

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 138**

51 Int. Cl.:

C07F 11/00	(2006.01)	C08G 61/12	(2006.01)
B01J 31/00	(2006.01)		
C08F 4/00	(2006.01)		
B01J 31/18	(2006.01)		
B01J 31/22	(2006.01)		
C07C 67/333	(2006.01)		
C07C 319/20	(2006.01)		
C07C 6/04	(2006.01)		
C07C 253/30	(2006.01)		
C08G 61/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2015 PCT/EP2015/058888**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162245**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2015 E 15720928 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3134422**

54 Título: **Complejos de carbeno N-heterocíclicos de imidoalquilidenos metálicos y oxoalquilidenos metálicos y su uso**

30 Prioridad:
25.04.2014 DE 102014105885

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2020

73 Titular/es:
**UNIVERSITÄT STUTTGART (100.0%)
Keplerstrasse 7
70174 Stuttgart , DE**

72 Inventor/es:
**BUCHMEISER, MICHAEL R.;
SEN, SUMAN y
SCHOWNER, ROMAN**

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 745 138 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

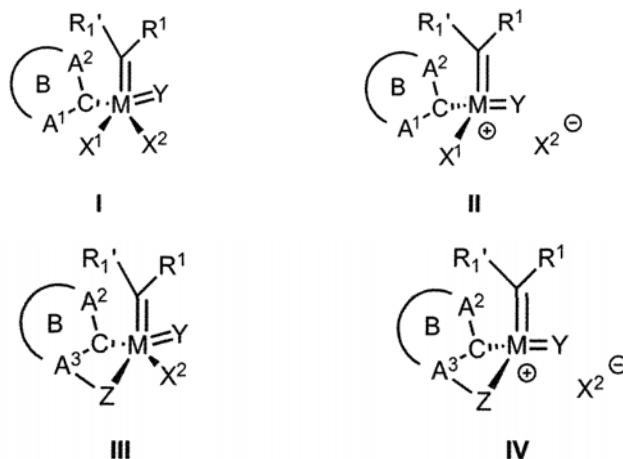
Complejos de carbeno N-heterocíclicos de imidoalquilidenos metálicos y oxoalquilidenos metálicos y su uso

- 5 La invención se refiere a complejos de carbeno N-heterocíclicos de imidoalquilidenos metálicos y oxoalquilidenos metálicos y a su uso como catalizadores en reacciones de metátesis de olefinas.

Los complejos de alquilideno de metales del grupo VI (Cr, Mo, W) en su máximo estado de oxidación (“*high oxidationstate metal alkylidenes*”) se conocen desde hace muchos años (Chem. Rev. 2002, 102, 145; Chem. Commun, 2005, 2773; Chem. Rev. 2009, 109, 3211). Los compuestos de fórmulas generales $M(NR)(CHR')X^1X^2$ y $M(O)(CHR')X^1X^2$, en las que R representan alcoxi, un resto arilo o adamantilo, R' representa t-butilo o CMe_2Ph y X^1 y X^2 representan restos alcoxi, ariloxi, pirrolida y similares, mientras que M es un metal en forma de molibdeno o wolframio, se denominan también “*carbenos de Schrock*” o bien “*catalizadores de Schrock*”. Los compuestos de este tipo presentan una alta actividad en distintas reacciones de metátesis de olefinas (asimétricas y de desimetrización) y pudieron usarse con éxito en metátesis con cierre de anillo, metátesis cruzadas, metátesis cruzadas con apertura de anillo, metátesis eno-ino (cruzadas), metátesis eno-ino con cierre de anillo, metátesis eno-diino cruzadas, metátesis tándem con apertura de anillo-cierre de anillo, polimerizaciones por metátesis con apertura de anillo (ROMP), polimerizaciones de 1-alquino, polimerizaciones por metátesis acíclica (ADMET) o ciclopimerizaciones de α,ω -diinos. En el caso de los catalizadores de Schrock conocidos ha resultado desventajosa sin embargo su baja tolerancia frente a grupos funcionales, tal como en particular cetonas, aldehídos e isocianatos y compuestos próticos, tal como alcoholes, tioles, ácidos carboxílicos y aminas primarias o secundarias. En el caso de sustratos, que contienen tales grupos funcionales, se observó por tanto una desactivación relativamente rápida o descomposición del catalizador.

25 Por este motivo existe una necesidad de catalizadores del “*tipo Schrock*” que presenten una tolerancia a ser posible alta frente a distintos grupos funcionales y presentan al mismo tiempo una actividad a ser posible alta. En consecuencia con esto, la invención se basa en el objetivo de proponer un sistema de catalizador ventajoso, que remedie estas deficiencias.

30 Este objetivo se soluciona de acuerdo con la invención mediante un complejo de carbeno N-heterocíclico de fórmula general I, II, III o IV



35 que está caracterizado por que A^1 representa NR^2 o PR^2 , A^2 representa CR^2R^2 , NR^2 , PR^2 , O o S, A^3 representa N o P, C representa un átomo de carbono de carbeno, el anillo B es un anillo no sustituido o un anillo mono- o polisustituido de 5 a 7 miembros, que además de A^1 , A^2 o bien A^3 puede contener otros heteroátomos en forma de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre y sus sustituyentes pueden tener el significado descrito para R^2 , los sustituyentes R^2 y R^2 independientemente entre sí representan H, un resto alquilo C_1-C_{18} lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un resto alquilo C_1-C_7 , un resto alqueno C_2-C_{18} lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un resto alqueno C_2-C_7 , un resto cicloalquilo C_3-C_{12} , en particular un resto cicloalquilo C_3-C_6 , un resto polioxaalquilo C_6-100 lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un resto polioxaalquilo C_6-C_{30} , un resto arilo o heteroarilo C_5-C_{14} , un resto ariloxi C_5-C_{14} , un resto perfluoroalquilo C_1-C_{18} lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un resto perfluoroalquilo C_1-C_7 , un resto percloroalquilo C_1-C_{18} lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un resto percloroalquilo C_1-C_7 , un resto alquilo C_1-C_{18} lineal, parcialmente cíclico o ramificado parcialmente fluorado, en particular un resto alquilo C_1-C_7 parcialmente fluorado, un resto alquilo C_1-C_{18} lineal, parcialmente cíclico o ramificado parcialmente clorado, en particular un resto alquilo C_1-C_7 parcialmente clorado, un resto arilo C_6-14 perfluorado o parcialmente fluorado, un resto arilo C_5-C_{14} perclorado o parcialmente clorado, y, cuando A^1 y A^2 en cada caso representan NR^2 o PR^2 , R^2 puede ser

igual o distinto, o

R² y R² juntos forman un resto alquileo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, en particular un resto alquileo C₁-C₇, M en las fórmulas I, II, III o IV representa Cr, Mo o W,

X¹ o bien X² en fórmulas I a IV son iguales o distintos y se seleccionan del grupo que comprende carboxilatos C₁-C₁₈, alcóxidos C₁-C₁₈, alcóxidos C₁-C₁₈ fluorados, carboxilatos C₁-C₁₈ mono- o polihalogenados, mono-, bi- o terfenolatos C₆₋₁₈ no sustituidos, mono- o polisustituidos, trifluorometanosulfonato, aniones no coordinados, en particular tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-t-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato, pudiendo tener los sustituyentes en los mono-, bi- o terfenolatos además de halógeno el mismo significado que R²,

Y es oxígeno, azufre, un resto N-adamantilo, un resto N-*terc*-butilo, un resto N-arilo C₆₋₁₄, en particular un resto N-arilo C₆₋₁₀, pudiendo estar el resto arilo mono- o polisustituido con halógeno, un resto alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, un resto alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado o un resto fenilo no sustituido o sustituido, cuyos sustituyentes tienen el mismo significado que R²,

Z un grupo alquilenoxi C₁-C₁₀ lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un grupo alquilenoxi C₁-C₆, un grupo alquientio C₁-C₁₀ lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un grupo alquientio C₁-C₅, un grupo alquilen-NR² C₁-C₁₀ lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un grupo alquilen-NR² C₁-C₅, un grupo arilenoxi C₆₋₁₀, un grupo arilenoxi C₆₋₁₄ perfluorado o parcialmente fluorado, un grupo arilenoxi C₆₋₁₄ perclorado o parcialmente clorado, un grupo arilenoxi C₆₋₁₄ perbromado o parcialmente bromado, un grupo arilento C₆₋₁₄, un grupo arilento C₆₋₁₄ perfluorado o parcialmente fluorado, un grupo arilento C₆₋₁₄ perclorado o parcialmente clorado, un grupo arilento C₆₋₁₄ perbromado o parcialmente bromado o un grupo arilen-NR² C₆₋₁₄, un grupo arilen-NR² C₆₋₁₄ perfluorado o parcialmente fluorado, un grupo arilen-NR² C₆₋₁₄ perclorado o parcialmente clorado, un grupo arilen-NR² C₆₋₁₄ perbromado o parcialmente bromado, un grupo arilen-PR² C₆₋₁₄, un grupo arilen-PR² C₆₋₁₄ perfluorado o parcialmente fluorado, un grupo arilen-PR² C₆₋₁₄ perclorado o parcialmente clorado, un grupo arilen-PR² C₆₋₁₄ perbromado o parcialmente bromado, un grupo carboxilo, un grupo tiocarboxilo o un grupo ditiocarboxilo y

R¹ y R¹ en las fórmulas I a IV independientemente entre sí son H o un resto alifático o aromático, en particular un grupo alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, preferentemente en forma de un grupo *terc*-butilo o CMe₂Ph, o un grupo arilo C₆₋₁₄ no sustituido o mono- o polisustituido, teniendo los sustituyentes los significados mencionados para R², preferentemente en forma de 2-(2-propoxi)fen-1-ilo, 2-metoxifen-1-ilo, 2,4,5-trimetoxifenilo o ferrocenilo.

Además, la invención se refiere al uso de estos compuestos como catalizador en reacciones de metátesis de olefinas.

Las configuraciones preferentes de los complejos de carbeno de acuerdo con la invención resultan de las reivindicaciones 2 a 6, mientras que las reivindicaciones 7 a 13 representan configuraciones preferentes de la enseñanza del uso de acuerdo con la invención.

Para los complejos de carbeno de acuerdo con la invención de fórmulas generales I a IV se prefiere cuando el grupo alquilo C₁-C₁₈ lineal, parcialmente cíclico o ramificado mencionado para los sustituyentes R² y R² se encuentra como grupo alquilo C₁-C₁₀, preferentemente como grupo alquilo C₁-C₇ y en particular como grupo alquilo C₁-C₄. Especialmente adecuados son grupos metilo, etilo y propilo.

El grupo alqueno C₂-C₁₈ lineal, parcialmente cíclico o ramificado se encuentra de manera conveniente en forma de un grupo alqueno C₂-C₁₀, en particular en forma de un grupo alqueno C₂-C₇ y preferentemente en forma de butenilo o hexenilo. Para el grupo cicloalquilo C₃-C₁₂ se prefiere cuando éste se encuentra en forma de un grupo cicloalquilo C₃-C₆. Como grupos adecuados pueden mencionarse en este contexto ciclopentilo y ciclohexilo. En el caso de que con respecto a los sustituyentes R² o R² se trate de un resto polioxaalquilo C₆₋₁₀₀ lineal, parcialmente cíclico o ramificado, es ventajoso cuando éste se encuentra en forma de un resto polioxaalquilo C₆-C₃₀ y en particular en forma de un resto polioxaalquilo C₆-C₁₅. Los restos adecuados son por ejemplo metiloxietilo o metiloxietiloxi.

El resto arilo o heteroarilo C₅-C₁₄ sustituido o no sustituido se encuentra preferentemente en forma de un resto arilo o heteroarilo C₆₋₁₄, en particular un resto arilo o heteroarilo C₆₋₁₀. En este contexto han resultado especialmente adecuados restos fenilo, naftilo o ferrocenilo.

Como restos ariloxi C₅-C₁₄ sustituidos o no sustituidos se prefieren restos ariloxi C₆₋₁₄ y en particular restos ariloxi C₆₋₁₀. Los restos ariloxi no sustituidos especialmente adecuados son feniloxi o naftiloxi.

El resto alquilo C₁-C₁₈ perfluorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado se encuentra en particular en forma de un resto alquilo C₁-C₁₀ perfluorado, preferentemente en forma de un resto alquilo C₁-C₇ perfluorado, y de manera especialmente preferente en forma de un resto perfluoroalquilo C₁-C₄, siendo lo más preferente trifluorometilo como resto.

Igualmente se encuentra el resto alquilo C₁-C₁₈ perclorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular en forma de un resto alquilo C₁-C₁₀ perclorado, preferentemente en forma de un resto alquilo C₁-C₇ perclorado y de manera especialmente preferente en forma de un resto percloroalquilo C₁-C₄, siendo lo más preferente triclorometilo como resto.

- 5 El resto alquilo C₁-C₁₈ parcialmente fluorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado se encuentra preferentemente como resto alquilo C₁-C₁₀ parcialmente fluorado, y en particular como resto alquilo C₁-C₇ parcialmente fluorado. Un ejemplo de un resto de este tipo es trifluoroetilo.
- 10 El resto alquilo C₁-C₁₈ parcialmente clorado lineal, parcialmente cíclico o ramificado se encuentra preferentemente como resto alquilo C₁-C₁₀ parcialmente clorado, y en particular como resto alquilo C₁-C₇ parcialmente clorado. Un ejemplo de un resto de este tipo es tricloroetilo.
- 15 El resto arilo C₅-C₁₄ perfluorado se encuentra en particular como resto arilo C₆₋₁₄ perfluorado, preferentemente como resto arilo C₆₋₁₀ perfluorado y de manera especialmente preferente en forma de un resto pentafluorofenilo.
- Igualmente se encuentra el resto arilo C₅-C₁₄ parcialmente fluorado en particular como resto arilo C₆₋₁₄ parcialmente fluorado, preferentemente como resto arilo C₆₋₁₀ parcialmente fluorado y especialmente y preferentemente en forma de fluorofenilo.
- 20 El resto arilo C₅-C₁₄ perclorado se encuentra en particular como resto arilo C₆₋₁₄ perclorado, preferentemente como resto arilo C₆₋₁₀ perclorado y especialmente y preferentemente en forma de pentaclorofenilo.
- 25 Igualmente se encuentra el resto arilo C₅-C₁₄ parcialmente clorado en particular como resto arilo C₆₋₁₄ parcialmente clorado, preferentemente como resto arilo C₆₋₁₀ parcialmente clorado y especialmente y preferentemente en forma de clorofenilo.
- 30 Cuando A¹ y A² en cada caso representan NR² o PR², pueden ser los restos R² y R² iguales o distintos.
- 35 Generalmente se considera como preferente para el sustituyente R², siempre que éste esté unido directamente a uno de los sustituyentes A¹ o A², que éste sea un sustituyente distinto de agua.
- 40 Para el caso de que R² y R² juntos formen un grupo alquileo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, se encuentra éste preferentemente como grupo alquileo C₁-C₇ y de manera especialmente preferente en forma de un grupo butileno o pentileno.
- 45 En el contexto de la presente invención representa A¹ preferentemente NR². Independientemente de esto representa A² preferentemente NR² o S y de manera especialmente preferente representa NR².
- 50 En el caso del anillo B se trata de un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros, que en proximidad directa al carbono carbenoide (es decir al átomo de carbono que se encuentra en forma de un carbeno) presenta al menos un átomo de nitrógeno así como además o bien otro átomo de nitrógeno, átomo de azufre, átomo de oxígeno, átomo de fósforo o átomo de carbono cuaternario. Preferentemente, el anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros en proximidad directa al carbono carbenoide presenta al menos un átomo de nitrógeno así como además o bien otro átomo de nitrógeno o átomo de azufre. Los átomos de nitrógeno o bien átomos de fósforo presentan en este caso un sustituyente R², que no se encuentra en forma del hidrógeno, de modo que en el caso de los átomos de nitrógeno en el anillo B se trata de aminas terciarias o bien fosfinas. Además puede estar sustituido el anillo heterocíclico B, por ejemplo con fenilo o con otro anillo preferentemente aromático puede formar un sistema bicíclico o policíclico. Así, en el caso del anillo B puede tratarse por ejemplo de un anillo de 5 a 7 miembros condensado con benceno, condensado con nafteno, condensado con fenantreno o antraquinona. Además, el anillo B puede presentar otros sustituyentes en forma de halógenos, ésteres de ácidos carboxílicos C₁-C₁₈, amidas de ácidos carboxílicos, sulfonamidas, ésteres de ácidos sulfónicos, alquilnitrosilos, éteres, tioéteres, aminas. Para los sustituyentes se prefiere cuando éstos contienen de 1 a 8 átomos de carbono. Los sustituyentes especialmente preferentes son flúor, cloro, y bromo, así como metoxicarbonilo y etoxicarbonilo.
- 55 En el contexto de la presente invención ha resultado especialmente conveniente cuando el anillo B es un heterociclo seleccionado del grupo que comprende imidazol-2-ilidenos 1,3-disustituidos, imidazolin-2-ilidenos 1,3-disustituidos, tetrahidropirimidin-2-ilidenos 1,3-disustituidos, diazepin-2-ilidenos 1,3-disustituidos, dihidrodiazepin-2-ilidenos 1,3-disustituidos, tetrahidrodiazepin-2-ilidenos 1,3-disustituidos, tiazol-2-ilidenos N-sustituidos, tiazolin-2-ilidenos N-sustituidos, triazol-2-ilidenos N-sustituidos, dihidrotriazol-2-ilidenos N-sustituidos, triazolin-2-ilidenos mono- o polisustituidos, tiadiazol-2-ilidenos N-sustituidos, tiadiazolin-2-ilidenos mono- o polisustituidos y tetrahidrotriazol-2-ilidenos mono- o polisustituidos.
- 60 De manera especialmente preferente se deriva el anillo B de un imidazol-2-ilideno 1,3-disustituido o un imidazolin-2-ilideno 1,3-disustituido. El sustituyente R² está constituido en este caso de manera conveniente por un resto alquilo C₃-C₆ ramificado, en particular en forma de un resto t-butilo o de un resto arilo sustituido, en particular en forma de un resto 2,4,6-trimetilfenilo (también designado como grupo mesitilo).
- 65 En el caso del metal en el complejo de carbeno de fórmulas generales I a IV se trata preferentemente de Mo o W, en particular de Mo.

Si se encuentra al menos uno de los dos sustituyentes X^1 y X^2 en forma de un carboxilato C_1-C_{18} , entonces se prefiere cuando a este respecto se trata de un carboxilato C_1-C_8 . Como carboxilatos especialmente adecuados pueden mencionarse acetato, propionato y benzoato.

5 Si se encuentra al menos uno de los dos sustituyentes X^1 y X^2 en forma de un alcóxido C_1-C_{18} , entonces se prefiere cuando a este respecto se trata de un alcóxido C_1-C_8 . Como alcóxidos especialmente adecuados pueden mencionarse el 2-propóxido y el *terc*-butóxido.

10 Si se encuentra al menos uno de los dos sustituyentes X^1 y X^2 en forma de un alcóxido C_1-C_{18} fluorado, entonces se prefiere cuando a este respecto se trata de un alcóxido C_1-C_8 fluorado. Como alcóxidos fluorados especialmente adecuados pueden mencionarse el hexafluoro-2-propóxido y un hexafluoro-*terc*-butóxido.

15 Si se encuentra al menos uno de los dos sustituyentes X^1 y X^2 en forma de un carboxilato C_1-C_{18} mono- o polihalogenado, entonces se prefiere cuando a este respecto se trata de un carboxilato C_1-C_8 mono- o polihalogenado. Como carboxilatos C_1-C_{18} mono- o polihalogenados especialmente adecuados pueden mencionarse tricloroacetato, trifluoroacetato, pentafluoropropionato, heptafluorobutirato, y pentafluorobenzoato.

20 Los mono-, bi- o terfenolatos no sustituidos, mono- o polisustituidos preferentes son el 2,6-difenilfenolato, 2',2'',6',6''-tetrakis(2-propil)-2,6-difenilfenolato y el 2',2'',6',6''-tetrametil-2,6-difenilfenolato.

Generalmente, en el caso de los sustituyentes X^1 y X^2 debía tratarse de aniones de coordinación débil o de no coordinación y en particular aniones a base de P, B, Al, o Sb aniónicos.

25 Para los sustituyentes X^1 y X^2 han resultado especialmente convenientes en particular sustituyentes de coordinación débil, tal como por ejemplo sustituyentes de trifluorometanosulfonato, tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato. Además pueden usarse sustituyentes, tal como alcóxidos C_1-C_{18} fluorados y no fluorados, en particular en forma de alcóxidos C_1-C_4 . Los alcóxidos especialmente adecuados son etanolato, 2-propanolato, *terc*-butanolato, hexafluoro-2-propóxido o hexafluoro-*terc*-butanolato.

30 Como sustituyente Y se tienen en consideración los sustituyentes designados anteriormente. Para formas de realización preferentes de estos sustituyentes se aplica lo siguiente: el resto N-arilo C_{6-14} se encuentra preferentemente en forma de un resto N-arilo C_{6-10} , pudiendo estar el resto arilo mono- o polisustituido con halógeno, restos alquilo C_1-C_{18} , en particular restos alquilo C_1-C_8 , restos alquilo C_1-C_{18} , en particular restos alquilo C_1-C_8 , prefiriéndose especialmente grupos metoxi o 2-propoxi, o un resto fenilo no sustituido o sustituido, cuyos sustituyentes pueden tener el mismo significado que para R^2 .

40 Como sustituyentes Y especialmente preferentes pueden mencionarse en particular restos N-arilo 2,6-disustituidos, preferentemente en forma de restos N-fenilo, en los que los sustituyentes se encuentran preferentemente como restos alquilo, tal como *terc*-butilo, *iso*-propilo o metilo, o como halógenos, tal como cloro, flúor o bromo o mezclas de los mismos. Además sustituyentes Y preferentes son restos N-alquilo, en los que el átomo de carbono en proximidad directa al nitrógeno es un átomo de carbono cuaternario. Ejemplos de tales restos N-alquilo son el resto N-*terc*-butilo o el resto N-adamantilo. Los sustituyentes Y especialmente preferentes son en el contexto de la presente invención el resto N-2,6-dimetilfenilo, el resto 2,6-bis(2-propil)fenilo, el resto pentafluorofenilo, el resto N-2,6-diclorofenilo, el resto 2-*terc*-butilfenilo, el resto N-*terc*-butilo así como el resto N-adamantilo.

