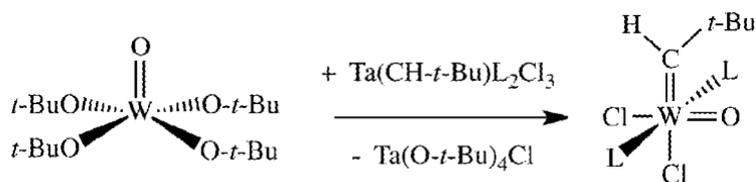
Se concluye que los complejos de wolframio oxo alquilideno son catalizadores viables para el acoplamiento de metátesis selectivo en Z de las olefinas terminales. Sin desear estar limitado por ninguna teoría particular, se cree que la selectividad resultante se debe al pequeño tamaño del ligando oxo con respecto al OHMT, la baja velocidad de isomerización del producto Z inicial en relación con el acoplamiento de olefinas terminales y a la descomposición del catalizador activo en las condiciones usadas.

10

Nueva síntesis de complejos de oxo alquilideno de wolframio

15

La síntesis original de W(O)(CH-t-Bu)Cl₂(PMe₂Ph)₂ y los complejos de bisfosfina relacionados se basaba en la síntesis de un complejo de tántalo neopentilideno y la transferencia del ligando neopentilideno del tántalo al wolframio, como se muestra a continuación (L es PMe₂Ph):



20

25

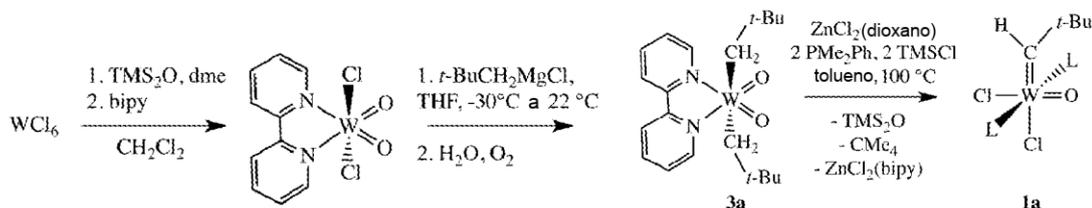
El Ta(CH-t-Bu)Cl₂(PMe₂Ph)₂ se prepara a partir de Ta(CH₂-t-Bu)₃Cl₂, que se sintetiza a partir de TaCl₅ y Zn(CH₂-t-Bu)₂ en pentano. Para esta síntesis, el Zn(CH₂-t-Bu)₂ se debe preparar y purificar ampliamente antes de su uso. W(O)(Ot-Bu)₄ se puede sintetizar con un rendimiento moderado en una reacción entre W(O)Cl₄ y LiO-t-Bu y se puede aislar por sublimación, pero nuevamente el proceso es largo e indirecto: es decir, el alquilideno no se prepara en wolframio. Se han probado otros métodos, incluyendo mediante la alquilación de W(O)Cl₄. Sin embargo, se ha encontrado que la alquilación directa de W(O)Cl₄ con alquilo de litio, magnesio, aluminio o zinc conduce a mezclas complejas que contienen complejos en los que el grupo oxo se ha eliminado del metal y/o el metal se ha reducido. Los diferentes complejos de wolframio d⁰ oxo alquilo que son conocidos en general no pueden ser sintetizados en forma pura y con buen rendimiento a través de la alquilación directa de los complejos de wolframio oxo.

La presente invención proporciona nuevos y mejores métodos para hacer complejos de wolframio oxo alquilideno a partir de material de partida fácilmente disponible. Los ejemplos no limitantes se describen en el presente documento.

30

En algunas realizaciones, se prepara W(O)₂Cl₂ a gran escala en una reacción entre hexacloruro de wolframio y hexametildisiloxano en diclorometano. El W(O)₂Cl₂(bipy) amarillo pálido se puede preparar a gran escala esencialmente en una etapa a partir de WCl₆ mediante la adición de bipyridina a una solución de diclorometano de W(O)₂Cl₂(DME)(DME = dimetoxietano). La adición de 3.7 equivalentes de cloruro de neopentilmagnesio a una

solución de **2** en THF da como resultado la formación de soluciones de color rojo oscuro. Después de un tratamiento aeróbico acuoso análogo al descrito por Schrauzer (Zhang, C.; Schlemper, E. O.; Schrauzer, G. N. *Organometallics* 1990, 9, 1016), se puede aislar el $W(O)_2(CH_2-t-Bu)_2(bipy)$ (**3a**) amarillo con 70% de rendimiento. Reacciones similares empleando $PhMe_2CH_2MgCl$ conducían a $W(O)_2(CH_2CMe_2Ph)_2(bipy)$ (**3b**) con un rendimiento de 67%. Los espectros de RMN de protón son consistentes con **3a,b** que tienen simetría C_{2v} con los dos ligandos oxo *cis* entre sí y *trans* respecto a bipy. El tratamiento de **3a** con una mezcla que contiene un equivalente de $ZnCl_2$ (dioxano), algo menos que dos equivalentes de PMe_2Ph , y dos equivalentes de cloruro de trimetilsililo (TMSCl) en tolueno a 100°C durante dos horas conducía a la formación de complejo de wolframio oxo alquilideno, $W(O)(CH-t-Bu)Cl_2(PMe_2Ph)_2$, hexametildisiloxano (TMS_2O), neopentano y $ZnCl_2(bipy)$. La doble recristalización del producto bruto en una mezcla de éter y tetrahidrofurano daba **1a** con un rendimiento aislado de 45%. El análogo de neofilideno, $W(O)(CHCMe_2Ph)Cl_2(PMe_2Ph)_2$ (**1b**), se preparó de manera similar y se aisló con un rendimiento de 39% como un sólido amarillo. Al igual que **1a**, **1b** es un alquilideno *sin* basándose en el valor de $J_{CH\alpha}$ para el alquilideno (126 Hz). Los dos ligandos fosfina son equivalentes y permanecen unidos al wolframio en la escala de tiempo de RMN a 22°C con $J_{PW} = 333$ Hz. La nueva síntesis de los complejos $W(O)(CHR)Cl_2(PMe_2Ph)_2$ **1a** y **1b** consiste en tres etapas relativamente sencillas a partir de hexacloruro de wolframio, que es una mejora significativa frente al método existente.



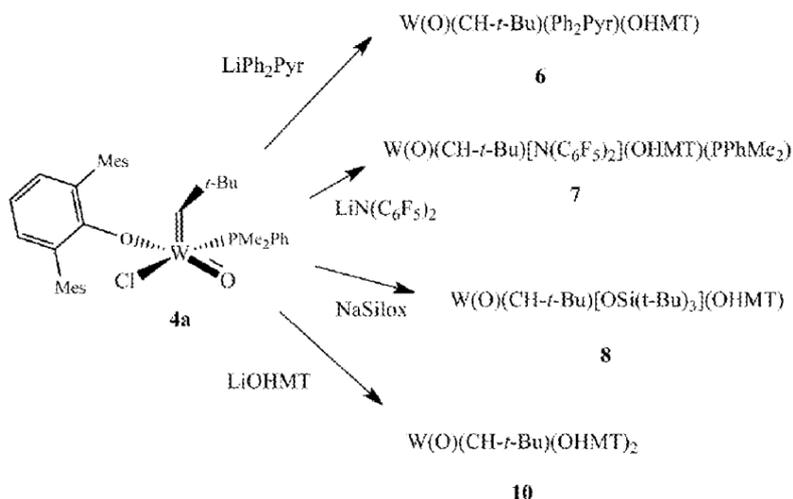
Sin la intención de estar limitado por ninguna teoría, se propone un mecanismo para la transformación anterior. Se propone que el mecanismo de formación del alquilideno en **1a,b** implica el ataque a uno de los ligandos oxo en $W(O)_2(CH_2R)_2(bipy)$ ($R = t-Bu, CMe_2Ph$) sucesivamente por 2 equiv de TMSCl para dar TMS_2O y un $W(O)Cl_2(CH_2R)_2(bipy)$ intermedio, a partir del cual se pierde CH_3R para dar $W(O)(CHR)Cl_2(bipy)$. La abstracción intramolecular de un protón en el grupo alquilo se hace posible después de que un ligando oxo se reemplaza por dos cloruros, especialmente en presencia de un ligando que podría promover una abstracción en un compuesto intermedio de 18 electrones y coordinación siete. Existe la posibilidad de que tenga lugar una abstracción en una especie $W(O)Cl(OSiMe_3)(CH_2R)_2(bipy)$ intermedia seguida de la sustitución del trimetilsilóxido por cloruro tras reacción posterior con TMSCl. El tratamiento de $W(O)_2(CH_2-t-Bu)_2(bipy)$ con solo 2 equivalentes de TMSCl conduce a una mezcla de productos cuyos espectros de RMN son consistentes con que el producto principal es $W(O)(CH-t-Bu)Cl_2(bipy)$.

Síntesis de derivados de oxo alquilideno

La reacción entre **1a** y LiOR (LiOR = LiOHPT, LiOHMT) en benceno a 22°C condujo a la formación de los complejos de color blanquecino $W(O)(CHt-Bu)Cl(OR)(PMe_2Ph)$ **4a** (OR = OHMT) y **4b** (OR = OHPT), cada uno como una mezcla de dos isómeros de alquilideno *sin*. La fosfina permanece unida al wolframio en la escala de tiempo de RMN a 22°C tanto en **4a** como en **4b**. La adición de $LiMe_2Pyr$ a **4a,b** condujo al aislamiento de $W(O)(CH-t-Bu)(\eta^1-Me_2Pyr)(OHMT)(PMe_2Ph)$ (**5a**) y $W(O)(CH-t-Bu)(\eta^1-Me_2Pyr)(OHPT)$ (**5b**), los cuales se caracterizaron por estudios de rayos X. **5b** sin fosfina se forma como consecuencia de la mayor demanda estérica de OHPT en comparación con la del ligando OHMT. La estructura de **5a** es una pirámide cuadrada con un neopentilideno *sin* en la posición apical y la fosfina unida *trans* a la pirrolida. La constante de equilibrio para la disociación de fosfina en **5a** se estimó que era 0.015 M a temperatura ambiente por estudios de RMN, un valor que corresponde a 57% de disociación de $W(O)(CH-t-Bu)(\eta^1-Me_2Pyr)(OHMT)$ sin fosfina que está presente en una solución 20 mM de **5a** en C_6D_6 .

En algunas realizaciones, la presente descripción proporciona métodos para preparar especies de wolframio oxo alquilideno a partir de un compuesto que tiene la estructura de fórmula **V-b**. En algunas realizaciones, los compuestos se obtienen como especies de 14 e. En algunas realizaciones, los compuestos se obtienen como especies de 14 e sin R^8 . En algunas realizaciones, un compuesto de fórmula **V-b** es **4a**. Los métodos y compuestos de ejemplo preparados se describen en el presente documento.

4a se puede usar para preparar otras especies de oxo alquilideno, además de **5a**, como se muestra en el Esquema 1. Algunos de los compuestos preparados se obtienen como 14e sin ligando fosfina. Esquema 1

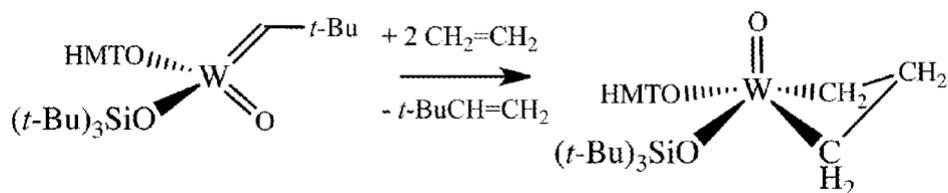


La adición de 1 equivalente de 2,5-difenilpirrolida de litio a una solución de tolueno de $\text{W(O)(CH-}t\text{-Bu)(OHMT)Cl(PMe}_2\text{Ph)}$ a temperatura ambiente condujo a la formación de $\text{W(O)(CH-}t\text{-Bu)(Ph}_2\text{Pyr)(OHMT)}$ (**6**) con 57% de rendimiento aislado. La resonancia de protones para la resonancia de alquilideno en el espectro de RMN ^1H de **6** se encuentra a 9.99 ppm (compárese con 9.14 ppm en **5a**) con $J_{\text{CH}} = 124$ Hz, que es característica de una orientación sin del alquilideno. Aunque la resonancia del alquilideno se ensancha ligeramente, los satélites de ^{183}W son discernibles ($J_{\text{HW}} = 10$ Hz). Las resonancias para los dos protones en el anillo de pirrolida son anchas a temperatura ambiente, lo cual, sin la intención de estar limitado por ninguna teoría, sugiere o bien la rotación impedida del ligando difenilpirrolida o un equilibrio entre los modos de coordinación η^1 y η^5 .

