

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 924 242**

51 Int. Cl.:

C07F 11/00 (2006.01)

C07C 67/333 (2006.01)

C07C 6/04 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

C07C 67/475 (2006.01)

C07D 321/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2015** **PCT/IB2015/000473**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2015** **WO15155593**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2015** **E 15720779 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2022** **EP 3129365**

54 Título: **Compuestos y uso de los mismos en reacciones de metátesis**

30 Prioridad:

11.04.2014 GB 201406591

05.06.2014 US 201462007987 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.10.2022

73 Titular/es:

VERBIO VEREINIGTE BIOENERGIE AG (100.0%)

Thura Mark 18

06780 Zörbig, DE

72 Inventor/es:

**TOTH, FLORIAN;
FRÁTER, GEORG y
ONDI, LEVENTE**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 924 242 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

Compuestos y uso de los mismos en reacciones de metátesis

5 **Campo técnico**

En el presente documento se divulgan en general complejos organometálicos y su uso como compuestos catalizadores. En algunas realizaciones, los complejos organometálicos divulgados en el presente documento catalizan una reacción de metátesis entre compuestos olefinicamente insaturados.

10 **Antecedentes**

La metátesis de alquenos (metátesis de olefinas) es una reacción entre alquenos o grupos olefínicos, en la que de manera formal, se intercambian grupos alquilideno entre los alquenos o grupos olefínicos. Algunos ejemplos de reacciones de metátesis incluyen metátesis cruzada, es decir, la reacción entre dos olefinas diferentes que forman una nueva olefina o nuevas olefinas, la metátesis de apertura del anillo de un dieno cíclico, que también puede producirse bajo polimerización, la metátesis de cierre del anillo de un dieno, la etenólisis de una olefina que tiene un doble enlace olefínico interno para formar olefinas que tienen dobles enlaces olefínicos terminales y la formación de olefinas internas a partir de olefinas terminales mediante reacciones de homometátesis.

El documento US 2011/007742 divulga en términos generales catalizadores y procesos para la formación Z-selectiva de olefinas internas a partir de olefinas terminales mediante reacciones de homometátesis. El método incluye hacer reaccionar una primera molécula que tiene un doble enlace de carbono-carbono terminal y una segunda molécula idéntica mediante una reacción de homometátesis, obteniéndose un producto que tiene un doble enlace carbono-carbono interno, en donde el doble enlace carbono-carbono interno del producto incluye un átomo de carbono del doble enlace terminal de la primera molécula y un átomo de carbono del doble enlace terminal del segundo átomo de carbono, y en donde al menos un 60 % de los dobles enlaces internos del producto se forman como el isómero Z.

Se divulgan compuestos adicionales a base de molibdeno y tungsteno y catalizadores útiles en una reacción de metátesis en los documentos US 6.121.473, US 2008/0119678 y US 2011/0015430. Normalmente, dichos catalizadores se aplican o deben aplicarse en una reacción de metátesis en una cantidad molar relativamente elevada con respecto a la cantidad molar de olefina u olefinas para lograr un grado suficiente de conversión de las olefinas utilizadas como material de partida. Puede ser necesaria una relación molar de hasta 1:500 con respecto a las olefinas aplicadas (relación molar de catalizador a olefinas) para lograr una conversión del 30 % o más. Además, debido a que estos catalizadores pueden ser relativamente costosos de producir, dichas reacciones con baja conversión pueden no ser rentables a escala industrial y por tanto, pueden carecer de aplicabilidad industrial. Además, dichos compuestos pueden ser más proclives a la degradación en presencia de determinados gases atmosféricos. Por lo tanto, pueden ser más difíciles de usar a mayor escala en un proceso industrial, donde pueden necesitarse cantidades más grandes.

Por lo tanto, sigue habiendo necesidad de desarrollar compuestos organometálicos que sean estables y que proporcionen una conversión relativamente elevada con bajas concentraciones de catalizador.

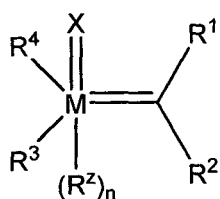
E. M. Townsend et al: "High Oxidation State Molybdenum Imido Heteroatom-Substituted Alkylidene Complexes", Organometallics, vol. 32, n.º 16, 26 de agosto de 2013, páginas 4612-4617, divulga complejos de Mo-alquilideno con un ligando de 2,5-dimetilpirrol y su uso como catalizadores de metátesis.

Johnson L et al: "Alkylidene Transfer from Phosphoranes to Tungsten (IV) Imido Complexes", Journal of the American Chemical Society, vol. 115, 1 de enero de 1993, páginas 8167-8177, divulgan complejos de tungsteno-alquilideno con dos ligandos de alcoxi coordinados.

El documento US 2008/119678 A1 divulga catalizadores de Mo-alquilideno con ligandos de pirrol como catalizadores de metátesis.

Sumario

En un **primer aspecto**, la divulgación proporciona compuestos de fórmula (I)



(I)

en donde:

M es un átomo de metal del grupo 6;

X es un átomo de oxígeno o $=N-R^5$, $=N-N(R^5)(R^5)$ o $=N-O-R^5$;

n es 0 o 1;

R^Z es un ligando neutro;

R^1 es R^{11} o $-G^1-R^{11}$;

R^2 es arilo C_{6-18} o heteroarilo C_{4-18} , cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^6 , en donde dos R^6 adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ; o R^2 es $-G^{10}-R^{33}$;

R^3 es un ligando aniónico, tal como $-OR^7$, $-SR^7$ o $-N(R^7)(R^7)$;

R^4 es pirrol-1-ilo, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo, 1H-1,2,3-triazol-1-ilo, 2H-1,2,3-triazol-2-ilo, 1H-1,2,4-triazol-1-ilo, 4H-1,2,4-triazol-4-ilo, indol-1-ilo, indazol-1-ilo, azaindol-1-ilo, $-O-SiR^{21}R^{22}R^{23}$, o $-O-CR^{21}R^{22}R^{23}$, en donde los grupos pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, indazolilo, indazolilo y azaindolilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^8 , en donde dos R^8 adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ;

R^5 es un átomo de hidrógeno, cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} o $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$ en donde los grupos cicloalquilo, heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{31} , en donde dos R^{31} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ; o R^5 es $-G^5-R^{15}$;

R^5 es un átomo de hidrógeno, cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} o $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{31} , en donde dos R^{31} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ; o R^5 es $-G^5-R^{15}$;

R^6 es R^{16} o $-G^6-R^{16}$;

R^7 es un átomo de hidrógeno, cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} , $-C(O)-R^{21}$, $-C(O)-NR^{21}R^{22}$, $-CR^{21}R^{22}R^{23}$ o $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{31} , en donde dos R^{31} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x o R^7 es $-G^7-R^{17}$;

R^7 es un átomo de hidrógeno, cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} , $-C(O)-R^{21}$, $-C(O)-NR^{21}R^{22}$, $-CR^{21}R^{22}R^{23}$ o $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{31} , en donde dos R^{31} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ; o R^7 es $-G^7-R^{17}$;

R^8 es R^{18} o $-G^8-R^{18}$;

G^1 , G^5 , G^6 , G^7 y G^8 son independientemente alquilenos C_{1-12} , alquenilenos C_{2-12} o alquinilenos C_{2-12} , cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{32} ;

R^{11} , R^{15} , R^{16} , R^{17} y R^{18} son independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} , $-CN$, $-O-R^{21}$, $-S(O)w-R^{21}$, $-SO_2-O-R^{21}$, $-O-SO_2-R^{21}$, $-C(O)-R^{21}$, $-O-C(O)-R^{21}$, $-O-C(O)-O-R^{21}$, $-NR^{21}R^{22}$, $-C(O)-NR^{21}R^{22}$, $-N(R^{21})-C(O)-R^{22}$, $-N(R^{21})-C(O)-O-R^{22}$, $-O-C(O)-NR^{21}R^{22}$, $-N(R^{21})-C(O)-NR^{22}R^{23}$, $-SO_2-NR^{21}R^{22}$, $-N(R^{21})-SO_2-R^{22}$, $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$ u $-O-SiR^{21}R^{22}R^{23}$, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{31} , en donde dos R^{31} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ;

R^{21} , R^{22} y R^{23} son independientemente R^{28} o $-G^9-R^{29}$, o cuando dos de R^{21} , R^{22} y R^{23} están unidos al mismo átomo, se combinan opcionalmente para formar un anillo carbocíclico C_{3-20} o un anillo heterocíclico C_{2-20} , cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ;

G^9 es alquilenos C_{1-12} , alquenilenos C_{2-12} o alquinilenos C_{2-12} , cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^y ;

R^{28} es cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} o heteroarilo C_{2-20} , cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ; o R^{28} es un átomo de hidrógeno;

R^{29} es un átomo de hidrógeno, cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} o heteroarilo C_{2-20} , en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ;

R^{31} es un átomo de halógeno, alquilo C_{1-12} , alqueno C_{2-12} , alquino C_{2-12} , cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} , $-CN$, $-O-R^{21}$, $-S(O)w-R^{21}$, $-SO_2-O-R^{21}$, $-O-SO_2-R^{21}$, $-C(O)-R^{21}$, $-O-C(O)-R^{21}$, $-O-C(O)-O-R^{21}$, $-NR^{21}R^{22}$, $-C(O)-NR^{21}R^{22}$, $-N(R^{21})-C(O)-R^{22}$, $-N(R^{21})-C(O)-O-R^{22}$, $-O-C(O)-NR^{21}R^{22}$, $-N(R^{21})-C(O)-NR^{22}R^{23}$, $-SO_2-NR^{21}R^{22}$, $-N(R^{21})-SO_2-R^{22}$, $-SiR^{21}R^{22}R^{23}$ o $-O-SiR^{21}R^{22}R^{23}$, en donde los grupos heterociclilo, arilo y

heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{41} , en donde dos R^{41} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x , y en donde los grupos alquilo, alquenilo y alquinilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes

seleccionados independientemente entre R^{42} ,

R^{32} es un átomo de halógeno, cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} , -CN, -OR²¹, -S(O)w-R²¹, -SO₂-O-R²¹, -O-SO₂-R²¹, -C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-O-R²¹, -NR²¹R²², -C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-R²², -N(R²¹)-C(O)-O-R²², -O-C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-NR²²R²³, -SO₂-NR²¹R²², -N(R²¹)-SO₂-R²², -SiR²¹R²²R²³ o -O-SiR²¹R²²R²³, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{41} , en donde dos R^{41} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ;

G^{10} es -O-, -S-, -Se-, -C(R²¹)(R²²)-, -Si(R²¹)(R²²)- o -N(R²¹)-, en donde el R^{21} del grupo -NR²¹- se combina opcionalmente con R^{33} para formar un anillo heterocíclico que contiene nitrógeno, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x , y en donde cualesquiera átomos de carbono del anillo heterocíclico que contiene nitrógeno están opcionalmente oxidados para formar un grupo carbonilo;

R^{33} es heterociclilo C_{2-20} o heteroarilo C_{2-20} , cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{41} , en donde dos R^{41} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ; o R^{33} es heteroalquilo C_{2-20} , que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{42} ; o R^{33} es -C(O)-R⁴³;

R^{41} es un átomo de halógeno, alquilo C_{1-12} , alquenilo C_{2-12} , alquinilo C_{2-12} , cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} , -CN, -O-R²¹, -S(O)w-R²¹, -SO₂-O-R²¹, -O-SO₂-R²¹, -C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-O-R²¹, -NR²¹R²², -C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-R²², -N(R²¹)-C(O)-O-R²², -O-C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-NR²²R²³, -SO₂-NR²¹R²², -N(R²¹)-SO₂-R²², -SiR²¹R²²R²³ o -O-SiR²¹R²²R²³, en donde los grupos cicloalquilo, heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x , y en donde los grupos alquilo, alquenilo y alquinilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^y ;

R^{42} es un átomo de halógeno, cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} , -CN, -OR²¹, -S(O)w-R²¹, -SO₂-O-R²¹, -O-SO₂-R²¹, -C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-O-R²¹, -NR²¹R²², -C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-R²², -N(R²¹)-C(O)-O-R²², -O-C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-NR²²R²³, -SO₂-NR²¹R²², -N(R²¹)-SO₂-R²², -SiR²¹R²²R²³ o -O-SiR²¹R²²R²³, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ;

R^{43} es alquilo C_{1-12} , alquenilo C_{2-12} , alquinilo C_{2-12} , cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} o heteroarilo C_{2-20} , en donde los grupos cicloalquilo, heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x , y en donde los grupos alquilo, alquenilo y alquinilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^y ;

R^x es un átomo de halógeno, alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{3-10} , fenilo, -CN, -OH, -O(alquilo C_{1-6}), -SO₂(alquilo C_{1-6}), -NH₂, -NH(alquilo C_{1-6}), -N(alquilo C_{1-6})₂, -C(O)NH₂, -C(O)NH(alquilo C_{1-6}), -C(O)N(alquilo C_{1-6})₂, -Si(alquilo C_{1-6})₃ u -O-Si(alquilo C_{1-6})₃;

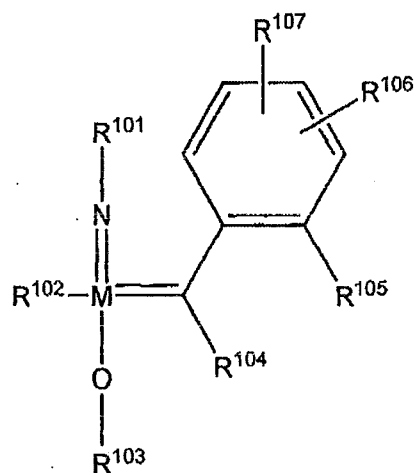
R^y es un átomo de halógeno, cicloalquilo C_{3-10} , fenilo, -CN, -OH, -O(alquilo C_{1-6}), -SO₂(alquilo C_{1-6}), -NH₂, -NH(alquilo C_{1-6}), -N(alquilo C_{1-6})₂, -C(O)NH₂, -C(O)NH(alquilo C_{1-6}), -C(O)N(alquilo C_{1-6})₂, -Si(alquilo C_{1-6})₃ u -O-Si(alquilo C_{1-6})₃; y

w es 0, 1 o 2;

en donde R^1 y R^2 se combinan opcionalmente para formar un anillo y R^2 y R^3 se combinan opcionalmente para formar un anillo y R^3 y R^4 se combinan opcionalmente para formar un anillo;

a condición de que si R^3 es -O-R⁷, R^7 es -G⁷-R¹⁷, G^7 es alquileo y R^{17} es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, entonces R^4 no es -O-CR²¹R²²R²³

En un **segundo aspecto**, la invención proporciona compuestos de fórmula (II)



(II)

en donde:

M es un átomo de molibdeno o un átomo de tungsteno;

R¹⁰¹ es arilo, heteroarilo, alquilo o cicloalquilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido;

R¹⁰² es pirrolilo, imidazolilo, indolilo, pirazolilo, azaindolilo o indazolilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido;

R¹⁰³ es alquilo C₁₋₆, heteroalquilo C₁₋₆, arilo o heteroarilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido; o

R¹⁰³ es *tert*-butilo, -C(CH₃)₂(CF₃), -C(CF₃)₃ o -C(CF₃)₂-(fenilo);

R¹⁰⁴ es un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o alcoxi;

R¹⁰⁵ es -O-(alquilo C₁₋₆), -CH₂-O-(alquilo C₁₋₆), heteroalcoxi o -N(alquilo C₁₋₆)₂;

R¹⁰⁶ y R¹⁰⁷ son independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, un átomo de halógeno, NO₂, amidas o sulfonamidas; y en donde "cicloalquilo" en las definiciones anteriores se refiere a un sistema de anillo hidrocarburo alifático saturado o insaturado.