Para configuraciones preferentes del sustituyente Z se aplica lo siguiente:

- 50 - el grupo alquilenoxi C_1-C_{10} lineal, parcialmente cíclico o ramificado es preferentemente un grupo alquilenoxi C_1-C_3 y en particular un grupo etilenoxi;
- el grupo alquilentio C_1-C_{10} lineal, parcialmente cíclico o ramificado es preferentemente un grupo alquilentio C_1-C_3 y en particular un grupo etilentio;
- el grupo alquilen- NR^2 C_1-C_{10} lineal, parcialmente cíclico o ramificado es preferentemente un grupo alquilen- NR^2 C_1-C_3 y en particular un grupo etilen- NR^2 ;
- 55 - el grupo arilenoxi C_{6-14} es preferentemente un grupo arilenoxi C_{6-10} , y en particular un grupo 2-fenilenoxi;
- el grupo arilenoxi C_{6-14} perfluorado es preferentemente un grupo arilenoxi C_{6-10} perfluorado, y en particular un grupo tetrafluorofenil-2-en-oxi;
- el grupo arilenoxi C_{6-14} parcialmente fluorado es preferentemente un grupo arilenoxi C_{6-10} parcialmente fluorado, y en particular un grupo fluorofenil-2-en-oxi;
- 60 - el grupo arilenoxi C_{6-14} perclorado es preferentemente un grupo arilenoxi C_{6-10} perclorado, y en particular un grupo tetraclorofenil-2-en-oxi;
- el grupo arilenoxi C_{6-14} parcialmente clorado es preferentemente un grupo arilenoxi C_{6-10} parcialmente clorado, y en particular un grupo clorofenil-2-en-oxi;
- el grupo arilenoxi C_{6-14} perbromado es preferentemente un grupo arilenoxi C_{6-10} perbromado, y en particular un grupo tetrabromofenil-2-en-oxi;
- 65 - el grupo arilenoxi C_{6-14} parcialmente bromado es preferentemente un grupo arilenoxi C_{6-10} parcialmente

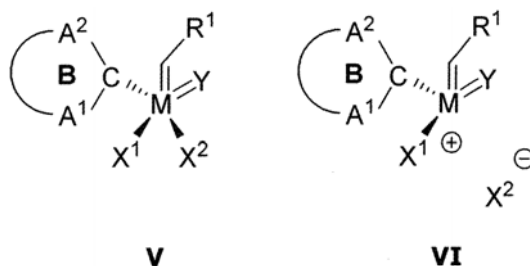
- bromado, y en particular un grupo bromofenil-2-en-oxi;
- el grupo ariléntico C_{6-14} es preferentemente un grupo ariléntico C_{6-10} , y en particular un grupo 2-feniléntico;
 - el grupo ariléntico C_{6-14} perfluorado es preferentemente un grupo ariléntico C_{6-10} perfluorado, y en particular un grupo tetrafluorofenil-2-en-tio;
 - 5 - el grupo ariléntico C_{6-14} parcialmente fluorado es preferentemente un grupo ariléntico C_{6-10} parcialmente fluorado, y en particular un grupo fluorofenil-2-en-tio;
 - el grupo ariléntico C_{6-14} perbromado es preferentemente un grupo ariléntico C_{6-10} perbromado, y en particular un grupo tetrabromofenil-2-en-tio;
 - el grupo ariléntico C_{6-14} parcialmente bromado es preferentemente un grupo ariléntico C_{6-10} parcialmente bromado, y en particular un grupo bromofenil-2-en-tio;
 - 10 - el grupo ariléntico C_{6-14} perclorado es preferentemente un grupo ariléntico C_{6-10} perclorado, y en particular un grupo tetraclorofenil-2-en-tio;
 - el grupo ariléntico C_{6-14} parcialmente clorado es preferentemente un grupo ariléntico C_{6-10} parcialmente clorado, y en particular un grupo clorofenil-2-en-tio;
 - 15 - el grupo arilen- NR^2 C_{6-14} es preferentemente un grupo arilen- NR^2 C_{6-10} , y en particular un grupo N-metilfenil-2-eno o N-etilfenil-2-eno;
 - el grupo arilen- NR^2 C_{6-14} perfluorado es preferentemente un grupo arilen- NR^2 C_{6-10} perfluorado, y en particular un grupo N-metiltetrafluorofenil-2-eno o N-etiltetrafluorofenil-2-eno;
 - el grupo arilen- NR^2 C_{6-14} parcialmente fluorado es preferentemente un grupo arilen- NR^2 C_{6-10} parcialmente fluorado, y en particular un grupo N-metilfluorofenil-2-eno o N-etilfluorofenil-2-eno;
 - 20 - el grupo arilen- NR^2 C_{6-14} perclorado es preferentemente un grupo arilen- NR^2 C_{6-10} perclorado, y en particular un grupo N-metiltetraclorofenil-2-eno o N-etiltetraclorofenil-2-eno;
 - el grupo arilen- NR^2 C_{6-14} parcialmente clorado es preferentemente un grupo arilen- NR^2 C_{6-10} parcialmente clorado, y en particular un grupo N-metilclorofenil-2-eno o N-etilclorofenil-2-eno;
 - 25 - el grupo arilen- NR^2 C_{6-14} perbromado es preferentemente un grupo arilen- NR^2 C_{6-10} perbromado, y en particular un grupo N-metiltetrabromofenil-2-eno o N-etiltetrabromofenil-2-eno;
 - el grupo arilen- NR^2 C_{6-14} parcialmente bromado es preferentemente un grupo arilen- NR^2 C_{6-10} parcialmente bromado, y en particular un grupo N-metilbromofenil-2-eno o N-etilbromofenil-2-eno;
 - el grupo arilen- PR^2 C_{6-14} es preferentemente un grupo arilen- PR^2 C_{6-10} , y en particular un grupo P-metilfenil-2-eno, P-fenil-fenil-2-eno o P-etilfenil-2-eno;
 - 30 - el grupo arilen- PR^2 C_{6-14} perfluorado es preferentemente un grupo arilen- PR^2 C_{6-10} perfluorado, y en particular un grupo P-metiltetrafluorofenil-2-eno, perfluoro-P-fenil-fenil-2-eno o P-etiltetrafluorofenil-2-eno;
 - el grupo arilen- PR^2 C_{6-14} parcialmente fluorado es preferentemente un grupo arilen- PR^2 C_{6-10} parcialmente fluorado, y en particular un grupo P-metilfluorofenil-2-eno o P-etilfluorofenil-2-eno;
 - 35 - el grupo arilen- PR^2 C_{6-14} perclorado es preferentemente un grupo arilen- PR^2 C_{6-10} perclorado, y en particular un grupo P-metiltetraclorofenil-2-eno o P-etiltetraclorofenil-2-eno;
 - el grupo arilen- PR^2 C_{6-14} parcialmente clorado es preferentemente un grupo arilen- PR^2 C_{6-10} parcialmente clorado, y en particular un grupo P-metilclorofenil-2-eno o P-etilclorofenil-2-eno;
 - el grupo arilen- PR^2 C_{6-14} perbromado es preferentemente un grupo arilen- PR^2 C_{6-10} perbromado, y en particular un grupo p-metiltetrabromofenil-2-eno o P-etiltetrabromofenil-2-eno;
 - 40 - el grupo arilen- PR^2 C_{6-14} parcialmente bromado es preferentemente un grupo arilen- PR^2 C_{6-10} parcialmente bromado, y en particular un grupo P-metilbromofenil-2-eno o P-etilbromofenil-2-eno.

45 A los sustituyentes R^1 , R^1 les corresponde en el contexto de los complejos de carbeno descritos en el presente documento la tarea de facilitar un alquilideno metálico que por un lado sea estable, sin embargo por otro lado sea también aún activo a metátesis de manera suficiente. Los sustituyentes R^1 , R^1 especialmente adecuados son por tanto, además de $R^1 = H$, restos grandes de alquilo o arilo que garantizan un buen apantallamiento estérico. Como consecuencia de ello se prefiere cuando R^1 no es ningún átomo de hidrógeno. De manera especialmente conveniente, el átomo de carbono en R^1 , que se encuentra en proximidad directa al alquilideno metálico, es un

50 átomo de carbono cuaternario que no presenta ningún sustituyente de hidrógeno. Como sustituyentes de este átomo de carbono cuaternario se tienen en consideración entre otras cosas también los restos mencionados para los sustituyentes R^2 . Por medio de estas especificaciones puede seleccionarse un sustituyente R^1 adecuado por parte del experto. Ha resultado en particular ventajoso cuando R^1 en las fórmulas I a IV representa *t*-butilo, un fenilo no sustituido o sustituido, tal como 2-(2-propoxi)fen-1-ilo, 2-metoxifen-1-ilo, 2,4,5-trimetoxifenilo, o ferrocenilo o CMe_2Ph ,

55 pudiendo tener los sustituyentes en el fenilo el mismo significado que R^2 , pudiendo significar en particular sin embargo 2-(2-propoxi) o 2-metoxi. Además ha resultado ventajoso cuando como grupo alquilo C_1-C_{18} se recurre a un grupo alquilo C_1-C_{10} y como grupo arilo C_6-14 a un grupo arilo C_6-10 .

60 En una forma de realización preferente se trata en el caso del complejo de carbeno N-heterocíclico de un complejo de carbeno N-heterocíclico de fórmulas generales V o VI



que está caracterizado por que A¹ representa NR² y A² representa NR² o S, C representa un átomo de carbono carbenoide,

5 el anillo B es un anillo de 5 a 7 miembros, que además de A¹ y A² puede contener otros heteroátomos en forma de nitrógeno o azufre,

el sustituyente R² representa un resto alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, un resto alqueno C₂-C₁₀ lineal o ramificado, en particular un resto cicloalquilo C₃-C₆, un resto polioxaalquilo C₆-100 lineal o ramificado, un resto arilo C₅-C₁₀ o un resto heteroarilo C₅-C₁₀, un resto arilo C₅-C₁₀, un resto perfluoroalquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, un resto percloroalquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, un resto alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado parcialmente fluorado, un resto alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado parcialmente clorado, un resto arilo C₅-C₁₀ perfluorado, un resto arilo C₅-C₁₀ parcialmente fluorado, un resto arilo C₅-C₁₀ perclorado o un resto arilo C₅-C₁₀ parcialmente clorado, y, cuando A¹ y A² en cada caso representan NR², son iguales o distintos,

15 M en las fórmulas V o VI representa Cr, Mo o W,

X¹ y X² en fórmulas V o VI son iguales o distintos y se seleccionan del grupo que comprende carboxilatos C₁-C₁₈, alcoxilatos C₁-C₁₈, carboxilatos C₁-C₁₈ mono- o polihalogenados, mono-, bi- o terfenolatos C₆-18 mono- o polisustituídos, trifluorometanosulfonato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato, pudiendo tener los sustituyentes en los mono-, bi- o terfenolatos, además de halógeno, el mismo significado que R², Y en las fórmulas V o VI es un grupo oxo, un resto N-adamantilo o un resto N-arilo, pudiendo estar el resto arilo mono-

20 o polisustituído con halógeno, un resto alquilo C₁-C₁₀, resto alquilo C₁-C₁₀ o fenilo, y R¹ en las fórmulas I o II es un resto alifático o aromático que presenta preferentemente de 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

25 Para formas de realización preferentes de los sustituyentes R, R², A¹, A², X¹, X² e Y en las fórmulas V y VI se aplican de manera análoga las realizaciones anteriores.

Los complejos de carbeno de acuerdo con la invención pueden presentar adicionalmente a los sustituyentes mostrados en las fórmulas I a IV, o bien V o VI uno o varios ligandos no cargados, que coordina el centro metálico. La función de estos ligandos no cargados consiste en saturar adicionalmente el centro metálico de manera coordinativa así como estabilizar el complejo metálico. Los ligandos son a este respecto donadores de electrones y lábiles, es decir pueden disociarse del centro metálico y pueden sustituirse por sustrato. Los ligandos adecuados son por ejemplo 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, acetonitrilo, fosfinas, tal como trifenilfosfina, tri-n-butilfosfina o trimetilfosfina así como fosfitos tal como por ejemplo trimetil- o trietil- o trifenilfosfito.

35 Los complejos de carbeno de acuerdo con la invención descritos anteriormente pueden usarse en solución como catalizador, sin embargo es también posible inmovilizar los complejos, por ejemplo con ayuda de un grupo distanciador, en un soporte sólido. El grupo distanciador entre el material de soporte y el anillo B sirve para fijar los complejos metálicos en el soporte sólido. El grupo distanciador debe proporcionarse a este respecto ventajosamente de modo que el complejo metálico tenga una distancia suficiente al soporte, de modo que garantice una buena accesibilidad de los sustratos. Éste se proporciona hasta tal punto que contiene dos grupos funcionales con los que es posible una unión con el catalizador por un lado y con el soporte por otro lado. Por el contrario, la distancia entre el soporte y el catalizador no debía ser grande de modo que pudieran tener lugar reacciones bimetalicas entre dos complejos metálicos inmovilizados. Además debía proporcionarse el grupo distanciador de modo que éste pudiera unirse por medio de reacciones químicas sencillas tanto con el soporte como también con el anillo B o el centro metálico. Básicamente se tienen en cuenta a este respecto todos los compuestos α,ω -difuncionales alifáticos o aromáticos.

Como soportes sólidos adecuados pueden mencionarse en este contexto en particular soportes poliméricos, tal como aquéllos a base de poliestireno/poli(divinilbenceno) (PS-DVB), poli(metacrilatos) reticulados, poli(acrilamidas) reticuladas sin embargo también poli(norbornenos) reticulados. El soporte tiene la tarea de permitir la unión del catalizador, y debido a ello una conducción de la reacción heterogénea. El soporte presenta para ello de manera conveniente un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 2-1000 micrómetros, preferentemente en el intervalo de 20-200 micrómetros, de manera especialmente preferente en el intervalo de 40-60 micrómetros y puede ser poroso o no poroso.

55 Como grupo distanciador puede usarse en este caso de manera conveniente un grupo alquilenoxi C₁-C₂₀, grupo α,ω -dioxoalquilen C₁-C₂₀, un grupo α,ω -diaminoalquilen C₁-C₂₀, un grupo α,ω -dicarboxil-alquilen C₁-C₂₀, un grupo

dioxoarileno C₆₋₁₈, un grupo diaminoarileno C₆₋₁₈ o un grupo dicarboxi-arileno C₆₋₁₈.

Cuando el grupo distanciador se une directamente al centro metálico, éste puede sustituir en las fórmulas I - III un sustituyente X en el metal. Como alternativa puede estar unido el grupo distanciador en las fórmulas III - IV también con un grupo Z que contiene P o N. Ejemplos de grupos distanciadores adecuados son en este contexto:

- un grupo alquileo C_{1-C20} α,ω -difuncional alifático lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un grupo alquileo C_{1-C10} α,ω -difuncional alifático lineal, parcialmente cíclico o ramificado, pudiendo ser los dos grupos funcionales iguales o distintos y encontrándose en forma de OH, NR'H, COOH, SH, SO₃H, SO₂H, PO₃H, PO₂H, Si(OR')OO, Si(OR')₂O. R' puede tener en este caso todos los significados mencionados para R² y puede encontrarse en particular en forma de ácido N-metilpropargílico, encontrándose los respectivos grupos funcionales de manera formal en forma desprotonada (aniónica).
- un grupo aromático C₆₋₁₄ difuncional halogenado o no halogenado, preferentemente un grupo aromático C₆₋₁₀ difuncional halogenado o no halogenado, pudiendo ser los dos grupos funcionales iguales o distintos y encontrándose en forma de OH, NR'H, COOH, SH, SO₃H, SO₂H, PO₃H, PO₂H, Si(OR')OO, Si(OR')₂O. R' puede tener en este caso todos los significados mencionados para R², y puede encontrarse en particular en forma de p-aminofenol, ácido p-aminosulfónico, ácido perfluoroaminosulfónico, encontrándose los respectivos grupos funcionales de manera formal en forma desprotonada (aniónica).

En una forma de realización alternativa puede tratarse en el caso del soporte sólido también de un soporte inorgánico, tal como por ejemplo un soporte a base de vidrio, dióxido de silicio, óxido de zirconio o dióxido de titanio. Los soportes inorgánicos tienen la ventaja de no hincharse en presencia de disolventes y representan por consiguiente materiales de soporte estables a la presión, que pueden usarse ventajosamente a su vez para conducciones de reacción heterogéneas continuas. En este caso puede usarse como grupo distanciador de manera conveniente un grupo amino-, hidroxil-, carboxil- o tionil-alquilen-Si(O)₃, un grupo amino-, hidroxil-, carboxil- o tionil-alquilen-SiR(O)₂ o un grupo amino-, hidroxil-, carboxil- o tionil-alquilen-SiRR'O, teniéndose en consideración para los restos R y R' los mismos sustituyentes que se han mencionado para los sustituyentes R² anteriormente.

La unión covalente del anillo B en el soporte puede realizarse usándose un correspondiente precursor, tal como por ejemplo la forma protonada del anillo B (el anillo se protona en el átomo de carbono de carbeno) o del anillo B protegido con alcoxi o CO₂, que puede prepararse con ayuda de uno de los procedimientos descritos en la bibliografía (por ejemplo Adv. Synth. Catal. 2006, 348, 2101; Adv. Synth. Catal. 2010, 352, 917; Chem. Eur. J. 2013, 19, 11661; Adv. Synth. Catal. 2002, 344, 712; Macromol. Rapid. Commun. 2004, 25, 231). El carbeno en el anillo B se genera entonces mediante por ejemplo la adición de una base de la forma protonada del anillo B o térmicamente mediante disociación de por ejemplo CO₂ del anillo B protegido con CO₂ y se lleva a reacción con compuestos de fórmula general M(Y)(CR¹R¹)X¹X².Lx en la que R¹, R², X¹ y X² tienen los significados indicados anteriormente, es L = un ligando neutro y x puede adoptar un valor de 0 a 2. Los complejos de carbeno N-heterocíclicos de fórmulas I a IV pueden encontrarse dependiendo del disolvente y su composición en la forma cargada de manera neutra designada mediante las fórmulas I o III o en la forma iónica designada mediante las fórmulas II o IV.

Otro aspecto de la presente invención se dedica, tal como se ha indicado ya anteriormente, al uso de los complejos de carbeno de acuerdo con la invención de acuerdo con las fórmulas I a IV como catalizador en reacciones de metátesis de olefinas y de la polimerización de alquinos o bien ciclopimerización de diinos. En el caso de estas reacciones de metátesis de olefinas puede tratarse de todas las reacciones de metátesis de olefinas (asimétricas y de desimetrización) que pueden catalizarse a través de complejos de carbeno de Schrock, en particular de metátesis con cierre de anillo, metátesis cruzada, olefinolisis de compuestos insaturados, tal como en particular la etenolisis de aceites y grasas vegetales que se producen de manera natural, metátesis cruzada con apertura de anillo, metátesis eno-ino (cruzadas), metátesis eno-ino con cierre de anillo, metátesis eno-diino cruzadas así como metátesis tándem con apertura de anillo-cierre de anillo. Con ello pueden obtenerse compuestos que son de gran importancia por ejemplo para la industria farmacéutica, agrónoma, de polímeros, de sustancias olorosas o de aromas. Además pueden usarse para polimerizaciones por metátesis con apertura de anillo (ROMP), polimerizaciones de 1-alquino, polimerizaciones por metátesis acíclica (ADMET) o ciclopimerizaciones de α,ω -diinos. Los polímeros así preparados pueden usarse, por ejemplo, como polímeros de matriz para materiales compuestos de fibra-matriz, como compatibilizadores o polímero base para fibras.

Como sustratos para estas reacciones de metátesis de olefinas se tienen en consideración en principio todos los sustratos que son accesibles a estos tipos de reacciones de metátesis. Por ejemplo pueden usarse olefinas cíclicas, tal como norborn-2-enos, norbornadienos, ciclooctenos, ciclooctadienos, ciclooctatetraenos y/o ciclopentenos sin embargo también alquinos tal como acetileno o 2-butino. Este listado no debe ser limitativo. Así pueden tenerse en cuenta también las siguientes olefinas cíclicas: ciclopropenos, ciclobutenos, dicitlopentadienos y ciclohexenos. Estas olefinas cíclicas pueden estar mono- o polisustituidas. Además pueden hacerse reaccionar olefinas, tal como por ejemplo etileno, propileno así como butenos, pentenos, hexenos, heptenos, octenos sustituidos, y/o estirenos y dienos, tal como 1,3-butadieno, pentadienos, hexadienos, heptadienos y octadienos, en el contexto de las denominadas reacciones de metátesis de olefinas. Los sustratos para la olefinolisis, y en particular para la etenolisis de aceites y grasas vegetales que se producen de manera natural, son en general ésteres de ácidos grasos y en particular aceite de ricino, aceite de palma o de aceite de coco en combinación con por ejemplo etileno o buteno.

Una ventaja especial de los complejos de carbeno de acuerdo con la invención de acuerdo con las fórmulas I a IV consiste en que éstos han resultado especialmente tolerantes frente a grupos funcionales. Ha de destacarse especialmente en este caso la tolerancia frente a alcoholes, ácidos carboxílicos, tioéteres, aminas y aldehídos. Así con ello son posibles sin más también reacciones de metátesis de olefinas de olefinas funcionalizadas, en particular en forma de por ejemplo 5,6-bis((pentiloxi)metil)biciclo[2.2.1]hept-2-eno, bis(metilen)diacetato de 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diilo, 4,4,5,5-tetrakis-(etoxicarbonil)-1,7-octadiino, 2,2-di(prop-2-in-1-il)propano-1,3-diol, dialildifenilsilano, 2-(N-ciclohexilmetil)norborn-5-eno, 2-(N,N-dimetilaminometil)norborn-5-eno), ácido 1,7-octadiin-4,5-dicarboxílico, ácido 1,6-heptadiin-4-carboxílico, norborn-5-eno-2-carbaldehído, 4,4-diciano-1,6-heptadiino.

Otra ventaja de los complejos de carbeno de acuerdo con la invención de acuerdo con las fórmulas I a IV consiste en que éstos permiten en algunas reacciones de metátesis números de cambio muy altos. Además, en la ciclopimerización de diinos con complejos de carbeno de acuerdo con las fórmulas I a IV se observan estereo- y regioselectividades muy altas. Además por ejemplo en el caso de homometátesis con complejos de carbeno de acuerdo con las fórmulas I a IV, que presentan pequeños carbenos N-heterocíclicos y grandes fenóxidos, se consiguen altas selectividades Z.

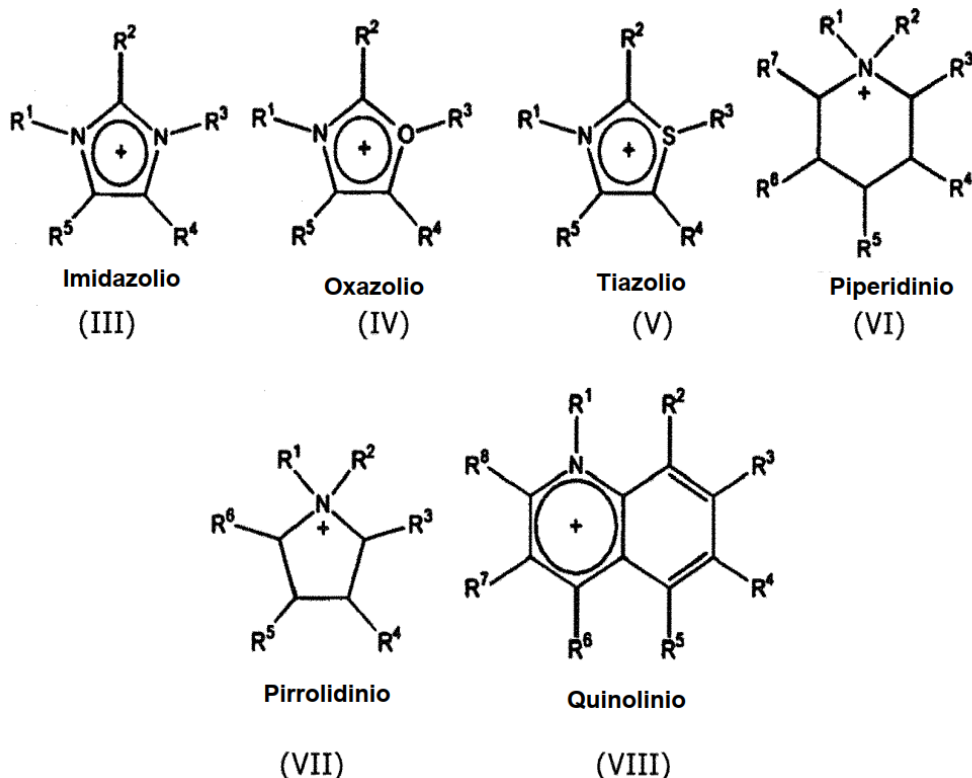
Ha resultado especialmente ventajoso en el contexto de la presente invención que los complejos de carbeno de acuerdo con la invención de acuerdo con las fórmulas II o IV se encuentren en forma iónica mediante elección adecuada de un disolvente y su composición. Esto permite realizar las reacciones de metátesis de olefinas en condiciones de dos fases, lo que repercute ventajosamente en un bajo contenido en metal de los productos preparados.