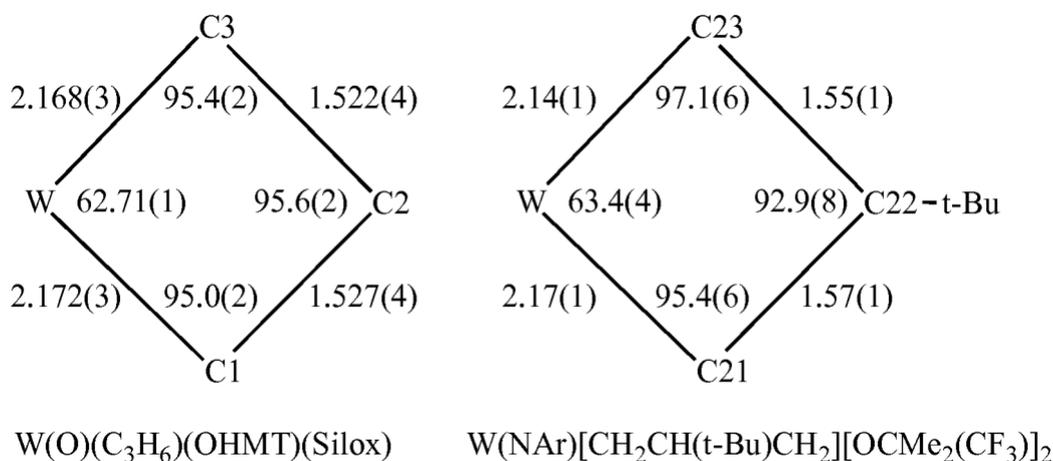
Se hicieron crecer cristales individuales de **6** en una solución de tolueno/pentano a -30°C . En la figura 8 se muestra un dibujo del elipsoide térmico de la estructura. La distancia $\text{W}=\text{O}$ (1.690(1) Å) es comparable a la longitud del enlace $\text{W}=\text{O}$ en **5b** (1.695(3) Å). El ligando pirrolida está coordinado de manera η^1 con una distancia W-N_{pyr} de 2.037(2) Å, frente a la longitud del enlace W-N_{pyr} en **5b** (2.001(2) Å). En $\text{Mo(NAr)(CH-}t\text{-Bu)(}\eta^1\text{-2,5-Ph}_2\text{Pyr)(}\eta^5\text{-2,5-Ph}_2\text{Pyr)}$, la longitud del enlace Mo-N_{pyr} para la pirrolida η^1 es ligeramente más largo (2.1145(10) Å) que en **5b**. El vector de W-N_{pyr} en **6** no se encuentra en el plano del ligando pirrolida: es decir, la pirrolida se inclina de manera que el ángulo entre el vector W-N_{pyr} y el plano sea de 161.7° .

El tratamiento de **4a** con $\text{LiN(C}_6\text{F}_5)_2$ en CH_2Cl_2 conducía a la formación de $\text{W(O)(CH-}t\text{-Bu)[N(C}_6\text{F}_5)_2\text{](OHMT)(PMe}_2\text{Ph)}$ (**7**) con 60% de rendimiento aislado. La estructura de rayos X de **7** mostró que era esencialmente una pirámide cuadrada con el ligando alquilideno *sin* en la posición apical y el ligando fosfina *trans* respecto a la amida (figura 9). El átomo de nitrógeno amido no es plano (los tres ángulos suman $349.7(2)^\circ$) y uno de los fluoruros orto podría estar interactuando débilmente con el metal *trans* al alquilideno ($\text{W1-F1} = 2.758(1)$ Å), lo cual no es inusual en complejos que contienen el ligando perfluorodifenilamido. También se podría decir que el ligando amido está "inclinado" fuera de la planaridad, como se encuentra para la difenilpirrolida en **6**. La amplia resonancia de alquilideno en **7** resulta de la disociación de fosfina en solución a temperatura ambiente. Un estudio de RMN ^1H y ^{31}P de temperatura variable de una solución 74 mM de **7** en tolueno- d_8 mostró que la fosfina está unida en la escala de tiempo de RMN por debajo de -20°C (se encuentra una resonancia aguda a 2.69 ppm con $J_{\text{PW}} = 347$ Hz), pero en tolueno a 22°C K_{eq} es de $\sim 0,002$ M, es decir, $\sim 50\%$ de **7** se convierte en $\text{W(O)(CH-}t\text{-Bu)[N(C}_6\text{F}_5)_2\text{](OHMT)}$ a una concentración 74 mM. A -20°C , se observan 10 resonancias de ^{19}F ensanchadas para **7**, lo que sugiere que el ligando $\text{N(C}_6\text{F}_5)_2$ no está girando libremente a -20°C .

La adición de un equivalente de $\text{NaOSi}(t\text{-Bu)}_3$ a **4a** a temperatura ambiente dio como resultado la formación de $\text{W(O)(CH-}t\text{-Bu)(OHMT)(Silox)}$ (**8**) sin fosfina como único producto, según los datos de RMN ^1H y ^{31}P . **8** era muy soluble en pentano. **8** se preparó a partir de 250 mg de **4** y una solución de este en pentano se expuso a una atmósfera de etileno; el complejo de metalociclobutano, $\text{W(O)(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)(OHMT)(Silox)}$ (**9**), cristalizó en forma de cristales de color amarillo claro con un rendimiento aislado de 25%. Se encontró que una solución 0.018 M de **9** en C_6D_6 bajo dinitrógeno consistía en 98% de **9** y 2% de lo que se propone que es el complejo de metilideno, $\text{W(O)(CH}_2\text{)(OHMT)(Silox)}$ (8CH_2 a 7.77 y 8.93 ppm), formado a través de la pérdida de etileno de **9**. El calentamiento de una solución de **9** en C_6D_6 a 70°C llevó al ensanchamiento de las señales de los protones del metalacilo y la aparición de señales de etileno libre y de metilideno ensanchadas, consistentes con el fácil intercambio de etileno en el anillo de WC_3 en la escala de tiempo de RMN. Solo se observan tres resonancias de metalacilo para $\text{W(O)(C}_3\text{H}_6\text{)(OHMT)(Silox)}$ en C_6D_6 (4.10, 2.54 y 1.93 ppm, relación 1:1:1); presumiblemente otras tres resonancias están ocultas. Tres resonancias de ^{13}C se pueden atribuir al metalacilo en 43.8, 41.5 y 22.3 ppm. El intervalo de los desplazamientos químicos de los protones y carbonos del metalacilo es indicativo de la coordinación de pirámide cuadrada (SP) del centro metálico encontrado para $\text{W(NAr)[CH}_2\text{CH}(t\text{-Bu)CH}_2\text{](O-}t\text{-Bu)}_2$.

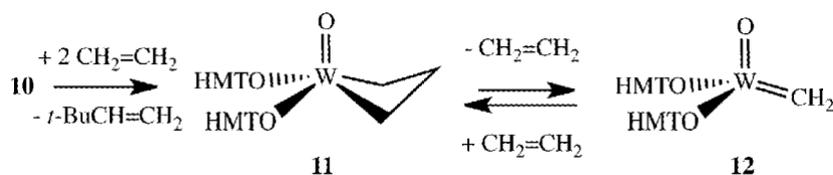


Se hicieron crecer cristales individuales de **9** en una mezcla de tolueno y pentano a -30°C . Un estudio estructural de rayos X confirmó la configuración SP propuesta de **9** en la que el ligando oxo está en la posición apical (figura 10). Según el conocimiento de los autores de la invención, **9** es el primer metalaciclobutano estructuralmente caracterizado derivado de un oxo alquilideno y el primer molibdenociclobutano o wolframociclobutano de estado de oxidación alto *no sustituido* que tiene una geometría piramidal cuadrada. (Todos los complejos de Mo o W imido metalaciclobutano no sustituidos tienen geometrías TBP). Las longitudes de enlace y los ángulos de enlace en el anillo de WC_3 en **9** son idénticos a los de $\text{W}(\text{NAr})[\text{CH}_2\text{CH}(\text{t-Bu})\text{CH}_2][\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)]_2$ (en 3σ), como se muestra a continuación. El anillo de WC_3 en **9** se dobla con un ángulo diedro de $33,8^\circ$ entre los planos de C1-W-C3 y C1-C2-C3 en comparación con un ángulo de $33,4^\circ$ en $\text{W}(\text{NAr})[\text{CH}_2\text{CH}(\text{t-Bu})\text{CH}_2][\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)]_2$. Las distancias relativamente largas de WC_β en los complejos de metalaciclobutano SP de W ($\text{W} \cdots \text{C2} = 2.762(3) \text{ \AA}$ en **9**) han llevado a la propuesta de que los complejos de metalaciclobutano SP están más lejos del estado de transición para la pérdida de olefina para dar un alquilideno que los metalaciclos TBP.



La adición de un equivalente de LiOHMT a $\text{W}(\text{O})(\text{CH-t-Bu})(\text{OHMT})\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})$ (100°C , tolueno) conduce a la formación de $\text{W}(\text{O})(\text{CH-t-Bu})(\text{OHMT})_2$ (**10**) con buen rendimiento. **10** también se prepara con un rendimiento aislado de 41% al tratar $\text{W}(\text{O})(\text{CH-t-Bu})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ con dos equivalentes de LiOHMT a 100°C en tolueno durante 48 h. La resonancia para el protón de alquilideno en el espectro de RMN de protones de **10** se encuentra a 7.34 ppm con $^1J_{\text{HW}} = 14 \text{ Hz}$. Se observaron tres resonancias de mesitil-metilo para los ligandos OHMT en el espectro de RMN de protones a 22°C , consistente con que los ligandos OHMT son equivalentes, rotación libre alrededor de los enlaces W-O , y sin rotación alrededor de los enlaces C-C al anillo de fenilo central. Los dos conjuntos de grupos mesitil-metilo orto surgen del hecho de que ningún plano de simetría biseca el ángulo $\text{C}=\text{W}=\text{O}$ en **10**.

Cuando una solución en pentano de **10** se puso a 1.01325 bar (1 atm) de etileno, se puede aislar un precipitado amarillo cuyo espectro de RMN de protón en C_6D_6 muestra que está presente una mezcla de $\text{W}(\text{O})(\text{C}_3\text{H}_6)(\text{OHMT})_2$ (**11**) y $\text{W}(\text{O})(\text{CH}_2)(\text{OHMT})_2$ (**12**) en una relación de 3:1. Los autores de la invención proponen que el precipitado es **11** puro, pero tras la disolución en benceno, se pierde algo de etileno de **11** para dar la mezcla de **11** y **12** en solución. Solo **11** es suficientemente insoluble para precipitar de la manera descrita. El compuesto **12** se puede aislar en forma pura mediante la disolución repetida de mezclas de **11** y **12** en tolueno, seguido de la eliminación lenta del disolvente a vacío:



Se observan dos resonancias dobles del metilideno en los espectros de RMN ^1H de **12** en C_6D_6 a 8.90 ppm (H_{syn} , $^1J_{\text{CH}} = 160 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 10 \text{ Hz}$) y 7.85 ppm (H_{anti} , $^1J_{\text{CH}} = 140 \text{ Hz}$). El valor inferior de J_{CH} para H_{anti} es consistente con una interacción agóstica de C-H_{anti} con el centro de metal. Se encuentran tres resonancias de mesitil-metilo en el espectro de RMN de protón a 22°C , como se ha indicado anteriormente para **10**. Se encontró que el compuesto **12** es estable

en solución durante al menos 24 horas a temperatura ambiente en una concentración de ~20 mM.