En un **tercer aspecto**, la invención proporciona métodos para llevar a cabo una reacción de metátesis, que incluyen: proporcionar un primer compuesto que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono; y hacer reaccionar el primer compuesto mediante una reacción de metátesis en presencia de un compuesto del segundo aspecto divulgado en el presente documento. En algunas realizaciones, el primer compuesto tiene dos o más dobles enlaces carbono-carbono. En algunas de estas realizaciones, la reacción de metátesis es una reacción de metátesis de cierre del anillo entre dos de los dos o más dobles enlaces carbono-carbono del primer compuesto.

En un **cuarto aspecto**, la invención proporciona métodos para llevar a cabo una reacción de metátesis, que incluyen: proporcionar un primer compuesto que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono y un segundo compuesto que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono; y hacer reaccionar el primer compuesto y el segundo compuesto mediante una reacción de metátesis en presencia de un compuesto del segundo aspecto divulgado en el presente documento. En algunas realizaciones, el primer compuesto y el segundo compuesto son el mismo compuesto. En algunas realizaciones diferentes, el primer compuesto y el segundo compuesto no son iguales. En algunas de estas realizaciones, el primer compuesto es una olefina interna, tal como un aceite natural. En algunas realizaciones, el segundo compuesto es un alqueno de cadena corta, tal como etileno. En algunas de estas realizaciones, la reacción de metátesis proporciona una cantidad de ácido 9-decenoico o una sal de éster o carboxilato del mismo.

En la siguiente descripción detallada, los ejemplos y las reivindicaciones y en cualquiera de los dibujos se divulgan aspectos y realizaciones adicionales.

Breve descripción de los dibujos

El siguiente dibujo se proporciona con el fin de ilustrar diversas realizaciones de los compuestos divulgados en el presente documento. El dibujo se proporciona con fines únicamente ilustrativos y no pretende describir cualquier compuesto o uso preferido o servir como origen de cualquier limitación del alcance de la materia objeto reivindicada.

La figura 1 muestra un ejemplo de un compuesto catalizador de ciertas realizaciones divulgadas en el presente documento, en donde M es un átomo de metal del grupo 6; X es un átomo de oxígeno, =NR⁵, =N-N(R⁵)(R⁵) o =N-O-R⁵, donde R⁵ y R⁵ son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico; n es 0 o 1; R² es un ligando neutro; R¹ es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo orgánico; R² es arilo o heteroarilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido; R³ es un ligando aniónico; y R⁴ es un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, que está opcionalmente sustituido.

Descripción detallada

La siguiente descripción describe diversos aspectos y realizaciones de las invenciones divulgadas en el presente documento. No se pretende que cualquier realización concreta defina el alcance de la invención. En cambio, las realizaciones proporcionan ejemplos no limitativos de diversas composiciones y métodos que se incluyen dentro del alcance de las invenciones reivindicadas. La descripción debe interpretarse desde la perspectiva de un experto habitual en la materia. Por lo tanto, no se incluye necesariamente información que sea conocida por una persona normalmente versada en la materia.

Definiciones

Los siguientes términos y expresiones tienen los significados indicados a continuación, a menos que se proporcionen de otro modo en el presente documento. La divulgación puede emplear otros términos y expresiones no definidos expresamente en el presente documento. Dichos otros términos y expresiones deben tener los significados que poseerían en el contexto de la presente divulgación para los expertos habituales en la materia. En algunos casos, un término o expresión puede definirse en singular o en plural. En dichos casos, se entiende que cualquier término en singular puede incluir su homólogo en plural y viceversa, a menos que se indique expresamente lo contrario.

Como se usan en el presente documento, las formas en singular "un", "una", "uno" y "el" o "la" incluyen referencias en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por ejemplo, la referencia a "un sustituyente" abarca un solo sustituyente, así como dos o más sustituyentes.

Como se usa en el presente documento, "por ejemplo", "tal como" o "que incluye" pretenden introducir ejemplos que aclaran adicionalmente una materia objeto más general. A menos que se indique expresamente otra cosa, dichos ejemplos se proporcionan únicamente para ayudar a comprender las realizaciones ilustradas en la presente divulgación y no se pretende que sean en modo alguno limitantes. Asimismo, ninguna de estas expresiones indica cualquier tipo de preferencia por la realización divulgada.

Como se usa en el presente documento, "aceite natural", "materia prima natural", o "materia prima de aceite natural" se refiere a aceites vegetales o animales. Estos términos incluyen derivados de aceites naturales, a menos que se indique lo contrario. Los términos también incluyen fuentes vegetales o animales modificadas (por ejemplo, fuentes vegetales o animales genéticamente modificadas), a menos que se indique lo contrario. Algunos ejemplos de aceites naturales incluyen, pero sin limitación, aceites vegetales, aceites de algas, aceites de pescado, grasas animales, tall oil, derivados de estos aceites, combinaciones de cualquiera de estos aceites y similares. Algunos ejemplos no limitantes representativos de aceites vegetales incluyen aceite de colza, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de palmiste, aceite de tung, aceite de jatropa, aceite de semilla de mostaza, aceite de carrasque, aceite de camelina, aceite de cáñamo y aceite de ricino. Algunos ejemplos representativos y no limitantes de grasas animales incluyen manteca, sebo, grasa de aves de corral, grasa amarilla y aceite de pescado. Los tall oil son subproductos de la fabricación de pulpa de madera. En algunas realizaciones, el aceite natural o la materia prima de aceite natural comprende uno o más glicéridos insaturados (por ejemplo, triglicéridos insaturados). En algunas de estas realizaciones, la materia prima de aceite natural comprende al menos un 50 % en peso o al menos un 60 % en peso o al menos un 70 % en peso o al menos un 80 % en peso o al menos un 90 % en peso o al menos un 95 % en peso o al menos un 97 % en peso o al menos un 99 % en peso de uno o más triglicéridos insaturados, basándose en el peso total de la materia prima de aceite natural.

Como se usa en el presente documento, "derivados de aceite naturales" se refiere a los compuestos o mezclas de compuestos procedentes de un aceite natural utilizando uno cualquier o una combinación de los métodos conocidos en la técnica. Dichos métodos incluyen, pero sin limitación, saponificación, lipólisis, transesterificación, esterificación, hidrogenación (parcial, selectiva o completa), isomerización, oxidación y reducción. Algunos ejemplos representativos y no limitantes de derivados de aceites naturales incluyen gomas, fosfolípidos, solubilizado de aceite, solubilizado de aceite acidulado, destilado o lodo de destilado, ácidos grasos y alquil éster de ácidos grasos (por ejemplo, ejemplos no limitativos tales como éster de 2-etilhexilo), variaciones sustituidas con hidroxilo de los mismos del aceite natural. Por ejemplo, el derivado de aceite natural puede ser un éster metílico de un ácido graso ("FAME") procedente del glicérido del aceite natural. En algunas realizaciones, una materia prima incluye aceite de colza o aceite de soja, como ejemplo no limitante, aceite de soja refinado, blanqueado y desodorizado (es decir, aceite de soja RBD). El aceite de soja normalmente comprende aproximadamente un 95 % en peso o más (por ejemplo, un 99 % en peso o más) de triglicéridos de ácidos grasos. Los principales ácidos grasos en los ésteres de poliol del aceite de soja incluyen ácidos grasos saturados, como ejemplo no limitante, ácido palmítico (ácido hexadecanoico) y ácido esteárico (ácido octadecanoico) y ácidos grasos insaturados, como ejemplo no limitante, ácido oleico (ácido 9-octadecenoico), ácido linoleico (ácido 9,12-octadecadienoico) y ácido linolénico (9,12,15-octadecatrienoico).

Como se usa en el presente documento, "catalizador de metátesis" incluye cualquier catalizador o sistema catalizador que cataliza una reacción de metátesis de una olefina.

Como se usa en el presente documento, "metátesis", "metatetizar", o "metatetización" se refiere a la reacción de una

materia prima en presencia de un catalizador de metátesis para formar un "producto metatetizado" que comprende nuevos compuestos olefínicos, es decir, compuestos "metatetizados". La metatetización no se limita a cualquier tipo concreto de metátesis de olefinas y puede hacer referencia a la metátesis cruzada (es decir, cometalesis), autometátesis, metátesis de apertura de anillo, polimerizaciones de metátesis de apertura de anillo ("ROMP"), metátesis de cierre de anillo ("RCM") y metátesis de dieno acíclico ("ADMET"). En algunas realizaciones, la metatetización se refiere a hacer reaccionar dos triglicéridos presentes en una materia prima natural (autometátesis) en presencia de un catalizador de metátesis, en donde cada triglicérido tiene un doble enlace carbono-carbono insaturado, formando de este modo una nueva mezcla de olefinas y ésteres que pueden incluir un dímero de triglicérido. Dichos dímeros de triglicérido pueden tener más de un enlace olefínico, por lo que pueden formarse oligómeros superiores. Además, en algunas realizaciones diferentes, la metatetización puede referirse a hacer reaccionar una olefina, tal como etileno o un triglicérido en una materia prima natural que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono insaturado, formando de este modo nuevas moléculas olefínicas, así como nuevas moléculas de éster (metátesis cruzada).

Como se usa en el presente documento, "hidrocarburo" se refiere a un grupo orgánico formado por carbono e hidrógeno, que puede estar saturado o insaturado y puede incluir grupos aromáticos. El término "hidrocarbilo" se refiere a un resto hidrocarburo monovalente o polivalente.

Como se usa en el presente documento, "olefina" u "olefinas" se refiere a compuestos que tienen al menos un doble enlace carbono-carbono insaturado. En determinadas realizaciones, el término "olefinas" se refiere a un grupo de compuestos con doble enlace carbono-carbono insaturados con diferentes longitudes de carbonos. A menos que se indique otra cosa, el término "olefina" u "olefinas" abarca "olefinas poliinsaturadas" o "poliolefinas", que tienen más de un doble enlace carbono-carbono. Como se usa en el presente documento, la expresión "olefinas monoinsaturadas" o "monoolefinas" se refiere a compuestos que tienen únicamente un doble enlace carbono-carbono. Un compuesto que tiene un doble enlace carbono-carbono terminal puede denominarse una "olefina terminal" o una "alfa-olefina", mientras que una olefina que tenga un doble enlace carbono-carbono no terminal puede denominarse una "olefina interna". En algunas realizaciones, la alfa-olefina es un alqueno terminal, que es un alqueno (como se define más adelante) que tiene un doble enlace carbono-carbono terminal. Puede haber presencia de dobles enlaces carbono-carbono adicionales.

El número de átomos de carbono en cualquier grupo o compuesto puede representarse por los términos: "C_z", que se refiere a un grupo o compuesto que tiene z átomos de carbono; y "C_{x-y}" se refiere a un grupo o compuesto que contiene de x a y, ambos inclusive, átomos de carbono. Por ejemplo, "alquilo C₁₋₆" representa un grupo alquilo (como se define a continuación) que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y, por ejemplo, incluye, pero sin limitación, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, sec-butilo, *tert*-butilo, isopentilo, n-pentilo, neopentilo y n-hexilo. Como ejemplo adicional, un "alqueno C₄₋₁₀" se refiere a una molécula de alqueno que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y, por ejemplo, incluye, pero sin limitación, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-hexeno, 1-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 4-octeno, 1-noneno, 4-noneno y 1-deceno.

Como se usa en el presente documento, la expresión "olefina de bajo peso molecular" puede referirse a uno cualquiera o a una combinación de hidrocarburos lineales, ramificados o cíclicos insaturados en el intervalo de C₂₋₁₄. Dichos compuestos incluyen alfa-olefinas, en donde el enlace carbono-carbono insaturado está presente en un extremo del compuesto. También pueden incluir dienos o trienos. Las olefinas de bajo peso molecular también pueden incluir olefinas internas u "olefinas internas de bajo peso molecular". En determinadas realizaciones, la olefina interna de bajo peso molecular se encuentra en el intervalo C₂₋₆. Algunos ejemplos de olefinas de bajo peso molecular en el intervalo C₂₋₆ incluyen, pero sin limitación: etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno, 2-penteno, 3-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, ciclopenteno, 1,4-pentadieno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 4-hexeno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 2-metil-2-penteno, 3-metil-2-penteno, 4-metil-2-penteno, 2-metil-3-penteno y ciclohexeno. Algunos ejemplos no limitantes de olefinas de bajo peso molecular en el intervalo C₇₋₉ incluyen 1,4-heptadieno, 1-hepteno, 3,6-nonadieno, 3-noneno, 1,4,7-octatrieno. Otras olefinas de bajo peso molecular incluyen estiren y vinil ciclohexano. Las olefinas en el intervalo C₂₋₁₀ también pueden denominarse "olefinas de cadena corta", que pueden estar ramificadas o no ramificadas. En algunas realizaciones, puede ser preferible utilizar una mezcla de olefinas C₄ lineales y ramificadas (es decir, combinaciones de: 1-buteno, 2-buteno y/o isobuteno).

En algunos casos, la olefina puede ser un "alqueno", que se refiere a un hidrocarburo no aromático de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 30 átomos de carbono y uno o más dobles enlaces carbono-carbono, que pueden estar opcionalmente sustituidos, como se describe en el presente documento, permitiéndose múltiples grados de sustitución. Un "alqueno monoinsaturado" se refiere a un alqueno que tiene un doble enlace carbono-carbono, mientras que un "alqueno poliinsaturado" se refiere a un alqueno que tiene dos o más dobles enlaces carbono-carbono. Un "alqueno inferior", como se usa en el presente documento, se refiere a un alqueno que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

Como se usa en el presente documento, "éster" o "ésteres" se refiere a compuestos que tienen la fórmula general: R-COO-R', en donde R y R' indican cualquier grupo orgánico (tal como grupos alquilo, arilo o sililo), incluidos aquellos que portan grupos sustituyentes que contienen heteroátomos. En determinadas realizaciones, R y R' indican grupos alquilo, alqueno, arilo o alcohol. En determinadas realizaciones, el término "ésteres" puede hacer referencia a un

grupo de compuestos con la fórmula general descrita anteriormente, en donde los compuestos tienen diferentes longitudes de carbono. En determinadas realizaciones, los ésteres pueden ser ésteres de glicerol, que es un alcohol trihídrico. El término "glicérido" puede referirse a ésteres donde uno, dos o tres de los grupos -OH del glicerol se han esterificado.