Las realizaciones de reacciones de metátesis de olefinas en condiciones de dos fases se llevan a cabo convenientemente de manera que los complejos de carbeno iónicos de acuerdo con las fórmulas II o IV se disuelven en un disolvente orgánico I o en un líquido iónico. Además del uso en reacciones de 2 fases (líquido-líquido) clásicas puede aplicarse esta solución en forma de una película que puede ser muy delgada y preferentemente presenta un espesor de 0,05 a 200 μm , en particular de 0,5 a 10 μm , sobre un material de soporte y puede introducirse con este soporte en un recipiente de reacción tal como una columna de reacción. A continuación puede llevarse a contacto el soporte revestido con la solución de catalizador con uno o varios sustratos, que eventualmente por su parte se han disuelto en un disolvente II que no es miscible con el disolvente I o el líquido iónico para el compuesto de fórmulas II o IV. Si se trabaja sin disolvente II, deben ser miscibles los sustratos así como los productos producidos en el contexto de la respectiva reacción solo débilmente con el disolvente I o el líquido iónico. Así la solubilidad máxima del disolvente II o de los sustratos sin embargo también de los productos en el disolvente I o en el líquido iónico debía ascender a <10 % en volumen. El disolvente II para los sustratos o los propios sustratos presentan en este caso para la unión al catalizador propiedades de disolución a ser posible desfavorables para que éstos no puedan disolverse en cantidad sustancial en el disolvente de sustrato.

En el caso del recipiente de reacción se trata de manera práctica, sin embargo no forzosamente, de una columna de reacción que presenta para la solución de sustrato una entrada así como en el extremo opuesto de la columna de reacción una salida. La conducción de reacción anterior se denomina en la terminología técnica también tecnología "supported ionic liquid phase" (SILP) (véase Topics in Catalysis, 2006, 40, 91).

Como disolventes orgánicos I para los complejos de carbeno de acuerdo con las fórmulas II o IV pueden usarse en particular disolventes apróticos polares tal como por ejemplo dimetilformamida, dimetilacetamida o dimetilsulfóxido.

Los líquidos iónicos adecuados en el contexto con la presente invención son en particular compuestos de fórmula general $[Q^+]_n[Z]^{n-}$, siendo el catión $[Q^+]_n$ un catión amonio- $[R^1R^2R^3R^4N^+]$, fosfonio- $[R^1R^2R^3R^4P^+]$ o sulfonio- $[R^1R^2R^3S^+]$ cuaternario o un compuesto heteroaromático de nitrógeno, fósforo o azufre cuaternario análogo de las siguientes fórmulas



y siendo los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 o bien los restos R^1 a R^8 en las fórmulas (III) a (VIII), independientemente entre sí, restos alquilo lineales, cíclicos, ramificados, saturados o insaturados, restos mono- o policíclicos, aromáticos o heteroaromáticos o derivados de estos restos sustituidos con otros grupos funcionales. A este respecto pueden estar unidos entre sí los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 . El anión $[Z]^{n-}$ se encuentra preferentemente en forma de un carboxilato, haluro, pseudohaluro, amida, o en forma de compuestos de boro, fósforo o nitro.

Los líquidos iónicos especialmente adecuados son en particular sales de imidazolio, preferentemente seleccionadas del grupo que comprende sales de 1-etil-3-metilimidazolio, sales de 1,3-dimetilimidazolio, sales de 1,2,3-trimetilimidazolio, sales de 1-butil-3-metilimidazonio y sales de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio.

En el caso del disolvente II no miscible con el disolvente I o el líquido iónico para el compuesto de fórmulas II o IV se trata preferentemente de un hidrocarburo alifático o aromático, en particular de tolueno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano, triclorobenceno o clorobenceno o mezclas de los mismos. En combinación con los complejos iónicos de acuerdo con la fórmula II y IV se garantiza con ello que no se disuelvan estos complejos en el disolvente II y así se impide un sangrado del catalizador en conducción de reacción continua.

Como materiales de soporte para las películas de solución de los complejos de carbeno de acuerdo con las fórmulas II o IV son adecuados en el contexto con la tecnología SILP materiales de soporte especialmente inorgánicos, en particular a base de vidrio, óxido de zirconio, dióxido de titanio, dióxido de silicio o materiales de soporte orgánicos poliméricos, en particular en forma de materiales de soporte monolíticos orgánicos poliméricos, por ejemplo a base de poli(estireno)/poli(divinilbenceno), poli(metacrilatos), poli(acrilamidas) o poli(norbornenos) reticulados o poli(ciclooctenos). Estos materiales de soporte tienen la ventaja de que no se hinchan o solo muy poco y por consiguiente en conducción de reacción continua no establecen contrapresiones altas. Una reacción continua de los sustratos es por tanto ventajosa ya que a este respecto se conducen uno o varios sustratos de manera continua al recipiente de reacción y los productos de reacción que resultan de esto se descargan continuamente de éste, lo que puede conducir a su vez a números de cambios más altos. De esta manera pueden realizarse reacciones de metátesis de olefinas en condiciones de dos fases continuas (véase Chem. Eur. J. 2012, 18, 14069).

Las indicaciones anteriores con respecto a la reacción de sustratos con complejos de carbeno de acuerdo con las fórmulas II o IV, que se disuelven en un disolvente orgánico o en un líquido iónico y se aplican en forma de una película sobre un material de soporte adecuado, se refieren igualmente a correspondientes usos de estos compuestos y procedimientos que se realizan de acuerdo con estas especificaciones.

Los complejos de carbeno de acuerdo con las fórmulas I a IV presentan una reactividad preferentemente alta en reacciones de metátesis de olefinas, la polimerización de 1-alquinos y la ciclopimerización de diinos y tienen una tolerancia significativamente mejorada frente a grupos funcionales que los complejos de alquilideno metálico del

grupo VI anteriores. Así son estables por ejemplo representantes de los complejos de carbeno N-heterocíclicos de acuerdo con la invención según una de las fórmulas I a IV en presencia de aldehídos, aminas secundarias, ácidos carboxílicos, nitrilos y alcoholes. Debido a esta tolerancia funcional claramente elevada en comparación con complejos de carbeno de Schrock conocidos de metales del grupo VI, se amplía claramente el espectro de uso en reacciones de metátesis de olefinas.

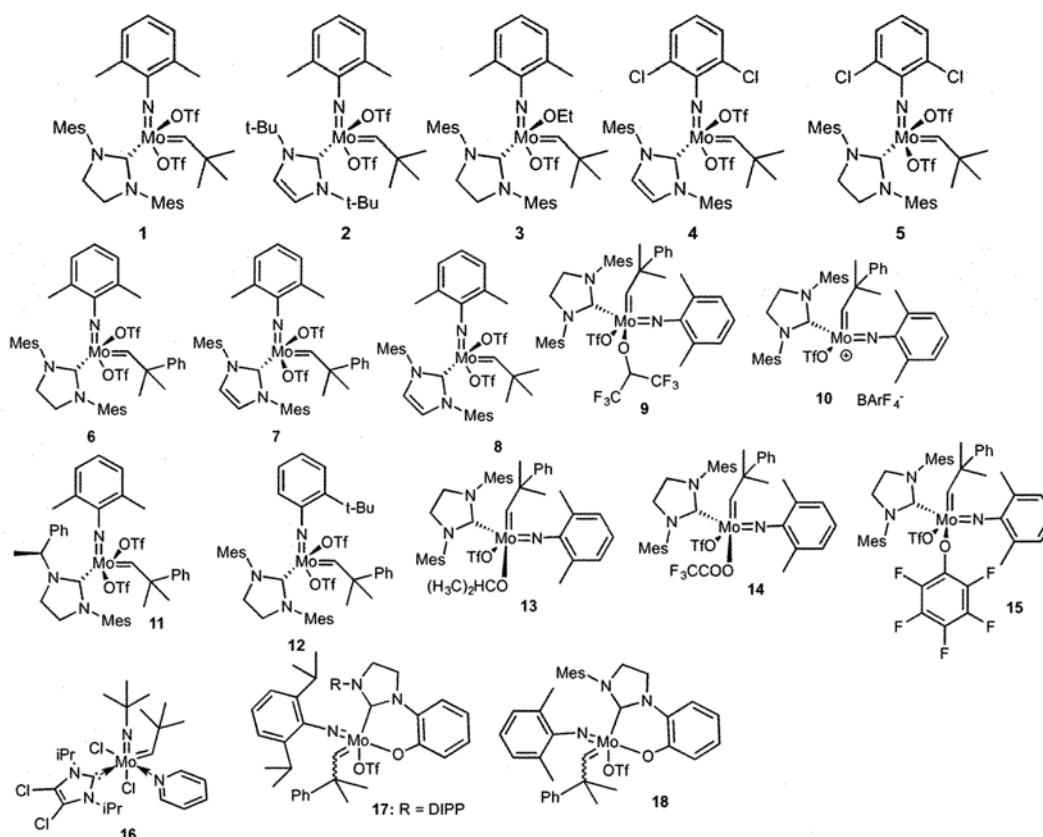
La invención se explicará en más detalle a continuación por medio de ejemplos. Se anteponen algunas consideraciones generales:

En el caso de que no se mencione lo contrario, se realizaron todas las etapas de reacción en ausencia de oxígeno y humedad bajo N₂ o Ar o bien por medio de técnica de Schlenk o en cajas de gas protector (MBraun LabMaster 130) en equipo de vidrio seco. El disolvente deuterado CD₂Cl₂ se secó sobre P₂O₅ y se transfirió a vacío, benceno se secó sobre Na y se destiló. Se purificaron tolueno, dietiléter, THF y CH₂Cl₂ por medio de un sistema de purificación de disolvente (SPS, MBraun). Los reactivos obtenidos comercialmente y el d₆-DMSO y CDCl₃ usado se usaron sin purificación adicional.

Los espectros de RMN se registraron con ayuda de espectrómetro Bruker 400 (400 MHz para protón, 101 MHz para carbono y 376 MHz para flúor) a 20 °C, calibrándose las señales residuales con respecto a los disolventes internos. Los desplazamientos de las señales están indicados en ppm. Los espectros IR se registraron en un Bruker-Vektor 22 por medio de tecnología ATR. Las masas y distribuciones molares se registraron por medio de cromatografía de permeación en gel a alta temperatura (HT-GPC) en tres columnas consecutivas Waters Styragel HR4 4,6x300 mm en triclorobenceno a 145 °C en un sistema PSS HAT-GPC. La velocidad de flujo ascendía a 1 ml/min. El patrón de poliestireno estrechamente distribuido en el intervalo de 162 < Mn < 6035000 g·mol⁻¹ (Easi Vial-rojo, amarillo y verde) se usó de Polymer Laboratories.

Los ejemplos descritos a continuación 1 a 16, 34 a 36 y 38 a 53 se refieren a la preparación de complejos de carbeno de acuerdo con las fórmulas I a IV, mientras que los otros ejemplos 17 a 33, 37 y 55 a 57 se dedican a reacciones de metátesis de olefinas con ayuda de los complejos de carbeno de acuerdo con la invención.

Ejemplos



Estructura de catalizadores de Mo seleccionados. DIPP = 2,6-di(2-propil)fen-1-ilo.

Ejemplo 1 (preparación de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CH-tBu)(OTf)₂) (1) Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CH-tBu)(OTf)₂(DME) (0,300 g, 0,445 mmol) se disolvió en 8 ml de benceno y se mezcló con una solución de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolilideno (0,136 g, 0,445 mmol) en 5 ml de benceno. La solución de reacción se agitó durante tres horas, se decantó el benceno y el residuo se lavó con benceno. Rendimiento: 0,32 g (81 %, polvo

amarillo). El material cristalino pudo obtenerse mediante recristalización en CH_2Cl_2 . RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ (isómero *syn*, 99,9 %) 12,76 (s, 1, CHCMe_3 , $J_{\text{CH}}=118$ Hz), 7,06-6,61 (7H, ArH), 3,98 (4H, CH_2NC), 2,69-1,71 (24H, Me), 0,93 (s, 9H, CH_2CMe_3); RMN- ^{19}F (CD_2Cl_2): δ -74,65 (SO_3CF_3), -76,7 (SO_3CF_3). RMN- ^{13}C (CD_2Cl_2): δ 320,9 ($\text{CH}-\text{fBu}$), 208,7 ($\text{CN}_{\text{carbano}}$), 154,6 (C_{ipso}), 140,4 (C_{orto}), 137,1 (C_{arilo}), 136,8 (C_{arilo}), 135,7 (C_{arilo}), 131,1 (CH_{arilo}), 130,5 (CH_{arilo}), 130,1 (CH_{arilo}), 128,2 (C_{arilo}), 120,2 (q, CF_3 , $J = 319$ Hz), 119,8 (q, CF_3 , $J = 320$ Hz), 53,1 (CMe_3), 50,7 (CH_2 -imidazolleno), 30,5 (CMe_3), 21,3 (CH_3), 19,0 (CH_3), 18,9 (CH_3); análisis calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{MoN}_3\text{O}_6\text{S}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 45,54; H, 4,96; N, 4,31. hallado: C, 45,52; H, 4,75; N, 4,37.

Ejemplo 2 (preparación de $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{fBu})(\text{OTf})_2$) (2) $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CH}-\text{fBu})(\text{OTf})_2(\text{DME})$ (0,100 g, 0,148 mmol) se disolvió en 3 ml de benceno. Se añadió 1,3-di-*t*-butilimidazol-2-ilideno (0,027 g, 0,15 mmol), igualmente disuelto en benceno, con agitación. Tras agitación durante tres horas se separó por decantación del precipitado y el residuo se lavó con benceno. Rendimiento: 0,060 g (65 %, polvo amarillo). El material cristalino pudo obtenerse mediante recristalización en CH_2Cl_2 . RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 14,60 (s, 1H, CHCMe_3 , $J_{\text{CH}} = 121$ Hz, isómero *syn*), 7,12-6,95 (3H, ArH), 2,60 (2H, CHNC), 1,80-1,67 (24H, Me), 1,32 (s, 9H, CH_2CMe_3); RMN- ^{19}F (CD_2Cl_2): δ -77,68, -77,69, -77,70, -77,71 (CF_3SO_3), -78,06, -78,07, -78,08, -78,09 (CF_3SO_3); RMN- ^{13}C (CD_2Cl_2): δ 329,6 ($\text{CH}-\text{fBu}$), 175,4 ($\text{CN}_{\text{carbano}}$), 154,3 (C_{ipso}), 142,2 (C_{arilo}), 136,9 (C_{arilo}), 129,7 (CH_{arilo}), 129,6 (CH_{arilo}), 128,9 (CH_{arilo}), 121,7 ($\text{CC}=\text{C}$), 120,6 ($\text{CC}=\text{C}$), 119,8 (q, CF_3 , $J = 318$ Hz), 119,7 (q, CF_3 , $J = 319$ Hz), 61,7 (NCMe_3), 61,3 (CMe_3), 32,8 (CMe_3), 30,5 (CMe_3), 30,1 (CMe_3), 21,1 (CH_3), 18,4 (CH_3). Análisis calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{MoN}_3\text{O}_6\text{S}_2$: C, 40,84; H, 5,27; N, 5,50. hallado: C, 40,88; H, 5,20; N, 5,56.

Ejemplo 3 (preparación de $\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_3)(\text{OTf})(\text{OEt})$) (3) Se disolvió etóxido de sodio (0,0120 g, 0,1842 mmol) en 5 ml de dietiléter:THF, 1:1. Entonces se añadió $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CH}-\text{fBu})(\text{OTf})_2$ (0,080 g, 0,090 mmol). Tras agitación durante dos horas se separó el disolvente, se disolvió el residuo en 5 ml de diclorometano y se filtró a través de Celite. La recristalización en diclorometano dio como resultado el material cristalino amarillo en un 40 % de rendimiento. RMN- ^1H (CD_2Cl_2): δ 12,30 (s, 1H, CHCMe_3), 6,94-6,65 (7H, ArH), 4,15 (4H, CH_2NC), 3,69 (2H, OCH_2CH_3), 2,53-2,24 (24H, Me), 1,82 (3H, OCH_2CH_3), 1,14 (s, 9H, CH_2CMe_3); RMN- ^{19}F (CD_2Cl_2): δ -79,05 (CF_3SO_3).

Ejemplo 4 (preparación de $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_3)(\text{OTf})_2(\text{IMes})$) (4): En la caja de guantes se dispuso $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_3)(\text{OTf})_2(\text{DME})$ (0,432 g, 0,605 mmol) en un matraz de Schlenk de 25 ml. El complejo se disolvió en 15 ml de tolueno y se enfrió durante 30 min a -40 °C. Se disolvió 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno (0,184 g, 0,605 mmol, 1 equiv.) en 3 ml de tolueno y se enfrió igualmente. Con agitación se añadió la solución de NHC fría gota a gota al complejo metálico. El color se modificó lentamente para dar naranja oscuro. La mezcla de reacción se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. Tras algunos minutos comenzó un enturbiamiento y se formó un precipitado. A continuación se concentró el disolvente hasta aprox. 1/3 y se enfrió la suspensión durante 30 min. El sólido precipitado se separó por filtración y se lavó con algo de tolueno frío. El producto bruto se obtiene como sólido amarillo y puede recristalizarse en diclorometano (0,450 g, 80 %). RMN- ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1,12$ (s, 9H, fBu), 2,10 (s, 6H, *o*-Mes-Me), 2,11 (s, 6H, *o*-Mes-Me), 2,24 (s, 6H, *p*-Mes-Me), 6,68 (s, a, 2H, Mes-Ar), 6,98 (s, a, 2H, Mes-Ar), 7,14 (m, 3H, Ar), 7,22 (s, 2H, N-CH-CH-N), 12,94 (s, 1H, Mo=CH); RMN- ^{13}C (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 18,9$ (*o*-Mes-Me), 19,0 (*o*-Mes-Me), 21,3 (*p*-Mes-Me), 31,4 (CMe_3), 50,6 (CMe_3), 124,4, 126,4, 128,3, 129,5, 130,3, 130,9, 134,7, 135,9, 136,3, 136,5, 141,0 (*ipso*-Mes), 149,9 (*ipso*-Imido), 185,2 (N-C-N), 327,4 (Mo=CH, $J_{\text{C-H}} = 119,5$ Hz); RMN- ^{19}F (375 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -75,07$, -76,56.

Ejemplo 5 (preparación de $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_3)(\text{OTf})_2(\text{IMesH}_2)$) (5). En la caja de guantes se dispuso $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_3)(\text{OTf})_2(\text{DME})$ (0,198 g, 0,277 mmol) en un matraz de Schlenk de 25 ml. El complejo se disolvió en 15 ml de tolueno y se enfrió durante 30 min a -40 °C. Se disolvió 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno (0,085 g, 0,277 mmol, 1 equiv.) en 3 ml de tolueno y se enfrió igualmente. Con agitación se añadió la solución de NHC fría gota a gota al complejo metálico. El color se modificó lentamente para dar naranja oscuro. La mezcla de reacción se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. Tras algunos minutos comenzó un enturbiamiento y se formó un precipitado. A continuación se concentró el disolvente hasta aprox. 1/3 y se enfrió la suspensión durante 30 min. El sólido precipitado se separó por filtración y se lavó con algo de tolueno frío. El producto bruto se obtiene como sólido amarillo y puede recristalizarse en diclorometano (0,185 g, 72 %).

Ejemplo 6 (preparación de $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2$) (6): $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2(\text{DME})$ (0,20 g, 0,2720 mmol) se dispuso en 8 ml de benceno: 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidin-2-ilideno (0,0830 g, 0,2720 mmol) se disolvió en 1 ml de benceno y se añadió gota a gota. A este respecto pudo observarse un cambio de color rápido de amarillo a rojo oscuro con formación simultánea de precipitado. Tras agitar durante tres horas se separó por decantación el benceno a continuación, el residuo se lavó con benceno y se secó a vacío. El producto pudo aislarse como sólido amarillo (0,15 g, 81 %). Como alternativa puede disolverse el sólido amarillo en una cantidad mínima de diclorometano y puede cristalizarse a -30 °C durante 24 h, obteniéndose un material cristalino con el 69 % de rendimiento. RMN- ^1H (CD_2Cl_2): $\delta = 13,11$ (s, 1H, CHCMe_2Ph , $J_{\text{CH}} = 114$ Hz), 7,19-6,95 (m, 9H, ArH), 6,51 (s, 2H, ArH), 3,97 (s, 4H, CHNC), 2,69-1,71 (s, 27H, Me), 1,25 (s, 3H, CHCMe_2Ph) ppm; RMN- ^{19}F (CD_2Cl_2): $\delta = -74,59$ (s, CF_3SO_3 , *trans* con respecto a ligando NHC), -76,53 (s, CF_3SO_3); RMN- ^{13}C (CD_2Cl_2): $\delta = 317,4$ (CHCMe_3), 208,7 ($\text{CN}_{\text{carbano}}$), 154,6 (C_{ipso}), 149,0, 140,4 (C_{orto}), 137,0 (C_{arilo}), 136,4 (C_{arilo}), 135,6 (C_{arilo}), 130,9 (C_{arilo}), 130,5 (C_{arilo}), 130,2 (C_{arilo}), 128,4 (C_{arilo}), 128,2 (C_{arilo}), 126,9 (C_{arilo}), 125,9 (C_{arilo}), 121,6 (q, CF_3 , $J = 319$ Hz), 118,5 (q, CF_3 , $J = 320$ Hz), 56,8 (CMe_2Ph), 53,1 (CH_2 -imidazolidineno), 32,9 (CMe_2Ph), 29,6 (CMe_2Ph), 21,3 (CH_3), 19,0 (CH_3), 18,9 (CH_3); Análisis elemental: $\text{C}_{41}\text{H}_{47}\text{F}_6\text{MoN}_3\text{O}_6\text{S}_2$; calculado: C 51,68, H 5,02, N 4,41; hallado: C 51,81, H 4,88, N 4,35.

Ejemplo 7 (preparación de $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMes})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2$) (7): $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2(\text{DME})$ (0,1500 g, 0,204 mmol) se disolvió en 6 ml de benceno y se añadió a la solución dispuesta de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno (0,0620 g, 0,2040 mmol) en un 1 ml de benceno. Se realizó

un cambio de color repentino de amarillo a rojo oscuro con formación simultánea de precipitado. La mezcla de reacción se agitó durante tres horas y a continuación se separó por decantación el disolvente. El residuo se lavó con benceno y se secó a vacío. Se obtuvo un sólido amarillo (0,13 g, 85 %). El producto amarillo puede recristalizarse en una cantidad mínima de diclorometano a -30 °C (65 %). RMN-¹H (CD₂Cl₂): δ = 13,18 (s, 1H, CHCMe₂Ph, JCH = 118 Hz), 7,21-6,95 (m, 9H, ArH), 6,56 (s, 2H), 4,29 (s, 2H, CHNC), 2,60-1,97 (s, 27H, Me), 1,29 (s, 3H, CHCMe₂Ph) ppm; RMN-¹⁹F (CD₂Cl₂): δ = -74,92 (s, CF₃SO₃, *trans* con respecto a ligando NHC), -76,53 (s, CF₃SO₃); RMN-¹³C (CD₂Cl₂): δ = 317,0 (CHCMe₃), 184,3 (CNC_{carbeno}), 154,8 (C_{ipso}), 149,0, 141,3 (C_{orto}), 136,4 (C_{arilo}), 135,9 (C_{arilo}), 135,5 (C_{arilo}), 130,6 (C_{arilo}), 130,1 (C_{arilo}), 130,0 (C_{arilo}), 128,6 (C_{arilo}), 128,2 (C_{arilo}), 126,9 (C_{arilo}), 126,4 (C_{arilo}), 125,9 (C_{arilo}), 121,6 (CC=C), 121,4 (CC=C), 118,4 (q, CF₃, J = 318 Hz), 118,3 (q, CF₃, J = 319 Hz), 56,8 (CMe₂Ph), 33,2 (CMe₂Ph), 29,8 (CMe₂Ph), 21,4 (CH₃), 20,6 (CH₃), 18,7 (CH₃); Análisis elemental: C₄₁H₄₅F₆MoN₃O₆S₂; calculado: C 51,79, H 4,88, N 4,42; hallado: C 51,73, H 4,80, N 4,39.

El catalizador Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMes)(CH-tBu)(OTf)₂ (8) se preparó de manera análoga al ejemplo 2, usándose en lugar de 1,3-di-t-butimidazol-2-iliden una cantidad correspondiente de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno.