Una determinación estructural de rayos X de 12 confirma que es una especie monomérica tetraédrica de 14 electrones en el estado sólido (figura 11). Según el conocimiento de los autores de la invención, este es el primer estudio estructural de rayos X de un complejo de oxo metilideno. Los ligandos oxo y metilideno se encontró que estaban mutuamente desordenados en una proporción de 71:29. El desorden podría resolverse y los protones del metilideno localizarse en el componente principal; se refinaron semilibremente con restricciones de longitud de unión adecuadas (consulte la Información de apoyo). La longitud del enlace W=C (1.895(8) Å) es similar a las distancias M=C en dos complejos imido metilideno 14e caracterizados estructuralmente de Mo (1.892(5) Å) y W (1.908(4) Å) (Schrock, R. R., King, A. J.; Marinescu, S. C.; Simpson, J. H.; Müller, P. *Organometallics* 2010, 29, 5241). El plano de CH₂ está inclinado ~ 9° con relación al plano de O=W=C, como también se encuentra en los dos complejos de Mo y W imido metilideno (en 8°). El ángulo de W=C1-H1a (H_{anti}) (109(3)°) es más pequeño que el ángulo de W=C1-H1b (H_{sin}) (127(3)°), consistente con una interacción agóstica entre el enlace CH_{anti} y el centro de metal, y con los valores más bajos de ²J_{CH_{anti} relativos a los valores de ²J_{CH_{sin}. La longitud del enlace W=O (1.694(5) Å) es comparable a la de W(O)(CH-t-Bu)(Me₂Pyr)(HIPTO) (1.695(3) Å, Peryshkov, D. V.; Schrock, R. R.; Takase, M. K.; Müller, P.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 20754). Los planos de dos anillos de fenolato de los terfenóxidos se intersecan en un ángulo de 81.5° entre sí. La relación casi "perpendicular" de los dos ligandos OHMT se asemeja a una cubierta de béisbol y, sin la intención de estar limitados por ninguna teoría, debe impedir la formación del bis-m-metilideno intermedio requerido para la descomposición bimolecular, pero no debe bloquear el acceso de etileno al metal y la formación del complejo de metalaciclobutano piramidal cuadrado **11**. Sin la intención de estar limitados por la teoría, el ligando 2,6-terfenóxido contribuye a desalentar la descomposición bimolecular.}}

Parte experimental

Comentarios generales. Todas las manipulaciones se realizaron en una caja seca llena de nitrógeno o en una línea Schlenk de doble conducto sin aire. Los disolventes se burbujearon con nitrógeno, se pasaron a través de alúmina activada y se almacenaron en tamices moleculares de 4 Å de tipo Linde activados. El cloruro de metileno-*d*₂, benceno-*d*₆, y tolueno-*d*₈ se destilaron a partir de hidruro de calcio (CD₂Cl₂) o cetilo de sodio (C₆D₆, C₇D₈), y se almacena sobre tamices moleculares de 4 Å de tipo Linde activados. Los espectros de RMN se registraron utilizando espectrómetros Varian a 500 (¹H), 125 (¹³C) and 121 (³¹P) MHz, dados en δ (partes por millón) con respecto al tetrametilsilano (¹H, ¹³C) o ácido fosfórico al 85% (³¹P) y con respecto a las señales residuales de ¹H/¹³C del disolvente deuterado (¹H (8): benceno 7.16; cloruro de metileno 5.32, cloroformo 7.26, tolueno 7.09, 7.01, 6.97, 2.08; ¹³C (δ): benceno 128.06; cloruro de metileno 53.84, cloroformo 77.16, tolueno 20.43) o patrón de ácido fosfórico al 85% externo (³¹P (δ): 0) y hexafluorobenceno (¹⁹F (δ): -164.9). Midwest Microlab, Indianapolis, Indiana proporcionó los resultados del análisis elemental.

W(O)(CHCMe₃)Cl(HMTO)(PMe₂Ph), H(2,5-Ph₂Pyr), NH(C₆F₅)₂ se prepararon de acuerdo con los procedimientos descritos. H(Silox) se recibió como un generoso regalo del profesor Pete Wolczanski. Se preparó NaSilox en la reacción de H(Silox) y NaH en THF. Todos los demás reactivos se usaron como se recibieron, a menos que se indique lo contrario.

Síntesis de W(O)₂Cl₂(bipy). El compuesto se preparó mediante una modificación del procedimiento publicado. Se añadió gota a gota una solución de hexametildisiloxano (21.482 g, 132 mmol, 2.1 eq) a la solución de hexacloruro de wolframio (25.000 g, 63.0 mmol) en 250 mL de diclorometano. Se añadió una solución de dimetoxietano (13.058 g, 144.9 mmol, 2.3 eq). La mezcla se agitó durante 2 h a temperatura ambiente, tiempo durante el cual se volvió azul oscuro y contenía un precipitado suspendido. Se obtuvo una solución azul pálido después de filtración de la mezcla a través de Celite. Se añadió una solución de 2,2'-bipiridina (10.33 g, 66.1 mmol, 1.05 eq) en 30 mL de diclorometano y la mezcla se agitó durante 30 minutos. El precipitado se aisló por filtración, se lavó dos veces con 50 mL de diclorometano y se secó al vacío. Se recogió el polvo amarillo pálido (25.824 g, 58.3 mmol, 92% de rendimiento). Anal. Calculado para C₁₀H₈Cl₂N₂O₂W: C, 27.10; H, 1.82; N, 6.32. Encontrado: C, 26.27; H, 1.86; N, 5.97.

Síntesis de W(O)₂(CH₂CMe₃)₂(bipy) (3a). El compuesto **3a** se preparó de una manera similar al procedimiento publicado utilizando W(O)₂Cl₂(bipy) en lugar de W(O)₂Br₂(bipy) como material de partida. Se añadió una solución fría (-30°C) de (CH₃)₃CCH₂MgCl en éter (40 mL, 1.66 M, 3.7 eq.) a una suspensión fría (-30°C) de W(O)₂Cl₂(bipy) (8.000 g, 18.06 mmol) en 150 mL de THF. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. Los compuestos volátiles se separaron al vacío dejando un residuo rojo oscuro. Después de la adición de agua (300 mL) la mezcla se agitó periódicamente con CH₂Cl₂ (200 mL) en aire. La fracción orgánica cambió gradualmente de color de verde a amarillo a naranja. La mezcla se filtró a través de Celite. La capa acuosa se separó y se descartó. La capa orgánica se lavó cinco veces con porciones de agua (150 mL), se secó con MgSO₄ anhidro y se concentró hasta 20 mL de volumen, provocando la formación de un sólido amarillo. Se añadió una porción de hexano (200 mL) y la mezcla se filtró. El precipitado se recristalizó en diclorometano/hexano. El producto sólido se aisló por filtración y se secó al vacío (6.464 g, 12.57 mmol, 70% de rendimiento): RMN ¹H (CD₂Cl₂) δ 9.55 (m, 2, bipy H), 8.39 (m, 2, bipy H), 8.15 (m, 2, bipy H), 7.58 (m, 2, bipy H), 0.94 (s, 18, CH₂CMe₃), 0.81 (s, 4, CH₂CMe₃, J_{WH} = 8 Hz); RMN ¹³C (CD₂Cl₂) δ 196.3, 152.0, 150.4, 139.2, 125.8, 123.6, 68.1, 34.9, 33.5. Anal. Calculado para C₂₀H₃₀N₂O₂W: C, 46.71; H, 5.88; N, 5.45. Encontrado: C, 46.79; H, 5.91; N, 5.47.

Síntesis de W(O)₂(CH₂CMe₂Ph)₂(bipy) (3b). El compuesto se preparó de manera análoga a la empleada para

preparar 3a. Se añadió una solución fría (-30°C) de (CH₃)₂PhCCH₂MgCl en éter (100 mL, 0.5 M, 3.7 equiv.) a una suspensión fría (-30°C) de W(O)₂Cl₂(bipy) (6.000 g, 13.55 mmol) en 80 mL de THF. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. Los compuestos volátiles se separaron al vacío, dejando un residuo rojo oscuro. Después de la adición de agua (300 mL) la mezcla se agitó periódicamente con CH₂Cl₂ (200 mL) en aire. La fracción orgánica cambió gradualmente de color de verde a amarillo. La mezcla se filtró a través de Celite. La capa acuosa se separó y se descartó. La capa orgánica se lavó cinco veces con porciones de agua (150 mL), se secó con MgSO₄ anhidro y se concentró hasta 20 mL de volumen, provocando la formación de un sólido de color amarillo pálido. Se añadió una porción de hexano (150 mL) y la mezcla se filtró. El precipitado se recristalizó en cloroformo/hexano. El producto sólido se aisló por filtración y se secó al vacío (5.85 g, 9.16 mmol, rendimiento del 67%): RMN ¹H (CD₂Cl₂) δ 8.95 (m, 2, bipy H), 8.24 (m, 2, bipy H), 8.03 (m, 2, bipy H), 7.35 (m, 2, bipy H), 7.05 (m, 10, CH₂CMe₂Ph), 1.38 (s, 12, CH₂CMe₂Ph), 1.06 (s, 4, CH₂CMe₂Ph, J_{WH} = 8 Hz); ¹³C NMR (CD₂Cl₂) δ 154.1, 152.0, 149.9, 138.9, 127.7, 126.0, 125.8, 124.8, 123.6, 68.2, 41.3, 32.2. Anal. Calculado para C₃₀H₃₄N₂O₂W: C, 56.44; H, 5.37; N, 4.39. Encontrado: C, 56.42; H, 5.44; N, 4.35.

Síntesis de W(O)(CHCMe₃)Cl₂(PMe₂Ph)₂ (1a). El compuesto 3a (3.80 g, 7.39 mmol) se mezcló con ZnCl₂ (dioxano) (1.74 g, 7.76 mmol, 1.05 equiv.) y PMe₂Ph (1.94 g, 14.04 mmol, 1.9 equiv.) en 40 mL de tolueno. La mezcla se enfrió a -30°C y se añadió TMSCl (1.77 g, 16.26 mmol, 2.2 equiv.). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos y luego se calentó a 100°C durante 2 horas, tiempo durante el cual se oscureció el color y se formó un precipitado. Todos los compuestos volátiles se separaron a vacío a 50°C. Se añadió benceno (40 mL) al residuo oscuro y la mezcla se filtró a través de Celite. El disolvente se evaporó del filtrado a vacío, dejando un sólido amarillo y un aceite marrón. El residuo se agitó con 40 mL de éter durante 3 h, tiempo durante el cual desapareció el aceite y quedó un sólido amarillo. El sólido se recristalizó dos veces en una mezcla de éter y tetrahidrofurano a -30°C para producir un sólido cristalino amarillo (2.03 g, 45% de rendimiento). El espectro de RMN ¹H del producto es idéntico al descrito: RMN ¹H (C₆D₆) δ 12.10 (t, 1, WCHCMe₃, ¹J_{CH} = 125 Hz, ³J_{PH} = 4 Hz), 7.65 (m, 4), 6.97 (m, 6), 1.92 (m, 12, PMe₂Ph), 0.82 (s, 9, WCHCMe₃). Anal. Calculado para C₂₁H₃₂Cl₂OP₂W: C, 40.87; H, 5.23. Encontrado: C, 40.90; H, 5.12.

Síntesis de W(O)(CHCMe₂Ph)Cl₂(PMe₂Ph)₂ (1b). El compuesto se preparó de manera análoga a la descrita para 1a. El compuesto 3b (2.99 g, 4.68 mmol) se mezcló con ZnCl₂ (dioxano) (1.10 g, 4.91 mmol, 1.05 equiv.) y PMe₂Ph (1.22 g, 8.85 mmol, 1.8 equiv.) en 40 mL de tolueno. La mezcla se enfrió a -30°C y se añadió TMSCl (1.17 g, 10.76 mmol, 2.3 equiv.). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 min y se calentó a 100°C durante 2 h, tiempo durante el cual se oscureció el color y se formó un precipitado. El volumen de disolvente se redujo a aproximadamente 30 mL a vacío y se añadieron 10 mL de pentano. La solución se filtró a través de Celite y los compuestos volátiles se separaron a vacío, dejando un aceite marrón. El residuo se recristalizó dos veces en una mezcla de éter y tetrahidrofurano a -30°C para dar un sólido cristalino amarillo (1.24 g, 39% de rendimiento): RMN ¹H (C₆D₆) δ 12.01 (t, 1, WCHCMe₂Ph, ¹J_{CH} = 126 Hz, ³J_{PH} = 4 Hz), 7.68 (m, 4), 7.03 (m, 8), 6.96 (m, 3), 1.94 (t, 6, PMe₂Ph), 1.58 (t, 6, PMe₂Ph), 1.27 (s, 6, WCHCMe₂Ph); RMN ¹³C (C₆D₆) δ 315.8 (t, WCHCMe₂Ph, J_{PC} = 11 Hz), 150.6, 135.1 (t), 131.4 (t), 130.6, 128.75, 128.70, 128.65, 126.8, 126.1, 51.9, 30.9, 14.7 (td); RMN ³¹P (C₆D₆) δ 4.02 (J_{PW} = 333 Hz). Anal. Calculado para C₂₆H₃₄Cl₂OP₂W: C, 45.97; H, 5.05. Encontrado: C, 46.23; H, 4.99.

Síntesis de W(O)(CHCMe₃)(Ph₂Pyr)(OHMT). Síntesis de W(O)(CHCMe₃)(Ph₂Pyr)(OHMT) (6). Se añadió una solución de W(O)(CHCMe₃)Cl(OHMT)(PMe₂Ph) (300.0 mg, 0.388 mmol) en 10 mL de benceno a una porción de Li(Ph₂Pyr) sólido (105.0 mg, 0.466 mmol, 1.2 equiv.). La mezcla de reacción turbia se agitó a temperatura ambiente durante 24 h. El disolvente se separó a vacío para dar un aceite marrón. El producto se extrajo en tolueno (5 mL) y la mezcla se filtró a través de un lecho de Celite. El tolueno se separó a vacío para producir un aceite marrón. El sólido amarillo precipitó tras la adición de pentano (4 mL) y la suspensión resultante se filtró y se lavó con 5 mL de pentano. El sólido amarillo se recristalizó en tolueno/pentano a -30°C: rendimiento 182.0 mg, 57%; RMN ¹H (C₆D₆) δ 9.99 (s, 1, WCH-t-Bu, ¹J_{CH} = 124 Hz, ²J_{WH} = 11 Hz), 7.24-6.94 (m, 12), 6.89 (s, 2), 6.65 (s, 2), 6.61 (d, 1), 6.46-6.14 (ancho, 2), 2.22 (s, 6, Ar Me), 2.18 (s, 6, Ar Me), 2.04 (s, 6, Ar Me), 0.71 (s, 9, WCH-t-Bu); RMN ¹³C (C₆D₆) δ 279.7 (WCH-t-Bu, ¹J_{CW} = 201 Hz), 157.4, 137.8, 137.5, 137.3, 136.2, 133.8, 133.5, 133.1, 131.5, 130.7, 129.4, 129.2, 129.1, 127.1, 126.4, 124.3, 123.1, 113.1, 11.4, 108.6, 42.9, 32.1, 21.4, 21.2, 21.1. Anal. Calculado para C₄₅H₄₇NO₂W: C, 66.10; H, 5.79; N, 1.71. Encontrado: C, 65.93; H, 5.90; N, 1.76.