5 Obsérvese que una olefina también puede comprender un éster y un éster también puede comprender una olefina, si el grupo R o R' en la fórmula general $R-COO-R'$ contiene un doble enlace carbono-carbono insaturado. Dichos compuestos pueden denominarse "ésteres insaturados" o "éster de olefina" o "compuestos de éster olefínicos". Además, un "compuesto de éster olefínico terminal" puede hacer referencia a un compuesto de éster donde R tiene una olefina situada en el extremo de la cadena. Un "éster de olefina interna" puede referirse a un compuesto de éster donde R tiene una olefina situada en una ubicación interna de la cadena. Además, la expresión "olefina terminal" puede hacer referencia a un éster o un ácido del mismo, donde R' indica hidrógeno o cualquier compuesto orgánico (tal como un grupo alquilo, arilo o sililo) y R tiene una olefina situada en el extremo de la cadena y la expresión "olefina interna" puede hacer referencia a un éster o un ácido del mismo, donde R' indica hidrógeno o cualquier compuesto orgánico (tal como un grupo alquilo, arilo o sililo) y R tiene una olefina situada en una ubicación interna de la cadena.

20 Como se usa en el presente documento, la expresión "glicérido insaturado" se refiere a mono, di o triésteres de glicerol, que incluyen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el "glicérido insaturado" puede representarse por la fórmula $R-O-CH_2-CH(OR')-CH_2(OR'')$, en donde al menos uno de R, R' y R'' es un grupo alquenoil sustituido o no sustituido. En algunas realizaciones, los otros grupos son hidrógeno, alquilo o alquenoil. Algunos ejemplos de triglicéridos insaturados incluyen determinadas grasas insaturadas procedentes de aceites naturales.

25 Como se usa en el presente documento, "alquilo" se refiere a un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada que tiene 1 a 30 átomos de carbono, que pueden estar opcionalmente sustituidos, como se describe adicionalmente en el presente documento, permitiéndose múltiples grados de sustitución. Algunos ejemplos de "alquilo", como se usa en el presente documento, incluyen, pero sin limitación, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, sec-butilo, *tert*-butilo, isopentilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo y 2-etilhexilo. El número de átomos de carbono en un grupo alquilo está representado por la expresión "alquilo C_{x-y} ", que se refiere a un grupo alquilo, como se define en el presente documento, que contiene de x a y, ambos inclusive, átomos de carbono. Por lo tanto, "alquilo C_{1-6} " representa una cadena de alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y, por ejemplo, incluye, pero sin limitación, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, sec-butilo, *tert*-butilo, isopentilo, n-pentilo, neopentilo y n-hexilo. En algunos casos, el grupo "alquilo" puede ser divalente, en cuyo caso el grupo puede denominarse como alternativa un grupo "alquilenilo". Asimismo, en algunos casos, pueden reemplazarse uno o más átomos de carbono en el grupo alquilo o alquilenilo por un heteroátomo (por ejemplo, seleccionado independientemente entre nitrógeno, oxígeno, silicio, selenio o azufre, incluidos N-óxidos, óxidos de azufre y dióxidos de azufre, siempre que sea factible) y se nombra como un grupo "heteroalquilo" o "heteroalquilenilo", respectivamente.

40 Como se usa en el presente documento, "alquenoil" se refiere a un hidrocarburo no aromático de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 30 átomos de carbono y que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono, que pueden estar opcionalmente sustituidos, como se describe adicionalmente en el presente documento, permitiéndose múltiples grados de sustitución. Algunos ejemplos de "alquenoil", como se usa en el presente documento, incluyen, pero sin limitación, etenilo, 2-propenilo, 2-butenilo y 3-butenilo. El número de átomos de carbono en un grupo alquenoil está representado por la expresión "alquenoil C_{x-y} ", que se refiere a un grupo alquenoil, como se define en el presente documento, que contiene de x a y, ambos inclusive, átomos de carbono. Por lo tanto, "alquenoil C_{2-6} " representa una cadena de alquenoil que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y, por ejemplo, incluye, pero sin limitación, etenilo, 2-propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo y 2-hexenilo. En algunos casos, el grupo "alquenoil" puede ser divalente, en cuyo caso el grupo puede denominarse como alternativa un grupo "alquenenilo".

50 Como se usa en el presente documento, "alquiniilo" se refiere a un hidrocarburo no aromático de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 30 átomos de carbono y que tiene uno o más triples enlaces carbono-carbono, que pueden estar opcionalmente sustituidos, como se describe adicionalmente en el presente documento, permitiéndose múltiples grados de sustitución. Algunos ejemplos de "alquiniilo", como se usa en el presente documento, incluyen, pero sin limitación, etinilo, 2-propinilo, 2-butinilo y 3-butinilo. El número de átomos de carbono en un grupo alquiniilo está representado por la expresión "alquiniilo C_{x-y} ", que se refiere a un grupo alquiniilo, como se define en el presente documento, que contiene de x a y, ambos inclusive, átomos de carbono. Por lo tanto, "alquiniilo C_{2-6} " representa una cadena de alquiniilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y, por ejemplo, incluye, pero sin limitación, etinilo, 2-propinilo, 2-butinilo, 3-butinilo y 2-hexinilo. En algunos casos, el grupo "alquiniilo" puede ser divalente, en cuyo caso el grupo puede denominarse como alternativa un grupo "alquiniilenilo".

60 Como se usa en el presente documento, "cicloalquilo" se refiere a un sistema de anillo hidrocarburo alifático saturado o insaturado que tiene 1 a 20 átomos de carbono, que pueden estar opcionalmente sustituidos, como se describe adicionalmente en el presente documento, permitiéndose múltiples grados de sustitución. Algunos ejemplos de "cicloalquilo", como se usa en el presente documento, incluyen, pero sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, cicloheptilo, ciclooctilo, adamantilo y similares. El número de átomos de carbono en un grupo cicloalquilo está representado por la expresión "cicloalquilo C_{x-y} ", que se refiere a un grupo cicloalquilo, como se define

en el presente documento, que contiene de x a y, ambos inclusive, átomos de carbono. Por lo tanto, "cicloalquilo C₃₋₁₀" representa un cicloalquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y, por ejemplo, incluye, pero sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, cicloheptilo, ciclooctilo y adamantilo. En algunos casos, el grupo "cicloalquilo" puede ser divalente, en cuyo caso el grupo puede denominarse como alternativa un grupo "cicloalquileno". Los grupos cicloalquilo y cicloalquileno también pueden nombrarse en el presente documento como "grupos carbocíclicos". Asimismo, en algunos casos, pueden reemplazarse uno o más átomos de carbono en el grupo cicloalquilo o cicloalquileno por un heteroátomo (por ejemplo, seleccionado independientemente entre nitrógeno, oxígeno, silicio o azufre, incluidos N-óxidos, óxidos de azufre y dióxidos de azufre, siempre que sea factible) y se nombra como un grupo "heterociclilo" o "heterocilileno", respectivamente. La expresión "anillo heterocíclico" también puede utilizarse indistintamente con cualquier de estos términos. En algunas realizaciones, los grupos cicloalquilo y heterociclilo están completamente saturados. En algunas realizaciones diferentes, los grupos cicloalquilo y heterociclilo pueden contener uno o más dobles enlaces carbono-carbono.

Como se usa en el presente documento, "arilo" se refiere a un hidrocarburo aromático cíclico de 6 a 30 miembros, que puede estar opcionalmente sustituido como se describe adicionalmente en el presente documento, permitiéndose múltiples grados de sustitución. Algunos ejemplos de grupos "arilo", como se usa en el presente documento, incluyen, pero sin limitación, fenilo y naftilo. Como se usa en el presente documento, el término "arilo" también incluyen sistemas de anillo en los que un grupo fenilo o naftilo está opcionalmente condensado con uno o tres anillos carbocíclicos no aromáticos saturados o insaturados. Por ejemplo, "arilo" incluiría sistemas de anillo, tales como indeno, siendo posible la unión a los anillos aromáticos o los no aromáticos. En algunas realizaciones, el grupo arilo, como se usa en el presente documento, se selecciona entre el grupo que consiste en fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido, como se describe adicionalmente en el presente documento. Además, en algunas realizaciones, el grupo "arilo" se refiere a un sistema de anillo que incluye únicamente anillos aromáticos.

Como se usa en el presente documento, el término "heteroarilo" se refiere a un sistema de anillo mono o policíclico de 5 a 30 miembros, que contiene al menos un anillo aromático y también contiene uno o más heteroátomos, tal como oxígeno, nitrógeno, silicio o azufre. Dichos grupos heteroarilo pueden estar opcionalmente sustituidos como se describe adicionalmente en el presente documento, permitiéndose múltiples grados de sustitución. En un grupo "heteroarilo" policíclico que contiene al menos un anillo aromático y al menos un anillo no aromático, los uno o más anillos aromáticos no contienen un heteroátomo. Por lo tanto, por ejemplo, "heteroarilo", como se usa en el presente documento, incluiría indolinilo. Además, el punto de unión puede ser a cualquier anillo en el sistema de anillo independientemente de que el anillo que contiene el punto de unión sea aromático o contenga un heteroátomo. Por lo tanto, por ejemplo, "heteroarilo", como se usa en el presente documento, incluiría indolin-1-ilo, indolin-3-ilo e indolin-5-ilo. Algunos ejemplos de heteroátomos incluyen átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre, incluidos N-óxidos, óxidos de azufre y dióxidos de azufre, cuando sea factible. Algunos ejemplos de grupos "heteroarilo", como se usa en el presente documento, incluyen, pero sin limitación, furilo, tiofenilo, pirrolilo, oxazolilo, tiazolilo, imidazolilo, isoxazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo, pirazolilo, piridinilo, piridazinilo, pirimidinilo, indolilo, isoindolilo, benzo[b]tiofenilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, pteridinilo y fenacinilo, donde la unión puede producirse en cualquier punto en dichos anillos, en tanto que el acoplamiento sea químicamente factible. Por lo tanto, por ejemplo, "tiazolilo" se refiere a tiazol-2-ilo, tiazol-4-ilo y tiazol-5-ilo.

Como se usa en el presente documento, "alcoxi" o "alquiloxi" se refiere a -OR, donde R es un grupo alquilo (como se ha definido anteriormente). El número de átomos de carbono en un grupo alquilo está representado por la expresión "alcoxi C_{x-y}", que se refiere a un grupo alcoxi que tiene un grupo alquilo, como se define en el presente documento, que tiene de x a y, ambos inclusive, átomos de carbono.

Como se usa en el presente documento, "átomo de halógeno" o "halo" se refiere a un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo. En algunas realizaciones, los términos se refieren a un átomo de flúor o cloro. Como se usa en el presente documento, "haloalquilo" o "haloalcoxi" se refieren a grupos alquilo o alcoxi, respectivamente, (como se han definido anteriormente) sustituidos una o más veces con átomos de halógeno.

La expresión "átomo metálico del grupo 6" se refiere a un átomo de cromo, molibdeno, tungsteno o seaborgio. En algunas realizaciones, la expresión se refiere a un átomo de cromo, molibdeno o tungsteno. En algunas realizaciones adicionales, la expresión se refiere a un átomo de tungsteno o molibdeno.

El término "azaindol" o sus variantes se refiere a 4-azaindol, 5-azaindol, 6-azaindol y 7-azaindol, colectivamente. En algunas realizaciones, el término se refiere a 7-azaindol. En algunas realizaciones diferentes, el término se refiere a 6-azaindol. En algunas realizaciones diferentes, el término se refiere a 5-azaindol. En algunas realizaciones diferentes, el término se refiere a 4-azaindol.

El término "anillo" se refiere a cualquier sistema de anillo, incluyendo sistemas de anillo bicíclico y tricíclico y sistemas de anillo condensados. En algunos casos, la expresión "en donde cualesquiera dos R adyacentes (es decir, sustituyentes) se combinan opcionalmente para formar un anillo" se refiere a dos sustituyentes adyacentes que se unen entre sí para formar un sistema de anillo que al menos incluye uno o más enlaces entre los dos átomos sustituidos. Por ejemplo, los sustituyentes en las posiciones 3 y 4 en un anillo de fenilo se combinan opcionalmente para formar un anillo carbocíclico de cuatro miembros (es decir, un grupo 5,6,7,8-tetrahidronaftilo). Los sustituyentes

"adyacentes" no están necesariamente inmediatamente adyacentes, en tanto que la formación de anillo resultante proporcione un resto estable.

Como se usa en el presente documento, "sustituido" se refiere a la sustitución de uno o más átomos de hidrógeno del resto indicado con el sustituyente o los sustituyentes distintos de hidrógeno nombrados, permitiéndose múltiples grados de sustitución, a menos que se indique otra cosa, a condición de que la sustitución de como resultado un compuesto estable o químicamente factible. Un compuesto estable o un compuesto químicamente factible es uno en que la estructura química no está sustancialmente alterada cuando se mantiene a una temperatura de aproximadamente -80 °C a aproximadamente +40 °C, en ausencia de humedad u otras condiciones químicamente reactivas, durante al menos una semana o un compuesto que mantenga su integridad durante el tiempo suficiente para catalizar una reacción entre dos olefinas. Como se usa en el presente documento, las expresiones "sustituido con uno o más..." o "sustituido una o más veces..." se refiere a una serie de sustituyentes que equivalen de uno al máximo número de sustituyentes posibles basándose en el número de sitios de unión disponibles, a condición de que se cumplan las condiciones de estabilidad y viabilidad química anteriores. Además, las expresiones, tales como "sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R" significa que la identidad de los uno o más sustituyentes, para cada punto de sustitución, se ha de seleccionar entre la lista de sustituyentes enumerados para R. En este caso, el término "independientemente" implica que, cuando se producen dos o más sustituciones, la identidad del sustituyente seleccionado entre R no se ve afectada por la identidad de los otros sustituyentes seleccionados entre R.

Como se usa en el presente documento, la expresión "ligando aniónico" se refiere a un ligando que es aniónico, con respecto a la carga, cuando se retira formalmente del metal en su estado electrónico de capa cerrada. En algunas realizaciones, el ligando aniónico tiene una carga -1 cuando se retira formalmente del metal en su estado electrónico de capa cerrada.