Ejemplo 8 (preparación de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CHCMe₂Ph)(OTf)(OCH(CF₃)₂)) (9): Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂(DME) (0,0400 g, 0,0420 mmol) se disolvió en una cantidad mínima (~2 ml) de C₂H₄Cl₂, la solución se enfrió hasta -30 °C y a continuación se añadió LiOCH(CF₃)₂ (0,0050 g, 0,0420 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante dos horas a temperatura ambiente y a continuación se separó por filtración a través de Celite. Tras la separación del disolvente a vacío se obtuvo un sólido amarillo. El residuo se disolvió en una cantidad mínima de diclorometano y se cristalizó durante varios días a -30 °C, para obtener cristales amarillos (63 %). RMN-¹H (CD₂Cl₂): δ = 13,49 (s, 1H, CHCMe₂Ph, JCH = 114 Hz), 7,28-6,41 (m, 14H, ArH), 3,97-3,82 (m, 4H, CH₂NC), 2,32-1,79 (s, 30H, Me); RMN-¹³C (CD₂Cl₂): δ 323,8 (CHCMe₃), 210,0 (CNC_{carbeno}), 155,2 (C_{ipso}), 150,7, 139,5 (C_{orto}), 136,9 (C_{arilo}), 135,8 (C_{arilo}), 135,2 (C_{arilo}), 130,1 (C_{arilo}), 129,9 (C_{arilo}), 129,1 (C_{arilo}), 128,6 (C_{arilo}), 127,8 (C_{arilo}), 126,6 (C_{arilo}), 125,8 (C_{arilo}), 121,6 (CF₃), 118,4 (q, CF₃), 76,07-75,11 (q, OCH(CF₃)₂), 56,1 (CMe₂Ph), 51,9 (CH₂-imidazolideno), 37,2 (CMe₂Ph), 29,3 (CMe₂Ph), 21,5 (CH₃), 21,3 (CH₃), 19,0 (CH₃), 18,9 (CH₃); RMN-¹⁹F (CD₂Cl₂): δ = -73,07-73,14 (q, CF₃), -77,33-73,40 (q, CF₃), -78,07 (s, CF₃SO₃, *trans* con respecto a ligando NHC). Análisis elemental: C₄₄H₅₀Cl₂F₉MoN₃O₄S; calculado: C 50,05, H 4,87, N 3,98; hallado: C 50,51, H 4,85, N 4,07.

Ejemplo 9 (preparación de [Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OTf)(IMesH₂)⁺ B(3,5-(CF₃)₂-C₆H₃)₄⁻]) (10): [Ag⁺B(3,5-(CF₃)₂-C₆H₃)₄⁻] (0,0874 g, 0,0879 mmol) se disolvió en 1 ml de C₂H₄Cl₂ y se añadió a -30 °C a una solución de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂(DME) (0,08370 g, 0,0879 mmol) en 2 ml de C₂H₄Cl₂. La mezcla de reacción se agitó durante la noche, a continuación se filtró a través de Celite y se separó a vacío el disolvente. El residuo amarillo se suspendió en cantidad mínima de diclorometano y se almacenó a -30 °C durante varios días para aislar el producto en forma de cristales amarillos en ~60 % de rendimiento. RMN-¹H (CD₂Cl₂): δ = 12,90 (s, 1H, CHCMe₂Ph, JCH = 127 Hz), 7,72-6,97 (m, 20H, ArH), 4,06 (s, 4H, CH₂NC), 2,37-0,92 (s, 33H, Me); RMN-¹³C (CD₂Cl₂): δ = 325,0 (CHCMe₃), 206,7 (CNC_{carbeno}), 163,1-162,59 (q, ¹J_{B-C} = 50 Hz), 154,0 (C_{ipso}), 144,3, 143,2, 142,4, 141,3 (C_{orto}), 137,1 (C_{arilo}), 135,4 (C_{arilo}), 132,5 (C_{arilo}), 131,6 (C_{arilo}), 130,6 (C_{arilo}), 130,0 (C_{arilo}), 129,6 (C_{arilo}), 129,2 (C_{arilo}), 129,0 (C_{arilo}), 128,8 (C_{arilo}), 128,6 (C_{arilo}), 127,8 (C_{arilo}), 126,7 (C_{arilo}), 126,3 (C_{arilo}), 123,8, 121,1, 118,1, 57,5 (CMe₂Ph), 52,8 (CH₂-imidazolideno), 28,8 (CMe₂Ph), 21,4 (CH₃), 21,3 (CH₃), 20,7 (CH₃), 19,8 (CH₃), 18,7 (CH₃), 18,0 (CH₃). RMN-¹⁹F (CD₂Cl₂): δ = -62,89 (s, 3F), -75,66 (s, CF₃SO₃, *trans* con respecto al ligando imido).

Ejemplo 10 (preparación de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(3-mesitil-1-(1-feniletíl)-imidazol-2-ilideno)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂) (11): Se suspendió tetrafluoroborato de 3-mesitil-1-(1-feniletíl)-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-ilo (0,0820 g, 0,2160 mmol) en 2 ml de benceno. A la suspensión se añadió con agitación KHMDS (0,0430 g, 0,2160 mmol). Tras un tiempo de reacción de una hora se filtró la solución de benceno transparente a través de Celite. Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂(DME) (0,1580 g, 0,2160 mmol; J. Organomet. Chem. 1993, 459, 185) se disolvió en 8 ml de benceno y se agitó la solución durante 15 minutos. A esta se añadió a continuación la solución de benceno filtrada previamente del NHC libre, pudiéndose observar un cambio de color repentino de amarillo a rojo oscuro. Tras agitar durante tres horas se separó el benceno, se lavó el residuo amarillo con *n*-pentano y se secó a vacío (0,0110 g, 85 %). El residuo se disolvió en cantidad mínima de diclorometano y se almacenó durante varios días a -30 °C, para obtener cristales amarillos (60 %). RMN-¹H (CD₂Cl₂): δ = 14,73 (s, 1H, CHCMe₂Ph), 7,36-6,99 (m, 14H, ArH), 6,29 (s, 1H, ArMes), 4,08-3,80 (m, 4H, CH₂NC), 2,46-1,39 (s, 24H, Me); RMN-¹⁹F (CD₂Cl₂): δ = -77,06 (s, CF₃SO₃), -77,77 (s, CF₃SO₃, *trans* con respecto a ligando NHC); análisis elemental calculado para C₄₁H₄₇Cl₂F₆MoN₃O₆S₂; C 48,14, H 4,73, N 4,10; hallado: C 48,17, H 4,68, N 4,06.

Ejemplo 11 (preparación de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CHCMe₃)(OTf)(OCH(CH₃)₂)) (13): Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CHCMe₃)(OTf)₂ (0,080 g, 0,0900 mmol) se disolvió en una cantidad mínima (~2 ml) de C₂H₄Cl₂, la solución se enfrió hasta -30 °C y a continuación se añadió LiOCH(CH₃)₂ (0,0050 g, 0,0900 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante dos horas a temperatura ambiente, a continuación se filtró a través de Celite y se separó el disolvente a vacío. El residuo amarillo se suspendió en cantidad mínima de diclorometano y se almacenó a -30 °C durante varios días para aislar el producto en forma de cristales amarillos en ~63 % de rendimiento.

El catalizador Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CHCMe₃)(OTf)(OCCF₃) (14) se preparó de manera análoga al ejemplo 11, usándose en lugar de LiOCH(CH₃)₂ una correspondiente cantidad de trifluoroacetato de litio.

Ejemplo 12 (preparación de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CHCMe₃)(OTf)(OC₆F₅)) (15): Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CHCMe₃)(OTf)₂ (0,0300 g, 0,0315 mmol) se disolvió en una cantidad mínima (~2 ml) de C₂H₄Cl₂, la solución se enfrió hasta -30 °C y a continuación se añadió LiOC₆F₅ (0,0050 g, 0,0315 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante dos horas a temperatura ambiente y a continuación se separó por filtración a través de Celite. Tras la separación del disolvente a vacío se obtuvo un sólido amarillo. El residuo se disolvió en cantidad mínima de diclorometano y se almacenó durante varios días a -30 °C para obtener cristales amarillos.

Ejemplo 13 (preparación de Mo(N-2-*t*Bu-C6H4)(IMesH₂)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂ (12): Mo(N-2-*t*Bu-C6H4)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂(DME)) (0,0320 g, 0,0430 mmol) se disolvió en primer lugar en 2 ml de tolueno. Se disolvió 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidin-2-ilideno (0,0130 g, 0,0430 mmol) en 1 ml de tolueno. A este respecto pudo observarse un cambio de color de amarillo a naranja claro. Tras agitar durante tres horas se separó el tolueno a

5 continuación y el residuo se secó a vacío. El producto pudo aislarse como sólido amarillo.

Ejemplo 14 (preparación de Mo(N-*t*Bu)(Cl)₂(1,3-*i*Pr-2,4,5-Cl₂-imidazol-2-ilideno)(piridin)(CHCMe₃) (16): Mo(N-*t*Bu)(Cl)₂(piridin)₂(CHCMe₃) (0,036 g, 0,078 mmol) se disolvió en 5 ml de diclorometano. Se añadió 1,3-Me₂-4,5-Cl₂-imidazol-2-ilideno-Agl (0,036 g, 0,36 mmol, 1,0 equiv.) como sólido. La suspensión se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. A continuación se filtró la suspensión a través de Celite y se separó el disolvente. El sólido

10 amarillo claro se suspendió en 4 ml de diclorometano y se filtró otra vez. El disolvente se separó y el sólido se lavó con *n*-pentano. El producto se obtuvo como sólido naranja claro. Rendimiento: 0,039 g (82 %). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1,55 (s, a, 9H, *t*Bu), 1,67 (s, a, 9H, *t*Bu), 1,71 (d, a, 12H, *i*Pr-Me), 4,98 (m, a, 2H, *i*Pr-CH), 7,56 (m, a, 2H, pir), 8,02 (m, a, 1H, pir), 9,21 (m, ar, 1H, pir), 9,86 (m, ar, 1H, pir), 14,38 (s, a, 1H, Mo=CH).

Ejemplo 15 (Síntesis de cat. 17): Se suspendieron 31,1 mg (0,076 mmol) de tetrafluoroborato de 1-(2,6-diisopropilfenil)-3-(2-hidroxifenil)-4,5-dihidroimidazolio y 25,4 mg (0,152 mmol) de LiHMDS en benceno. Después de que se agitó durante 1 h a temperatura ambiente, se separó por filtración el sólido y el filtrado se añadió gota a gota a una solución de 60 mg (0,076 mmol) de Mo(N-2,6-C₆H₃*i*Pr₂)(CH₂CMe₂Ph)(OSO₂CF₃)₂(DME). La solución amarilla se volvió a este respecto algo más oscura y se enturbió ligeramente. Se agitó durante 3 h a temperatura ambiente y a continuación se filtró a través de Celite. El disolvente se separó con presión reducida y el sólido amarillo obtenido se disolvió en poco diclorometano. A -35 °C se obtuvieron cristales amarillos. RMN-¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz) δ = 13,64 (s, 1H, CHCMe₂Ph, J_{CH} = 119 Hz); 7,50-7,41 (m, 2H, CH); 7,28-7,18 (m, 5H, CH); 7,17-7,01 (m, 7H, CH); 6,95 (dd, J = 7,79, 1,32 Hz; 1H, CH); 4,60-4,47 (m, 1H, CH); 4,38-4,26 (m, 1H, CH); 4,07-3,94 (m, 1H, CH); 3,93-3,80 (m, 1H, CH); 3,72-3,56 (m, 2H, CH); 2,68 (hept, J = 6,88 Hz; 1H, CH); 2,51 (hept, J = 6,51 Hz; 1H, CH); 1,14 (d, J = 6,81 Hz; 6H, CH₃); 1,03 (s, 3H, CH₃); 0,98 (d, J = 6,84 Hz; 3H, CH₃); 0,5 (d, J = 6,81 Hz; 3H, CH₃); 0,84 (d, J = 6,86 Hz; 6H, CH₃); 0,3 (d, J = 6,74 Hz; 3H, CH₃); 0,6 (d, J = 6,80 Hz; 3H, CH₃); RMN-¹⁹F (CD₂Cl₂) δ = -77,94 (SO₃CF₃); RMN-¹³C (CD₂Cl₂, 100 MHz) δ = 316,9 (CH-Me₂Ph), 205,9 (CNC_{arbeno}), 152,2 (Car.), 151,9 (Car.), 149,3 (Car.), 147,4 (Car.), 146,5 (Car.), 145,7 (Car.), 137,2 (Car.), 130,3 (Car.), 129,7 (Car.), 128,5 (Car.), 128,4 (Car.), 126,9 (Car.), 126,7 (Car.), 126,6 (Car.), 126,4 (Car.), 125,3 (Car.), 123,2 (Car.), 120,9 (Car.), 120,6 (Car.), 119,9 (q, CF₃, J = 319 Hz), 117,5 (Car.), 55,6 (CH₂-imidazolilideno), 54,9 (CH₂-imidazolilideno), 49,4 (CMe₂Ph), 34,8, 29,7, 28,7, 28,5, 26,6, 26,1, 25,9, 24,3, 23,4, 22,7, 21,5.

Ejemplo 16 (preparación de cat. 18): Se suspendieron 30,03 mg (0,086 mmol) de tetrafluoroborato de 1-(mesitil)-3-(2-hidroxifenil)-4,5-dihidroimidazolio y 27,30 mg (0,163 mmol) de LiHMDS en benceno y se agitaron durante 2 h a temperatura ambiente. El LiBF₄ producido se separó por filtración y el filtrado se añadió gota a gota lentamente a una solución de 60 mg (0,086 mmol) de Mo(N-2,6-C₆H₃Me₂)(CH₂CMe₂Ph)(OSO₂CF₃)₂(DME) en benceno. La mezcla de reacción se agitó durante 3 h a temperatura ambiente y a continuación se filtró a través de Celite. El disolvente se separó con presión reducida y el residuo se disolvió en poco diclorometano. Se añadieron un par de gotas de *n*-pentano y el producto se obtuvo a -35 °C como cristales amarillos oscuros. RMN-¹H (CD₂Cl₂, 400 MHz) δ = (*anti/syn* 2:3) 14,46; 12,81 (s, 1H, CHCMe₂Ph, J_{CH} = 147 Hz (*anti*), 116 Hz (*syn*)); 7,31-7,13 (m, 7H, CH); 7,11-7,02 (m, 2H, CH); 7,01-6,76 (m, 3H, CH); 6,70; 6,63 (s, a, 1H, CH); 6,14; 6,02 (s, a, 1H, CH); 4,44-4,15 (m, 2H, CH₂); 2,30 (s, CH₃); 2,22 (s, 3H, CH₃); 2,07 (s, CH₃); 2,05 (s, 3H, CH₃); 1,98 (s, CH₃); 1,84 (s, CH₃); 1,70 (s, CH₃); 1,69 (s, CH₃); 1,57 (s, CH₃); 1,44 (s, CH₃); 1,38 (s, CH₃); 1,30 (s, CH₃); RMN-¹⁹F (CD₂Cl₂) δ = -78,13 (SO₃CF₃); -78,21 (SO₃CF₃); RMN-¹³C (CD₂Cl₂, 100 MHz) δ = 330,2 (CH-Me₂Ph), 309,3 (CH-Me₂Ph), 210,4 (CNC_{arbeno}), 208,1 (CNC_{arbeno}), 154,8 (Car.), 154,6 (Car.), 153,6 (Car.), 151,8 (Car.), 147,8 (Car.), 147,7 (Car.), 140,3 (Car.), 138,9 (Car.), 136,4 (Car.), 136,1 (Car.), 136,0 (Car.), 135,6 (Car.), 135,5 (Car.), 135,3 (Car.), 134,6 (Car.), 130,1 (Car.), 130,1 (Car.), 130,0 (Car.), 129,7 (Car.), 129,4 (Car.), 129,3 (Car.), 128,2 (Car.), 127,8 (Car.), 127,7 (Car.), 127,3 (Car.), 126,7 (Car.), 126,7 (Car.), 126,6 (Car.), 126,5 (Car.), 126,1 (Car.), 126,0 (Car.), 121,0 (Car.), 120,7 (Car.), 120,4 (Car.), 120,1 (Car.), 120,0 (q, CF₃, J = 319 Hz), 120,0 (q, CF₃, J = 320 Hz), 117,8 (Car.), 117,3 (Car.), 54,7 (CH₂-imidazolilideno), 54,2 (CH₂-imidazolilideno), 51,7 (CH₂-imidazolilideno), 51,3 (CH₂-imidazolilideno), 49,7 (CMe₂Ph), 49,5 (CMe₂Ph), 32,4 (CH₃), 29,2 (CH₃), 29,2 (CH₃), 27,3 (CH₃), 21,1 (CH₃), 21,0 (CH₃), 20,5 (CH₃), 19,0 (CH₃), 18,5 (CH₃), 18,0 (CH₃), 17,8 (CH₃), 17,3 (CH₃).

Ejemplo 17 (ROMP de 5,6-bis((pentiloxi)metil)biciclo[2.2.1]hept-2-eno): A una disolución previamente dispuesta del monómero (0,05 g, 0,167 mmol) en 2 ml de diclorometano se añadió en una vez a temperatura ambiente una solución de catalizador de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂ (6) (0,0032 g, 0,0033 mmol) en 0,5 ml de diclorometano. La mezcla se agitó durante cuatro horas y el polímero a continuación se precipitó en *n*-pentano. La fase de lavado se concentró y se precipitó de nuevo. El polímero incoloro se lavó con *n*-pentano y se secó (0,045 g, 90 %). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 5,27-5,15 (m, 2H), 3,34 (s a, 10H), 2,70 (s a, 1H), 2,31 (s a, 1H), 1,93 (s a, 2H), 1,54 (s a, 4H), 1,32 (s a, 8H), 0,89 (s a, 6H). RMN-¹³C (101 MHz, CDCl₃): δ = 134, 133,7, 71,25-70,25 (m), 50,9-39,91 (m), 29,7, 29,6, 28,7, 22,7, 14,2; FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2928 (s), 2854 (s), 1460 (m), 1369 (m), 1104 (s), 967 (w), 734 (w); M_n=4000 g/mol, PDI = 1,03, σ_{trans} = 88 %.

Con Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMes)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂ (7) (0,0032 g, 0,0033 mmol) en diclorometano (0,5 ml) y el monómero (0,05 g, 0,167 mmol) en diclorometano (2 ml) se aisló el polímero con un rendimiento del 84 % (0,042 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 5,27-5,17 (m, 2H), 3,34 (s a, 10H), 2,70 (s a, 1H), 2,31 (s a, 1H), 1,93 (s a, 2H), 1,54 (s a, 4H), 1,32 (s a, 8H), 0,89 (s a, 6H). RMN-¹³C (101 MHz, CDCl₃): δ = 134, 133,7, 71,12-70,63 (m), 47,60-39,92 (m), 29,7, 28,7, 22,7, 14,2; FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2928 (s), 2854 (s), 1460 (m), 1369 (m), 1104 (s), 967 (w), 733 (w); M_n=8200 g/mol, PDI = 1,06, σ_{trans} = 93 %.

Con Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CHCMe₂Ph)(OTf)(OCH(CF₃)₂) (9) (0,0026 g, 0,00271 mmol) en diclorometano (0,5 ml) y el monómero (0,04 g, 0,1358 mmol) en diclorometano (2 ml) se preparó el polímero con un rendimiento del 28 % (0,012 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 5,27-5,17 (m, 2H), 3,34 (s a, 10H), 2,70 (s a, 1H), 2,31 (s a, 1H),

1,93 (s a, 2H), 1,54 (s a, 4H), 1,32 (s a, 8H), 0,89 (s a, 6H). RMN-¹³C (101 MHz, CDCl₃): δ = 134, 133,6, 71,11-70,11 (m), 47,60-39,78 (m), 29,6, 29,5, 28,5, 22,6, 22,5, 14,2; FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2928 (s), 2854 (s), 1460 (m), 1369 (m), 1104 (s), 966 (w), 737 (w); M_n = 11400 g/mol, PDI = 1,22, σ_{trans} = 64 %.

Ejemplo 18

5 La polimerización del mismo monómero con Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(*i*-tBu)(CH-*t*Bu)(OTf)₂ (2) (0,050 g de monómero, 2,6 mg de catalizador) proporciona el polímero en un 60 % de rendimiento aislado (M_n = 8500 g/mol), PDI = 1,1, σ_{trans} = 50%).

Ejemplo 19 (ROMP de 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diilbis(metilen)diacetato):

10 Una solución enfriada (-35 °C) de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(*i*-tBu)(CH-*t*Bu)(OTf)₂ (2) (0,0045 g, 0,0050 mmol) en CH₂Cl₂ (0,5 ml) se añadió a una solución del monómero (0,0600 g, 0,2520 mmol) en CH₂Cl₂ (2 ml) a -30 °C. Tras 24 horas se precipitó el polímero mediante adición de pentano, se lavó con pentano y se secó. Rendimiento: 0,058 g (97 %). FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2902 (m), 1732 (s), 1431 (w), 1366 (s), 1220 (s), 1104 (w), 1029 (s), 968 (s), 728 (m). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 5,72-5,58 (m, 2 H), 4,49 (s a, 1 H), 4,18 (m, 5 H), 2,40 (s a, 2 H), 2,03 (s a, 6 H); RMN-¹³C (101 MHz, CDCl₃): δ 170,8, 133,1, 81,4, 61,9, 45,8, 20,9. M_n = 13000 g/mol, PDI = 1,7, σ_{trans} = 85 %.

Ejemplo 20

15 La polimerización de 0,050 g del mismo monómero con 0,0032 g de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(*i*-tBu)(CH-*t*Bu)(OTf)₂ (2) proporcionó el polímero en un 35 % de rendimiento (M_n = 1800 g/mol), PDI = 1,2, σ_{trans} = 33 %).

Ejemplo 21 (ROMP de 2-(N-ciclohexilmetil)norbom-5-eno):

20 A una solución enfriada (-30 °C) de 2-(N-ciclohexilmetil)norbom-5-eno (57,7 mg) en CH₂Cl₂ (2 ml) se añadió una solución de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CH-*t*Bu)(OTf)₂ (1) (40 mg) en CH₂Cl₂ (0,5 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a 80 °C; a continuación se precipitó el polímero mediante adición de pentano, se separó por filtración y se secó (44,5 mg, 90 %). FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3270 (m), 2935 (s), 2860 (m), 2450 (m), 2075 (s), 1681 (m), 1454 (s), 1225 (m), 1159 (s), 1030 (s), 807 (s), 636 (s); RMN-¹H (400 MHz, D₂O, sal clorhidrato): δ = 6,40-5,86 (m), NH₂⁺ parte de la señal de D₂O en 4,7, 3,17 (b), 3,03-2,96 (m), 2,60-2,0 (b, m), 1,93 (b), 1,74 (b), 1,40 (b), 1,28 (b); M_n = 13100 g/mol, PDI = 1,10.

25 Con Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂ (6) (0,0074 g, 0,0078 mmol) y monómero (0,0400 g, 0,1951 mmol) en CH₂Cl₂ (3 ml) se obtuvo el polímero en un 70 % de rendimiento (0,028 g). FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3421 (m), 2935 (s), 2858 (m), 2424 (m), 1630 (m), 1454 (s), 1222 (s), 1155 (s), 1030 (s), 724 (s), 637 (s); RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,69, 8,02, 7,04, 6,92, 6,19, 5,79, 5,77, 5,36, 5,28, 4,52, 3,83, 3,10, 2,96, 2,80, 2,36, 2,14, 2,00, 1,25, 0,86; RMN-¹³C (101 MHz, CDCl₃): δ = 141,2, 138,8, 134,9, 132,0, 130,3, 129,3, 58,1, 49,8, 48,6, 44,5, 42,3, 35,7, 34,3, 24,8, 22,2, 17,8, 14,12.