Síntesis de W(O)(CHCMe₃)[N(C₆F₅)₂](OHMT)(PMe₂Ph) (7) Se añadió una solución de W(O)(CH-t-Bu)Cl(OHMT)(PMe₂Ph) (252 mg, 0.326 mmol) en 10 mL de diclorometano a una porción de LiN(C₆F₅)₂ sólido (127 mg, 0.358 mmol, 1.1 equiv.). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 8 h, tiempo durante el cual se formó un precipitado blanco. El disolvente se separó a vacío para dar un aceite marrón. El producto se extrajo en tolueno (5 mL) y el disolvente se filtró a través de un lecho de Celite. Se separó el tolueno a vacío para producir un aceite amarillo. El aceite se disolvió en una mezcla 1/4 de éter y pentano y se enfrió a -30°C. El producto se recogió como un sólido blanquecino: rendimiento 230 mg, 65%; RMN ¹H (74 mM en C₆D₅CD₃, 22 °C) δ 10.21 (ancho, 1, WCH-t-Bu), 7.25 (m, 2), 7.00 (m, 3), 6.82 (m, 6), 6.64 (ancho, 2), 2.23 (ancho, 6, Ar Me), 2.10 (ancho, 6, Ar Me), 2.04 (ancho, 6, Ar Me), 1.20 (ancho, 6, PMe₂Ph) 0.60 (ancho, 9, WCH-t-Bu); ³¹P NMR (74 mM en C₆D₅CD₃, 22 °C) δ 2.44 (ancho); ¹H NMR (74 mM en PMe₂Ph, -20 °C) δ 10.37 (ancho, 1, WCH-t-Bu), 7.20 (m, 2), 6.95 (m, 3), 6.81 (m, 6), 6.72 (ancho, 1), 6.54 (ancho, 1), 2.35 (ancho, 3, Ar Me), 2.22 (ancho, 3, Ar Me), 2.17 (ancho, 6, Ar Me) 2.03 (ancho, 3, Ar Me), 2.00 (ancho, 3, Ar Me), 1.17 (d, 6, PMe₂Ph) 0.52 (ancho, 9, WCH-t-Bu); RMN ¹³C (74 mM en C₆D₅CD₃, -20 °C, C-F se espera que sea débil) δ 297.3 (WCH-t-Bu), 160.1, 139.1, 138.5, 138.0, 137.6, 137.1, 136.8, 136.5, 135.0, 134.7, 133.8, 133.4, 133.0, 132.7, 131.9, 130.9, 130.8, 130.6, 129.7, 128.5, 128.4, 128.2, 120.9, 44.3, 29.8, 22.1, 21.8, 21.4, 21.1, 21.0, 20.9, 14.3 (d), 11.4 (d); RMN ³¹P (74 mM en C₆D₅CD₃, -20 °C) δ 2.69 (s, J_{PW} = 347 Hz); RMN ¹⁹F (74 mM en C₆D₅CD₃,

-20 °C) δ -146.18 (ancho, 1), -146.62 (ancho, 1), -152.04 (ancho, 1), -160.78 (ancho, 1), -165.66 (ancho, 1), -167.58 (ancho, 2), -168.91 (ancho, 1), -169.09 (ancho, 1), -174.82 (ancho, 1). Anal. Calculado para C₄₉H₄₆F₁₀NO₂PW: C, 54.21; H, 4.27; N, 1.29. Encontrado: C, 54.50; H, 4.32; N, 1.59.

5 **Síntesis de W(O)(C₃H₆)(OHMT)(Silox) (9).** Se añadió una solución fría (-30°C) de W(O)(CH-*t*-Bu)(OHMT)Cl(PMe₂Ph) (250.0 mg, 0.323 mmol) en 10 mL de tolueno a una porción de NaSilox sólido (85.2 mg, 0.357 mmol, 1.1 equiv.). La mezcla de reacción marrón se agitó a temperatura ambiente durante 3 h. El disolvente se separó a vacío para dar un aceite marrón. El producto se extrajo en tolueno (5 mL) y la mezcla se filtró a través de un lecho de Celite. El tolueno se separó a vacío para producir un aceite marrón. Se añadió pentano (3 mL) al aceite. La solución se desgasificó mediante tres ciclos sucesivos de congelación-bombeo-descongelación, y se añadieron 1.01325 bar (1 atm) de etileno. 10 La mezcla se agitó a 0°C durante 1 h, tiempo durante el cual se formó un precipitado cristalino amarillo. El precipitado se separó por filtración, se lavó con 0,5 mL de pentano frío y se recogió: rendimiento 64 mg, 25%. Una solución 0,018 M en C₆D₆ contenía 98% de 4 y 2% del metilideno correspondiente junto con la cantidad equivalente de etileno: RMN ¹H (C₆D₆) δ 7.02-6.90 (m, 7, Ar H), 4.10 (m, 1, WC₃H₆), 2.54 (m, 1, WC₃H₆), 2.26 (s ancho, 12, Ar Me), 2.20 (s, 6, Ar Me), 1.93 (m, 1, WC₃H₆), 1.05 (s, 27, SiCMe₃); ¹³C NMR (C₆D₆) δ 156.6, 136.8 (ancho), 136.4 (ancho), 135.0 (ancho), 134.4 (ancho), 130.6, 129.2, 128.7, 124.0, 43.8 (WC₃H₆), 41.4 (WC₃H₆), 30.0 (SiCMe₃), 23.9 (SiCMe₃), 22.3 (WC₃H₆), 21.4 (ancho, Ar Me), 21.2 (Ar Me). Anal. Calculado para C₃₉H₅₆O₃SiW: C, 59.42; H, 7.43. Encontrado: C, 59.20; H, 7.11.

20 **Síntesis de W(O)(CHCMe₃)(OHMT)₂ (10).** Se añadió una solución de W(O)(CHCMe₃)Cl₂(PMe₂Ph) (200.0 mg, 0.324 mmol) en 10 mL de tolueno a una solución de LiOHMT (261.6 mg, 0.778 mmol, 2.4 equiv.). La mezcla de reacción se agitó a 100°C durante 48 h, y los compuestos volátiles se separaron a vacío para dar un aceite marrón. El producto se extrajo en tolueno (5 mL) y la mezcla se filtró a través de un lecho de Celite. El tolueno se separó a vacío para dar un aceite marrón. La adición de 4 mL de pentano provocó que precipitara un sólido amarillo. El sólido se separó por filtración y se lavó con 3 mL de pentano frío: rendimiento 124 mg, 41%; RMN ¹H (C₆D₆) δ 7.34 (s, 1, WCH-*t*-Bu, ¹J_{CH} = 122 Hz, ²J_{WH} = 14 Hz), 6.90 (s ancho, 4, Ar H), 6.87-6.85 (m, 8, Ar H), 6.83-6.80 (m, 2, Ar H), 2.26 (s, 12, Ar Me), 2.08 (s, 12, Ar Me), 2.03 (s, 12, Ar Me), 0.92 (s, 9, WCH-*t*-Bu); RMN ¹³C (C₆D₆) δ 253.6 (WCH-*t*-Bu), 158.5, 137.0, 136.7, 136.5, 134.9, 131.7, 130.7, 128.9, 128.8, 123.0, 41.1, 33.2, 21.6, 21.3, 20.8. Anal. Calculado para C₅₃H₆₀O₃W: C, 68.53; H, 6.51. Encontrado: C, 68.22; H, 6.53.

30 **Síntesis de W(O)(CH₂)(OHMT)₂ (12).** Una muestra de 11 (60 mg, 0.067 mmol) se disolvió en 1 mL de tolueno y el disolvente se separó a vacío a temperatura ambiente. Después de dos ciclos adicionales de disolución/extracción de aire, se obtuvo un aceite marrón. Se añadieron tolueno (0.1-0.2 mL) y pentano (0.3-0.5 mL), y la muestra se puso en un congelador a -30°C durante 2 días. Se formaron cristales amarillos y se separaron de las aguas madre marrones por decantación: rendimiento 32 mg, 55%; RMN ¹H (C₆D₆) δ 8.90 (d, 1, WCH_{syn}, ²J_{HH} = 10 Hz, ¹J_{CH} = 160 Hz), 7.85 (d, 1, WCH_{anti}, ²J_{HH} = 10 Hz, ¹J_{CH} = 140 Hz), 6.90 (s ancho, 4, Ar H), 6.89-6.85 (m, 8, Ar H), 6.84-6.80 (m, 2, Ar H), 2.22 (s, 12, Ar Me), 2.00 (s, 12, Ar Me), 1.96 (s, 12, Ar Me); RMN ¹³C (C₆D₆) δ 225.8 (WCH₂), 158.1, 137.2, 136.9, 136.7, 134.4, 131.5, 130.0, 128.3, 123.4, 123.0, 21.3, 20.9, 20.8. Anal. Calculado para C₄₉H₅₂O₃W: C, 67.43; H, 6.01. Encontrado: C, 67.74; H, 6.12.

40 **Síntesis de 1-MeO-2,6-(C₆F₅)₂-C₆H₃.** Se suspendieron 1-MeO-2,6-[B(OH)₂]₂-C₆H₃ (700 mg, 3.58 mmol), Pd(PPh₃)₄ (165 mg, 0.143 mmol) y K₂CO₃ (2.47 g, 17.9 mmol) en una mezcla de tolueno (12 mL) y etanol (8 mL). Se añadió C₆F₅Br (1.33 mL, 10.73 mmol) a temperatura ambiente. Después de calentar a reflujo durante 1 día, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de tapón de sílice y se lavó con CH₂Cl₂. La separación del disolvente dio un aceite de color amarillo claro que se disolvió en una mezcla de CH₂Cl₂ y hexano; se formaron cristales incoloros a -35°C; rendimiento 1,021 g (65%); RMN ¹H (300 MHz, acetona-d₆, 20 °C) δ 7.63 (d, ³J_{HH} = 5 Hz, 2H), 7.48 (t, ³J_{HH} = 5 Hz, 1H), 3.38 (s, 3H, Me); RMN ¹⁹F (282 MHz, acetona-d₆, 20 °C) δ -141.9 (m, 4F, o-F), -157.6 (t, ³J_{FF} = 21 Hz, 2F, p-F), -165.0 (m, 4F, m-F); RMN ¹³C{¹H} (125 MHz, acetona-d₆, 20 °C) δ 158.3 (s, 1C), 145.8 (d, ¹J_{CF} = 298 Hz, 4C), 142.1 (d, ¹J_{CF} = 252 Hz, 2C), 138.8 (d, ¹J_{CF} = 250 Hz, 4C), 128.6 (s, 2C), 125.4 (s, 1C), 121.6 (s, 2C), 113.5 (t, ²J_{CF} = 19 Hz, 2C). HRMS (ESI / [M + Na]⁺) calculado para C₁₉H₆F₁₀NaO: 643.0151. Encontrado: 643.0149.

50 **Síntesis de HO-2,6-(C₆F₅)₂-C₆H₃.** Se disolvió 1-MeO-2,6-(C₆F₅)₂-C₆H₃ (552 mg, 1.25 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL). Se añadió BBr₃ (0,238 mL, 2,51 mmol) a 0°C. La mezcla se calentó a temperatura ambiente. Después de 16 horas, se añadió agua (10 mL) para inactivar la reacción. La capa orgánica se separó de la capa acuosa y la capa acuosa se extrajo con éter dietílico. Las partes orgánicas se combinaron y se secaron con MgSO₄. La separación del disolvente a vacío dio un sólido blanco que se recristalizó en hexanos para dar cristales incoloros; rendimiento 482 mg (90%); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C) δ 7.42 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, 2H), 7.28 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 1H), 4.92 (ancho, 1H, OH); RMN ¹⁹F (282 MHz, CDCl₃, 20 °C) δ -139.9 (m, 4F, o-F), -154.3 (t, ³J_{FF} = 21 Hz, 2F, p-F), -165.0 (m, 4F, m-F); RMN ¹³C{¹H} (125 MHz, CDCl₃, 20 °C) δ 151.3 (s, 1C), 145.0 (d, ¹J_{CF} = 250 Hz, 4C), 141.4 (d, ¹J_{CF} = 242 Hz, 2C), 138.2 (d, ¹J_{CF} = 253 Hz, 4C), 133.6 (s, 2C), 121.7 (s, 1C), 115.0 (s, 2C), 111.2 (t, ²J_{CF} = 19 Hz, 2C). Anal. Calculado para C₁₄H₄F₁₀O: C, 50.72; H, 0.95. Encontrado: C, 50.96; H, 1.06.