Como se usa en el presente documento, la expresión "ligando neutro" se refiere a un ligando que es neutro, con respecto a la carga, cuando se retira formalmente del metal en su estado electrónico de capa cerrada.

Como se usa en el presente documento, "rendimiento" se refiere a la cantidad de producto de reacción formado en una reacción. Cuando se expresa con unidades de porcentaje (%), el término "rendimiento" se refiere a la cantidad de producto de reacción realmente formada, como un porcentaje de la cantidad de producto de reacción que se formaría si todo el reactivo limitante se convirtiese en el producto.

Como se usa en el presente documento, "mezclar", "mezclado" o "mezcla" se refiere ampliamente a cualquier combinación de dos o más compuestos o composiciones. Las dos o más composiciones no tienen por qué estar necesariamente en el mismo estado físico; por lo tanto, pueden "mezclarse" sólidos y líquidos, por ejemplo, para formar una lechada, suspensión o solución. Además, estos términos no requieren ningún grado de homogeneidad o uniformidad de la composición. Por tanto, dichas "mezclas" pueden ser homogéneas o heterogéneas o pueden ser uniformes o no uniformes. Además, los términos no requieren el uso de cualquier equipo concreto para llevar a cabo el mezclado, tal como una mezcladora industrial.

Como se usa en el presente documento, "opcionalmente" significa que los uno o más eventos descritos a continuación pueden o no producirse. En algunas realizaciones, el evento opcional no se produce. En algunas realizaciones diferentes, el evento opcional se produce una o más veces.

Como se usa en el presente documento, "comprender" o "comprende" o "que comprende" o "compuesto por" se refiere a grupos que están abiertos, lo que quiere decir que el grupo puede incluir miembros adicionales además de los expresamente citados. Por ejemplo, la expresión, "comprende A" significa que A tiene que estar presente, pero también puede haber presencia de otros miembros. Los términos "incluir", "tener", y "compuesto por" y sus variantes gramaticales tienen el mismo significado. Por el contrario, "consistir en" o "consiste en" o "que consiste en" se refiere a grupos cerrados. Por ejemplo, la expresión "consiste en A" significa que A y solo A está presente.

Como se usa en el presente documento, "o" debe interpretarse en su interpretación más amplia razonable y no debe limitarse a una construcción de tipo "o bien... o". Por lo tanto, la expresión "que comprende A o B" significa que A está presente y B no, o que B está presente y no A o que tanto A como B están presentes. Además, si A, por ejemplo, define una clase que pueda tener múltiples miembros, por ejemplo, A₁ y A₂, pueden estar presentes simultáneamente uno o más miembros de la clase.

Como se usa en el presente documento, se entenderá que los diversos grupos funcionales representados tienen un punto de unión en el grupo funcional que tiene un guion (-) o un asterisco (*). En otras palabras, en el caso de -CH₂CH₂CH₃, se entenderá que el punto de unión es el grupo CH₂ en el extremo izquierdo. Si se cita un grupo sin un asterisco o un guion, el punto de unión está indicado por el significado simple y convencional del grupo recitado.

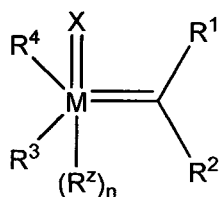
Como se usa en el presente documento, las especies bivalentes multiatómicas deben leerse de izquierda a derecha. Por ejemplo, si la memoria descriptiva o las reivindicaciones recitan A-D-E y D se define como -OC(O)-, el grupo resultante con D sustituido es: A-OC(O)-E y no A-C(O)O-E.

A menos que se indique de otro modo, cuando se combinan diversos términos para nombrar un sustituyente, la característica nombrada en primer lugar se encuentra a mayor distancia del punto de unión. Por ejemplo, el término "alquinoximetilo" se refiere a un sustituyente que tiene la siguiente estructura: $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{alquilo } \text{C}_{1-6})$.

Otros términos se definen en otras partes de la presente descripción, aunque no se incluyen en este apartado.

Complejos de metal del grupo 6

En al menos un aspecto, la divulgación proporciona complejos de metal del grupo 6, que, entre otros usos, son adecuados para su uso como compuestos catalizadores, por ejemplo, catalizadores para reacciones de metátesis de olefinas. En al menos un aspecto, la divulgación proporciona compuestos de fórmula (I)



(I)

en donde:

M es un átomo de metal del grupo 6;

X es un átomo de oxígeno o $=\text{N}-\text{R}^5$, $=\text{N}-\text{N}(\text{R}^5)(\text{R}^5)$ o $=\text{N}-\text{O}-\text{R}^5$; n es 0 o 1;

R^z es un ligando neutro;

R^1 es R^{11} o $-\text{G}^1-\text{R}^{11}$;

R^2 es arilo C_{6-18} o heteroarilo C_{4-18} , cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^6 , en donde dos R^6 adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ; o R^2 es $-\text{G}^{10}-\text{R}^{33}$;

R^3 es un ligando aniónico, tal como $-\text{OR}^7$, $-\text{SR}^7$ o $-\text{N}(\text{R}^7)(\text{R}^7)$;

R^4 es pirrol-1-ilo, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo, 1H-1,2,3-triazol-1-ilo, 2H-1,2,3-triazol-2-ilo, 1H-1,2,4-triazol-1-ilo, 4H-1,2,4-triazol-4-ilo, indol-1-ilo, indazol-1-ilo, azaindol-1-ilo, $-\text{O}-\text{SiR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$; o $-\text{O}-\text{CR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$, en donde los grupos pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, indolilo, indazolilo y azaindolilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^8 , en donde dos R^8 adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ;

R^5 es un átomo de hidrógeno, cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} o $-\text{SiR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{31} , en donde dos R^{31} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ; o R^5 es $-\text{G}^5-\text{R}^{15}$;

R^5 es un átomo de hidrógeno, cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} o $-\text{SiR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{31} , en donde dos R^{31} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ; o R^5 es $-\text{G}^5-\text{R}^{15}$;

R^6 es R^{16} o $-\text{G}^6-\text{R}^{16}$;

R^7 es un átomo de hidrógeno, cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} , $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{21}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$, $-\text{CR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$ o $-\text{SiR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{31} , en donde dos R^{31} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ; o R^7 es $-\text{G}^7-\text{R}^{17}$;

R^7 es un átomo de hidrógeno, cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} , $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{21}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$, $-\text{CR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$ o $-\text{SiR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{31} , en donde dos R^{31} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x ; o R^7 es $-\text{G}^7-\text{R}^{17}$;

R^8 es R^{18} o $-\text{G}^8-\text{R}^{18}$;

G^1 , G^5 , G^6 , G^7 y G^8 son independientemente alquileo C_{1-12} , alquilenilo C_{2-12} o alquinileno C_{2-12} , cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{32} ;

R^{11} , R^{15} , R^{16} , R^{17} y R^{18} son independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} , $-\text{CN}$, $-\text{O}-\text{R}^{21}$, $-\text{S}(\text{O})\text{w}-\text{R}^{21}$, $-\text{SO}_2-\text{O}-\text{R}^{21}$, $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^{21}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^{21}$, $-\text{O}-$

C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-O-R²¹, -NR²¹R²², -C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-R²², -N(R²¹)-C(O)-O-R²², -O-C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-NR²²R²³, -SO₂-NR²¹R²², -N(R²¹)-SO₂-R²², -SiR²¹R²²R²³, -O-SiR²¹R²²R²³ o -NO₂, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R³¹, en donde dos R³¹ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x;

R²¹, R²² y R²³ son independientemente R²⁸ o -G⁹-R²⁹, o cuando dos de R²¹, R²² y R²³ están unidos al mismo átomo, se combinan opcionalmente para formar un anillo carbocíclico C₃₋₂₀ o un anillo heterocíclico C₂₋₂₀, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x;

G⁹ es alquilenilo C₁₋₁₂, alquenileno C₂₋₁₂ o alquinileno C₂₋₁₂, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^y;

R²⁸ es cicloalquilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₂₋₁₂, arilo C₆₋₂₀ o heteroarilo C₂₋₂₀, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x; o R²⁸ es un átomo de hidrógeno;

R²⁹ es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, cicloalquilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₂₋₁₂, arilo C₆₋₂₀ o heteroarilo C₂₋₂₀, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x;

R³¹ es un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₁₂, alquenilo C₂₋₁₂, alquinilo C₂₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₂₋₁₂, arilo C₆₋₂₀, heteroarilo C₂₋₂₀, -CN, -O-R²¹, -S(O)w-R²¹, -SO₂-O-R²¹, -O-SO₂-R²¹, -C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-O-R², -NR²¹R²², -C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-R²², -N(R²¹)-C(O)-O-R²², -O-C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-NR²²R²³, -SO₂-NR²¹R²², -N(R²¹)-SO₂-R²², -SiR²¹R²²R²³, -O-SiR²¹R²²R²³ o -NO₂, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴¹, en donde dos R⁴¹ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x, y en donde los grupos alquilo, alquenilo y alquinilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴²;

R³² es un átomo de halógeno, cicloalquilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₂₋₁₂, arilo C₆₋₂₀, heteroarilo C₂₋₂₀, -CN, -OR²¹, -S(O)w-R²¹, -SO₂-O-R²¹, -O-SO₂-R²¹, -C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-O-R²¹, -NR²¹R²², -C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-R²², -N(R²¹)-C(O)-O-R²², -O-C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-NR²²R²³, -SO₂-NR²¹R²², -N(R²¹)-SO₂-R²², -SiR²¹R²²R²³, -O-SiR²¹R²²R²³ o -NO₂, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴¹, en donde dos R⁴¹ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x;

G¹⁰ es -O-, -S-, -Se-, -C(R²¹)(R²²)-, -Si(R²¹)(R²²)- o -N(R²¹)-, en donde el R²¹ del grupo -NR²¹- se combina opcionalmente con R³³ para formar un anillo heterocíclico que contiene nitrógeno, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x, y en donde cualesquiera átomos de carbono del anillo heterocíclico que contiene nitrógeno están opcionalmente oxidados para formar un grupo carbonilo;

R³³ es heterociclilo C₂₋₂₀ o heteroarilo C₂₋₂₀, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴¹, en donde dos R⁴¹ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x; o R³³ es heteroalquilo C₂₋₂₀, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴²; o R³³ es -C(O)-R⁴³; R⁴¹ es un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₁₂, alquenilo C₂₋₁₂, alquinilo C₂₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₂₋₁₂, arilo C₆₋₂₀, heteroarilo C₂₋₂₀, -CN, -O-R²¹, -S(O)w-R²¹, -SO₂-O-R²¹, -O-SO₂-R²¹, -C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-O-R²¹, -NR²¹R²², -C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-R²², -N(R²¹)-C(O)-O-R²², -O-C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-NR²²R²³, -SO₂-NR²¹R²², -N(R²¹)-SO₂-R²², -SiR²¹R²²R²³, -O-SiR²¹R²²R²³ o -NO₂, en donde los grupos cicloalquilo, heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x, y en donde los grupos alquilo, alquenilo y alquinilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^y;

R⁴² es un átomo de halógeno, cicloalquilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₂₋₁₂, arilo C₆₋₂₀, heteroarilo C₂₋₂₀, -CN, -OR²¹, -S(O)w-R²¹, -SO₂-O-R²¹, -O-SO₂-R²¹, -C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-O-R²¹, -NR²¹R²², -C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-R²², -N(R²¹)-C(O)-O-R²², -O-C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-NR²²R²³, -SO₂-NR²¹R²², -N(R²¹)-SO₂-R²², -SiR²¹R²²R²³, -O-SiR²¹R²²R²³ o -NO₂, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x;

R⁴³ es alquilo C₁₋₁₂, alquenilo C₂₋₁₂, alquinilo C₂₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₂₋₁₂, arilo C₆₋₂₀ o heteroarilo C₂₋₂₀, en donde los grupos cicloalquilo, heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x, y en donde los grupos alquilo, alquenilo y alquinilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^y;

R^x es un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₁₀, fenilo, -CN, -OH, -O(alquilo C₁₋₆), -SO₂(alquilo C₁₋₆), -NH₂, -NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -C(O)NH₂, -C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -Si(alquilo C₁₋₆)₃, -O-Si(alquilo C₁₋₆)₃ o -NO₂;

R^y es un átomo de halógeno, cicloalquilo C₃₋₁₀, fenilo, -CN, -OH, -O(alquilo C₁₋₆), -SO₂(alquilo C₁₋₆), -NH₂, -NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -C(O)NH₂, -C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -Si(alquilo C₁₋₆)₃, -O-

Si(alquilo C₁₋₆)₃ o -NO₂; y
w es 0, 1 o 2;

en donde R¹ y R² se combinan opcionalmente para formar un anillo y R² y R³ se combinan opcionalmente para formar un anillo y R³ y R⁴ se combinan opcionalmente para formar un anillo;

- 5 a condición de que si R³ es -O-R⁷, R⁷ es -G⁷-R¹⁷, G⁷ es alquileo y R¹⁷ es un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, entonces R⁴ no es -O-CR²¹R²²R²³.

En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R⁷ es un átomo de hidrógeno, cicloalquilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₂₋₁₂, arilo C₆₋₂₀, heteroarilo C₂₋₂₀, -C(O)-R²¹, -C(O)-NR²¹R²², -SiR²¹R²²R²³, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R³¹, en donde dos R³¹ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x; o R⁷ es -G⁷-R¹⁷;

- 15 En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R²⁹ es un átomo de hidrógeno, cicloalquilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₂₋₁₂, arilo C₆₋₂₀ o heteroarilo C₂₋₂₀, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x.

- 20 En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, G¹⁰ es -O-, -S-, -Se-, -C(R²¹)(R²²)-, -Si(R²¹)(R²²)- o -N(R²¹)-.

En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R³³ es heterociclilo C₂₋₂₀ o heteroarilo C₂₋₂₀, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴¹, en donde dos R⁴¹ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x; o R³³ es heteroalquilo C₂₋₂₀, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴².

- 30 En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R¹¹, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ y R¹⁸ son independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, cicloalquilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₂₋₁₂, arilo C₆₋₂₀, heteroarilo C₂₋₂₀, -CN, -O-R²¹, -S(O)_w-R²¹, -SO₂-O-R²¹, -O-SO₂-R²¹, -C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-O-R²¹, -NR²¹R²², -C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-R²², -N(R²¹)-C(O)-O-R²², -O-C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-NR²²R²³, -SO₂-NR²¹R²², -N(R²¹)-SO₂-R²², -SiR²¹R²²R²³ u -O-SiR²¹R²²R²³, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R³¹, en donde dos R³¹ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x.