30 Con Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMes)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂ (7) (0,0075 g, 0,0078 mmol) en diclorometano (0,5 ml) y el monómero (0,04 g, 0,1951 mmol) en cloroformo (2 ml) se obtuvo el polímero con ~65 % de rendimiento (0,026 g). FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3425 (m), 2920 (s), 2858 (m), 2424 (m), 1630 (m), 1454 (s), 1222 (s), 1155 (s), 1030 (s), 724 (s), 637 (s); RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,64, 7,06, 6,22, 6,21, 5,69, 5,34, 3,09, 2,85, 2,34, 2,17, 1,84, 1,82, 1,24, 0,88; RMN-¹³C (101 MHz, CDCl₃): δ = 142,0, 138,8, 134,0, 131,7, 129,8, 50,10, 42,68, 34,4, 24,1, 22,8, 14.

35 Con Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CHCMe₂Ph)(OTf)(OCH(CF₃)₂) (9) (0,0082 g, 0,0078 mmol) en diclorometano (0,5 ml) y el monómero (0,04 g, 0,1951 mmol) en diclorometano (2 ml) se aisló el polímero con un rendimiento del 54 % (0,022 g). RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 6,97, 6,17, 6,07, 5,79, 5,77, 5,35, 5,33, 4,54, 3,45, 3,18, 2,96, 2,82, 2,64, 2,36, 2,31, 1,81, 1,60, 1,24; RMN-¹³C (101 MHz, CDCl₃): δ = 140,7, 138,5, 137,1, 136,6, 135,2, 132,3, 130,3, 58,2, 48,7, 45,0, 42,8, 42,6, 36,2, 31,5, 29,0, 24,8, 21,0, 17,5, 14,4; FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3421 (m), 2935 (s), 2858 (m), 2424 (m), 1630 (m), 1454 (s), 1222 (s), 1155 (s), 1030 (s), 724 (s), 637 (s).

Ejemplo 22 (ROMP de 2-(N,N-dimetilaminometil)norbom-5-eno):

45 A una solución enfriada (-30 °C) de 2-(N,N-dimetilaminometil)norbom-5-eno (79,7 mg) en CH₂Cl₂ (2 ml) se añadió una solución de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CH-*t*Bu)(OTf)₂ (1) (10,5 mg) en CH₂Cl₂ (0,5 ml). Tras agitación durante 24 horas se precipitó el polímero mediante adición de pentano y se separó por filtración y se secó. Rendimiento: 27 mg, (34 %). FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2955 (s), 1629 (s), 1464 (s), 1259 (s), 1151 (s), 1029 (s), 636 (s); RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 6,98, 5,42, 3,14, 2,66, 2,32, 2,20, 2,17, 2,05, 0,85; M_n = 10500 g/mol, PDI = 1,21.

50 Ejemplo 23 (ROMP de norborn-5-en-2,3-dimetanol): Una solución de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CH-*t*Bu)(OTf)₂ (1) (0,0173 g, 0,0194 mmol) en CHCl₃ (1,5 ml) se añadió a una solución del monómero (0,0300 g, 0,1940 mmol) en CHCl₃ (2 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó entonces durante 5 horas a 55 °C. A continuación se precipitó el polímero en pentano, se lavó con pentano y se secó. Rendimiento 80 % (0,024 g). FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3373 (s), 2930 (s), 2884 (s), 1477 (m), 1261 (s), 1109 (s), 1023 (s), 921 (w), 632 (s); RMN-¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 5,48-5,40 (m, 2H), 3,86 (s a, 2H), 3,44 (s a, 4H), 2,45 (s a, 1H), 2,10 (s a, 1H), 1,83 (s a, 1H), 1,57 (s a, 1H), 1,33 (s a, 1H). RMN-¹³C (101 MHz, CDCl₃): δ = 134,8, 129,5, 69,4, 59,3, 47,8, 47,0, 43,8, 43,4, 37,5 (b), 32,3; M_n = 2800 g/mol, PDI = 1,12.

Ejemplo 24 (ROMP de bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbaldehído):

60 Una solución de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CH-*t*Bu)(OTf)₂ (1) (0,006 g, 0,0068 mmol) en CH₂Cl₂ (1,0 ml) se añadió a una solución del monómero (0,0400 g, 0,3438 mmol) en CH₂Cl₂ (1,0 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó entonces durante 20 horas a temperatura ambiente. A continuación se extinguió la reacción con MeOH:HCl (90:10 vol./vol.). El polímero así precipitado se lavó con pentano y se secó. Rendimiento: 55 % (0,022 g). FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2942 (s), 2830 (m), 1720 (s), 1630 (s), 1470 (s), 1255 (s), 1158 (s), 1026 (s), 719 (s), 636 (s); RMN-¹H (400 MHz, THF-*d*₈): δ = 9,53 (CHO), 6,13 (b), 5,95 (b), 4,62 (b), 2,75 (b); RMN-¹³C (101 MHz, THF-*d*₈): δ = 204,6 (CHO), 141,2, 136,9, 131,9, 130,7, 128,7, 43,2, 30,4, 21,2, 19,0, 17,9; M_n = 5000 g/mol, PDI = 2,1 ($M_{n,teor.}$ = 6100 g/mol).

Ejemplo 25 (instrucciones generales para la ciclopimerización de diinos):

El catalizador se disolvió en el disolvente indicado y esta solución se añadió rápidamente a una del monómero en el mismo disolvente. Tras 2 horas se terminaron las polirreacciones mediante adición de metanol húmedo. Tras otros 10 min se precipitó el polímero mediante adición de metanol o pentano y se secó.

Ejemplo 26 (preparación de poli-(4,4,5,5-tetrakis(etoxicarbonil)-1,7-octadiino)):

5 El polímero se obtuvo según el ejemplo 25 usando $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CH-tBu})(\text{OTf})_2$ (1) (3,6 mg, 0,004 mmol) y el monómero (80 mg, 0,203 mmol) en un 81 % de rendimiento aislado (64 mg). IR (cm^{-1}): 2901 (m), 1730 (s), 1461 (m), 1444 (m), 1387 (m), 1363 (m), 1265 (s), 1198 (m), 1122 (w), 1095 (m), 1052 (m), 1027 (s), 941 (m), 856 (m), 781 (w), 703 (w); RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ = 6,71 (s, 2H, CH), 4,41-4,25 (sa, 8H, CH_2), 3,25-3,18 (sa, 4H, CH_2), 1,38-1,23 (sa, 12H, CH_3); RMN- ^{13}C (101 MHz, CDCl_3): δ = 169,7, 130,8, 124,7, 61,7, 56,9, 32,5, 13,7; UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{máx}}$ = 484 nm. M_n = 13200 g/mol, PDI = 1,9 ($M_n, \text{teor.}$ = 19700 g/mol).

10 El polímero pudo aislarse mediante el uso de $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2$ (6) (0,0036 g, 0,004 mmol) y el monómero (0,0800 g, 0,203 mmol) con el 81 % de rendimiento (64 mg). La polimerización se inició a -30 °C y se continuó durante una hora a 80 °C. RMN- ^1H (CDCl_3): δ = 7,01 (m a, 2H), 4,21 (m a, 8H), 3,18 (m a, 4H), 1,28 (m a, 12H); RMN- ^{13}C (CDCl_3): δ = 169,9, 131,0, 125,0, 61,9, 57,1, 32,7, 14,0; FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2981 (m), 1729 (s), 1444 (w), 1368 (s), 1262 (s), 1199 (w), 1092 (s), 1027 (w), 945 (s), 862 (w), 700 (w), 636 (w), 579 (w). UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{máx}}$ = 483 nm, M_n = 15000 g/mol, PDI = 2,2, α -inserción: \geq 96 %.

15 Con el monómero (0,0400 g, 0,1014 mmol) y $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMes})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2$ (7) (0,0019 g, 0,0020 mmol) se preparó el polímero con un rendimiento del 75 % (0,03 g). RMN- ^1H (CDCl_3): δ = 7,02 (m a, 2H), 4,21 (m a, 8H), 3,18 (m a, 4H), 1,27 (m a, 12H); RMN- ^{13}C (CDCl_3): δ = 169,9, 131,0, 125,0, 61,9, 57,1, 32,7, 14,0; FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2981 (m), 1729 (s), 1444 (w), 1368 (s), 1262 (s), 1199 (w), 1092 (s), 1027 (w), 945 (s), 862 (w), 700 (w), 636 (w), 579 (w). UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{máx}}$ = 481 nm, M_n = 14000 g/mol, PDI = 1,8, α -inserción: \geq 96 %.

20 Con $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)$ (9) (0,0022 g, 0,0020 mmol) y el monómero (0,0400 g, 0,1014 mmol) se aisló el polímero igualmente con un rendimiento del 75 % (0,03 g). RMN- ^1H (CDCl_3): δ = 7,02 (m a, 2H), 4,22 (m a, 8H), 3,19 (m a, 4H), 1,27 (m a, 12H); RMN- ^{13}C (CDCl_3): δ = 169,9, 131,0, 125,0, 61,9, 57,1, 32,7, 14,0; FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2981 (m), 1729 (s), 1444 (w), 1368 (s), 1262 (s), 1199 (w), 1092 (s), 1027 (w), 945 (s), 862 (w), 700 (w), 636 (w), 579 (w). UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{máx}}$ = 482 nm, M_n = 22000 g/mol, PDI = 2,1, α -inserción: \geq 96 %.

Ejemplo 27 (preparación de poli-(ácido 2-(prop-2-in-1-il)pent-4-inoico)):

30 El polímero se preparó a partir de $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2$ (6) (0,0055 g, 0,0059 mmol) y el monómero (0,004 g, 0,294 mmol) con un rendimiento del 65 % (0,0260 g). La polimerización se inició a -30 °C y se agitó posteriormente durante una hora a 80 °C. RMN- ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 12,25, 7,07-6,84, 3,23, 2,34; RMN- ^{13}C (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 177,0, 135,4, 129,5, 71,1, 58,1; FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2981 (m), 1729 (s), 1444 (w), 1368 (s), 1262 (s), 1199 (w), 1092 (s), 1027 (w), 945 (s), 862 (w), 700 (w), 636 (w), 579 (w). UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{máx}}$ = 587,547 nm.

35 Con $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMes})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2$ (7) (0,0055 g, 0,0059 mmol) y el monómero (0,0400 g, 0,294 mmol) se aisló el polímero con un 55 % de rendimiento (0,022 g). RMN- ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 12,27, 6,68-6,76, 3,23, 2,34; RMN- ^{13}C (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 177,0, 135,4, 129,5, 71,1, 58,1; FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2981 (m), 1729 (s), 1444 (w), 1368 (s), 1262 (s), 1199 (w), 1092 (s), 1027 (w), 945 (s), 862 (w), 700 (w), 636 (w), 579 (w). UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{máx}}$ = 587, 547 nm.

40 Con el monómero (0,0400 g, 0,294 mmol) y $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)$ (9) (0,0062 g, 0,0059 mmol) pudo obtenerse el polímero igualmente con un rendimiento del 55 % (0,022 g). RMN- ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 12,27, 6,68-6,76, 3,23, 2,34; RMN- ^{13}C (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 177,0, 135,4, 129,5, 71,1, 58,1; FT-IR (ATR, cm^{-1}): 2981 (m), 1729 (s), 1444 (w), 1368 (s), 1262 (s), 1199 (w), 1092 (s), 1027 (w), 945 (s), 862 (w), 700 (w), 636 (w), 579 (w). UV/Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{máx}}$ = 587, 547 nm.

45 Ejemplo 28 (preparación de poli-(2,2-di(prop-2-in-1-il)propano-1,3-diol)): El polímero se obtuvo usando $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CH-tBu})(\text{OTf})_2$ (1) en un 80 % de rendimiento aislado (0,030 g). RMN- ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 7,09-6,66 (m, 2H), 4,60 (s a, 2H), 3,17 (s, 2H), 2,08 (s, 2H). UV-Vis: $\lambda_{\text{máx}}$ = 593, 554 nm (DMSO).

50 Con $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2$ (6) (0,010 g, 0,0105 mmol) y el monómero (0,04 g, 0,2628 mmol) se preparó el polímero con un rendimiento del 70 % (0,027 g). La polimerización se inició a -30 °C y se agitó posteriormente durante una hora a temperatura ambiente. RMN- ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 7,27-6,66, 4,42, 2,34, 2,29, 1,9; RMN- ^{13}C (101 MHz, d_6 -DMSO): δ = 139,7, 135,4, 130,9, 129,4, 50,9, 20,5, 17,6, 17,2; IR (modo ATR, cm^{-1}): 3400 (w), 2977 (w), 1444 (w), 1367 (w), 1247 (m), 1159 (m), 1065 (m), 946 (w), 856 (w), 629 (w). UV-Vis: $\lambda_{\text{máx}}$ = 593, 554 nm (DMSO); M_n = 5000 g/mol, PDI = 2,1.

55 Con el uso de $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMes})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2$ (7) (0,010 g, 0,0105 mmol) y el monómero (0,0400 g, 0,2628 mmol) pudo prepararse el polímero con un rendimiento del 65 % (0,026 g). RMN- ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO): δ = 7,19-6,72, 2,86, 2,34, 2,26, 2,1, 1,82; RMN- ^{13}C (101 MHz, d_6 -DMSO): δ = 139,7, 135,4, 130,9, 129,4, 50,9, 20,5, 17,6, 17,2; IR (modo ATR, cm^{-1}): 3420 (w), 2963 (w), 1465 (w), 1353 (w), 1233 (m), 1122 (m), 1072 (m), 920 (w), 863 (w), 640 (w). UV-Vis: $\lambda_{\text{máx}}$ = 595, 554 nm (DMSO); M_n = 3900 g/mol, PDI = 1,8.

60 Con el uso de $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)$ (9) (0,0011 g, 0,0052 mmol) y el monómero (0,0400 g, 0,212 mmol) se aisló el polímero con un 54 % de rendimiento (0,022 g). IR (modo ATR, cm^{-1}): 3400 (w), 2977 (w), 1444 (w), 1367 (w), 1247 (m), 1159 (m), 1065 (m), 946 (w), 856 (w), 629 (w). UV-Vis: $\lambda_{\text{máx}}$ = 593, 554 nm (DMSO); M_n = 3000 g/mol, PDI = 1,3.

Ejemplo 29 (poli(dipropargilmalodinitrilo)):

65 Una solución de $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{IMesH}_2)(\text{CH-tBu})(\text{OTf})_2$ (1) (0,016 g, 0,0211 mmol) en CH_2Cl_2 (0,5 ml) se añadió a una solución del monómero (0,0300 g, 0,211 mmol) en CH_2Cl_2 (2 ml) a -30 °C. La mezcla se agitó durante 90 min a temperatura ambiente, entonces se extinguió con MeOH-HCl (90:10, vol./vol.). El polímero se precipitado se

lavó y se secó con pentano. Rendimiento: 60 % (0,018 g). IR (cm⁻¹): 2960 (m), 2252 (w), 1588 (w), 1484 (m), 1267 (s), 1232 (s), 1027 (s), 810 (w), 636 (s); RMN-¹H (DMSO-d₆): δ = 7,5-6,5 (b), 53,8 (b); RMN-¹³C (DMSO-d₆): δ = 160,2, 139,6, 135,4, 130,8, 129,4, 50,9, 30,2, 20,6, 17,6; UV/Vis (DMSO): λ_{máx} = 530 nm. M_n = 1100 g/mol, PDI = 1,15 (M_{n, teor.} = 1420 g/mol).

5 **Ejemplo 30** (poli-(ácido 1,7-octadiin-4,5-dicarboxílico):

Una solución de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CH-tBu)(OTf)₂ (1) (0,0137 g, 0,0154 mmol) en CH₂Cl₂ (1,0 ml) se añadió a una solución del monómero (0,0300 g, 0,1956 mmol) en THF (2 ml) a -30 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente, entonces se precipitó el polímero con pentano, se lavó con pentano y se secó. Rendimiento: 90 % (0,034 g). IR (cm⁻¹): 3288 (m), 2918 (m), 1702 (s), 1431 (m), 1213 (s), 1168 (s), 1026 (s), 946 (m), 634 (s); RMN-¹³C (CDCl₃): δ = 174,8, 128-140 (b), 40,4, 30,1; RMN-¹³C (Li-OD/D₂O): δ = 184,5, 132-128, 44,4, 30,5; UV/Vis (THF): λ_{máx} = 432 nm. M_n = 2600 g/mol, PDI = 1,3 (M_{n, teor.} = 2500 g/mol).

Ejemplo 31 (poli-(4,4-bis(etoxicarbonil)-1,6-heptadiina; poli(DEDPM)):

El polímero se preparó usando Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CH-tBu)(OTf)₂ (1) (4,5 mg, 0,0051 mmol) y el monómero (60 mg, 0,2540 mmol) en un 89 % de rendimiento (53 mg). La polimerización se inició a -30 °C y entonces se agitó durante otra hora a temperatura ambiente. RMN-¹H (CDCl₃): δ = 6,95-6,83 (s, 1H, CH), 6,45 (s, 1H, CH), 4,10-3,37 (m a, 6H, CH₂), 2,82 (s, 1H, CH), 2,05-1,80 (m, 2H, CH₂), 1,17 (s, 3H); RMN-¹³C (CDCl₃): δ = 170,9, 170,8, 169,0, 137,0, 123,2, 61,9, 58,2, 58,0, 57,3, 57,1, 54,3, 54,1, 41,5, 29,7, 14,1; IR (ATR, cm⁻¹): 3367 (m), 2969 (s), 2929 (s), 2864 (s), 1673 (s), 1519 (m), 1453 (m), 1366 (s), 1337 (w), 1258 (w), 1190 (w), 1125 (s), 1077 (s), 947 (m), 770 (s), 690 (w); UV/Vis (CHCl₃): λ_{máx} = 548, 584 nm, α-inserción: 81 %, k_p/k_t = 7.

Con Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂ (6) (0,004 g, 0,0042 mmol) y monómero (0,05 g, 0,213 mmol) se obtuvo el polímero en un 84 % de rendimiento. RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 6,68 (m a, 2H), 4,27 (m a, 4H), 3,43 (m a, 4H), 1,30 (m a, 6H) ppm; RMN-¹³C (101 MHz, CDCl₃): δ = 172,1, 137,1, 128,4, 126,3, 123,3, 62,1, 57,4, 41,6, 14,2 ppm; IR (modo ATR, cm⁻¹): 2977 (w), 1720 (s), 1444 (w), 1367 (w), 1247 (m), 1159 (m), 1065 (m), 946 (w), 856 (w), 629 (w). UV/Vis (CHCl₃): λ_{máx} = 586, 546 nm. M_n = 8500 g/mol, PDI = 2,1, α-inserción: ≥ 95 %.

Con el uso de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMes)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂ (7) (0,0040 g, 0,0042 mmol) y el monómero (0,0500 g, 0,212 mmol) pudo aislarse poli(DEDPM) con un rendimiento del 86 % (0,043 g). RMN-¹H (CDCl₃): δ = 6,68 (m a, 2H), 4,27 (m a, 4H), 3,43 (m a, 4H), 1,31 (m a, 6H); RMN-¹³C (CDCl₃): δ = 172,1, 138,7, 128,0, 125,8, 122,9, 62,1, 57,4, 41,5, 14,2; FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2979 (m), 1722 (s), 1446 (w), 1367 (s), 1248 (s), 1158 (w), 1067 (s), 947 (s), 631 (m). UV/Vis (CHCl₃): λ_{máx} = 587, 546 nm, M_n = 84000 g/mol, PDI = 2,8, α-inserción: ≥ 99 %.

Con el uso de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CHCMe₂Ph)(OTf) (OCH(CF₃)₂) (9) (0,0040 g, 0,0042 mmol) con el monómero (0,0500 g, 0,212 mmol) pudo aislarse poli(DEDPM) con un rendimiento del 54 % (0,043 g). RMN-¹H (CDCl₃): δ = 6,68 (m a, 2H), 4,27 (m a, 4H), 3,43 (m a, 4H), 1,31 (m a, 6H); RMN-¹³C (CDCl₃): δ = 172, 1,137,1, 128,2, 126,4, 123,3, 62,1, 57,4, 41,6, 14,2; FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2977 (m), 1721 (s), 1444 (w), 1367 (s), 1248 (s), 1158 (w), 1067 (s), 947 (s), 631 (m). UV/Vis (CHCl₃): λ_{máx} = 581, 546 nm, M_n = 67400 g/mol, PDI = 2,7, α-inserción: ≥ 96 %.

Ejemplo 32 (poli-(4,4-bis[(3,5-dietoxibenzoiloxi)metil]-1,6-heptadiino)):

El polímero se preparó usando Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CH-tBu)(OTf)₂ (1) (1,9 mg, 0,0022 mmol) y el monómero (60 mg, 0,1120 mmol) en un 94 % de rendimiento (57 mg). La polimerización se inició a -30 °C y entonces se agitó durante otra hora a temperatura ambiente. RMN-¹H (CDCl₃): δ = 7,04-6,92 (m, 4H), 6,71-6,60 (m, 2H), 6,45-6,31 (m, 2H), 4,44-4,31 (m, 4H), 3,90-3,81 (m, 8H), 2,89-2,82 (m, 4H), 1,40-1,25 (m, 12H); RMN-¹³C (CDCl₃): δ = 168,3, 159,3, 138,2, 131,2, 107,7, 107,6, 106,3, 63,6, 40,7, 27,1, 14,7; IR (ATR, cm⁻¹): 3367 (m), 2969 (s), 2929 (s), 2864 (s), 1673 (s), 1519 (m), 1453 (m), 1366 (s), 1337 (w), 1258 (w), 1190 (w), 1125 (s), 1077 (s), 947 (m), 770 (s), 690 (w); UV/Vis (CHCl₃): λ_{máx} = 550, 590 nm, α-inserción: > 91 %, k_p/k_t = 33.

El polímero pudo aislarse mediante el uso de Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂ (6) (0,0014 g, 0,0015 mmol) y el monómero (0,04 g, 0,0745 mmol) en rendimiento cuantitativo (0,0392 g). La polimerización se inició a -30 °C y se agitó posteriormente durante una hora a 80 °C. RMN-¹H (CDCl₃): δ = 6,90 (m a, 4H), 6,36 (m a, 4H), 4,30 (s a, 4H), 3,85 (s a, 8H), 2,81 (s a, 4H), 1,29 (s a, 12H); RMN-¹³C (CDCl₃): δ = 168,5, 159,9, 138,3, 131,1, 123,4, 107,7, 106,4, 69,6, 63,7, 43,4, 40,8, 14,8; FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2978 (w), 1788 (w), 1716 (s), 1592 (s), 1446 (m), 1385 (w), 1296 (m), 1216 (s), 1166 (s), 1101 (m), 1051 (m), 990 (w), 817 (w), 757 (m), 675 (w), 619 (m); UV/Vis (CHCl₃): λ_{máx} = 591, 550 nm, α-inserción: ≥ 93 %.

Con el monómero (0,0400 g, 0,754 mmol) y Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMes)(CHCMe₂Ph)(OTf)₂ (7) (0,0014 g, 0,0015 mmol) se preparó el polímero con un rendimiento del 60 % (0,0255 g). RMN-¹H (CDCl₃): δ = 6,90 (m a, 4H), 6,36 (m a, 4H), 4,30 (s a, 4H), 3,84 (s a, 8H), 2,81 (s a, 4H), 1,28 (s a, 12H); RMN-¹³C (CDCl₃): δ = 166,5, 159,9, 138,5, 131,2, 123,4, 107,7, 106,4, 69,6, 63,8, 43,4, 40,8, 14,5; FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2978 (w), 1787 (w), 1716 (s), 1591 (s), 1446 (m), 1385 (w), 1297 (m), 1216 (s), 1166 (s), 1101 (m), 1051 (m), 990 (w), 817 (w), 757 (m), 674 (w), 618 (m), UV/Vis (CHCl₃): λ_{máx} = 590, 550 nm, α-inserción: ≥ 93 %.