60 **Detalles de determinación de estructura cristalina de rayos X.** Los datos de difracción a baja temperatura (barridos ϕ y ω) se recogieron en un difractómetro Bruker-AXS X8 Kappa Duo acoplado a un detector de CCD Smart APEX 2 con radiación de Mo K α (λ = 0.71073 Å) de una micro fuente μ S. La absorción y otras correcciones se aplicaron utilizando SADABS. Todas las estructuras se resolvieron mediante métodos directos utilizando SHELXS y se refinaron frente a F2 en todos los datos mediante mínimos cuadrados de matriz completa con SHELXL-97 utilizando

- procedimientos de refinamiento establecidos. Todos los átomos que no son de hidrógeno se refinaron de forma anisotrópica. Los átomos de hidrógeno se incluyeron en los modelos en posiciones calculadas geométricamente y se refinaron utilizando un modelo "riding", excepto para los protones de alquilideno, metalacido y metilideno. Las coordenadas de estos átomos de hidrógeno se tomaron de la diferencia de síntesis de Fourier, y los átomos de hidrógeno se refinaron posteriormente de forma semi-libre con la ayuda de restricciones de distancia. Los parámetros de desplazamiento isotrópico de todos los átomos de hidrógeno se fijaron a 1.2 veces el valor U_{eq} de los átomos a los que están unidos (1.5 veces para los grupos metilo). Todos los átomos desordenados se refinaron con la ayuda de restricciones de similitud en las distancias 1,2 y 1,3 y los parámetros de desplazamiento, así como las restricciones de enlace rígido para los parámetros de desplazamiento anisotrópico.
- 5
- 10 $W(O)(CH-t-Bu)(Ph_2Pyr)(OHMT)$ (**6**) cristaliza en el grupo espacial triclínico $P1$ con una molécula en la unidad asimétrica. Las coordenadas para el átomo de hidrógeno unido a C1 se tomaron de la diferencia de la síntesis de Fourier como se ha indicado anteriormente.
- $W(O)(CH-t-Bu)(N(C_6F_5)_2)(OHMT)(PMe_2Ph)$ (**7**) cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ con una molécula en la unidad asimétrica. Las coordenadas para el átomo de hidrógeno unido a C1 se tomaron de la diferencia de la síntesis de Fourier como se ha indicado anteriormente.
- 15
- $W(O)(C_3H_6)(OHMT)(Silox)$ (**9**) cristaliza en el grupo espacial triclínico $P1$ con una molécula en la unidad asimétrica. El átomo de wolframio y el ligando oxo se modelizaron como un desorden de dos componentes, y la proporción de las ocupaciones se refinó a 0.9687(6):0.0313(6). También se encontró que el ligando Silox estaba desordenado en dos posiciones, y la proporción de ocupaciones se refinó a 0.521(8):0.479(8). Los parámetros de desplazamiento anisotrópico para los átomos de silicio y carbono del grupo Silox se limitaron a ser equivalentes, por pares.
- 20
- $W(O)(CH_2)(OHMT)_2$ (**12**) cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ con una molécula en la unidad asimétrica. El átomo de wolframio, el oxo y el ligando metilideno se modelizaron como un desorden de dos componentes, y la proporción de las ocupaciones se refinó a 0.711(1):0.289(1). Los parámetros de desplazamiento anisotrópico para el wolframio ($W1$, $W1A$), oxo y ligandos cloruro ($C1$, $O1A$ y $C1A$, $O1$) se limitaron a ser equivalentes, por pares. Las coordenadas de los átomos de hidrógeno unidos a C1 se tomaron de la diferencia de síntesis de Fourier como se ha indicado anteriormente. Los átomos de hidrógeno unidos a C1A, el componente minoritario del desorden, no se pudieron encontrar en la diferencia de síntesis de Fourier y no se incluyeron en el modelo.
- 25

Los datos de cristal se presentaron a continuación.

Tabla 12 Datos de cristal y refinamiento de la estructura para $W(O)(CHCMe_3)(Ph_2Pyr)$ OHMT.

Código de identificación	X8_12012	
Formula empírica	C45 H47 N O2 W	
Peso fórmula	817.69	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P1$	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 9.6557(8)$ Å	$a = 83.319(2)^\circ$
	$b = 10.7803(9)$ Å	$\beta = 79.010(2)^\circ$
	$c = 19.4906(17)$ Å	$\gamma = 73.730(2)^\circ$
Volumen	$1907.6(3)$ Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.424 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	3.065 mm ⁻¹	
F(000)	828	
Tamaño de cristal	$0.10 \times 0.09 \times 0.05$ mm ³	
Intervalo de zeta para la recogida de datos	1.07 a 31.00°.	

ES 2 736 603 T3

	(continuación)
Código de identificación	X8_12012
Intervalo de índices	-13<=h<=13, -15<=k<=15, -28<=l<=27
Reflexiones recogidas	82590
Reflexiones independientes	12148 [R(int) = 0.0414]
Completitud para zeta = 31.00°	99.9%
Corrección de absorción	Semiempíricos a partir de equivalentes.
Transmisión máx. y mín.	0.8668 y 0.7492
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa en F ²
Datos / restricciones / parámetros	12148/1/454
Bondad de ajuste en F ²	1.028
Índices R finales [I > 2sigma (I)]	R1 = 0.0209, wR2 = 0.0463
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0254, wR2 = 0.0479
Mayor dif. pico y agujero	1.277 y -0.764 e. Å ⁻³

Tabla 13. Datos de cristal y refinamiento de la estructura para W(O)(CHCMe₃)[N(C₆F₅)₂](OHMT)(PMe₂Ph).

Código de identificación	X8_12046	
Formula empírica	C49 H46 F10 N O2 PW	
Peso fórmula	1085.69	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 ≈	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2(1)/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 12.0498(5) Å	a = 90°
	b = 21.0063(10) Å	b = 95.3650(10)°
	c = 17.9963(8) Å	g = 90°
Volumen	4535.3(4) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.590 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	2.664 mm ⁻¹	
F(000)	2168	
Tamaño de cristal	0.168 x 0.095 x 0.068 mm ³	
Intervalo de zeta para recogida de datos	1.49 a 30.62°.	
Intervalos de índices	-17<=h<=17, -12<=k<=30, -25<=l<=25	
Reflexiones recogidas	120239	
Reflexiones independientes	13947 [R (int) = 0.0367]	

ES 2 736 603 T3

(continuación)

Código de identificación	X8_12046
Completitud para zeta = 30.62°	99.8%
Corrección de absorción	Semiempíricos a partir de equivalentes.
Transmisión máx. y mín.	0.878 y 0.722
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa en F ²
Datos / restricciones / parámetros	13947 / 1/591
Bondad de ajuste en F2	1.066
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0259, wR2 = 0.0559
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0297, wR2 = 0.0573
Mayor dif. pico y agujero	1.809 y -0.862 e.Å ⁻³

Tabla 14. Datos de cristal y refinamiento de la estructura para W(O)(C₃H₆)(OHMT)(Silox).

Código de identificación	X8_12002	
Formula empírica	C39 H58 O3 Si W	
Peso fórmula	786.79	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	<i>P</i> 1	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9.3385(10) Å	a = 91.207(2)°
	b = 12.9036(14) Å	P = 92.359(2)°
	c = 15.7140(18) Å	Y = 99.810(2)°
Volumen	1863.5(4) Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.402 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	3.165 mm ⁻¹	
F(000)	808	
Tamaño de cristal	0.12 x 0.12 x 0.05 mm ³	
Intervalo de zeta para la recogida de datos	1.30 a 30.52°.	
Intervalo de índices	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤	18, -22 ≤ l ≤ 22
Reflexiones recogidas	82344	
Reflexiones independientes	11320 [R (int) = 0.0611]	
Completitud para zeta = 30.52°	99.2%	
Corrección de absorción	Semiempíricos a partir de equivalentes.	
Transmisión máx. y mín.	0.8578 y 0.7026	

ES 2 736 603 T3

(continuación)

Código de identificación	X8_12002
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa en F ²
Datos / restricciones / parámetros	11320/288/489
Bondad de ajuste en F ²	1.028
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0506
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0531
Mayor dif. pico y agujero	0.775 y -0.795 e.Å ⁻³

Tabla 15. Datos de cristal y refinamiento de la estructura para W(O)(CH₂)(OHMT)₂.

Código de identificación	X8_12011	
Formula empírica	C ₄₉ H ₅₃ O ₃ W	
Peso fórmula	873.76	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2(1)/n	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 15.1114(7) Å	a = 90°
	b = 15.4585(7) Å	P = 96.5350(10)°
	c = 17.5246(8) Å	Y = 90°
Volumen	4067.1(3) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.427 mg/m ³	
Coefficiente de absorción	2.881 mm ⁻¹	
F(000)	1780	
Tamaño de cristal	0.04 x 0.01 x 0.01 mm ³	
Intervalo de zeta para recogida de datos	1,69 a 29,57°.	
Intervalo de índices	-20 ≤ h ≤ 20, -21 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflexiones recogidas	91677	
Reflexiones independientes	11396 [R (int) = 0.0458]	
Complejidad para zeta = 29.57°	100.0%	
Corrección de absorción	Semiempíricos a partir de equivalentes.	
Transmisión máx. y mín.	0.9718 y 0.9059	
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados de matriz completa en F ²	
Datos / restricciones / parámetros	11396 / 10 / 506	
Bondad de ajuste en F ²	1.210	

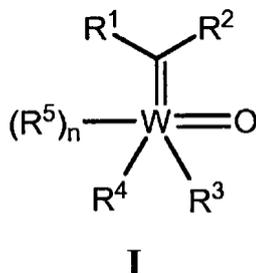
ES 2 736 603 T3

(continuaci3n)

C3digo de identificaci3n	X8_12011
3ndices R finales [$l > 2\sigma$ (I)]	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0803
3ndices R (todos los datos)	R1 = 0.0481, wR2 = 0.0824
Mayor dif. pico y agujero	2.698 y -1.329 e.Å ⁻³

REIVINDICACIONES

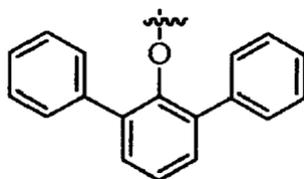
1. Un compuesto de fórmula I:



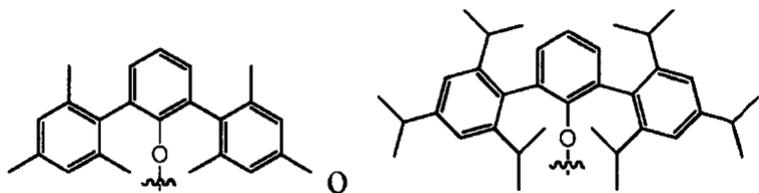
en donde:

- 5 cada uno de R¹ y R² es independientemente R, -OR, -SR, -N(R)₂, -OC(O)R, -SOR, -SO₂R, -SO₂N(R)₂, -C(O)N(R)₂, -NRC(O)R o -NRSO₂R;
 R³ es -OR;
 R⁴ es -N(R)₂;
- 10 cada R es independientemente hidrógeno o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de grupo alifático C₁₋₂₀, heteroalifático C₁₋₂₀ que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, fenilo, ferroceno, un anillo carbocíclico de 3-7 miembros saturado o parcialmente insaturado, un anillo bicíclico saturado, parcialmente insaturado o anillo de 8-10 miembros, un anillo de heteroarilo monocíclico de 5-6 miembros que tiene 1-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico de 4-7 miembros saturado o parcialmente insaturado que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heterocíclico bicíclico saturado o parcialmente insaturado de 7-10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico de 8-10 miembros que tiene 1-5 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o:
- 20 dos grupos R en el mismo átomo de nitrógeno se consideran junto con el nitrógeno para formar un anillo de 3-8 miembros saturado, parcialmente insaturado o anillo opcionalmente sustituido que tiene 0-3 heteroátomos adicionales que no incluyen el mismo átomo de nitrógeno, seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre;
- n es 0, 1 o 2;
- 25 cada R⁵ es independientemente un ligando monodentado, o dos R⁵ se consideran junto con sus átomos intermedios para formar un grupo bidentado opcionalmente sustituido.

2. Un método para hacer >50% de polímero cis usando un compuesto en la reivindicación 1.
3. Un método para hacer >50% de polímero sindiotáctico usando un compuesto de fórmula I en la reivindicación 1.
4. Un método para llevar a cabo una metátesis selectiva de Z usando un compuesto de fórmula I en la reivindicación 1.
- 30 5. El compuesto de la reivindicación 1, en donde R³ es -OR, donde R es fenilo opcionalmente sustituido.
6. El compuesto de la reivindicación 5, en donde R³ es opcionalmente sustituido.