- 40 En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R³¹ es un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₁₂, alquenilo C₂₋₁₂, alquinilo C₂₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₂₋₁₂, arilo C₆₋₂₀, heteroarilo C₂₋₂₀, -CN, -O-R²¹, -S(O)_w-R²¹, -SO₂-O-R²¹, -O-SO₂-R²¹, -C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-O-R²¹, -NR²¹R²², -C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-R²², -N(R²¹)-C(O)-O-R²², -O-C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-NR²²R²³, -SO₂-NR²¹R²², -N(R²¹)-SO₂-R²², -SiR²¹R²²R²³ o -O-SiR²¹R²²R²³, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴¹, en donde dos R⁴¹ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x, y en donde los grupos alquilo, alquenilo y alquinilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴².

- 50 En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R³² es un átomo de halógeno, cicloalquilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₂₋₁₂, arilo C₆₋₂₀, heteroarilo C₂₋₂₀, -CN, -O-R²¹, -S(O)_w-R²¹, -SO₂-O-R²¹, -O-SO₂-R²¹, -C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-O-R²¹, -NR²¹R²², -C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-R²², -N(R²¹)-C(O)-O-R²², -O-C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-NR²²R²³, -SO₂-NR²¹R²², -N(R²¹)-SO₂-R²², -SiR²¹R²²R²³ u -O-SiR²¹R²²R²³, en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴¹, en donde dos R⁴¹ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x.

- 60 En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R⁴¹ es un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₁₂, alquenilo C₂₋₁₂, alquinilo C₂₋₁₂, cicloalquilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₂₋₁₂, arilo C₆₋₂₀, heteroarilo C₂₋₂₀, -CN, -O-R²¹, -S(O)_w-R²¹, -SO₂-O-R²¹, -O-SO₂-R²¹, -C(O)-R²¹, -O-C(O)-R²¹, -O-C(O)-O-R²¹, -NR²¹R²², -C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-R²², -N(R²¹)-C(O)-O-R²², -O-C(O)-NR²¹R²², -N(R²¹)-C(O)-NR²²R²³, -SO₂-NR²¹R²², -N(R²¹)-SO₂-R²², -SiR²¹R²²R²³ o -O-SiR²¹R²²R²³, en donde los grupos cicloalquilo, heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x, y en donde los grupos alquilo, alquenilo y alquinilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^y.

En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^{42} es un átomo de halógeno, cicloalquilo C_{3-12} , heterociclilo C_{2-12} , arilo C_{6-20} , heteroarilo C_{2-20} , -CN, -O- R^{21} , -S(O)_w- R^{21} , -SO₂-O- R^{21} , -O-SO₂- R^{21} , -C(O)- R^{21} , -O-C(O)- R^{21} , -O-C(O)- R^{21} , -O-C(O)-O- R^{21} , -NR²¹ R^{22} , -C(O)-NR²¹ R^{22} , -N(R²¹)-C(O)- R^{22} , -N(R²¹)-C(O)-O- R^{22} , -O-C(O)-NR²¹ R^{22} , -N(R²¹)-C(O)-NR²² R^{23} , -SO₂-NR²¹ R^{22} , -N(R²¹)-SO₂- R^{22} , -SiR²¹ R^{22} R^{23} u -O-SiR²¹ R^{22} R^{23} , en donde los grupos heterociclilo, arilo y heteroarilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x .

En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^x es un átomo de halógeno, alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{3-10} , fenilo, -CN, -OH, -O(alquilo C_{1-6}), -SO₂(alquilo C_{1-6}), -NH₂, -NH(alquilo C_{1-6}), -N(alquilo C_{1-6})₂, -C(O)NH₂, -C(O)NH(alquilo C_{1-6}), -C(O)N(alquilo C_{1-6})₂, -Si(alquilo C_{1-6})₃ u -O-Si(alquilo C_{1-6})₃.

En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^y es un átomo de halógeno, cicloalquilo C_{3-10} , fenilo, -CN, -OH, -O(alquilo C_{1-6}), -SO₂(alquilo C_{1-6}), -NH₂, -NH(alquilo C_{1-6}), -N(alquilo C_{1-6})₂, -C(O)NH₂, -C(O)NH(alquilo C_{1-6}), -C(O)N(alquilo C_{1-6})₂, -Si(alquilo C_{1-6})₃ u -O-Si(alquilo C_{1-6})₃.

En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, M es un átomo de cromo, un átomo de molibdeno o un átomo de tungsteno. En algunas realizaciones de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, M es un átomo de molibdeno o un átomo de tungsteno. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, M es un átomo de molibdeno. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, M es un átomo de tungsteno.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, n es 1. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, n es 0.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, X es un átomo de oxígeno. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, X es =N- R^5 . En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, X es =N-N(R⁵)(R⁵). En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, X es =N-O- R^5 . En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^5 y R^5 son independientemente cicloalquilo C_{3-12} , arilo C_{6-20} o heteroarilo C_{2-20} , cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{31} , en donde dos R^{31} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x . En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^5 y R^5 son independientemente cicloalquilo C_{3-12} , fenilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo o 2-pirazinilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{31} , en donde dos R^{31} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x . En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^5 y R^5 son independientemente cicloalquilo C_{3-12} , fenilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo o 2-pirazinilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{3-10} , fenilo, -CN, -OH, -O(alquilo C_{1-6}), -SO₂(alquilo C_{1-6}), -NH₂, -NH(alquilo C_{1-6}), -N(alquilo C_{1-6})₂, -C(O)NH₂, -C(O)NH(alquilo C_{1-6}), -C(O)N(alquilo C_{1-6})₂, -Si(alquilo C_{1-6})₃ y -O-Si(alquilo C_{1-6})₃. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^5 y R^5 son independientemente cicloalquilo C_{3-12} o fenilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{3-10} , fenilo, -CN, -OH, -O(alquilo C_{1-6}), -SO₂(alquilo C_{1-6}), -NH₂, -NH(alquilo C_{1-6}), -N(alquilo C_{1-6})₂, -C(O)NH₂, -C(O)NH(alquilo C_{1-6}), -C(O)N(alquilo C_{1-6})₂, -Si(alquilo C_{1-6})₃ y -O-Si(alquilo C_{1-6})₃. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^5 y R^5 son independientemente adamantilo o fenilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno y alquilo C_{1-6} . En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^5 y R^5 son independientemente 1-adamantilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno y alquilo C_{1-6} . En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^5 y R^5 son independientemente fenilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno y alquilo C_{1-6} . En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, el grupo fenilo está sustituido en las posiciones 2 y 6, por ejemplo, con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno y un grupo alquilo C_{1-6} . En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, el grupo fenilo está sustituido en las posiciones 2 y 6, por ejemplo, con sustituyentes seleccionados

independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de cloro, un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo isopropilo. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, los sustituyentes en las posiciones 2 y 6 en el fenilo son iguales; en otras realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, son diferentes. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R⁵ y R^{5'} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en fenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-diclorofenilo y 2,6-diisopropilfenilo. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R⁵ y R^{5'} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en 2,6-dimetilfenilo, 2,6-diclorofenilo y 2,6-diisopropilfenilo.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R¹ es hidrógeno, alquilo C₁₋₆ u -O-(alquilo C₁₋₆). En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R¹ es un átomo de hidrógeno. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R¹ es alquilo C₁₋₆, tal como metilo, etilo o isopropilo. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R¹ es -O-(alquilo C₁₋₆), tal como metoxi, etoxi o isopropoxi.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es fenilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo o 2-pirazinilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁶, en donde dos R⁶ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es fenilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo o 2-pirazinilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₁₀, fenilo, -CN, -OH, -O(alquilo C₁₋₆), -SH, -S(alquilo C₁₋₆), -C(O)-(alquilo C₁₋₆), -CHO, -O-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -CO₂H, -O-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -SO₂(alquilo C₁₋₆), -O-SO₂(alquilo C₁₋₆), -SO₂-O(alquilo C₁₋₆), -NH₂, -NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -C(O)NH₂, -C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -NH-CO₂H, -N(alquilo C₁₋₆)-CO₂H, -NH-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -O-C(O)NH₂, -O-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -O-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -NH-C(O)NH₂, -NH-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -NH-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH₂, -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -Si(alquilo C₁₋₆)₃, -O-Si(alquilo C₁₋₆)₃, -(alquilen C₁₋₆)-cicloalquilo C₃₋₁₀, -(alquilen C₁₋₆)-fenilo, -(alquilen C₁₋₆)-CN, -(alquilen C₁₋₆)-OH, -(alquilen C₁₋₆)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SH, -(alquilen C₁₋₆)-S(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-CHO, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SO₂(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-SO₂(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SO₂-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-NH-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-Si(alquilo C₁₋₆)₃ y -(alquilen C₁₋₆)-O-Si(alquilo C₁₋₆)₃. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es fenilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁶, en donde dos R⁶ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es fenilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₁₀, fenilo, -CN, -OH, -O(alquilo C₁₋₆), -SH, -S(alquilo C₁₋₆), -C(O)-(alquilo C₁₋₆), -CHO, -O-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -CO₂H, -O-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -SO₂(alquilo C₁₋₆), -O-SO₂(alquilo C₁₋₆), -SO₂-O(alquilo C₁₋₆), -NH₂, -NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -C(O)NH₂, -C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -NH-CO₂H, -N(alquilo C₁₋₆)-CO₂H, -NH-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -O-C(O)NH₂, -O-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -O-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -NH-C(O)NH₂, -NH-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -NH-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH₂, -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -Si(alquilo C₁₋₆)₃, -O-Si(alquilo C₁₋₆)₃, -(alquilen C₁₋₆)-cicloalquilo C₃₋₁₀, -(alquilen C₁₋₆)-fenilo, -(alquilen C₁₋₆)-CN, -(alquilen C₁₋₆)-OH, -(alquilen C₁₋₆)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SH, -(alquilen C₁₋₆)-S(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-CHO, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SO₂(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-SO₂(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SO₂-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-NH-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-Si(alquilo C₁₋₆)₃ y -(alquilen C₁₋₆)-O-Si(alquilo C₁₋₆)₃. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es fenilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre un átomo de halógeno, -OH, -O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-OH, -(alquilen C₁₋₆)-O(alquilo C₁₋₆), -NH₂, -NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-

NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)₂, y -NO₂. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es fenilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre un átomo de halógeno, -OH, -O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-OH, -(alquilen C₁₋₆)-O(alquilo C₁₋₆), -NH₂, -NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH(alquilo C₁₋₆) y -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)₂. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es fenilo sin sustituir. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es fenilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre un átomo de flúor, metilo, metoxi, etoxi, isopropoxi, metoximetilo, -N(CH₃)₂ y -NO₂.

En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-piridilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁶, en donde dos R⁶ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-piridilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₁₀, fenilo, -CN, -OH, -O(alquilo C₁₋₆), -SH, -S(alquilo C₁₋₆), -C(O)-(alquilo C₁₋₆), -CHO, -O-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -CO₂H, -O-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -SO₂(alquilo C₁₋₆), -O-SO₂(alquilo C₁₋₆), -SO₂-O(alquilo C₁₋₆), -NH₂, -NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -C(O)NH₂, -C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -NH-CO₂H, -N(alquilo C₁₋₆)-CO₂H, -NH-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -O-C(O)NH₂, -O-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -O-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -NH-C(O)NH₂, -NH-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -NH-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH₂, -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -Si(alquilo C₁₋₆)₃, -O-Si(alquilo C₁₋₆)₃, -(alquilen C₁₋₆)-cicloalquilo C₃₋₁₀, -(alquilen C₁₋₆)-fenilo, -(alquilen C₁₋₆)-CN, -(alquilen C₁₋₆)-OH, -(alquilen C₁₋₆)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SH, -(alquilen C₁₋₆)-S(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-CHO, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SO₂(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-SO₂(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SO₂-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-Si(alquilo C₁₋₆)₃ y -(alquilen C₁₋₆)-O-Si(alquilo C₁₋₆)₃. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-piridilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre un átomo de halógeno, -OH, -O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-OH, -(alquilen C₁₋₆)-O(alquilo C₁₋₆), -NH₂, -NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH(alquilo C₁₋₆) y -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)₂. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-piridilo sin sustituir.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-(alquiloxi C₁₋₆)fenilo, donde el anillo de fenilo está además opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₁₀, fenilo, -CN, -OH, -O(alquilo C₁₋₆), -SH, -S(alquilo C₁₋₆), -C(O)-(alquilo C₁₋₆), -CHO, -O-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -CO₂H, -OC(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -SO₂(alquilo C₁₋₆), -O-SO₂(alquilo C₁₋₆), -SO₂-O(alquilo C₁₋₆), -NH₂, -NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -C(O)NH₂, -C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -NH-CO₂H, -N(alquilo C₁₋₆)-CO₂H, -NH-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -O-C(O)NH₂, -O-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -O-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -NH-C(O)NH₂, -NH-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -NH-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH₂, -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -Si(alquilo C₁₋₆)₃, -O-Si(alquilo C₁₋₆)₃, -(alquilen C₁₋₆)-cicloalquilo C₃₋₁₀, -(alquilen C₁₋₆)-fenilo, -(alquilen C₁₋₆)-CN, -(alquilen C₁₋₆)-OH, -(alquilen C₁₋₆)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SH, -(alquilen C₁₋₆)-S(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-CHO, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SO₂(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-SO₂(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SO₂-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-Si(alquilo C₁₋₆)₃ y -(alquilen C₁₋₆)-O-Si(alquilo C₁₋₆)₃. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-(alquiloxi C₁₋₆)fenilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre un átomo de halógeno, -OH, -O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-OH, -(alquilen C₁₋₆)-O(alquilo C₁₋₆), -NH₂, -NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH(alquilo C₁₋₆) y -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)₂. En algunas realizaciones adicionales de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-metoxifenilo, 2-etoxifenilo o 2-isopropoxifenilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido como se indica en cualquiera de las realizaciones anteriores de este párrafo. En algunas realizaciones adicionales más, R² es 2-metoxifenilo, que está opcionalmente sustituido como se indica en cualquiera de las realizaciones anteriores. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las

realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-metoxifenilo, 2-etoxifenilo o 2-isopropoxifenilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en metilo, metoxi y un átomo de flúor. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-metoxifenilo, 2-etoxifenilo, 2-isopropoxifenilo, 2-metoxi-4-fluorofenilo, 2-metoxi-5-fluorofenilo, 2,4-dimetoxifenilo, 2,5-dimetoxifenilo, 2,4,5-trimetoxifenilo o 2-metoxi-4-metilfenilo.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-(alquiloxi C₁₋₆ metil)fenilo, donde el anillo de fenilo está además opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₁₀, fenilo, -CN, -OH, -O(alquilo C₁₋₆), -SH, -S(alquilo C₁₋₆), -C(O)-(alquilo C₁₋₆), -CHO, -O-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -CO₂H, -O-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -SO₂(alquilo C₁₋₆), -O-SO₂(alquilo C₁₋₆), -SO₂-O(alquilo C₁₋₆), -NH₂, -NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -C(O)NH₂, -C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -NH-CO₂H, -N(alquilo C₁₋₆)-CO₂H, -NH-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -O-C(O)NH₂, -O-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -O-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -NH-C(O)NH₂, -NH-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -NH-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH₂, -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -Si(alquilo C₁₋₆)₃, -O-Si(alquilo C₁₋₆)₃, -(alquilen C₁₋₆)-cicloalquilo C₃₋₁₀, -(alquilen C₁₋₆)-fenilo, -(alquilen C₁₋₆)-CN, -(alquilen C₁₋₆)-OH, -(alquilen C₁₋₆)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SH, -(alquilen C₁₋₆)-S(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-CHO, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆ alquilo), -(alquilen C₁₋₆)-O-SO₂(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SO₂-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-Si(alquilo C₁₋₆)₃ y -(alquilen C₁₋₆)-O-Si(alquilo C₁₋₆)₃. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-(alquiloxi C₁₋₆ metil)fenilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre un átomo de halógeno, -OH, -O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-OH, -(alquilen C₁₋₆)-O(alquilo C₁₋₆), -NH₂, -NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH(alquilo C₁₋₆) y -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)₂. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-(metoximetil)fenilo, 2-(etoximetil)fenilo o 2-(isopropoximetil)fenilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido como se indica en cualquiera de las realizaciones anteriores de este párrafo. En algunas realizaciones adicionales más de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-(metoximetil)fenilo, que está opcionalmente sustituido como se indica en cualquiera de las realizaciones anteriores de este párrafo. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-(metoximetil)fenilo.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-[N(alquilo C₁₋₆)₂]fenilo, donde el anillo de fenilo está además opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₁₀, fenilo, -CN, -OH, -O(alquilo C₁₋₆), -SH, -S(alquilo C₁₋₆), -C(O)-(alquilo C₁₋₆), -CHO, -O-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -CO₂H, -O-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -SO₂(alquilo C₁₋₆), -O-SO₂(alquilo C₁₋₆), -SO₂-O(alquilo C₁₋₆), -NH₂, -NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -C(O)NH₂, -C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -NH-CO₂H, -N(alquilo C₁₋₆)-CO₂H, -NH-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -O-C(O)NH₂, -O-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -O-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -NH-C(O)NH₂, -NH-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -NH-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH₂, -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -Si(alquilo C₁₋₆)₃, -O-Si(alquilo C₁₋₆)₃, -(alquilen C₁₋₆)-cicloalquilo C₃₋₁₀, -(alquilen C₁₋₆)-fenilo, -(alquilen C₁₋₆)-CN, -(alquilen C₁₋₆)-OH, -(alquilen C₁₋₆)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SH, -(alquilen C₁₋₆)-S(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-CHO, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)-O-(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SO₂(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-SO₂(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-SO₂-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-CO₂H, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)-O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-O-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-NH-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)NH(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)-C(O)N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-Si(alquilo C₁₋₆)₃ y -(alquilen C₁₋₆)-O-Si(alquilo C₁₋₆)₃. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-(alquiloxi C₁₋₆ metil)fenilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre un átomo de halógeno, -OH, -O(alquilo C₁₋₆), -(alquilen C₁₋₆)-OH, -(alquilen C₁₋₆)-O(alquilo C₁₋₆), -NH₂, -NH(alquilo C₁₋₆), -N(alquilo C₁₋₆)₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH₂, -(alquilen C₁₋₆)-NH(alquilo C₁₋₆) y -(alquilen C₁₋₆)-N(alquilo C₁₋₆)₂. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-(dimetilamino)fenilo, que está opcionalmente sustituido como se indica en cualquiera de las realizaciones anteriores de este párrafo. En algunas realizaciones adicionales más de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es 2-(dimetilamino)fenilo.

En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es -G¹⁰-R³³. En algunas

realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, G^{10} es -O-. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, G^{10} es -S-. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, G^{10} es -Se-. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, G^{10} es -C(R²¹)(R²²)-. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, G^{10} es -Si(R²¹)(R²²)-. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, G^{10} es -N(R²¹)-.

En algunas realizaciones adicionales de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R³³ es heterociclilo C₂₋₂₀, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴¹, en donde dos R⁴¹ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, el grupo heterociclilo tiene un heteroátomo en la posición 2 en relación con el punto de unión del grupo heterociclilo a G^{10} , en donde dicho heteroátomo es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, dicho heteroátomo es un átomo de oxígeno. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, dicho heteroátomo es un átomo de azufre. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, dicho heteroátomo es un átomo de nitrógeno.

En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R³³ es 2-tetrahidropiraniolo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴¹, en donde dos R⁴¹ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R³³ es 2-tetrahidropiraniolo no sustituido.

En algunas realizaciones adicionales de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R³³ es heteroarilo C₂₋₂₀, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴¹, en donde dos R⁴¹ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, el grupo heteroarilo tiene un heteroátomo en la posición 2 en relación con el punto de unión del grupo heteroarilo a G^{10} , en donde dicho heteroátomo es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, dicho heteroátomo es un átomo de nitrógeno.

En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R³³ es 2-piridilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴¹, en donde dos R⁴¹ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R³³ es 2-piridilo no sustituido.

En algunas realizaciones adicionales de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R³³ es heteroalquilo C₂₋₂₀, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R⁴². En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, el grupo heteroalquilo tiene un heteroátomo en la posición 2 en relación con el punto de unión del grupo heteroalquilo a G^{10} , en donde dicho heteroátomo es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de nitrógeno. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, dicho heteroátomo es un átomo de oxígeno. En algunas realizaciones diferentes de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, dicho heteroátomo es un átomo de azufre. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, dicho heteroátomo es un átomo de nitrógeno.

En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R³³ es -CH₂-O-(alquilo C₁₋₁₀), -CH(alquilo C₁₋₆)-O-(alquilo C₁₋₁₀) o -C(alquilo C₁₋₆)₂-O-(alquilo C₁₋₆).

En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, G^{10} es -NR²¹- y el grupo R²¹ se combina con R³³ para formar un anillo heterocíclico que contiene nitrógeno, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x en donde cualquier átomo de carbono del anillo está opcionalmente oxidado para formar un grupo carbonilo. En algunas realizaciones de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, un átomo de carbono inmediatamente adyacente al átomo de nitrógeno está oxidado para formar un grupo carbonilo. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es pirrolidin-2-on-1-ilo, imidazolidin-2-on-1-ilo, imidazolidin-5-on-1-ilo o piperidin-2-on-1-ilo. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R² es pirrolidin-2-on-1-ilo.

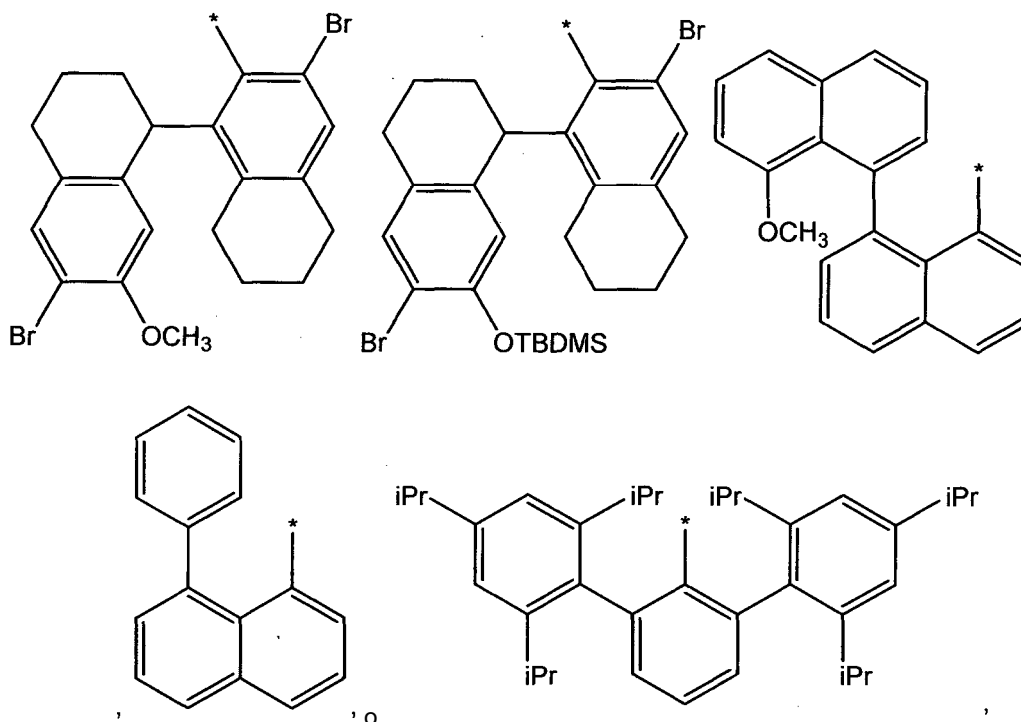
En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R³³ es -C(O)-R⁴³. En algunas

realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^{43} es alquilo C_{1-6} . En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^{43} es metilo, etilo, isopropilo, propilo, butilo, isobutilo, *sec*-butilo o *terc*-butilo. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas R^{43} es metilo o *terc*-butilo. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^{43} es fenilo.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^3 es $-OR^7$, $-SR^7$ o $-N(R^7)(R^7)$. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^3 es $-OR^7$ o $-SR^7$. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^3 es $-SR^7$. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^3 es $-OR^7$. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^3 es $-N(R^7)(R^7)$. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es $-G^7-R^{17}$. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $-G^7-R^{17}$ es alquilo C_{1-12} , que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{32} . En algunas realizaciones adicionales más de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $-G^7-R^{17}$ es alquilo C_{1-12} , que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno y fenilo, en donde el grupo fenilo está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C_{1-6} , $-O$ -(alquilo C_{1-6}), haloalquilo C_{1-6} , $-O$ -(haloalquilo C_{1-6}), $-Si$ -(alquilo $C_{1-6})_3$ y $-O-Si$ -(alquilo $C_{1-6})_3$. En algunas realizaciones adicionales más de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $-G^7-R^{17}$ es alquilo C_{1-12} , que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno y fenilo. En algunas realizaciones adicionales de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $-G^7-R^{17}$ es *terc*-butilo, $-C(CH_3)_2(CF_3)$, $-C(CF_3)_3$ o $-C(CF_3)_2$ -(fenilo).

En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es arilo C_{6-20} o heteroarilo C_{2-20} , cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^{31} , en donde dos R^{31} adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x . En algunas realizaciones adicionales de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es fenilo, 1-naftilo o 2-naftilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C_{1-6} , alqueno C_{2-6} , cicloalquilo C_{3-10} , fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, $-CN$, $-O$ -(alquilo C_{1-6}), $-Si$ -(alquilo $C_{1-6})_3$ y $-O-Si$ -(alquilo $C_{1-6})_3$ o cualesquiera dos sustituyentes adyacentes pueden combinarse opcionalmente para formar un anillo $-(CH_2)_3-$ o un anillo $-(CH)_4-$, en donde los sustituyentes cicloalquilo, fenilo y naftilo están opcionalmente sustituidos una o más veces por sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{3-10} , fenilo, $-CN$, $-O$ -(alquilo C_{1-6}), $-Si$ -(alquilo $C_{1-6})_3$ y $-O-Si$ -(alquilo $C_{1-6})_3$ o cualesquiera dos sustituyentes adyacentes pueden combinarse opcionalmente para formar un anillo $-(CH_2)_3-$ o un anillo $-(CH)_4$. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es fenilo o 1-naftilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C_{1-6} , fenilo, 1-naftilo, $-O$ -(alquilo C_{1-6}) y $-O-Si$ -(alquilo $C_{1-6})_3$ o dos sustituyentes alquilo cualesquiera adyacentes pueden combinarse opcionalmente para formar un anillo $-(CH_2)_4-$, en donde los sustituyentes fenilo y naftilo están opcionalmente sustituidos una o más veces por sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C_{1-6} , fenilo, $-O$ -(alquilo C_{1-6}) y $-O-Si$ -(alquilo $C_{1-6})_3$ o dos sustituyentes alquilo cualesquiera adyacentes pueden combinarse opcionalmente para formar un anillo $-(CH_2)_4$.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es fenilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno y fenilo. Por ejemplo, en algunas realizaciones de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es 2,6-difenilfenilo o 4-bromo-2,3,5,6-tetrafenilfenilo. En algunas realizaciones adicionales de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es 2,3,5,6-tetrafenilfenilo. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es fenilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en $-NO_2$ ("nitro") y fenilo. Por ejemplo, en algunas realizaciones de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es 4-nitro-2,3,5,6-tetrafenilfenilo. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es fenilo o naftilo (por ejemplo, 1-naftilo), que están opcionalmente sustituidos una o más veces por sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno (por ejemplo, flúor, cloro o bromo), alquilo C_{1-6} (por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, *terc*-butilo, etc.), arilo C_{6-20} (por ejemplo, fenilo, naftilo, etc.), $-O$ -(alquilo C_{1-6}) (por ejemplo, metoxi) y $-O-Si$ -(alquilo $C_{1-6})_3$ (por ejemplo, *terc*-butildimetilsililoxi), combinándose dos sustituyentes alquilo cualesquiera adyacentes para formar un anillo $-(CH_2)_4-$, donde los grupos arilo están además opcionalmente sustituidos una o más veces por sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno (por ejemplo, flúor, cloro o bromo), alquilo C_{1-6} (por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, *terc*-butilo, etc.), arilo C_{6-20} (por ejemplo, fenilo, naftilo, etc.), $-O$ -(alquilo C_{1-6}) (por ejemplo, metoxi) y $-O-Si$ -(alquilo $C_{1-6})_3$ (por ejemplo, *terc*-butildimetilsililoxi). En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es



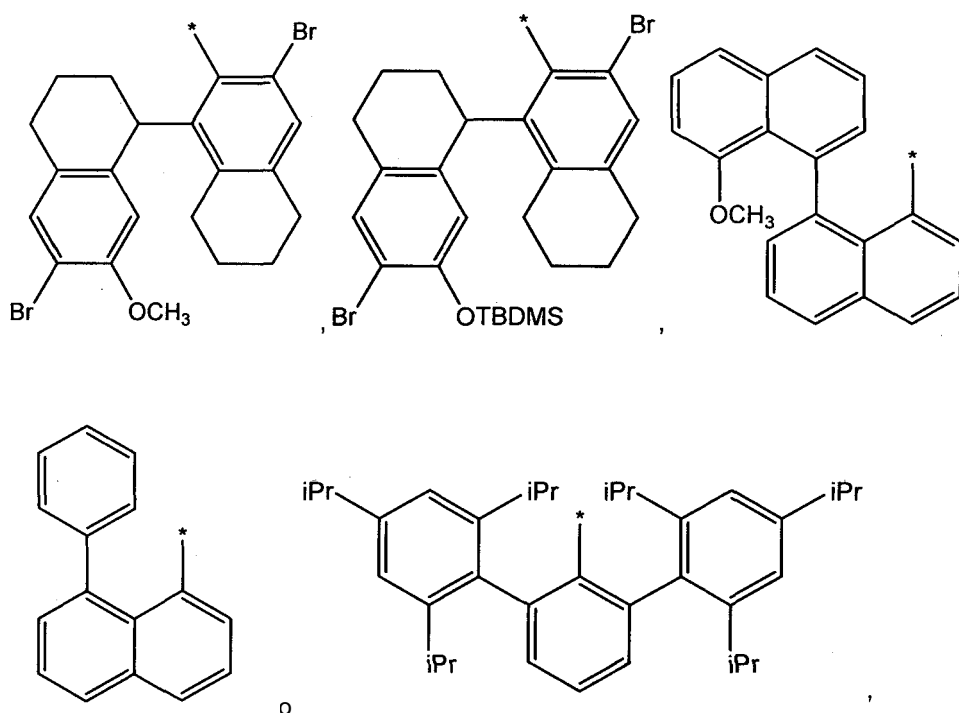
5 en donde "iPr" se refiere a isopropilo y "OTBDMS" se refiere a *tert*-butildimetilsililoxi.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es -SiR²¹R²²R²³. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es -Si-(alquilo C₁₋₆)_p(fenilo)_q, en donde p+q=3 y p y q pueden ser cada uno 0, 1, 2 o 3. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es -Si(fenilo)₃.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es -CR²¹R²²R²³. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es -C-(alquilo C₁₋₆)₃, en donde los grupos alquilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor). En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es -C(CH₃)(CF₃)₂, -C(CH₃)₂(CF₃), -C(CF₃)₃. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es -C(CH₃)(CF₃)₂.