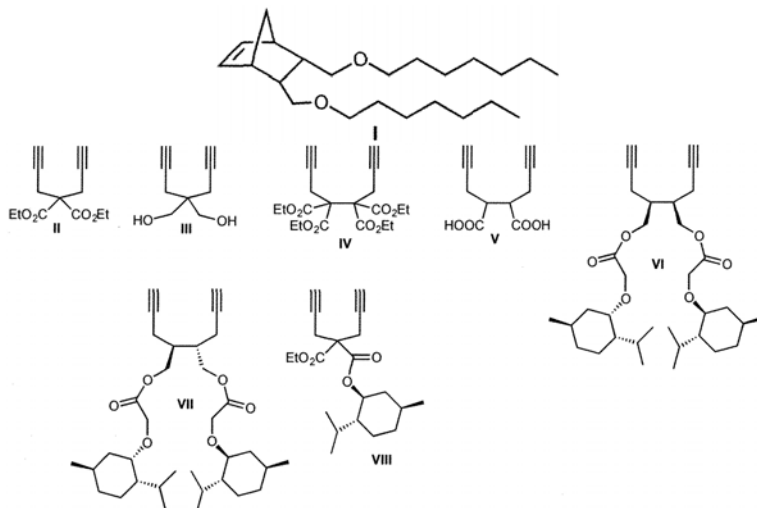
El polímero se preparó con Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(IMesH₂)(CHCMe₂Ph)(OTf)(OCH(CF₃)₂) (9) (0,0015 g, 0,0015 mmol) y el monómero (0,0400 g, 0,0745 mmol) con un rendimiento de solo el 50 % (0,020 g). RMN-¹H (CDCl₃): δ = 6,90 (m a, 4H), 6,36 (m a, 4H), 4,30 (s a, 4H), 3,84 (s a, 8H), 2,81 (s a, 4H), 1,28 (s a, 12H); RMN-¹³C (CDCl₃): δ = 166,4, 159,9, 138,3, 131,2, 123,4, 107,6, 106,4, 69,5, 63,6, 43,4, 40,8, 14,8; FT-IR (ATR, cm⁻¹): 2978 (w), 1787 (w), 1716 (s), 1591 (s), 1446 (m), 1385 (w), 1297 (m), 1216 (s), 1166 (s), 1101 (m), 1051 (m), 990 (w), 817 (w), 757 (m), 674 (w), 618 (m), UV/Vis (CHCl₃): λ_{máx} = 591, 550 nm, α-inserción: ≥ 95 %.

Ejemplo 33 (modo de procedimiento general para las reacciones con los catalizadores 1 - 18):

Homometátesis y metátesis con cierre de anillo (RCM): Las reacciones se realizan en 1,2-dicloroetano (5 ml) y los correspondientes sustratos (véase la tabla 1). T = 80 °C; catalizador : sustrato (en tanto que no se indique lo contrario) = 1:1000. La conversión se determinó tras tiempo de reacción de cuatro horas con CG-EM. Patrón interno: dodecano. Los resultados de estos estudios están reproducidos en la siguiente tabla 1.

Polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP): Todas las reacciones se realizaron a 80 °C en 1,2-dicloroetano durante un espacio de tiempo de 4 horas. Monómero/catalizador = 50 : 1). Los resultados de estos estudios están reproducidos en la siguiente tabla 2.

5 Ciclopolymerización de α,ω -diinos: Todas las reacciones se realizaron a de -30 °C a temperatura ambiente en diclorometano con una relación de monómero/catalizador de 50:1 y, en tanto que no se indique lo contrario, durante un espacio de tiempo de 1 hora. Los resultados de estos estudios están reproducidos en las siguientes tablas 3 a 7. Los monómeros usados en el contexto de ROMP y ciclopolymerizaciones están representados a continuación:



10

Tabla 1. números de cambio de los catalizadores 9 - 14 en distintas reacciones de metátesis de olefinas.

Sustrato	9	10	11	12	13	14
<i>Homometátesis (HM), (los valores entre paréntesis indican la fracción E en %)</i>						
aliltrimetilsilano	520 (60)	435 (55)	-	-	460 (60)	350 (60)
1-hexeno	340 (100)	490 (100)	790 (100)	85000 ^[c] (100) 140000 ^[d] (100)	660 (100)	540 (100)
estireno	60 (100)	80 (100)	200 (100)	45000 ^[d] (100)	30	-
1-octeno	680 (85)	560 (85)	-	210000 ^[d] 150000 (86)	400(100)	480 (100)
<i>Metátesis con cierre de anillo (RCM)</i>						
malonado de dietildialilo	175	90	3200 ^[b]	-	150	350
dialildifenilsilano	620	490	390	-	660	520
1,7-octadieno	140	920	4100 ^[b]	80000 ^[c] 100000 ^[d]	830	650
N,N-dialil-t-butilcarbamida	390	50	-	-	270	0
N,N-dialil-p-tosilamida	180	160	420	-	250	350
N,N-dialiltrifluoroacetamida	62	-	-	-	15	0
dialilmalodinitrilo	190	70	360	-	100	150
dialiléter	220	245	690	-	0	0

^[a] ClCH₂CH₂Cl, 80 °C, 4 h, cat : sustrato 0 1:1000; ^[b] ClCH₂CH₂Cl, 80 °C, 4 h, cat : sustrato = 1:5000; ^[c] ClCH₂CH₂Cl, TA, durante la noche, cat : sustrato = 1:100000; ^[d] ClCH₂CH₂Cl, TA, 1 h, cat : sustrato = 1:500000.

15

Tabla 2. Resumen de los resultados de polimerización con los catalizadores 9 - 11. Monómero : catalizador = 50 : 1. Todas las reacciones se realizaron en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente.

Monómero	Catalizador	Rendimiento (%)	Selectividad (cis/trans)	M _n (g/mol)	PDI
I	9	84	≥ 95 %	4000	1.03
I	10	86	≥ 99 %	8200	1.06
I	11	28	≥ 64 %	11400	1.22

Tabla 3. Reactividad de los catalizadores 8, 9 y 11 en la ciclopolymerización de α,ω -diinos. Monómero : catalizador = 50 : 1.

Monómero	Cat.	LM/T (°C)/t	Rendimiento (%)	α -Selectividad	M _n (g/mol)	PDI
II	9	CH ₂ Cl ₂ , - 30 °C - RT, 1 h	84 ≥	95 %	8500	2,1
II	10	CH ₂ Cl ₂ , - 30 °C - RT, 1 h	86	≥ 99 %	84000	2,3
II	11	CH ₂ Cl ₂ , - 30 °C - RT, 1 h	54 ≥	96 %	67000	2,7
III	9	CH ₂ Cl ₂ , - 30 °C - RT, 1 h	70	-	5000	2,1
III	10	CH ₂ Cl ₂ , - 30 °C - RT, 1 h	56	-	3900	1,8

(continuación)

Monómero	Cat.	LM/T (°C)/t	Rendimiento (%)	α -Selectividad	M_n (g/mol)	PDI
III	11	CH ₂ Cl ₂ , -30 °C - RT, 1 h	54	-	3000	1,3
IV	9	CHCl ₃ , -30 °C - 80 °C 1 h	81	96	15000	2,2
IV	10	CHCl ₃ , -30 °C - 80 °C 1 h	75	96	14000	1,8
IV	11	CHCl ₃ , -30 °C - 80 °C 1 h	75	96	2200	2,1
V	9	CHCl ₃ , -30 °C - 80 °C 1 h	65	-	3300	1,9
V	10	CHCl ₃ , -30 °C - 80 °C 1 h	55	-	2900	1,4
V	11	CHCl ₃ , -30 °C - 80 °C 1 h	55	-	6000	1,5

Tabla 4: Ciclopimerización de VI con iniciador 6.

Iniciador (I)	Relación M : I	$M_{n,exp}^a$ [g/mol]	Rendimiento [%] ^b	PDI	α -Selectividad [%]	trans [%]	st [%]
6	50 : 1	19.800	47	1,3	96	100	72

- 5 CH₂Cl₂, -30 °C a 20 °C, 3 h. $\lambda_{m\acute{a}x}$ = 469 nm, poli-VI: $M_{n,teo}$ = 27,900 g/mol. a) CPG en CHCl₃, detector UV-Vis, calibración frente a patrón de poli(estireno); b) aislado, rendimientos determinados gravimétricamente. st = sindiotático.

Tabla 5: Ciclopimerización de VII con iniciador 6.

Iniciador (I)	Relación M : I	$M_{n,exp}^a$ [g/mol]	Rendimiento [%] ^b	PDI	α -Selectividad [%]	trans [%]	it [%]
6	50 : 1	24.800	24	1,5	95	-	34

- 10 CH₂Cl₂, -30 °C a 20 °C, 2 h. $\lambda_{m\acute{a}x}$ = 463 nm, poli-VII: $M_{n,teo}$ = 27,900 g/mol. a) CPG en CHCl₃, detector UV-Vis, calibración frente a patrón de poli(estireno); b) aislado, rendimientos determinados gravimétricamente. it = isotático.

Tabla 6: Ciclopimerización de monómero III con iniciador 6.

Iniciador (I)	Relación M : I	$M_{n,exp}^a$ [g/mol]	Rendimiento [%] ^b	PDI
6	50 : 1	9.000	90	1,1

- 15 CH₂Cl₂, -30°C bis 20°C, 2 h. Poli-III: $M_{n,teo}$ = 8,300 g/mol. a) CPG en DMSO, detector UV-Vis, calibración frente a patrón de poli(estireno); b) aislado, rendimientos determinados gravimétricamente.

Tabla 7: Ciclopimerización de monómero VIII con los iniciadores 1 y 4.

Iniciador (I)	Relación M : I	$M_{n,exp}^a$ [g/mol]	$\lambda_{m\acute{a}x}$ [nm]	Rendimiento [%] ^b	PDI	α -Selectividad [%]	trans [%]	st [%]
1	50 : 1	32.300	550;591	83	2,1	>90	100	100
4	50 : 1	27.500	547;585	77	1,8	>71	100	74

- 20 CH₂Cl₂, -30°C bis 20 °C, 1 h. Poli-VIII: $M_{n,teo}$ = 17,300 g/mol. a) CPG en CHCl₃, detector UV-Vis, calibración frente a patrón de poli(estireno); b) aislado, rendimientos determinados gravimétricamente.

Ejemplo 34 (Inmovilización de cloruro de 4-(hidroximetil)-1,3-dimesitil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-io (I1)):

- 25 Se suspendió gel de sílice G60 (350 mg) en 10 ml de cloroformo. A esto se añadieron algunas gotas de ácido sulfúrico concentrado. Se disolvió cloruro de 4-(hidroximetil)-1,3-dimesitil-4,5-dihidro-1H-imidazol-3-io (500 mg, 1,34 mmol) en 10 ml de cloroformo y se añadió a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitó durante la noche a 60 °C para que se enfriara a continuación hasta temperatura ambiente y se filtrara. El sólido obtenido se lavó varias veces con CH₂Cl₂ y agua desmineralizada. Para separar residuos de agua se suspendió el sólido en THF seco y se agitó durante una hora. El sólido se separó por filtración y se lavó con dietiléter. Todas las partes constituyentes volátiles se separaron con presión reducida. El sólido se suspendió en 20 ml de CH₂Cl₂, a esta solución se añadió 1 ml de cloruro de trimetilsililo (8,14 mmol) y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Todas las partes constituyentes volátiles se separaron con presión reducida y se obtuvo el producto como sólido blanco. Desprotonación de I1 para dar I2: I1 se suspendió en 20 ml de THF. A esto se añadió hexametildisilazida de Li (LiHMDS, 0,22 g, 1,34 mmol) y se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se separó por filtración y se suspendió el sólido obtenido en DMSO y se agitó durante 30 min. El sólido se separó por filtración y se lavó varias veces con dietiléter. Todas las partes constituyentes volátiles se separaron con presión reducida y se obtuvo el producto como sólido ligeramente amarillo. RMN-MAS-¹H (400,13 MHz): δ = 6,59 (H_{arom}); 3,28 (CH₂, CH); 1,67, 0,87, 0,03 (CH₃).

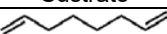

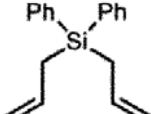
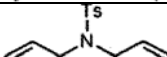
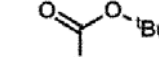
Ejemplo 35 (Inmovilización de [Mo(N-2,6-Me₂C₆H₃)(CHC(CH₃)₂Ph)(OTf)₂(DME)] en I2 (IMo-1)):

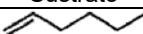
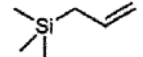
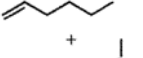
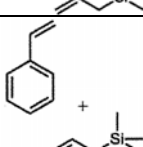
- 40 Mo(N-2,6-Me₂C₆H₃)(CHC(CH₃)₂Ph)(OTf)₂(DME) (100 mg, 0,14 mmol) se disolvió en 3 ml de benceno. A esta solución se añadió I2 y se agitó durante tres horas a temperatura ambiente. El disolvente se separó por decantación y el sólido se lavó varias veces con benceno, dietiléter y CH₂Cl₂, hasta que el disolvente ya no presentaba coloración. Todos los componentes volátiles se separaron con presión reducida y se obtuvo el producto como sólido naranja. RMN-MAS-¹H (400,13 MHz): δ = 12,60 (CHCMe₂Ph); 6,88 (H_{arom}); 2,54 (CH₃, CH₂, CH); 0,13 (CH₃).

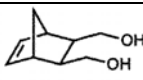
- 45 **Ejemplo 36** (Inmovilización de [Mo(N-2,6-Cl₂C₆H₃)(CHC(CH₃)₃)(OTf)₂(DME)] en I2 (IMo2)):

Mo(N-2,6-Cl₂C₆H₃)(CHC(CH₃)₃)(OTf)₂(DME) (200 mg, 0,26 mmol) se disolvió en 3 ml de benceno. A esta solución se añadió I2 y se agitó durante tres horas a temperatura ambiente. El disolvente se separó por decantación y el sólido se lavó varias veces con benceno, dietiléter y CH₂Cl₂, hasta que el disolvente ya no presentaba coloración. Todos los componentes volátiles se separaron con presión reducida y se obtuvo el producto como sólido naranja. RMN-MAS-¹H (400,13 MHz): δ = 13,77 (CHCMe₂Ph); 6,96 (H_{arom}); 2,69 (CH₃, CH₂, CH); 0,11 (CH₃).

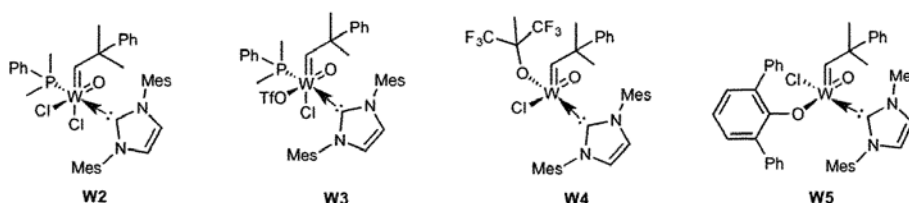
Ejemplo 37 (Instrucciones de trabajo generales para reacciones de metátesis con IMo1 y IMo2): El sustrato se disolvió en CH₂Cl₂ (o bien ClH₂C-CH₂Cl) filtrado a través de Al₂O₃ y se añadieron 50 ml de dodecano como patrón interno para la determinación de la conversión por CG-EM. El catalizador inmovilizado se suspendió en CH₂Cl₂ (o bien ClH₂C-CH₂Cl) filtrado a través de Al₂O₃ y se añadió rápidamente a la solución anteriormente preparada. La mezcla de reacción se agitó durante 4 h a 40 °C (o bien 80 °C). Tras el enfriamiento hasta temperatura ambiente se filtró la mezcla de reacción a través de papel de filtro de fibras de vidrio. Para la medición de CG-EM se extrajo una muestra directamente de esta solución. Si se determinó la conversión por medio de RMN, no se añadió ningún patrón interno y el disolvente se separó de manera completa para la medición

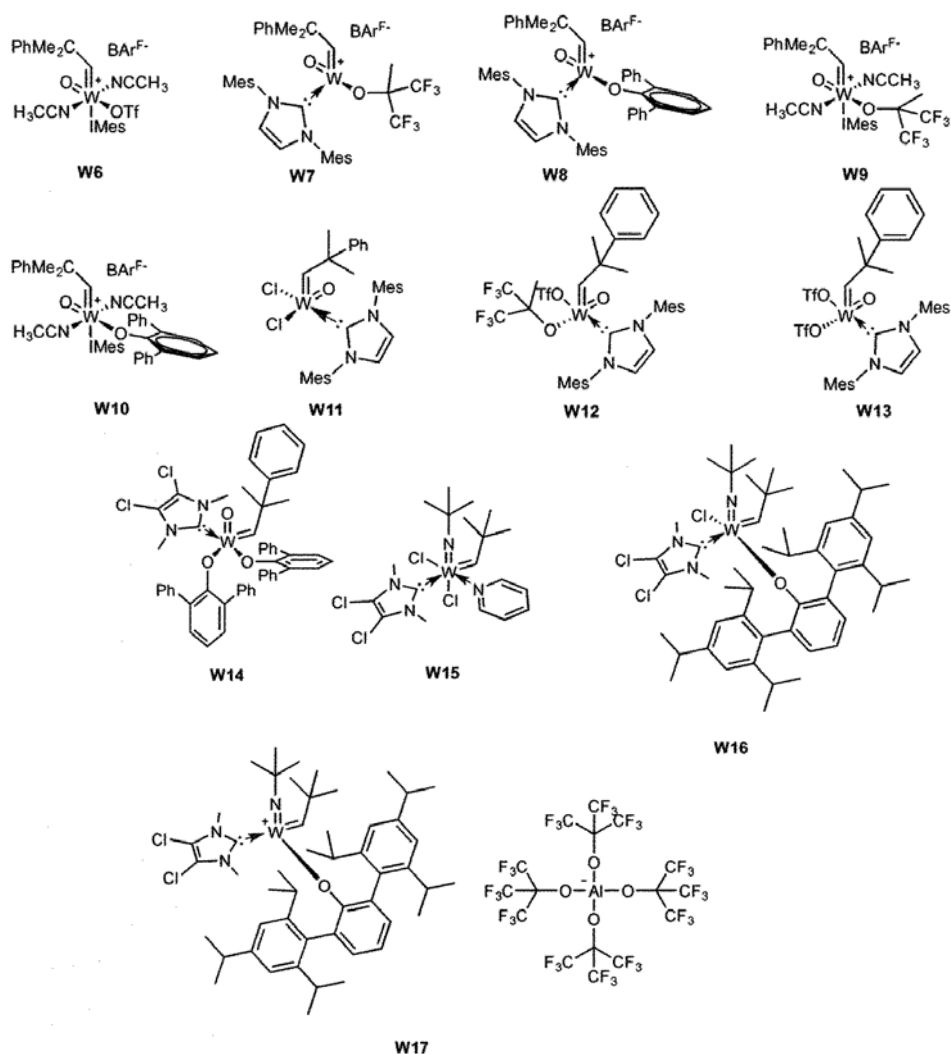
Sustrato	Iniciador	Relación (cat:sustrato)	Rendimiento [%]	Número de cambios
	IMo1	1:563	38	210
	IMo2	1:590	90	532
	IMo1	1:1000	3	30
	IMo2	1:1000	12	120
	IMo1	1:440	41	184
	IMo2	1:305	30	90
	IMo1	1:1000	10	100
	IMo2	1:1000	10	100
	IMo1	1:448	24	106
	IMo2	1:478	48	217

Sustrato	Iniciador	Relación (cat:sustrato)	Rendimiento [%]	Número de cambios	trans:cis
	IMo1	1:481	68	327	1:0
	IMo2	1:836	4,3	37	1:0
	IMo1	1:571	100	571	1:1,3
	IMo2	1:548	100	548	1:1,1
	IMo1	1:123	100	123	1:0,6
	IMo2	1:76	100	76	1:0,7
	IMo1	1:251	100	251	1:9,4
	IMo2	1:59	100	59	1:21,8

Sustrato	Iniciador	Relación (cat:sustrato)	Rendimiento [%]	Número de cambio
	IMo1	1:59	42	25

Estructuras de complejos de wolframio-oxo-alkiliden-NHC preparados.





5 Mes = mesitilo, OTf = CF_3SO_3^- , BArf^+ = tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, Me = metilo.

10 **Ejemplo 38** (preparación de $\text{W}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PPhMe}_2)(\text{IMes})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})$) (W2): $\text{W}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PPhMe}_2)_2(\text{CHCMe}_2\text{Ph})$ (2,42 g, 3,56 mmol) se disolvió en 50 ml de tolueno. Se preparó una solución de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno (1,08 g, 3,56 mmol, 1 equiv.) en 10 ml de tolueno. Las dos soluciones se enfriaron a -40°C durante 30 min. La solución de NHC fría se añadió lentamente a la solución agitada de $\text{W}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PPhMe}_2)_2(\text{CHCMe}_2\text{Ph})$. La mezcla de reacción se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. La solución ligeramente turbia se filtró a través de Celite y el disolvente se separó con vacío parcial. Se obtuvo un aceite naranja. El aceite se suspendió en 50 ml de dietiléter y se filtró rápidamente otra vez. Un sólido amarillo empezó ahora a precipitar. La solución se agitó durante la noche a -40°C en el frigorífico. Rendimiento: 2,63 g (87 %) de un sólido amarillo pálido. RMN^1H (400 MHz, C_6D_6): δ = 1,28 (d, 3H, PMe_2 , $J_{\text{P-H}}$ = 10,1 Hz), 1,32 (s, 3H, CMe_2Ph), 1,59 (s, 3H, CMe_2Ph), 1,66 (d, 3H, PMe_2 , $J_{\text{P-H}}$ = 10,3 Hz), 2,11 (s, 6H, Mes-Me), 2,24 (s, a, 6H, Mes-Me), 2,38 (s, a, 6H, Mes-Me), 6,16 (s, a, 2H, N-CH=CH-N), 6,80 (s, a, 2H, Mes-Ar), 6,83 (s, a, 2H, Mes-Ar), 6,87 (m, 3H, CMe_2Ph), 6,99-7,09 (m, 5H, Ar), 7,25 (m, 2H, Ar), 7,46 (m, 2H, PMe_2Ph), 11,9 (d, 1H, $J_{\text{P-H}}$ = 3,6 Hz); RMN^{13}C (100 MHz, C_6D_6): δ = 14,0 (d, PMe_2 , $J_{\text{C-P}}$ = 34,8), 15,3 (d, PMe_2 , $J_{\text{C-P}}$ = 31,2), 19,5 (*o*-Mes-Me), 19,7 (*o*-Mes-Me), 21,2 (*p*-Mes-Me), 31,1 (CMe_2Ph), 32,9 (CMe_2Ph), 51,7 (CMe_2Ph), 124,4 (a, N-C=C-N), 126,0 (*p*- CMe_2Ph), 126,8 (*o*- CMe_2Ph), 128,2 (*m*- CMe_2Ph), 128,5 (*p*-PPh), 129,3 (d, *m*-PPh, $J_{\text{C-P}}$ = 2,0 Hz), 129,5 (d, *o*-PPh, $J_{\text{C-P}}$ = 2,7 Hz), 131,4 (d, *ipso*-PPh, $J_{\text{C-P}}$ = 8,6 Hz), 135,9 (a), 137,6 (*m*-Mes), 138,7 (*o*-Mes), 152,3 (*ipso*- CMe_2Ph), 193,1 (d, N-C-N, $J_{\text{C-P}}$ = 71,1 Hz) 309,5 (W=C, $J_{\text{C-H}}$ = 125,3 Hz); RMN^{31}P (160 MHz, C_6D_6): δ = 8,28 (P-W), -33,2 (PMe_2Ph). CHN análisis calculado para $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OPW}$: C, 55,40; H, 5,60; N, 3,31. hallado: C, 55,58; H, 5,74; N, 3,32.