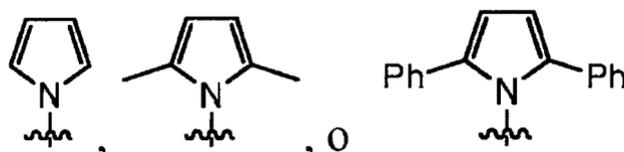
7. El compuesto de la reivindicación 6, en donde R³ es opcionalmente sustituido



8. El compuesto de cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1, 5-7, en donde R^4 es $-N(R)_2$, en donde los dos grupos R se consideran junto con el nitrógeno para formar un anillo de 3-8 miembros, saturado, parcialmente insaturado o arilo, opcionalmente sustituido, que tiene 0-3 heteroátomos adicionales que no incluyen el átomo de N de $N(R)_2$ seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

9. El compuesto de la reivindicación 8, en donde los dos grupos R se consideran junto con el nitrógeno para formar un anillo de heteroarilo de 5 miembros opcionalmente sustituido que tiene 0-3 átomos de nitrógeno adicionales que no incluyen el átomo de N de $N(R)_2$.

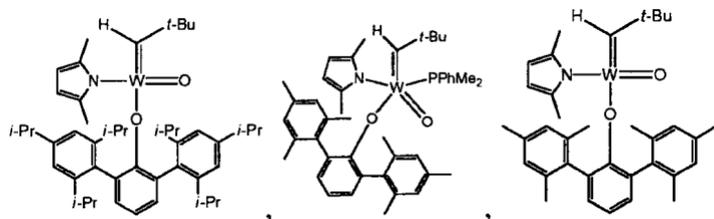
10. El compuesto de la reivindicación 1, en donde R^4 es



10

11. El compuesto de la reivindicación 1, en donde R^2 es hidrógeno y R^1 es $-C(Me)_3$ o $-C(Me)_2Ph$.

12. El compuesto de la reivindicación 1, en donde el compuesto se selecciona de



15

$W(O)(CH-t-Bu)(Ph_2Pyr)(OHMT)$, $W(O)(CH-t-Bu)(Ph_2Pyr)(OHIPT)$, $W(O)(CH-t-Bu)[N(C_6F_5)_2](OHMT)$, $W(O)(CH-t-Bu)[N(C_6F_5)_2](OHIPT)$, $W(O)(CH-t-Bu)(Me_2Pyr)(DFTO)(PPhMe_2)$, $W(O)(CH-t-Bu)(Me_2Pyr)(DFTO)$, $W(O)(CHCMe_2Ph)(Me_2Pyr)(DFTO)(PPhMe_2)$, $W(O)(CHCMe_2Ph)(Me_2Pyr)(DFTO)$, y $W(O)(CH-t-Bu)[N(C_6F_5)_2](DFTO)$,
 en donde

20

OHMT es 2,6-di(2,4,6-trimetilfenil)fenoxi, OHIPT es 2,6-di(2,4,6-triisopropilfenil)fenoxi, DFTO es 2,6-di(pentafluorofenil)fenoxi, Ph_2Pyr es 2,5-difenilpirrol-1-ilo, Me_2Pyr es 2,5-dimetilpirrol-1-ilo.

FIG. 1

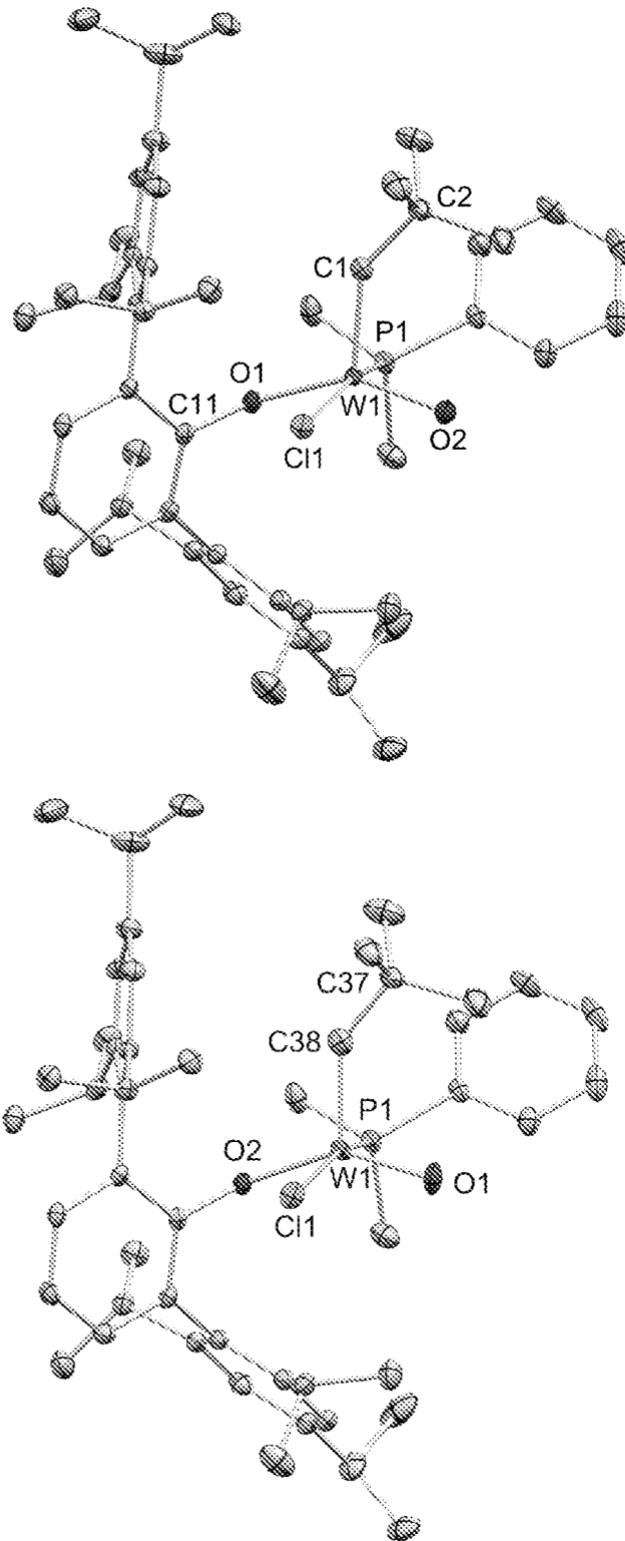


FIG 2

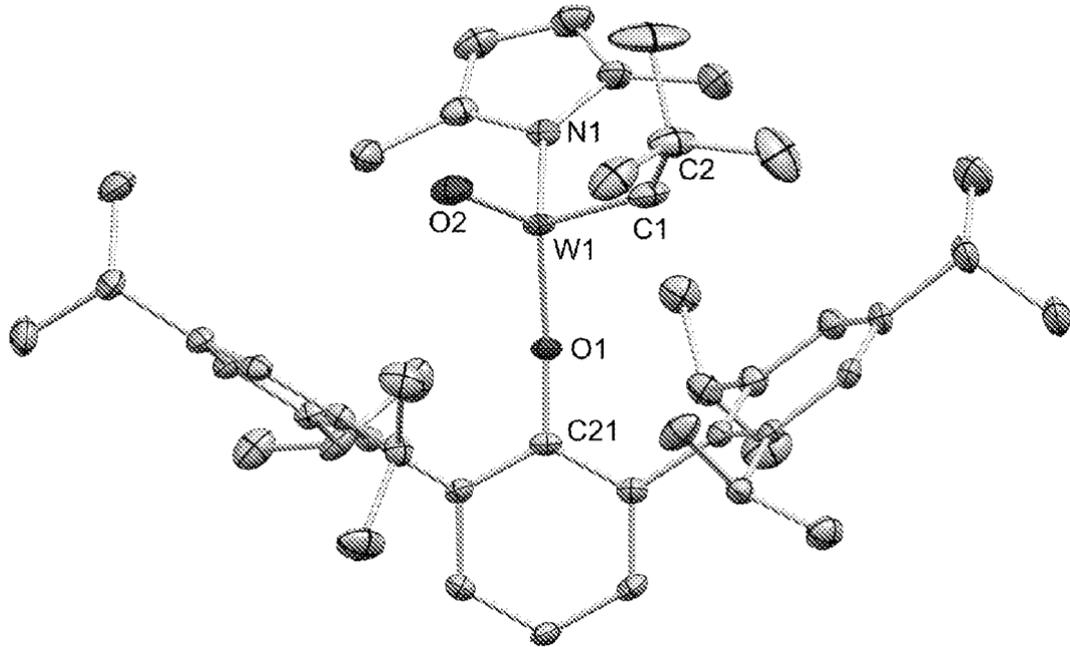
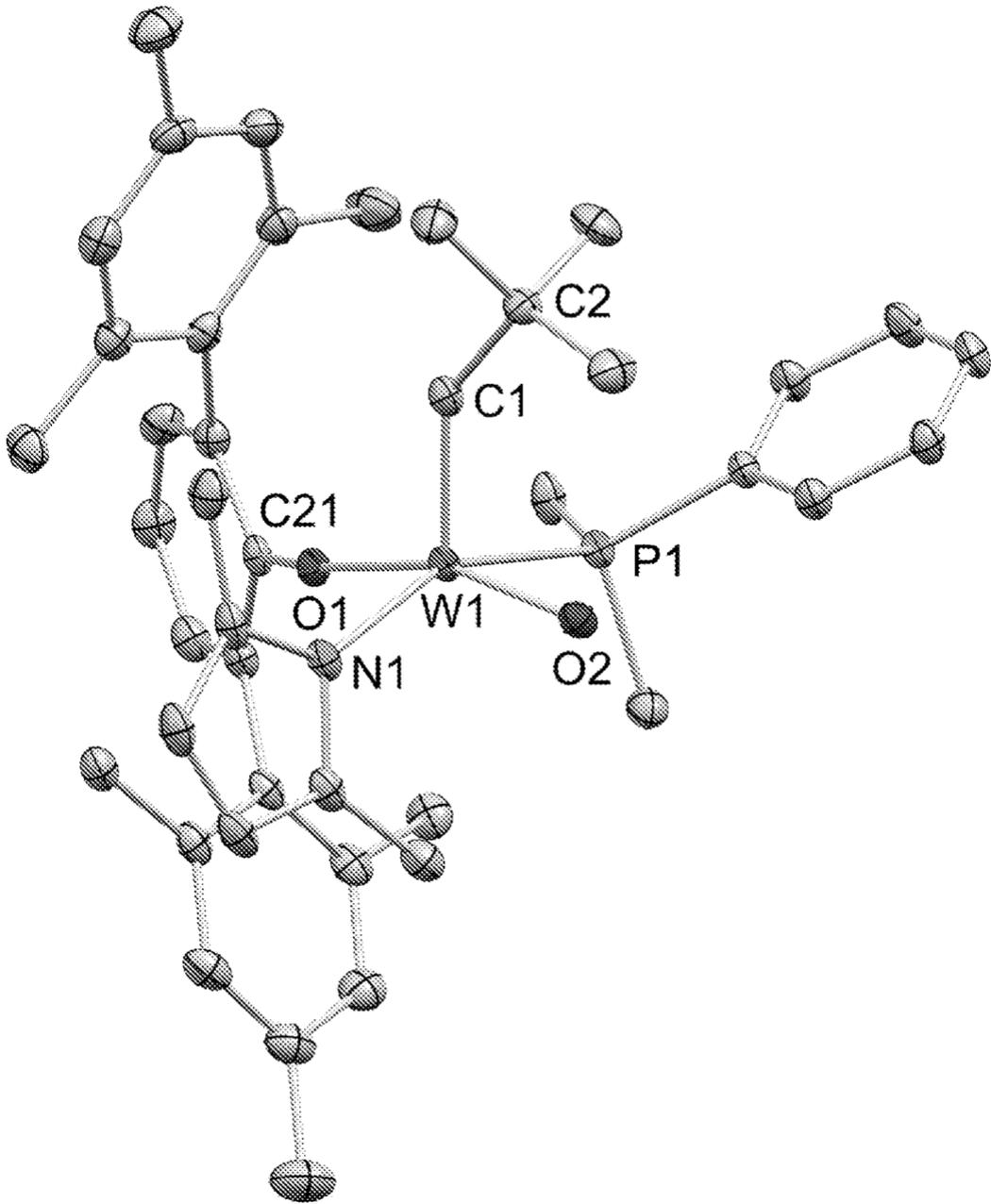