En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es un átomo de hidrógeno. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es arilo C₆₋₂₀ o heteroarilo C₂₋₂₀, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R³¹, en donde dos R³¹ adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x. En algunas realizaciones adicionales de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es fenilo, 1-naftilo o 2-naftilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₆, alquenilo C₂₋₆, cicloalquilo C₃₋₁₀, fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, -CN, -O(alquilo C₁₋₆), -Si(alquilo C₁₋₆)₃ y -O-Si(alquilo C₁₋₆)₃ o cualesquiera dos sustituyentes adyacentes pueden combinarse opcionalmente para formar un anillo -(CH₂)₃- o un anillo -(CH)₄-, en donde los sustituyentes cicloalquilo, fenilo y naftilo están opcionalmente sustituidos una o más veces por sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₁₀, fenilo, -CN, -O(alquilo C₁₋₆), -Si(alquilo C₁₋₆)₃ y -O-Si(alquilo C₁₋₆)₃ o cualesquiera dos sustituyentes adyacentes pueden combinarse opcionalmente para formar un anillo -(CH₂)₃- o un anillo -(CH)₄-. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^7 es fenilo o 1-naftilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₆, fenilo, 1-naftilo, -O(alquilo C₁₋₆) y -O-Si(alquilo C₁₋₆)₃ o dos sustituyentes alquilo cualesquiera adyacentes pueden combinarse opcionalmente para formar un anillo -(CH₂)₄-, en donde los sustituyentes fenilo y naftilo están opcionalmente sustituidos una o más veces por sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno, alquilo C₁₋₆, fenilo, -O(alquilo C₁₋₆) y -O-Si(alquilo C₁₋₆)₃ o dos sustituyentes alquilo cualesquiera adyacentes pueden combinarse opcionalmente para formar un anillo -(CH₂)₄.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $R^{7'}$ es fenilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno y fenilo. Por ejemplo, en algunas realizaciones de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $R^{7'}$ es 2,6-difenilfenilo o 4-bromo-2,3,5,6-tetrafenilfenilo. En algunas realizaciones adicionales de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $R^{7'}$ es 2,3,5,6-tetrafenilfenilo. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $R^{7'}$ es fenilo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en $-\text{NO}_2$ ("nitro") y fenilo. Por ejemplo, en algunas realizaciones de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $R^{7'}$ es 4-nitro-2,3,5,6-tetrafenilfenilo. En algunas realizaciones diferentes de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $R^{7'}$ es fenilo o naftilo (por ejemplo, 1-naftilo), que están opcionalmente sustituidos una o más veces por sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno (por ejemplo, flúor, cloro o bromo), alquilo C_{1-6} (por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, *tert*-butilo, etc.), arilo C_{6-20} (por ejemplo, fenilo, naftilo, etc.), $-\text{O}-(\text{alquilo } \text{C}_{1-6})$ (por ejemplo, metoxi) y $-\text{O}-\text{Si}(\text{alquilo } \text{C}_{1-6})_3$ (por ejemplo, *tert*-butildimetilsililoxi), combinándose dos sustituyentes alquilo cualesquiera adyacentes para formar un anillo $-(\text{CH}_2)_4-$, donde los grupos arilo están además opcionalmente sustituidos una o más veces por sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de halógeno (por ejemplo, flúor, cloro o bromo), alquilo C_{1-6} (por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, *tert*-butilo, etc.), arilo C_{6-20} (por ejemplo, fenilo, naftilo, etc.), $-\text{O}-(\text{alquilo } \text{C}_{1-6})$ (por ejemplo, metoxi) y $-\text{O}-\text{Si}(\text{alquilo } \text{C}_{1-6})_3$ (por ejemplo, *tert*-butildimetilsililoxi). En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $R^{7'}$ es:



en donde "iPr" se refiere a isopropilo y "OTBDMS" se refiere a *tert*-butildimetilsililoxi.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $R^{7'}$ es $-\text{SiR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $R^{7'}$ es $-\text{Si}-(\text{alquil } \text{C}_{1-6})_p(\text{fenilo})_q$, en donde $p+q=3$ y p y q pueden ser cada uno 0, 1, 2 o 3. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $R^{7'}$ es $-\text{Si}(\text{fenilo})_3$.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $R^{7'}$ es $-\text{CR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $R^{7'}$ es $-\text{C}-(\text{alquilo } \text{C}_{1-6})_3$, en donde los grupos alquilo están opcionalmente sustituidos una o más veces con un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor). En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $R^{7'}$ es $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, $R^{7'}$ es $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$.

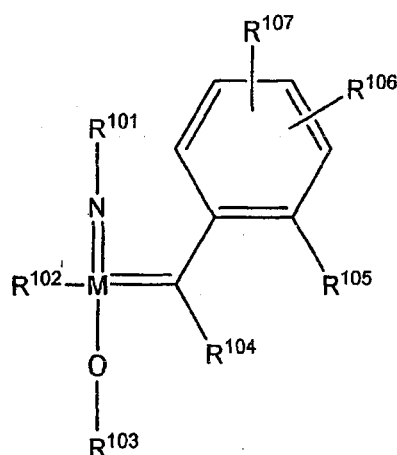
En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es $-\text{O}-\text{SiR}^{21}\text{R}^{22}\text{R}^{23}$. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es $-\text{O}-\text{Si}-(\text{alquil } \text{C}_{1-6})_r(\text{fenilo})_s$, en donde $r+s=3$ y r y s son cada uno 0, 1, 2 o 3, y en donde los grupos alquilo y fenilo están cada uno opcionalmente sustituidos una o más veces con un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor). En

algunas realizaciones de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es $-O-Si(fenilo)_3$.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es $-O-CR^{21}R^{22}R^{23}$. En algunas realizaciones de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es $-O-C-(alquil\ C_{1-6})_v(fenilo)_w$, en donde $v+w=3$ y v y w son cada uno 0, 1, 2 o 3, y en donde los grupos alquilo y fenilo están cada uno opcionalmente sustituidos una o más veces por sustituyentes seleccionados entre un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor) y $-O-(alquilo\ C_{1-6})$. En algunas realizaciones de este tipo de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es $-O-C-(alquil\ C_{1-6})_v(fenilo)_w$, en donde $v+w=3$ y v y w son cada uno 0, 1, 2 o 3, y en donde los grupos alquilo y fenilo están cada uno opcionalmente sustituidos una o más veces con un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de flúor). En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es $-O-C(CH_3)_2(CH_2-O-CH_3)$. En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es $-O-C(CF_3)_2(CH_3)$.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es pirrol-1-ilo, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo, 1H-1,2,3-triazol-1-ilo, 2H-1,2,3-triazol-2-ilo, 1H-1,2,4-triazol-1-ilo, 4H-1,2,4-triazol-4-ilo, indol-1-ilo, indazol-1-ilo o azaindol-1-ilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^8 , en donde dos R^8 adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x . En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es pirrol-1-ilo, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo, 1H-1,2,3-triazol-1-ilo, 2H-1,2,3-triazol-2-ilo, 1H-1,2,4-triazol-1-ilo o 4H-1,2,4-triazol-4-ilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^8 , en donde dos R^8 adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x . En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es pirrol-1-ilo o imidazol-1-ilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^8 , en donde dos R^8 adyacentes cualesquiera se combinan opcionalmente para formar un anillo, que está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre R^x . En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es pirrol-1-ilo o imidazol-1-ilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido una o más veces con sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en un alquilo C_{1-6} , alqueno C_{2-6} y fenilo, o dos sustituyentes cualesquiera pueden combinarse opcionalmente para formar un anillo $-(CH)_4-$. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es pirrol-1-ilo, que está opcionalmente sustituido (por ejemplo, en las posiciones 2 y 5) con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en alquilo C_{1-6} (por ejemplo, metilo) y fenilo. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es imidazol-1-ilo, que está opcionalmente sustituido (por ejemplo, en las posiciones 2 y 5) con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en alquilo C_{1-6} (por ejemplo, metilo) y fenilo. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es indol-1-ilo, que está opcionalmente sustituido (por ejemplo, en la posición 2) con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en alquilo C_{1-6} (por ejemplo, metilo) y fenilo. En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es indol-1-ilo, que está opcionalmente sustituido (por ejemplo, en la posición 2) con $-O-alquilo\ C_{1-6}$ (por ejemplo, $-O-CH_3$). En algunas realizaciones de cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas, R^4 es pirrol-1-ilo, 2,5-dimetilpirrol-1-ilo, 2,5-difenilpirrol-1-ilo, 2,5-dimetiltiazol-1-ilo o indol-1-ilo.

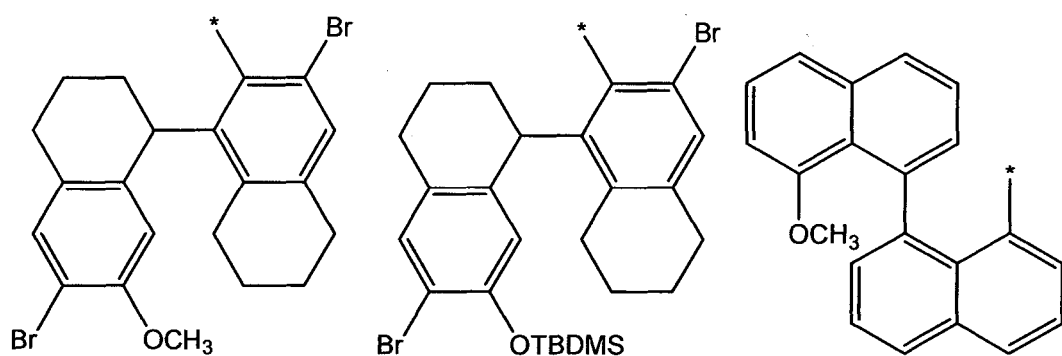
En cualquiera de los aspectos y realizaciones anteriores, los compuestos pueden incluir uno o más estereocentros y pueden someterse a isomerización (por ejemplo, isomerización sin-anti). La divulgación abarca cualquiera de dichos estereoisómeros. La invención proporciona compuestos de fórmula (II)

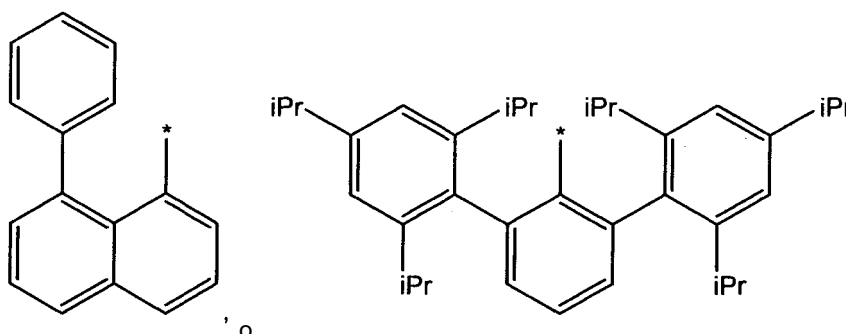


(II)

en donde:

- M es un átomo de molibdeno o un átomo de tungsteno;
- 5 R^{101} es arilo, heteroarilo, alquilo o cicloalquilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido;
- R^{102} es pirrolilo, imidazolilo, indolilo, pirazolilo, azaindolilo o indazolilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido;
- R^{103} es alquilo C_{1-6} , heteroalquilo C_{1-6} , arilo o heteroarilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido; o
- 10 R^{103} es *tert*-butilo, $-C(CH_3)_2(CF_3)$, $-C(CF_3)_3$ o $-C(CF_3)_2$ -(fenilo);
- R^{104} es un átomo de hidrógeno, alquilo C_{1-6} o alcoxi;
- R^{105} es $-O$ -(alquilo C_{1-6}), $-CH_2-O$ -(alquilo C_{1-6}), heteroalcoxi o $-N$ -(alquilo C_{1-6})₂;
- R^{106} y R^{107} son independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , un átomo de halógeno, $-NO_2$, amidas o sulfonamidas.
- 15 En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de los aspectos y realizaciones anteriormente mencionados,, R^{101} es fenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo, 2-trifluorometilfenilo, pentafluorofenilo, *tert*-butilo o 1-adamantilo.
- En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de los aspectos y realizaciones anteriormente mencionados,, R^{102}
- 20 es pirrolilo, imidazolilo o indolilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones adicionales, R^{102} es pirrol-1-ilo, 2,5-dimetilpirrol-1-ilo, 2,5-difenilpirrol-1-ilo, 2,5-dimetiltiazol-1-ilo o indol-1-ilo.
- En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de los aspectos y realizaciones anteriormente mencionados,, R^{103}
- 25 es 2,6-difenilfenilo, 4-bromo-2,3,5,6-tetrafenilfenilo, *tert*-butilo, $-C(CH_3)_2CF_3$, $C(CF_3)_3$ o $-C(CF_3)_2$ -(fenilo). En algunas realizaciones diferentes, R^{103} es:





en donde "iPr" se refiere a isopropilo y "OTBDMS" se refiere a *tert*-butildimetilsililo.