15 **Ejemplo 39** (preparación de $\text{W}(\text{O})(\text{OTf})\text{Cl}(\text{PPhMe}_2)(\text{IMes})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})$) (W3):

20 $\text{W}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{PPhMe}_2)(\text{IMes})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})$ (0,067 g, 0,08 mmol) se disolvió en 2 ml de diclorometano y se enfrió a -40°C . La solución fría se añadió al triflato de plata sólido (0,020 g, 1 equiv.) y se agitó fuertemente. Se formó un precipitado blanco. La suspensión se agitó durante 30 minutos con exclusión de luz y se separó por filtración a través de Celite. Después de haberse separado el disolvente, se suspendió el aceite amarillo otra vez en 1 ml de diclorometano y se filtró otra vez. Para separar restos de cloruro de plata debe haberse repetido la etapa algunas veces. Rendimiento: 0,061 g (81 %) de un sólido amarillo pálido. RMN^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0,97 (s, 3H, CMe_2Ph), 1,15 (d, 3H, PMe_2 , $J_{\text{P-H}}$ = 10,52 Hz), 1,36 (d, 3H, PMe_2 , $J_{\text{P-H}}$ = 10,53 Hz), 1,81 (s, 3H, CMe_2Ph), 1,97 (s, 6H, Mes-Me), 2,16 (s, 6H,

Mes-Me), 2,39 (s, 6H, Mes-Me), 6,92 (s, a, 2H, Mes-Ar), 6,93-7,10 (m, 2H, Ar), 7,11 (s, a, 2H, Mes-Ar), 7,11-7,16 (m, 2H, Ar), 7,21-7,38 (m, 6H, Ar), 7,40 (s, 2H, N-CH=CH-N), 7,4-7,5 (m, 1H, Ar), 10,08 (d, 1H, W=CH, $J_{P-H} = 2,2$ Hz); RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 11,60$ (d, PMe₂, $J_{C-P} = 35,4$), 13,9 (d, PMe₂, $J_{C-P} = 31,2$), 18,7 (*p*-Mes-Me), 21,5 (*o*-Mes-Me), 28,7 (CMe₂Ph), 32,7 (CMe₂Ph), 52,0 (CMe₂Ph), 126,1, 126,3 (a, N-C=C-N), 128,0, 128,7, 129,5, 129,5, 129,6, 129,6, 130,5 (d, PPh, $J_{C-P} = 26,3$ Hz), 131,4 (d, PPh, $J_{C-P} = 9,3$ Hz), 131,7 (d, PPh, $J_{C-P} = 2,8$ Hz), 134,5 (*p*-Mes), 135,4 (*m*-Mes), 136,5 (*o*-Mes), 141,4, 147,9 (*ipso*-CMe₂Ph), 191,1 (d, N-C-N, $J_{C-P} = 55,1$ Hz), 302,4 (d, W=C, $J_{C-H} = 116,9$ Hz, $J_{C-P} = 9,5$ Hz); RMN-¹⁹F (375 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -78,82$ (OSO₂CF₃); RMN-³¹P (160 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 17,34$. CHN análisis calculado para C₄₀H₄₈ClF₃N₂O₄PSW : C, 50,04; H, 5,04; N, 2,92. hallado: C, 49,34; H, 4,80; N, 2,89.

10 Ejemplo 40 (preparación de W(O)(OCCH₃(CF₃)₂)Cl(IMes)(CHCMe₂Ph)) (W4):

En la caja de guantes se dispuso W(O)Cl₂(PPhMe₂)(IMes)(CHCMe₂Ph) (0,568 g, 0,67 mmol) en un matraz de Schlenk de 25 ml. El compuesto se disolvió en 10 ml de tolueno y se agitó durante 30 min a -40 °C. A continuación se añadió LiOCMe(CF₃)₂ (0,170 g, 0,67 mmol, 1 equiv.) como sólido. La suspensión se coloreó de naranja oscuro. Después de que se agitara durante 3 h a temperatura ambiente, se filtró la suspensión y se separó el disolvente. Se obtuvo un aceite naranja oscuro. Éste se lavó con 5 ml de n-pentano y se suspendió en una cantidad mínima de dietiléter. La solución se almacenó durante la noche a -40 °C. A este respecto precipitó un sólido amarillo claro. El sólido se separó por filtración y la lejía madre se concentró posteriormente para hacer precipitar una segunda fracción del producto. Las fracciones combinadas pueden recristalizarse otra vez en dietiléter. El producto se obtiene como sólido amarillo claro o como cristales amarillos (0,470 g, 82 %). RMN-¹H (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 1,49$ (m, 3H, CMe(CF₃)₂), 1,54 (s, 3H, CMe₂Ph), 1,60 (s, 3H, CMe₂Ph), 1,91 (s, 6H, Mes-Me), 2,05 (s, 6H, Mes-Me), 2,14 (s, 6H, Mes-Me), 5,97 (s, 2H, N-CH=CH-N), 6,39 (s, a, 2H, Mes-Ar), 6,69 (s, a, 2H, Mes-Ar), 7,00 (m, 5H, Ar), 9,76 (s, 1H, W=CH); RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 17,3$ (OCMe(CF₃)₂), 19,1 (*o*-Mes-Me), 19,1 (*o*-Mes-Me), 21,3 (*p*-Mes-Me), 28,8 (CMe₂Ph), 33,4 (CMe₂Ph), 50,3 (CMe₂Ph), 78,4 (m, CMe(CF₃)₂, 3H), 124,7 (N-C=C-N), 126,3 (*p*-CMe₂Ph), 126,6 (*o*-CMe₂Ph), 128,5 (*m*-CMe₂Ph), 129,9, 135,6 (*p*-Mes), 135,9 (*m*-Mes), 137,2 (*o*-Mes), 140,5 (*ipso*-Mes), 151,0 (CMe₂Ph), 192,1 (N-C-N), 282,1 (W=C, $J_{C-H} = 121,3$ Hz); RMN-¹⁹F (375 MHz, C₆D₆): $\delta = -76,70$ -78,00 (dq). CHN análisis calculado para C₃₅H₃₉ClF₆N₂O₂W : C, 49,28; H, 4,61; N, 3,28. hallado: C, 49,24; H, 4,73; N, 3,28.

25 Ejemplo 41 (preparación de W(O)(2,6-difenilfenolato)Cl(IMes)(CHCMe₂Ph)) (W5):

W(O)Cl₂(PPhMe₂)(IMes)(CHCMe₂Ph) (0,850 g, 1 mmol) se disolvió en 30 ml de tolueno. Se añadió 2,6-difenilfenolato de Li (0,266 g, 1,06 mmol, 1,05 equiv.) como sólido a temperatura ambiente. La solución se volvió turbia. La mezcla de reacción se agitó durante 12 h a temperatura ambiente. El tolueno se redujo hasta la mitad del volumen y el precipitado incoloro se separó por filtración a través de Celite. El filtrado se concentró posteriormente hasta que se formó de nuevo precipitado. La solución se almacenó a -40 °C durante la noche en un frigorífico. Un sólido naranja amarillento se separó por filtración (0,830 g, 90 %). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1,33$ (s, 3H, CMe₂Ph), 1,40 (s, 6H, Mes-Me), 1,55 (s, 3H, CMe₂Ph), 1,80 (s, 6H, Mes-Me), 2,33 (s, 6H, Mes-Me), 6,66 (m, 2H, Ar), 6,81 (s, 2H, N-CH=CH-N), 6,83 (s, a, 2H, Mes-Ar), 6,86 (m, 1H, Ar), 6,89 (a, 2H, Mes-Ar), 6,97 (m, 4H, Ar), 7,09 (m, 1H, Ar), 7,17 (m, 2H, Ar), 7,22-7,36 (m, 5H, Ar), 7,40 (m, 2H, Ar), 7,81 (m, 2H, Ar), 9,90 (s, 1H, W=CH); RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 18,6$ (*o*-Mes-Me), 19,2 (*o*-Mes-Me), 21,4 (*p*-Mes-Me), 29,6 (CMe₂Ph), 32,3 (CMe₂Ph), 50,3 (CMe₂Ph), 120,5, 125,5, 126,4, 126,5, 127,1, 128,4, 129,2, 129,3, 129,5, 130,5, 130,8, 131, 131,8, 133,2, 134,8, 135,4, 135,4, 136,6, 139,8, 141,1, 142, 150,8 (*ipso*-CMe₂Ph), 159,6 (*ipso*-O-Ar), 191,6 (N-C-N), 288 (W=C, $J_{C-H} = 123,1$ Hz), 298,2 ($J_{C-H} = 123,3$ Hz). CHN análisis calculado para C₄₉H₄₉ClN₂O₂W : C, 64,16; H, 5,38; N, 3,05. hallado: C, 64,16; H, 5,41; N, 3,13.

40 Ejemplo 42 (preparación de [W(O)(CHCMe₂Ph)(IMes)(OTf)(MeCN)₂ B(3,5-(CF₃)₂-C₆H₃)₄]) (W6):

El compuesto se preparó *in situ*, inmediatamente antes de la catálisis realizada, W(O)(OTf)Cl(PPhMe₂)(IMes)(CHCMe₂Ph) se disolvió en 5 ml de diclorometano y se agitó durante 30 min a -40 °C. A continuación se añadió Ag(MeCN)₂B(Ar^F)₄ (2,05 equiv.) como sólido. Se formó inmediatamente un precipitado incoloro. La suspensión se agitó durante 30 min con exclusión de luz a temperatura ambiente. Después se separó por filtración el precipitado a través de Celite. La solución amarillo fuerte se usó como solución madre de catalizador. RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1,49$ (s, 3H, CMe₂Ph), 1,92 (s, 3H, CMe₂Ph), 2,03 (s, 6H, MeCN), 2,12 (s, 6H, Mes-Me), 2,18 (s, 6H, Mes-Me), 2,37 (s, 6H, Mes-Me), 6,96 (s, a, 2H, Mes-Ar), 7,10 (s, a, 2H, Mes-Ar), 7,20-7,38 (m, 5H, Ar), 7,42 (s, 2H, N-CH=CH-N), 7,63 (s, a, 4H, BA^F), 7,80 (s, a, 8H, BA^F), 11,47 (s, 1H, W=CH); RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 2,9$ (MeCN), 18,5 (*o*-Mes-Me), 19,0 (*o*-Mes-Me), 21,4 (*p*-Mes-Me), 29,2 (CMe₂Ph), 31,0 (CMe₂Ph), 53,5 (CMe₂Ph), 118,2 (sept, $J_{C-F} = 3,8$ Hz, *p*-CH (BA^F)), 125,3 (q, $J_{C-F} = 272,4$ Hz, 4x2CF₃ (BA^F)), 126,9, 127,2, 127,4, 129,2, 129,7 (qq, $J_{C-F} = 31,6$ Hz, $J_{C-B} = 2,7$ Hz, 4xC-CF₃ (BA^F)), 129,8, 130,1, 130,9, 132,4, 134,6, 135,5 (s, a, 4x2C, *o*-CH (BA^F)), 136,9, 141,7 (*ipso*-Mes), 148,8 (*ipso*-CMe₂Ph), 162,4 (q, $J_{C-B} = 49,8$ Hz, 4xBC(BA^F)), 187,0 (N-C-N), 324,3 (W=C, $J_{C-H} = 125,3$ Hz); RMN-¹⁹F (375 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -62,77$ (BA^F), -77,82 (O-SO₂CF₃).

55 Ejemplo 43 (preparación de [W(O)(CHCMe₂Ph)(IMes)(OCCH₃(CF₃)₂) B(3,5-(CF₃)₂-C₆H₃)₄]) (W7):

W(O)(OCCH₃(CF₃)₂)Cl(IMes)(CHCMe₂Ph) (0,032 g, 0,0375 mmol) se disolvió en 5 ml de diclorometano y se enfrió a -40 °C durante 30 min. La solución se añadió a NaB(Ar^F)₄ sólido (0,0333 g, 1 equiv.). La suspensión se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. Un precipitado incoloro se formó. La solución se almacenó durante 30 min a -40 °C y se filtró en frío mediante un filtro de fibras de vidrio. El filtrado se concentró a vacío hasta obtener un tercio del volumen y se filtró otra vez. Después de que se separa el disolvente, se obtuvo un aceite naranja. Éste se agitó con n-pentano hasta que se produjo un sólido naranja. La fase de pentano se decantó y el sólido se secó a vacío. Rendimiento: 0,055 g (87 %). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 1,29$ (s, 3H, CMe₂Ph), 1,32 (sept, 3H, CCH₃(CF₃)₂), 1,64 (s, 3H, CMe₂Ph), 1,94 (s, 6H, Mes-Me), 2,05 (s, 6H, Mes-Me), 2,37 (s, 6H, Mes-Me), 7,02 (s, a, 2H, Mes-Ar), 7,16 (s, a, 2H, Mes-Ar), 7,18-7,31 (m, 5H, Ar), 7,57 (s, a, 4H, BA^F), 7,68 (s, 2H, N-CH=CH-N), 7,74 (s, a, 8H, BA^F), 10,52 (s, 1H, W=CH); RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 17,8$ (*o*-Mes-Me), 17,9 (*o*-Mes-Me), 19,3 (OCMe(CF₃)₂), 21,5

(*p*-Mes-Me), 29,4 (CMe₂Ph), 31,9 (CMe₂Ph), 52,7 (CMe₂Ph), 86,3 (m, OCMe(CF₃)₂), 118,1 (sept, J_{C-F} = 3,8 Hz, *p*-CH(BAr^F)), 123,8 (q, J_{C-F} = 273,4 Hz, 4x2CF₃ (BAr^F)), 126,3 (N-C=C-N), 127,9 (*o*-Ar), 128,6 (*p*-Ar), 129,4 (*m*-Ar), 129,5 (qq, J_{C-F} = 31,6 Hz, J_{C-B} = 2,7 Hz, 4xC-CF₃ (BAr^F)), 131,1 (*m*-Mes), 131,2 (*m*-Mes), 133,0 (*o*-Mes), 134,3 (*o*-Mes), 135,3 (*p*-Mes), 135,4 (s, a, 4x2C, *o*-CH (BAr^F)), 143,6 (*ipso*-Mes), 147,6 (*ipso*-CMe₂Ph), 162,4 (q, J_{C-B} = 49,8 Hz, 4xBC(BAr^F)), 181,8 (N-C-N), 297,3 (W=C, J_{C-H} = 123,3 Hz); RMN-¹⁹F (375 MHz, CD₂Cl₂): δ = -62,86 (BAr^F), -78,61 (dq). CHN análisis calculado para C₆₇H₅₁BF₃₀N₂O₂W : C, 47,88; H, 3,06; N, 1,67. hallado: C, 47,96; H, 3,279; N, 1,84.

Ejemplo 44 (preparación de [W(O)(CHCMe₂Ph)(IMes)(2,6-difenilfenolato) B(3,5-(CF₃)₂-C₆H₃)₄]) (W8):

W(O)(2,6-difenilfenolato)Cl(IMes)(CHCMe₂Ph) (0,0171 g, 0,0186 mmol) se disolvió en 5 ml de diclorometano y se enfrió a -40 °C durante 30 min. La solución se añadió a NaB(Ar^F)₄ sólido (0,0165 g, 1 equiv.). La suspensión se agitó durante 30 min. Se formó un precipitado incoloro. La mezcla de reacción se enfrió durante 30 min a -40 °C y se filtró. El filtrado se concentró hasta un tercio y se filtró otra vez. Después de que se separara el disolvente, se obtuvo una espuma amarilla. Ésta se agitó con n-pentano hasta que se formó un precipitado amarillo. La fase de pentano se decantó y se secó el sólido a vacío. Rendimiento 0,029 g (89 %). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0,72 (s, 3H, CMe₂Ph), 1,58 (s, 3H, CMe₂Ph), 1,67 (s, 6H, Mes-Me), 1,71 (s, 6H, Mes-Me), 2,34 (s, 6H, Mes-Me), 6,83 (s, a, 2H, Mes-Ar), 6,99 (s, a, 2H, Mes-Ar), 7,01-7,09 (m, 4H), 7,17-7,27 (m, 12H), 7,30-7,40 (m, 4H), 7,45-7,52 (m, 1H), 7,56 (s, a, *p*-CH (BAr^F)), 7,73 (s, 8H, *o*-CH (BAr^F)), 11,82 (s, 1H, W=CH); RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂, aducto de MeCN): δ = 2,5 (MeCN), 18,6 (*o*-Mes-Me), 18,9 (*o*-Mes-Me), 21,4 (*p*-Mes-Me), 30,1 (CMe₂Ph), 30,5 (CMe₂Ph), 52,1 (CMe₂Ph), 118,1 (sept, J_{C-F} = 3,8 Hz, *p*-CH (BAr^F)), 123,5 (MeCN), 123,8 (q, J_{C-F} = 273,4 Hz, 4x2CF₃(BAr^F)), 126,7 (a, N-C=C-N), 126,8, 127,2, 128,8, 129,5 (qq, J_{C-F} = 31,6 Hz, J_{C-B} = 2,7 Hz, 4xC-CF₃ (BAr^F)), 129,9, 130,0, 135,4, 135,4 (s, a, 4x2C, *o*-CH (BAr^F)), 135,5, 135,6, 141,4 (*ipso*-Mes), 147,3 (*ipso*-CMe₂Ph), 157,5 (*ipso*-OAr), 162,4 (q, J_{C-B} = 49,8 Hz, 4xBC(BAr^F)), 188,6 (N-C-N), 309,9 (W=C, J_{C-H} = 121,2 Hz); RMN-¹⁹F (375 MHz, CD₂Cl₂): δ = -62,87 (BAr^F). CHN análisis calculado para C₈₁H₆₁BF₂₄N₂O₂W : C, 55,75; H, 3,52; N, 1,61. hallado: C, 55,69; H, 3,913; N, 1,72.

Ejemplo 45 (preparación de [W(O)(CHCMe₂Ph)(IMes)(OCCH₃(CF₃)₂(MeCN)₂ B(3,5-(CF₃)₂-C₆H₃)₄]) (W9):

El compuesto se preparó *in situ*, inmediatamente antes de la catálisis realizada. W(O)(OCCH₃(CF₃)₂)Cl(IMes)(CHCMe₂Ph) se disolvió en 5 ml de diclorometano y se enfrió durante 30 min a -40 °C. A continuación se añadió Ag(MeCN)₂B(Ar^F)₄ (1,0 equiv.) como sólido. Se formó inmediatamente un precipitado incoloro. La suspensión se agitó durante 30 min con exclusión de luz a temperatura ambiente. Después se separó por filtración el precipitado a través de Celite. La solución amarillo fuerte se usó como solución madre de catalizador.

Ejemplo 46 (preparación de [W(O)(CHCMe₂Ph)(IMes)(2,6-difenilfenolato)(MeCN)₂ B(3,5-(CF₃)₂-C₆H₃)₄]) (W10):

El compuesto se preparó *in situ*, inmediatamente antes de la catálisis realizada. W(O)(2,6-difenilfenolato)Cl(IMes)(CHCMe₂Ph) se disolvió en 5 ml de diclorometano y se enfrió durante 30 min a -40 °C. A continuación se añadió Ag(MeCN)₂B(Ar^F)₄ (1,0 equiv.) como sólido. Se formó inmediatamente un precipitado incoloro. La suspensión se agitó durante 30 min con exclusión de luz a temperatura ambiente. Después se separó por filtración el precipitado a través de Celite. La solución amarillo fuerte se usó como solución madre de catalizador.

Ejemplo 47 (preparación de W(O)Cl₂(IMes)(CHCMe₂Ph)) (W11):

W(O)(2,6-difenilfenolato)Cl(IMes)(CHCMe₂Ph) (0,023 g, 0,249 mmol) se disolvió en 2 ml de acetonitrilo y se enfrió a -40 °C durante 30 min. A continuación se añadió una solución fría de AlCl₃ (0,0033 g, 0,249 mmol, 1 equiv.) en 1 ml de acetonitrilo. La solución se coloreó fuertemente de amarillo y se agitó durante 3 h a temperatura ambiente. Después se separó el disolvente y el resto aceitoso se suspendió en 1 ml de diclorometano. La solución se filtró y se concentró hasta 0,3 ml. Tras algunos días se formaron cristales amarillos del producto. Rendimiento: 0,013 g (74 %).

Ejemplo 48 (preparación de W(O)(OTf)(OCCH₃(CF₃)₂)(IMes)(CHCMe₂Ph)) (W12):

W(O)(OCCH₃(CF₃)₂)Cl(IMes)(CHCMe₂Ph) (0,0495 g, 0,058 mmol) se disolvió en 2 ml de diclorometano y se enfrió a -40 °C durante 30 min. A la solución fría se añadió triflato de plata (0,015 g, 0,058 mmol, 1 equiv.). Inmediatamente pudo observarse un precipitado incoloro. La suspensión se agitó durante 1 h con exclusión de luz y se filtró a través de Celite. El disolvente se separó. Permanecía un aceite amarillo que se suspendió en 1 ml de diclorometano y se filtró otra vez. Esta etapa se repitió algunas veces para separar restos de cloruro de plata. El producto se obtuvo como sólido amarillo. Rendimiento: 0,041 g (74 %). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0,74 (s, 3H, CMe₂Ph), 0,81 (s, 3H, CMe(CF₃)₂), 1,45 (s, 3H, CMe₂Ph), 2,13 (s, 6H, Mes-Me), 2,18 (s, 6H, Mes-Me), 2,31 (s, 6H, Mes-Me), 6,96 (s, a, 2H, Mes-Ar), 7,03 (s, a, 2H, Mes-Ar), 7,05-7,11 (m, 1H, Ar), 7,14-7,25 (m, 4H, Ar), 7,26 (s, 2H, N-CH=CH-N), 10,69 (s, 1H, W=CH); RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 17,6 (OCMe(CF₃)₂), 18,4 (*o*-Mes-Me), 18,5 (*o*-Mes-Me), 21,3 (*p*-Mes-Me), 29,0 (CMe₂Ph), 29,9 (CMe₂Ph), 50,8 (CMe₂Ph), 82,3 (m, CMe(CF₃)₂), 125,8, 126,1, 126,5, 128,6, 130,4, 130,4, 136,4 (*p*-Mes), 137,1 (*m*-Mes), 141,7 (*ipso*-Mes), 150,9 (CMe₂Ph), 186,0 (N-C-N), 278,2 (W=C, J_{C-H} = 127,1 Hz); RMN-¹⁹F (375 MHz, C₆D₆): δ = -77,71 (s, a, OSO₂CF₃), -77,76 (m a, OCCH₃(CF₃)₂).

Ejemplo 49 (preparación de W(O)(OTf)₂(IMes)(CHCMe₂Ph)) (W13):

W(O)Cl₂(PPhMe₂)(IMes)(CHCMe₂Ph) (0,26 g, 0,83 mmol) se disolvió en 8 ml de diclorometano. La solución se enfrió durante 30 min a -40 °C. Con agitación se añadió triflato de plata (0,200 g, 0,766 mmol, 2,01 equiv.) como sólido. Precipitó inmediatamente un precipitado incoloro. La suspensión se agitó con exclusión de luz durante 1 h a temperatura ambiente. El color se modificó a este respecto para dar amarillo. La solución se filtró a través de Celite. El disolvente se separó. Se obtuvo una espuma amarillo claro. Ésta se disolvió en una pequeña cantidad de diclorometano y se filtró otra vez. Esta etapa se repitió algunas veces para separar restos de cloruro de plata. El producto bruto puede recristalizarse en diclorometano/dietiléter. El producto se obtiene como sólido cristalino amarillo. Rendimiento: 0,303 g (85 %).

Ejemplo 50 (preparación de W(O)(2,6-difenilfenolato)₂(1,3-Me₂-4,5-Cl₂-imidazol-2-iliden)(CHCMe₂Ph)) (W14):

W(O)(2,6-difenilfenolato)₂(PMePh₂)(CHCMe₂Ph) (0,12 g, 0,117 mmol) se disolvió en 8 ml de tolueno. Se añadió 1,3-Me₂-4,5-Cl₂-imidazol-2-iliden-AgI (0,048 g, 0,12 mmol, 1,01 equiv.) como sólido. La suspensión se mantuvo durante

1 hora a 70 °C en un baño de ultrasonidos. A continuación se filtró la suspensión a través de Celite y el disolvente se separó. El sólido amarillo claro se suspendió en 4 ml de diclorometano y se filtró otra vez. El disolvente se separó y se lavó el sólido aceitoso con n-pentano. El producto se obtuvo como sólido naranja claro. Rendimiento: 0,1 g (86 %). RMN-¹H (400 MHz, C₆D₆): δ = 1,08 (s, 3H, CMe₂Ph), 1,44 (s, 3H, CMe₂Ph), 6,73-6,82 (m, 6H, Ar), 6,96-7,03 (m, 8H, Ar), 7,05-7,12 (m, 6H, Ar), 7,17-7,28 (m, 12H, Ar), 7,47 (d, 2H, *p*-Ar, *J* = 7,56 Hz), 7,47 (m, 4H, *p*-Ar), 10,25 (s, 1H, W=CH); RMN-¹³C (100 MHz, C₆D₆): δ = 29,4 (CMe₂Ph), 31,5 (CMe₂Ph), 36,3 (Me-NHC), 48,5 (CMe₂Ph), 117,1 (NC=CN), 125,6, 125,8, 126,4, 126,8, 128,9, 129,8, 130,4, 131,1, 132,1, 133,2, 133,4, 133,9, 140,6 (*ipso*-Ar), 142,0 (*ipso*-Ar), 151,5 (*ipso*-CMe₂Ph), 157,8 (*ipso*-O-Ar), 163,4 (*ipso*-O-Ar), 191,3 (N-C-N), 279,5 (W=C, *J*_{C-H} = 124,0 Hz).