FIG. 3



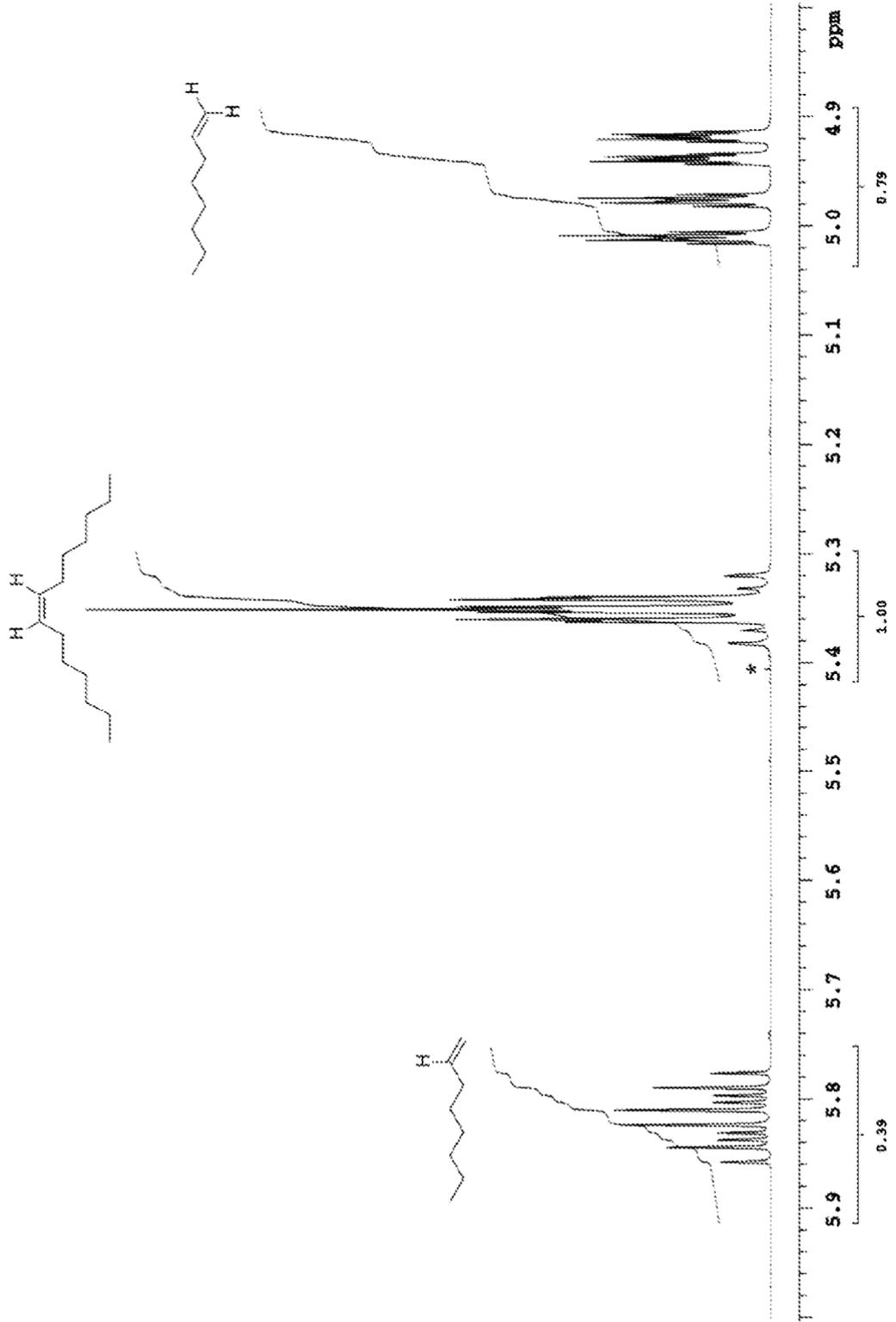
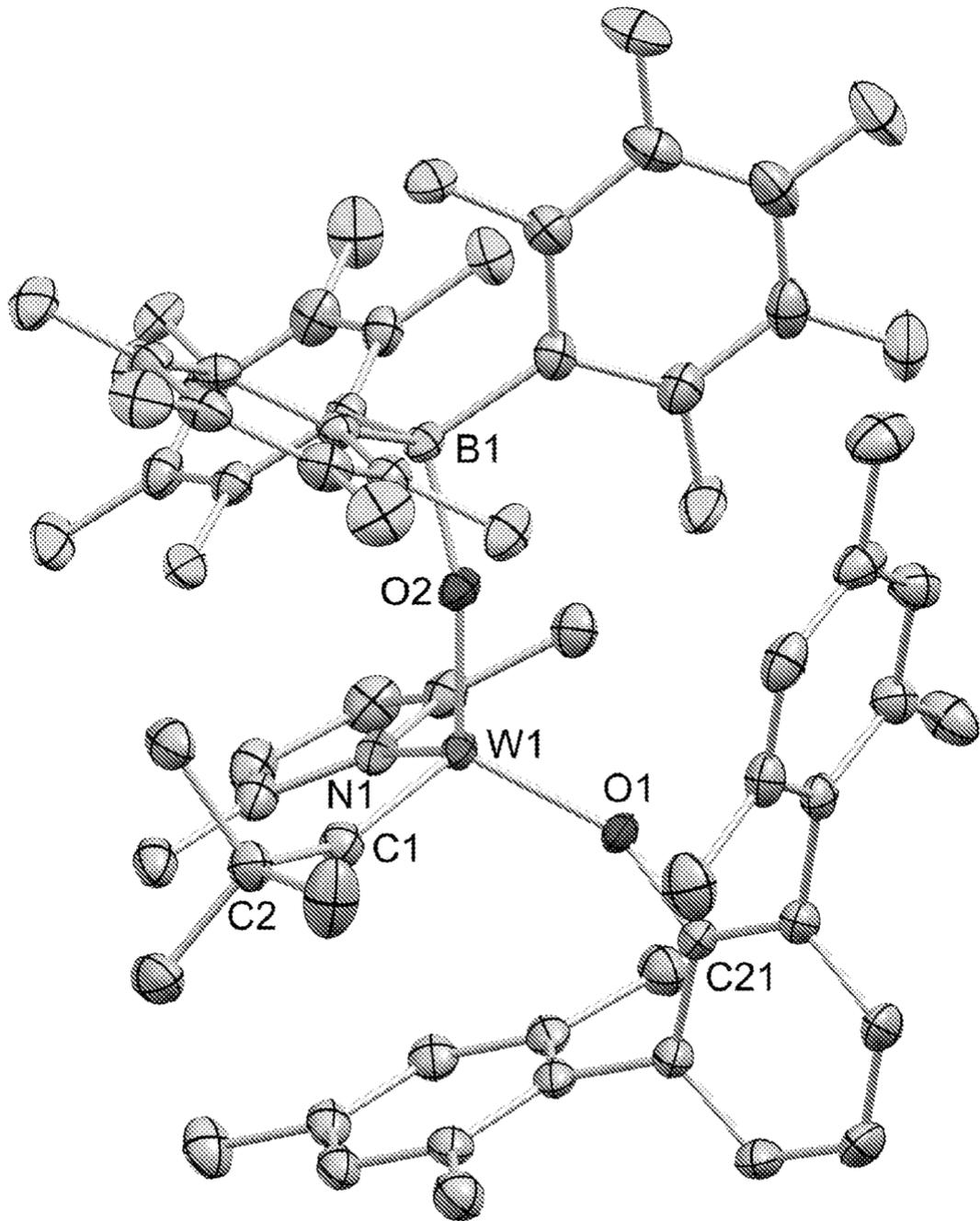