Ejemplo 51 (preparación de W(NtBu)(Cl)₂(1,3-Me₂-4,5-Cl₂-imidazol-2-iliden)(piridin)(CHCMe₃)) (W15):

W(NtBu)(Cl)₂(piridin)₂(CHCMe₃) (0,2 g, 0,36 mmol) se disolvió en 8 ml de dicloroetano. Se añadió 1,3-Me₂-4,5-Cl₂-imidazol-2-iliden-Agl (0,145 g, 0,36 mmol, 1,0 equiv.) como sólido. La suspensión se mantuvo durante 1 hora a 70 °C en un baño de ultrasonidos. A continuación se filtró la suspensión a través de Celite y se separó el disolvente. El sólido amarillo claro se suspendió en 4 ml de diclorometano y se filtró otra vez. El disolvente se separó y el sólido se lavó con n-pentano. El producto se obtuvo como sólido naranja claro. Se forman dos isómeros con iguales proporciones. Rendimiento: 0,19 g (82 %). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1,21 (s, 9H, tBu), 1,28 (s, 9H, tBu), 1,38 (s, 9H, tBu), 1,41 (s, 9H, tBu), 3,76 (s, 6H, Me₂-NHC), 4,21 (s, 6H, Me₂-NHC), 7,28 (m, 2H, pir), 7,41 (m, 2H, pir), 7,68 (m, 1H, pir), 7,86 (m, 1H, pir), 8,60 (m, 2H, pir), 9,40 (m, 2H, pir), 10,58 (s, 1H, W=CH), 12,0 (s, 1H, W=CH); RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 15,7, 31,0, 31,4, 31,4, 32,6, 34,3, 34,8, 39,2, 40,4, 44,8, 45,4, 66,2 (CMe₃), 69,6 (CMe₃), 118,9, 119,0, 124,2, 124,8, 124,9, 136,3, 139,1, 139,4, 150,5, 156,8, 157,1, 191,0 (N-C-N), 191,2 (N-C-N), 279,9 (W=CH), 301,0 (W=CH).

Ejemplo 52 (preparación de W(NtBu)(Cl)(1,3-Me₂-4,5-Cl₂-imidazol-2-iliden)(OHIPT)(CHCMe₃)) (W16):

W(NtBu)(Cl)₂(1,3-Me₂-4,5-Cl₂-imidazol-2-iliden)(piridin)(CHCMe₃) (0,15 g, 0,234 mmol) se disolvió en 8 ml de benceno. Se añadió 2,6-di-(2,4,6-triisopropilfenil)fenolato de Li (0,118 g, 0,234 mmol, 1,0 equiv.) como sólido. La solución se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Se produjo un precipitado incoloro. A continuación se filtró la suspensión a través de Celite y se separó el disolvente. La espuma naranja oscuro se suspendió en 4 ml de tolueno y se filtró otra vez. El disolvente se separó y el sólido se recrystalizó en n-pentano. El producto se obtuvo como sólido naranja. Rendimiento: 0,13 g (87 %). RMN-¹H (400 MHz, C₆D₆): δ = 0,72 (d, 3H, iPr), 1,00 (m, 6H, iPr), 1,14 (d, 3H, iPr), 1,20 (s, 9H, tBu), 1,24 (s, 9H, tBu), 1,26 (m, 6H, iPr), 1,30 (m, 9H, iPr), 1,36 (m, 6H, iPr), 1,66 (m, 6H, iPr), 2,70-3,30 (m, 10H, Me₂-NHC, CH-iPr), 3,93 (m, 2H, CH-iPr), 6,9 (m, 1H, Ar), 7,02 (m, 1H, Ar), 7,13 (m, 1H, Ar), 7,16 (m, 1H, Ar), 7,26 (m, 2H, Ar), 7,40 (m, 1H, Ar), 10,37 (s, 1H, W=CH); RMN-¹³C (100 MHz, C₆D₆): δ = 14,3, 22,3, 22,7, 22,9, 24,2, 24,5, 24,7, 24,8, 25,2, 25,5, 27,1, 27,6, 30,4, 31,0, 31,5, 34,2, 34,5, 34,6, 34,8, 43,8, 68,1 (CMe₃), 118,2, 119,7, 120,1, 121,9, 122,7, 131,5, 132,0, 132,4, 138,1, 138,4, 147,2, 147,3, 147,4, 148,1, 149,5, 149,9, 162,0, 192,0 (N-C-N), 281,9 (W=CH).

Ejemplo 53 (preparación de [W(NtBu)(1,3-Me₂-4,5-Cl₂-imidazol-2-iliden)(OHIPT)(CHCMe₃)AlpfBu]) (W17):

W(NtBu)(Cl)(1,3-Me₂-4,5-Cl₂-imidazol-2-iliden)(OHIPT)(CHCMe₃) (0,0331 g, 0,0323 mmol) se disolvió en 3 ml de diclorometano. Se añadió tetrakis-(nonafluoro-*t*-butoxi)aluminato de Li (Li-AlpfBu, 0,0315 g, 0,0323 mmol, 1,0 equiv.) como sólido. La solución se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. Se produjo un precipitado incoloro. La solución se coloreó a este respecto de amarillo fuerte. A continuación se filtró la suspensión a través de Celite y se separó el disolvente. La espuma amarilla se suspendió en 4 ml de tolueno y se filtró otra vez. El disolvente se separó y se agitó el aceite amarillo con n-pentano. Se produjo un sólido amarillo. El producto se separó por filtración y se secó a vacío. Rendimiento: 0,055 g (87 %). RMN-¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0,81 (d, 6H, iPr), 0,95 (d, 6H, iPr), 0,99 (d, 6H, iPr), 1,01 (s, 9H, tBu), 1,02 (d, 6H, iPr), 1,09 (s, 9H, tBu), 1,23 (d, 12H, iPr), 2,49 (sept, 2H, CH-iPr), 2,58 (sept, 2H, CH-iPr), 2,89 (sept, 2H, CH-iPr), 3,29 (s, 6H, Me₂-NHC), 7,0 (m, 2H, Ar), 7,03 (m, 1H, Ar), 7,05 (s, 1H, Ar), 7,08 (m, 2H, Ar), 7,15 (m, 1H, Ar), 10,74 (s, 1H, W=CH); RMN-¹³C (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 24,2, 24,4, 24,5, 24,6, 24,8, 31,6, 32,7, 33,6, 34,7, 40,2, 47,2, 74,4, 120,4, 122,0, 122,3, 122,8, 123,3, 124,9, 131,8, 132,6, 133,2, 147,5, 147,8, 149,9, 158,6, 178,0, 289,0 (W=CH); RMN-¹⁹F (375 MHz, CD₂Cl₂): δ = -75,72 (s, CF₃).

Ejemplo 54 (Instrucciones generales para síntesis de catalizador *in situ*): Los precursores de wolframio-oxo W3-W5 (aprox. 0,05 mmol) se disolvieron en 2 ml de 1,2-dicloroetano. Se añadió una cantidad equimolar de Ag(MeCN)₂B(Ar^F)₄ (W4, W5) o 2 equiv. (W3) o bien exceso de AlCl₃. La solución se agitó durante 30 min y se filtró. El filtrado se usó como solución madre de catalizador.

Ejemplo 55 (Instrucciones generales para metátesis con cierre de anillo, homometátesis y autometátesis): Se pesaron aproximadamente 20 mg del sustrato en un recipiente de vidrio con tapa roscada de 10 ml. Se añadió la correspondiente cantidad de disolvente (solución 0,1 M). Después se añadieron 0,5 equivalentes de dodecano (patrón interno). Se tomó una alícuota con 1 mg de sustrato para la muestra t₀. Se preparó una solución madre de catalizador 0,0005 M. La cantidad correspondiente de solución madre se añadió a la solución de sustrato. La solución se agitó durante el espacio de tiempo indicado a la temperatura indicada. Las reacciones se detuvieron mediante atmósfera de aire y se tomó una muestra para el análisis de CG-EM. Las composiciones de monómero/catalizador exactas y los números de cambio determinados para éstas (TON = *turn over number*) puede deducirse de la tabla 8.

Ejemplo 56 (Instrucciones generales para metátesis cruzadas (CM) con aliltrimetilsilano): Se siguieron las mismas instrucciones generales que para las metátesis con cierre de anillo (ejemplo 53). Al sustrato se añadieron únicamente de manera adicional 10 equivalentes de aliltrimetilsilano. Las composiciones de monómero/catalizador exactas y los números de cambio determinados para éstas (TON = *turn over number*) igualmente están reproducidos en la tabla 8.

Ejemplo 57 (Metátesis Z-selectiva): En una caja con gas protector se pesa 1-octeno (aprox. 22 mg) en un recipiente de vidrio con tapa roscada de 4 ml y se disuelve en 1 ml de benceno. Con agitación se añade una solución de W17

(3,6 mg) en benceno (0,2 ml). La mezcla se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. Para la comprobación del desarrollo de la reacción y de la selectividad se extrae una alícuota y se diluye con CDCl_3 no secado para detener la reacción. La mezcla de reacción se analizó por RMN- ^1H (100 % de conversión >99,9 % de producto configurado en Z).

5

Tabla 8. TONs con complejos 3 – 5 activados con AlCl_3 y con complejos catiónicos W6 - W8. Condiciones de reacción, cuando no se indica lo contrario: T = 25 °C en 1,2-dicloroetano durante 4 h, sustrato : catalizador 1 : 2000.

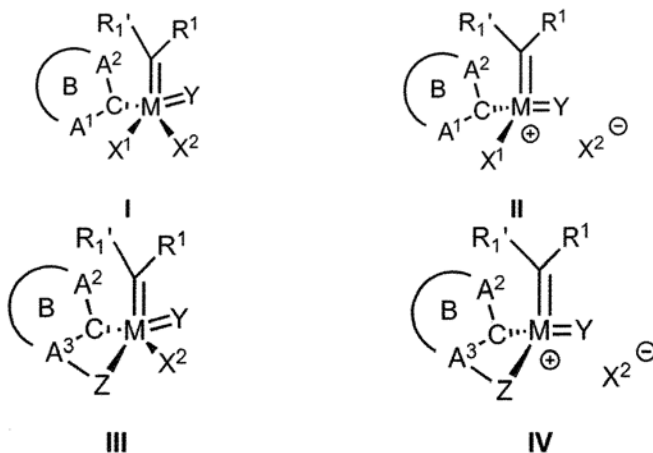
Sustrato	W6	W7	W8	W3 ^[a]	W4 ^[a]	W5 ^[a]
<i>Metátesis con cierre de anillo (RCM)</i>						
Dialildifenilsilano	4800 ^[c]	3400 ^[e]	7600 ^[e]	0 ^[e]	0 ^[c]	0 ^[c]
N,N-dialil- <i>p</i> -toluenosulfonamida	1700 ^[c]	1350	1700 ^[b]	0 ^[c]	0 ^[c]	0 ^[c]
Octa-1,7-dieno	970 ^[c]	710	1500 ^[b]	980 ^[c]	4300 ^[c]	4700 ^[c]
Dialilmalodinitrilo	130 ^[c]	660	1400 ^[e]	0 ^[c]	0 ^[c]	0 ^[c]
Dialiléter	0	0	5700 ^[e]	0 ^[c]	0 ^[c]	0 ^[c]
Dialiltioéter	4800 ^[c]	0	4900 ^[e]	4800 ^[c]	1200	1400
4,4-Diciano-octa-1,7-dieno	470 ^[c]	430	2600 ^[e]	0 ^[c]	0 ^[c]	0 ^[c]
Dietildialilmalonato	1600 ^[c]	660	3200 ^[e]	0 ^[c]	0 ^[c]	0 ^[c]
<i>Homometátesis (HM), entre paréntesis = proporción E (%)</i>						
Alilbenceno	200 (55) ^[c]	480 (60)	635 (85) ^[e]	640 (55)	430 (55)	410 (80)
1-Hexeno	2000 (60) ^[c]	1640 (65)	5400 (85) ^[e]	4900 (60) ^[c]	5000 (65) ^[c]	9800 (80) ^[e]
1-Octeno	3300 (60) ^[c]	1320 (65)	6100 (85) ^[e]	4830 (55) ^[c]	5000 (60) ^[c]	2000 (80) ^[c]
Sulfuro de alifeno	0	0	300 (>95) ^[d]	0	0	280 (>95) ^[d]
Trimetilalilsilano	4100 (55) ^[c]	1710 (55)	1500 (60)	0	0	0
<i>Metátesis cruzada (CM)^[d] con aliltrimetilsilano, entre paréntesis = proporción E (%)</i>						
Acetato de hex-5-en-1-ilo	480 (55)	450 (60)	500 (80)	0	0	0
4-Octeno	500 (50)	490 (65)	500 (80)	0	0	0
N-fenil-(1-fenil-but-3-ene-1-il)amina	200 (60)	0	0	0	0	0
<i>Autometátesis (SM), entre paréntesis = proporción E (%)</i>						
Oleato de metilo	1500 (60)	0 ^[c]	10000(70) ^[f]	0 ^[c]	0 ^[c]	0

[a] activado con exceso de AlCl_3 , CH_2Cl_2 , temperatura ambiente, catalizador : sustrato = 1 : 5000. [b] Catalizador : sustrato = 1 : 2000, 70 °C. [c] Catalizador : sustrato = 1 : 5000, 70 °C. [d] Catalizador : sustrato = 1 : 500, 25 °C. [e] Catalizador : sustrato = 1 : 10000, 25 °C. [f] Catalizador : sustrato = 1 : 20000, 70 °C

REIVINDICACIONES

1. Complejo de carbeno N-heterocíclico según una de las fórmulas generales I - IV

5



caracterizado por que

- 10 A¹ representa NR² o PR², A² representa CR²R², NR², PR², O o S, A³ representa N o P, C representa un átomo de carbono de carbeno,
el anillo B es un anillo no sustituido o un anillo mono- o polisustituido de 5 a 7 miembros, que además de A¹, A² o bien A³ puede contener otros heteroátomos en forma de nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre y sus sustituyentes pueden tener el significado descrito para R²,
- 15 los sustituyentes R² y R² independientemente entre sí representan H, un resto alquilo C₁-C₁₈ lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un resto alquilo C₁-C₇, un resto alquenilo C₂-C₁₈ lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un resto alquenilo C₂-C₇, un resto cicloalquilo C₃-C₁₂, en particular un resto cicloalquilo C₃-C₆, un resto polioxaalquilo C₆-₁₀₀ lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un resto polioxaalquilo C₆-C₃₀, un resto arilo o heteroarilo C₅-C₁₄, un resto ariloxi C₅-C₁₄, un resto perfluoroalquilo C₁-C₁₈ lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un resto perfluoroalquilo C₁-C₇, un resto percloroalquilo C₁-C₁₈ lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un resto percloroalquilo C₁-C₇, un resto alquilo C₁-C₁₈ lineal, parcialmente cíclico o ramificado parcialmente fluorado, en particular un resto alquilo C₁-C₇ parcialmente fluorado, un resto alquilo C₁-C₁₈ lineal, parcialmente cíclico o ramificado parcialmente clorado, en particular un resto alquilo C₁-C₇ parcialmente clorado, un resto arilo C₆-₁₄ perfluorado o parcialmente fluorado, un resto arilo C₅-C₁₄ perclorado o parcialmente clorado, y, cuando A¹ y A² en cada caso representan NR² o PR², R² puede ser igual o distinto, o
- 20 R² y R² juntos forman un resto alquileno C₁-C₁₈ lineal o ramificado, en particular un resto alquileno C₁-C₇,
M en las fórmulas I, II, III o IV representa Cr, Mo o W,
X¹ o bien X² en fórmulas I a IV son iguales o distintos y se seleccionan del grupo que comprende carboxilatos C₁-C₁₈, alcóxidos C₁-C₁₈, alcóxidos C₁-C₁₈ fluorados, carboxilatos C₁-C₁₈ mono- o polihalogenados, mono-, bi- o terfenolatos C₆-₁₈ no sustituidos, mono- o polisustituidos, trifluorometanosulfonato, aniones de no coordinación, en particular tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato, tetrakis(pentafluorofenil)borato, tetrakis(nonafluoro-*t*-butoxi)aluminato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y hexafluoroantimonato, pudiendo tener los sustituyentes en los mono-, bi- o terfenolatos además de halógeno el mismo significado que R²,
- 25 Y es oxígeno, azufre, un resto N-adamantilo, un resto N-*tert*-butilo, un resto N-arilo C₆-₁₄, en particular un resto N-arilo C₆-₁₀, pudiendo estar el resto arilo mono- o polisustituido con halógeno, un resto alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, un resto alquiloxi C₁-C₁₈ lineal o ramificado o un resto fenilo no sustituido o sustituido, cuyos sustituyentes tienen el mismo significado que R²,
- 30 Z es un grupo alquilenoxi C₁-C₁₀ lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un grupo alquilenoxi C₁-C₅, un grupo alquilentio C₁-C₁₀ lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un grupo alquilentio C₁-C₅, un grupo alquilen-NR² C₁-C₁₀ lineal, parcialmente cíclico o ramificado, en particular un grupo alquilen-NR² C₁-C₅, un grupo arilenoxi C₆-₁₀, un grupo arilenoxi C₆-₁₄ perfluorado o parcialmente fluorado, un grupo arilenoxi C₆-₁₄ perclorado o parcialmente clorado, un grupo arilenoxi C₆-₁₄ perbromado o parcialmente bromado, un grupo arilendio C₆-₁₄, un grupo arilendio C₆-₁₄ perfluorado o parcialmente fluorado, un grupo arilendio C₆-₁₄ perclorado o parcialmente clorado, un grupo arilendio C₆-₁₄ perbromado o parcialmente bromado o un grupo arilen-NR² C₆-₁₄, un grupo arilen-NR² C₆-₁₄ perfluorado o parcialmente fluorado, un grupo arilen-NR² C₆-₁₄ perclorado o parcialmente clorado, un grupo arilen-NR² C₆-₁₄ perbromado o parcialmente bromado, un grupo arilen-PR² C₆-₁₄, un grupo arilen-PR² C₆-₁₄ perfluorado o parcialmente fluorado, un grupo arilen-PR² C₆-₁₄ perclorado o parcialmente clorado, un grupo arilen-PR² C₆-₁₄ perbromado o parcialmente bromado, un grupo carboxilo, un grupo tiocarboxilo o un grupo ditiocarboxilo y
- 35 R¹ y R¹ en las fórmulas I a IV independientemente entre sí son H o un resto alifático o aromático, en particular un grupo alquilo C₁-C₁₈ lineal o ramificado, preferentemente en forma de un grupo *tert*-butilo o CMe₂Ph, o un grupo
- 40
- 45
- 50

arilo C₆₋₁₄ no sustituido o mono- o polisustituido, teniendo los sustituyentes los significados mencionados para R², preferentemente en forma de 2-(2-propoxi)fen-1-ilo, 2-metoxifen-1-ilo, 2,4,5-trimetoxifenilo o ferrocenilo.

- 5 2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por que el anillo B es un heterociclo seleccionado del grupo que comprende imidazol-2-ilidenos 1,3-disustituidos, imidazolin-2-ilidenos 1,3-disustituidos, tetrahidropirimidin-2-ilidenos 1,3-disustituidos, diazepin-2-ilidenos 1,3-disustituidos, dihidrodiazepin-2-ilidenos 1,3-disustituidos, tetrahidrodiazepin-2-ilidenos 1,3-disustituidos, tiazol-2-ilidenos N-sustituidos, tiazolin-2-ilidenos N-sustituidos, triazol-2-ilidenos N-sustituidos, dihidrotriazol-2-ilidenos N-sustituidos, triazolin-2-ilidenos mono- o polisustituidos, tiadiazol-2-ilidenos N-sustituidos, tiadiazolin-2-ilidenos mono- o polisustituidos y tetrahidrotriazol-2-ilidenos mono- o polisustituidos.
- 10 3. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizados por que el anillo B está unido de manera covalente a través de un grupo distanciador a un soporte sólido.
- 15 4. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizados por que el soporte sólido es un soporte polimérico, en particular a base de PS-DVB, y el grupo distanciador es un grupo α,ω -dioxaalquilenos C₁-C₂₀ o un grupo alquilenoxi C₁-C₂₀.
- 20 5. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizados por que el soporte sólido es un soporte inorgánico, en particular a base de dióxido de silicio, y el grupo distanciador es un grupo alquil-Si(O)₃ o un grupo alquil-SiR(O)₂, en el que R tiene el mismo significado que R² en la reivindicación 1.
- 25 6. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por que R¹ en fórmulas I, II, III o IV representa *t*-butilo, un fenilo no sustituido o sustituido o ferrocenilo o CMe₂Ph, R¹ puede tener además de H todos los significados mencionados para R¹ y los sustituyentes en el fenilo pueden tener el mismo significado que R².
- 30 7. Uso de los compuestos al menos según una de las reivindicaciones anteriores como catalizador en reacciones de metátesis de olefinas.
- 35 8. Uso según la reivindicación 7, caracterizado por que en el caso de las reacciones de metátesis de olefinas se trata de una metátesis con cierre de anillo asimétrica o de desimetrización, una metátesis cruzada, una metátesis cruzada con apertura de anillo, una metátesis eno-ino (cruzada), una metátesis eno-ino con cierre de anillo, una metátesis eno-diino cruzada, una metátesis tándem con apertura de anillo-cierre de anillo, una polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), una polimerización de 1-alquino, una polimerización por metátesis acíclica (ADMET) o una ciclopimerización de α,ω -diinos.
- 40 9. Uso según la reivindicación 7, caracterizado por que en el caso de la reacción de metátesis de olefinas se trata de la olefinólisis de ésteres de ácidos grasos, en particular de aceites y grasas vegetales, seleccionándose los aceites preferentemente del grupo que comprende aceite de ricino, aceite de palma y aceite de coco y las olefinas comprenden preferentemente etileno y/o buteno.
- 45 10. Uso según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que se disuelve un compuesto de acuerdo con las fórmulas II o IV en un disolvente orgánico (I) o en un líquido iónico, por que esta solución se aplica en forma de una película delgada, en particular de 0,1 a 200 μ m de espesor, sobre un material de soporte y se lleva con el soporte a un recipiente de reacción (2) y a continuación se añaden al recipiente de reacción uno o varios sustratos que se han disuelto en un disolvente (II) no miscible con el disolvente orgánico (I) o el líquido iónico para el compuesto de fórmulas II o IV.
- 50 11. Uso según la reivindicación 10, caracterizado por que como líquido iónico se recurre a sales de 1,3-dimetilimidazolio, sales de 1,2,3-trimetilimidazolio, sales de 1-butil-3-metilimidazolio, sales de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio y como disolvente no miscible con el líquido iónico se recurre a tolueno, pentano, hexano, heptano y/u octano.
- 55 12. Uso según la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que el uno o varios sustratos se conducen continuamente al recipiente de reacción y los productos de reacción que resultan de esto se descargan continuamente de éste.
- 60 13. Uso según al menos una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que la solución de los compuestos de fórmulas I a IV se aplica sobre un material de soporte inorgánico, en particular a base de dióxido de silicio, o un material de soporte orgánico polimérico, en particular un material de soporte monolítico organo-polimérico.