FIG. 4

FIG. 5



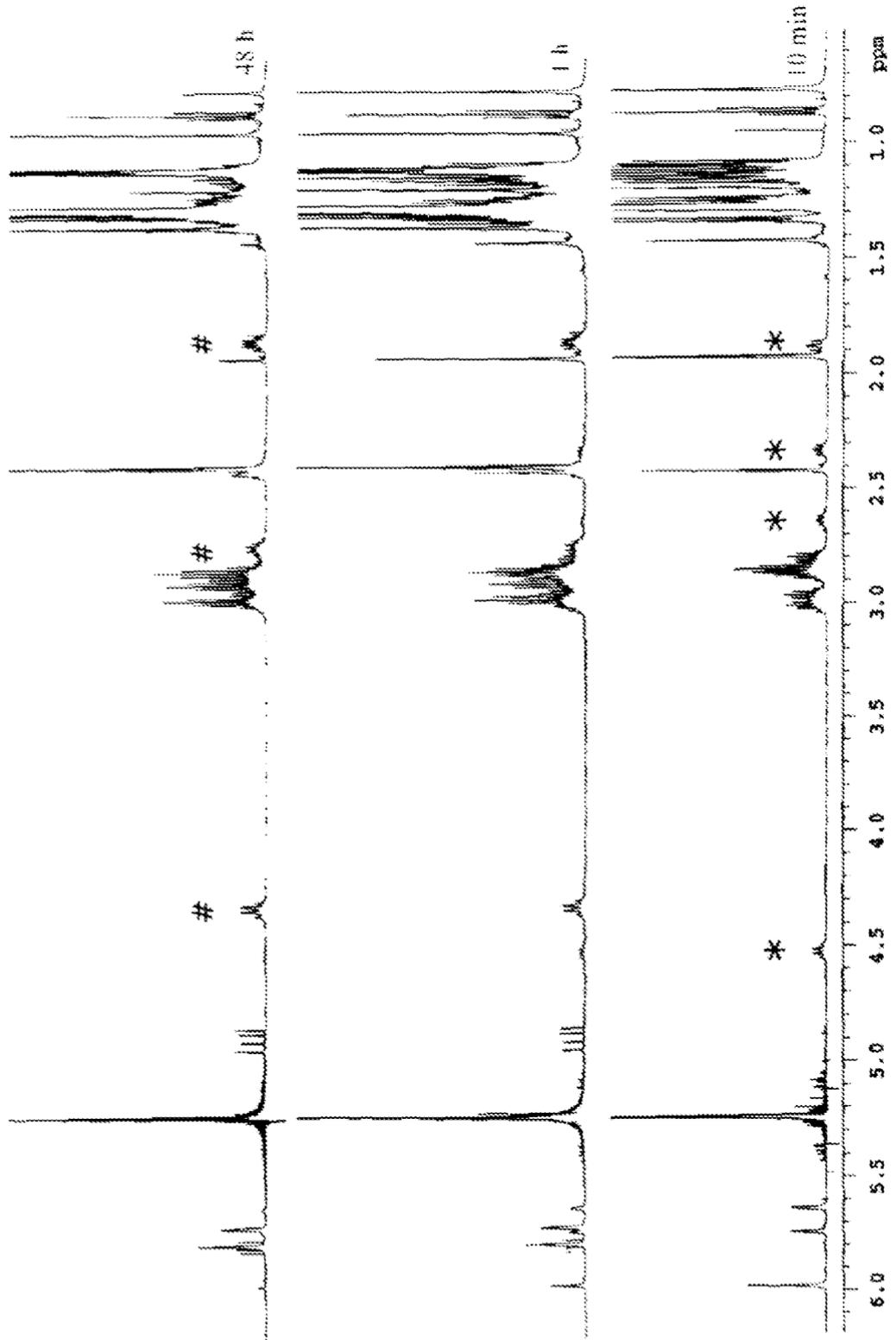


FIG. 6

FIG. 7

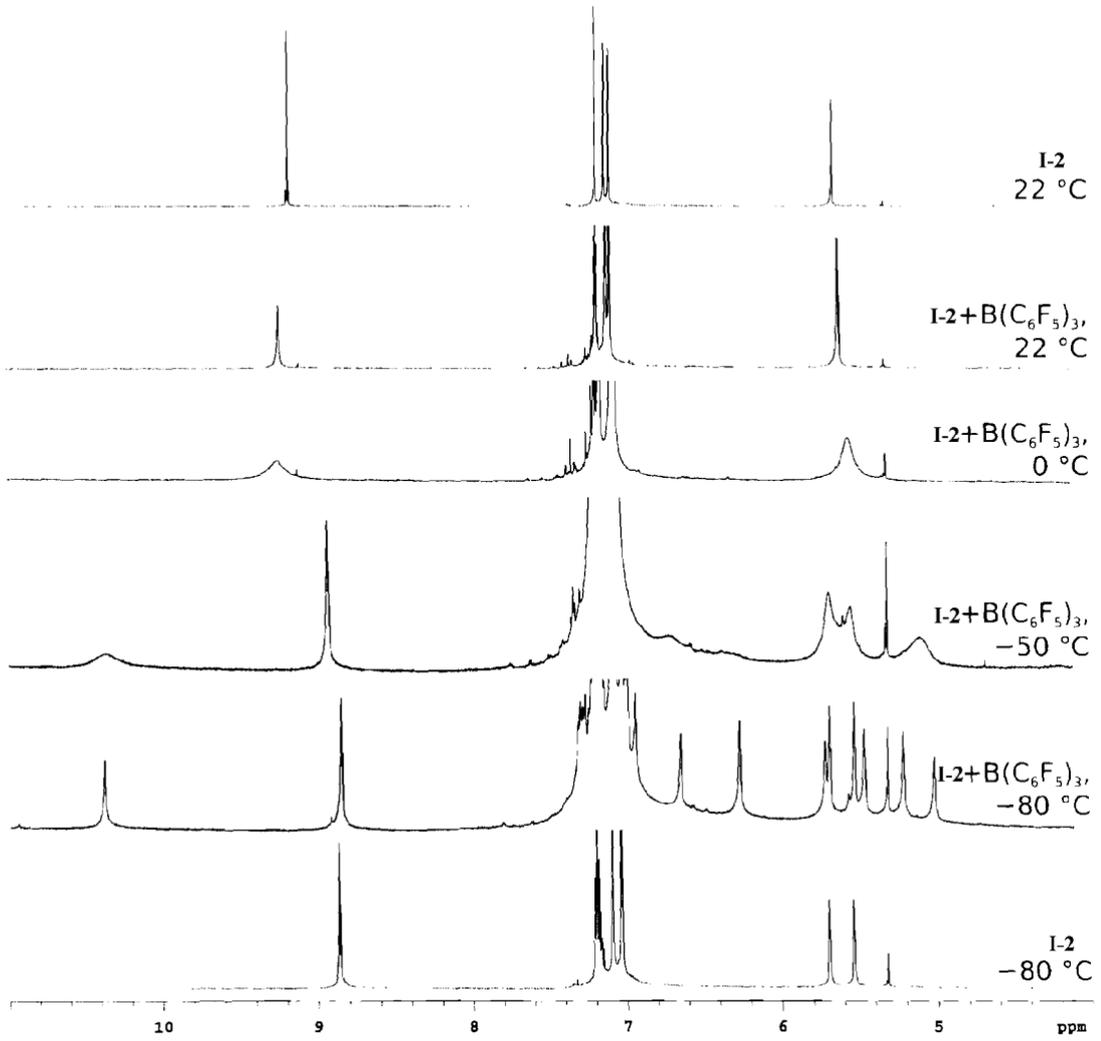


FIG. 8

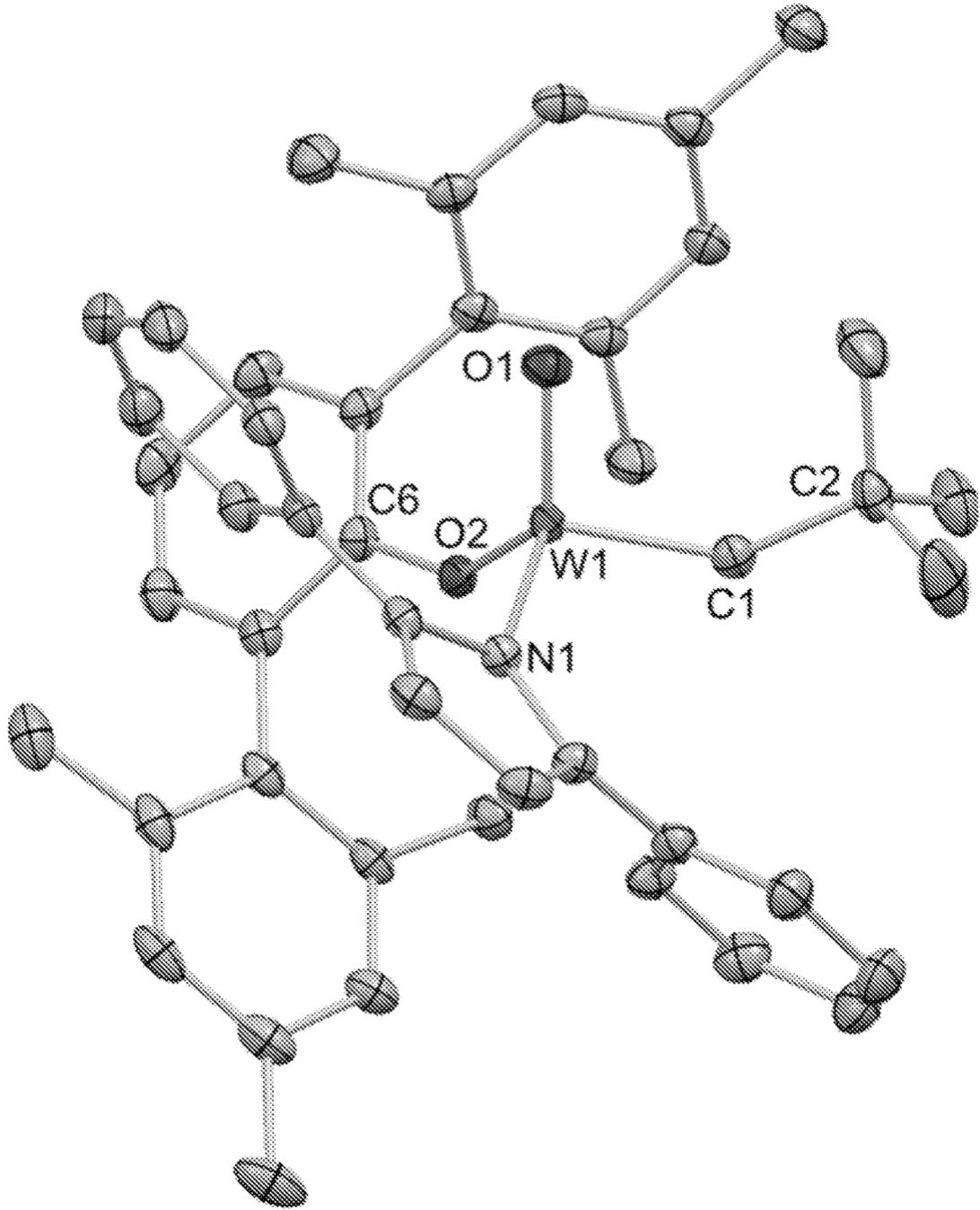


FIG. 9

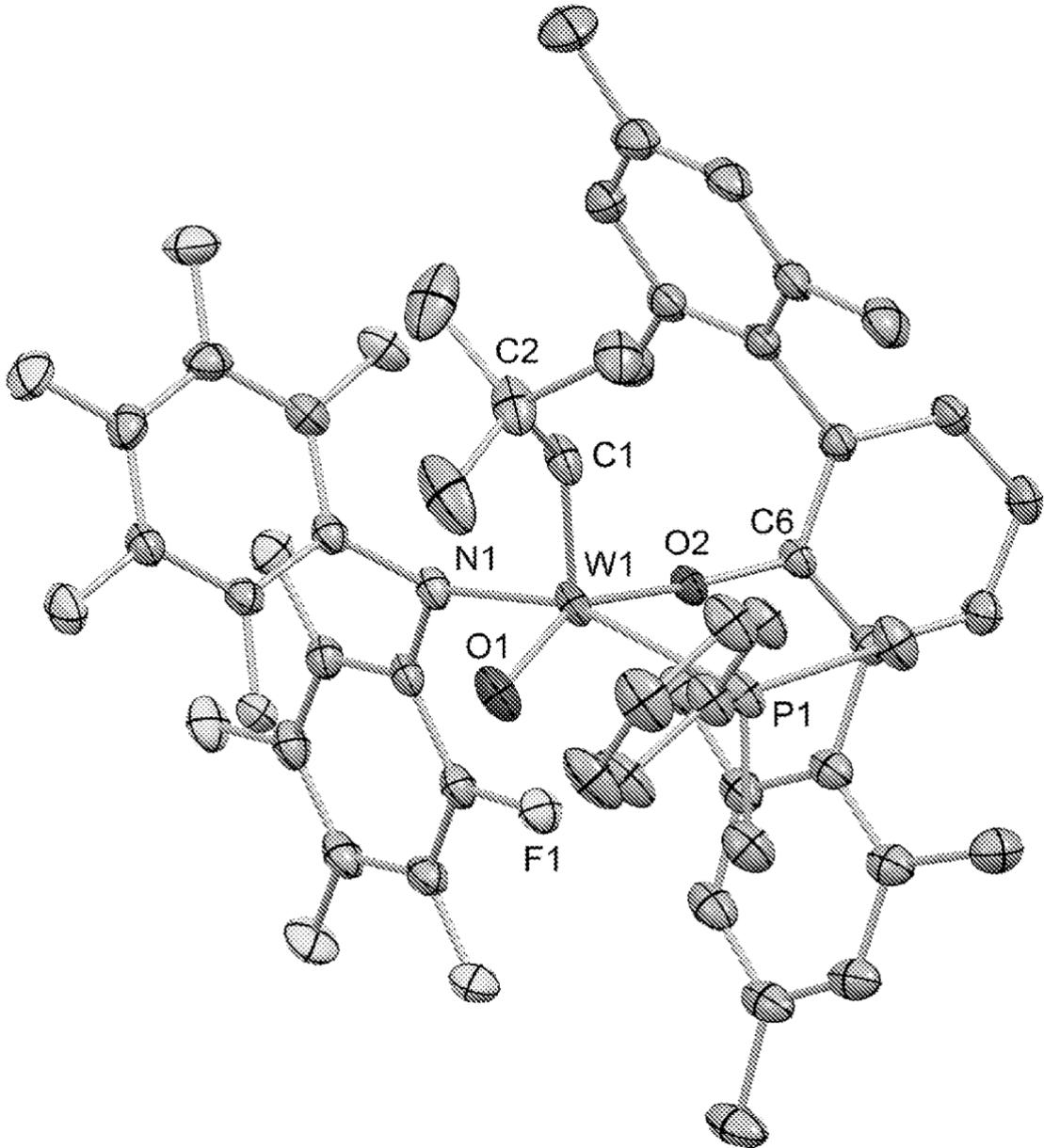


FIG. 10

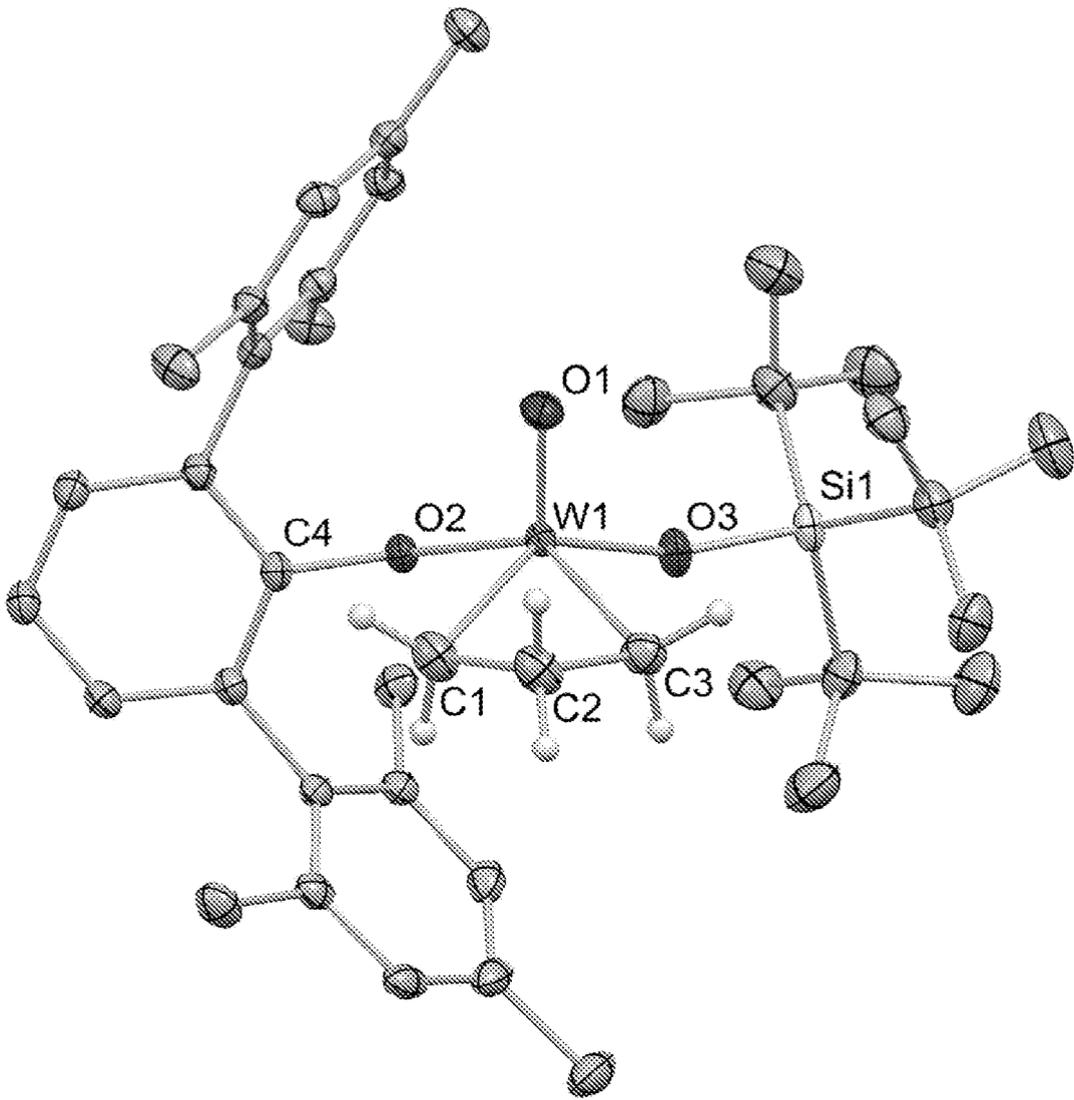


FIG. 11