- 5 En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de los aspectos y realizaciones anteriormente mencionados,, R¹⁰⁴ es un átomo de hidrógeno.

En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de los aspectos y realizaciones anteriormente mencionados,, R¹⁰⁵ es un átomo de hidrógeno, metiloxi, etiloxi, metiloximetiloxi, isopropiloxi o dimetilamino.

- 10 En algunas realizaciones adicionales de cualquiera de los aspectos y realizaciones anteriormente mencionados,, R¹⁰⁶ y R¹⁰⁷ son independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ o un átomo de halógeno. En algunas realizaciones adicionales, R¹⁰⁶ y R¹⁰⁷ son independientemente un átomo de hidrógeno, metilo, un átomo de halógeno o metiloxi.

- 15 En cualquiera de los aspectos y realizaciones anteriores, los compuestos pueden incluir uno o más estereocentros y pueden someterse a isomerización (por ejemplo, isomerización sin-anti). La divulgación abarca cualquiera de dichos estereoisómeros.

- 20 En algunos aspectos adicionales, los compuestos de cualquiera de los aspectos y realizaciones anteriormente mencionados pueden ilustrarse por referencia a compuestos específicos. La tabla 2 a continuación proporciona una lista de 62 compuestos que ilustran compuestos que están abarcados por una o más de los aspectos y realizaciones anteriormente mencionados. Los compuestos de la tabla 2 pueden interpretarse en términos de la estructura genérica de fórmula (III) y las definiciones de las tablas 1A-1D.

25

Tabla 1A

Resto químico	Número del resto
2,6-dimetilfenilo	A-1
2,6-diisopropilfenilo	A-2
2,6-diclorofenilo	A-3
1-adamantilo	A-4
pentafluorofenilo	A-5

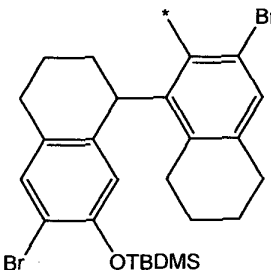
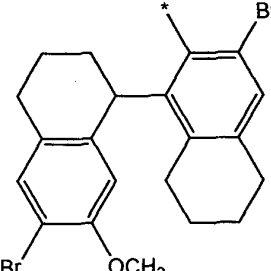
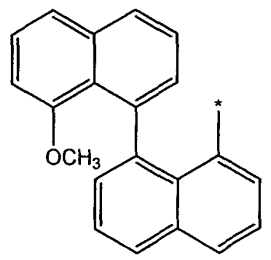
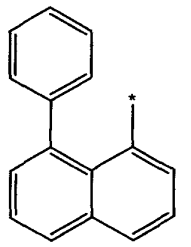
Tabla 1B

Resto químico	Número del resto
Pirrol-1-ilo	B-1
2,5-dimetilpirrol-1-ilo	B-2
Trifenilsililo	B-3
-O-C(CF ₃) ₃	B-4
-O-C(CH ₃)(CF ₃) ₂	B-5
-O-C(CH ₃) ₂ (CF ₃)	B-6
2-etoxi-indol-1-ilo	B-7
-O-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	B-8

30 Tabla 1C

Resto químico	Número del resto
2,6-difenilfenilo	C-1
4-bromo-2,3,5,6-tetrafenilfenilo	C-2
Trifenilsililo	C-3

(continuación)

Resto químico	Número del resto
	C-4
	C-5
	C-6
	C-7
4-nitro-2,3,5,6-tetrafenilfenilo	C-8
-C(CH ₃)(CF ₃) ₂	C-9
2,3,5,6-tetrafenilfenilo	C-10

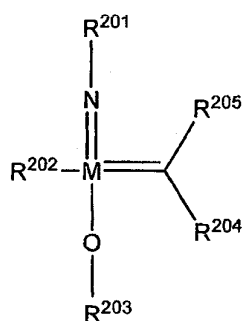
En la tabla anterior, OTBDMS" es *terc*-butildimetilsililoxi.

5 Tabla 1D

Resto químico	Número del resto
2-metoxifenilo	D-1
4-fluoro-2-metoxifenilo	D-2
5-fluoro-2-metoxifenilo	D-3
2,4-dimetoxifenilo	D-4
2,5-dimetoxifenilo	D-5
2-metoxi-4-metilfenilo	D-6
2-metoxi-5-metilfenilo	D-7
Fenilo	D-8
2,4,5-trimetoxifenilo	D-9
2-etoxifenilo	D-10
2-isopropoxifenilo	D-11
2-(metoximetil)fenilo	D-12

(continuación)

Resto químico	Número del resto
2-(dimetilamino)fenilo	D-13
2-piridilo (es decir, piridin-2-ilo)	D-14
-O-(tetrahidropiran-2-ilo)	D-15
-O-(C=O)-CH ₃	D-16
-O-(C=O)-C(CH ₃) ₃	D-17
-O-(C=O)-(fenilo)	D-18
2-metoxi-4-nitrofenilo	D-19
Pirrolidin-2-on-1-ilo	D-20
2-metoxi-piridin-3-ilo	D-21



(III)

5 Tabla 2: Los compuestos 10, 33 a 50, 52, 54, 60 a 64 son por comparación

Compuesto	M	R²⁰¹	R²⁰²	R²⁰³	R²⁰⁴	R²⁰⁵
1	Mo	A-1	B-2	C-1	H	D-1
2	W	A-3	B-2	C-4	H	D-1
3	W	A-3	B-2	C-2	H	D-1
4	Mo	A-2	B-2	C-2	H	D-1
5	W	A-3	B-2	C-4	H	D-2
6	W	A-3	B-2	C-4	H	D-3
7	W	A-3	B-2	C-6	H	D-1
8	W	A-3	B-2	C-4	H	D-5
9	W	A-3	B-2	C-4	H	D-4
10	W	A-3	B-2	C-4	H	D-8
11	W	A-3	B-2	C-4	H	D-6
12	W	A-3	B-2	C-4	H	D-7
13	W	A-3	B-2	C-4	H	D-9
14	W	A-3	B-2	C-7	H	D-1
15	W	A-3	B-2	C-4	H	D-10
16	W	A-3	B-2	C-4	H	D-11
17	W	A-3	B-2	C-4	H	D-12
18	Mo	A-1	B-2	C-4	H	D-1
19	Mo	A-2	B-2	C-4	H	D-1
20	W	A-3	B-2	C-4	H	D-13
21	Mo	A-2	B-2	C-1	H	D-1
22	W	A-3	B-2	C-5	H	D-1
23	Mo	A-4	B-2	C-4	H	D-1
24	Mo	A-4	B-2	C-5	H	D-1
25	Mo	A-1	B-2	C-5	H	D-1
26	Mo	A-2	B-2	C-5	H	D-1
27	W	A-1	B-2	C-4	H	D-1
28	W	A-3	B-2	C-2	H	D-2
29	W	A-3	B-2	C-2	H	D-4
30	W	A-3	B-2	C-2	H	D-6
31	W	A-3	B-2	C-2	H	D-12
32	W	A-3	B-2	C-2	H	D-13
33	Mo	A-2	B-3	C-3	H	D-1

(continuación)

Compuesto	M	R ²⁰¹	R ²⁰²	R ²⁰³	R ²⁰⁴	R ²⁰⁵
34	W	A-2	B-3	C-3	H	D-1
35	W	A-3	B-2	C-2	H	D-14
36	Mo	A-2	B-2	C-2	H	D-14
37	Mo	A-2	B-5	C-2	H	D-1
38	Mo	A-2	B-4	C-2	H	D-1
39	Mo	A-2	B-6	C-2	H	D-1
40	Mo	A-2	B-2	C-2	H	D-15
41	Mo	A-2	B-7	C-2	H	D-1
42	W	A-3	B-6	C-2	H	D-1
43	W	A-3	B-5	C-2	H	D-1
44	W	A-3	B-4	C-2	H	D-1
45	Mo	A-2	B-2	C-4	H	D-15
46	W	A-2	B-7	C-2	H	D-1
47	Mo	A-2	B-7	C-9	H	D-1
48	W	A-3	B-8	C-2	H	D-1
49	W	A-3	B-7	C-2	H	D-1
50	Mo	A-2	B-2	C-2	H	D-16
51	W	A-2	B-2	C-2	H	D-1
52	Mo	A-2	B-2	C-2	H	D-17
53	W	A-5	B-2	C-4	H	D-1
54	Mo	A-2	B-2	C-2	H	D-18
55	Mo	A-2	B-2	C-2	H	D-19
56	W	A-3	B-2	C-2	H	D-19
57	Mo	A-2	B-2	C-8	H	D-1
58	W	A-3	B-2	C-8	H	D-1
59	W	A-3	B-2	C-10	H	D-1
60	Mo	A-2	B-2	C-2	H	D-15
61	Mo	A-2	B-2	C-2	H	D-20
62	W	A-3	B-2	C-2	H	D-20
63	Mo	A-2	B-2	C-2	H	D-21
64	W	A-3	B-2	C-2	H	D-21

Preparación de compuestos

- 5 Los compuestos divulgados en cualquiera de los aspectos y realizaciones anteriormente mencionados, incluidos los compuestos en la tabla 2, pueden prepararse mediante métodos conocidos en la técnica, utilizando materiales comercialmente disponibles y métodos reconocidos en la técnica. A continuación en los ejemplos se citan métodos sintéticos ilustrativos. El experto habitual en la materia puede usar estos ejemplos como guía y de este modo preparar otros compuestos de una manera análoga utilizando las capacidades habituales de la técnica.

10

Métodos de uso

- Los compuestos divulgados en cualquiera de los aspectos y realizaciones anteriormente mencionados, incluidos los compuestos en la tabla 2, pueden utilizarse para catalizar reacciones de metátesis de olefinas de diversos tipos. Los términos "metátesis" o "metatetizar" pueden hacer referencia a diversas reacciones diferentes, incluyendo, pero sin limitación, metátesis cruzada, autometátesis, metátesis de apertura de anillo, polimerizaciones de metátesis de apertura de anillo ("ROMP"), metátesis de cierre de anillo ("RCM") y metátesis de dieno acíclico ("ADMET"). Cualquier reacción de metátesis adecuada puede estar catalizada con los compuestos divulgados en el presente documento. Por lo tanto, los compuestos divulgados en el presente documento pueden usarse adecuadamente para producir diversos compuestos que de otro modo sean difíciles de producir, incluyendo, pero sin limitación, compuestos farmacéuticos, compuestos agroquímicos, compuestos saborizantes y compuestos de fragancias.

- En determinados aspectos, la divulgación proporciona métodos para llevar a cabo una reacción de metátesis, que incluyen: proporcionar un primer compuesto que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono; y hacer reaccionar el primer compuesto mediante una reacción de metátesis en presencia de un catalizador de metátesis, tal como un compuesto de uno cualquiera de los aspectos y realizaciones anteriormente mencionados.

- En algunas realizaciones, el primer compuesto tiene dos o más dobles enlaces carbono-carbono. En algunas de estas realizaciones, la reacción de metátesis es una reacción de metátesis de cierre del anillo entre dos de los dos o más dobles enlaces carbono-carbono del primer compuesto. En algunas de estas realizaciones, está presente una cantidad catalíticamente eficaz del catalizador de metátesis. La cantidad catalíticamente eficaz puede variar dependiendo de la naturaleza de la reacción que se está catalizando y del producto deseado.

En algunos aspectos diferentes, la divulgación proporciona métodos para llevar a cabo una reacción de metátesis, que incluyen: proporcionar un primer compuesto que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono y un segundo compuesto que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono; y hacer reaccionar el primer compuesto y el segundo compuesto mediante una reacción de metátesis en presencia de un catalizador de metátesis, tal como un compuesto de los aspectos primero o segundo divulgados en el presente documento.

En algunas realizaciones, el primer compuesto y el segundo compuesto son el mismo compuesto, lo que significa que la reacción es una reacción de autometátesis. En algunas realizaciones diferentes, el primer compuesto y el segundo compuesto no son iguales, lo que significa que es una reacción de metátesis cruzada.

En algunas de estas realizaciones, el primer compuesto es una olefina interna, tal como un aceite natural. En algunas realizaciones, el segundo compuesto es un alqueno de cadena corta, tal como etileno. En algunas de estas realizaciones, la reacción de metátesis proporciona una cantidad de ácido 9-decenoico o una sal de éster o carboxilato del mismo.

Puede utilizarse cualquier carga de catalizador adecuada para las reacciones de metátesis. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la carga de catalizador en relación con el sustrato de metátesis (por ejemplo, un triglicérido oleoso natural) es de no más de 2000 molar ppm, o de no más de 1500 molar ppm, o de no más de 1000 molar ppm, o de no más de 500 molar ppm, o de no más de 350 molar ppm, o de no más de 200 molar ppm, o de no más de 175 molar ppm, o de no más de 140 molar ppm, o de no más de 100 molar ppm, o de no más de 70 molar ppm. En algunas realizaciones, la carga de catalizador en relación con el sustrato de metátesis (por ejemplo, un triglicérido oleoso natural) es de 15 a 2000 molar ppm, o de 15 a 1000 molar ppm, o de 25 a 500 molar ppm, o de 35 a 350 molar ppm, o de 35 a 200 molar ppm, o de 35 a 175 molar ppm, o de 35 a 200 molar ppm.

Metátesis de aceites naturales

En algunas realizaciones, los compuestos divulgados en los aspectos y realizaciones anteriores pueden utilizarse adecuadamente para metatetizar aceites naturales, por ejemplo, como glicéridos, como ésteres de alquilo (por ejemplo, ésteres de metilo), etc. La metátesis de olefinas proporciona un posible medio para convertir determinadas materias primas de aceite naturales en olefinas y ésteres que pueden utilizarse en diversas aplicaciones o que pueden modificarse adicionalmente por medios químicos y utilizarse en diversas aplicaciones. En algunas realizaciones, puede formarse una composición (o componentes de una composición) a partir de una materia prima renovable, tal como una materia prima renovable mediante reacciones de metátesis de aceites naturales y/o sus derivados de ácido graso o éster graso. Cuando los compuestos que contienen un doble enlace carbono-carbono se someten a reacciones de metátesis en presencia de un catalizador de metátesis (tal como los divulgados en el presente documento), algunos o todos los dobles enlaces carbono-carbono se rompen y se forman nuevos dobles enlaces carbono-carbono. Los productos de dichas reacciones de metátesis incluyen dobles enlaces carbono-carbono en diferentes ubicaciones, lo que puede proporcionar compuestos orgánicos insaturados que tienen propiedades químicas útiles.

En dichas reacciones de metátesis puede utilizarse una gran variedad de aceites naturales o derivados de los mismos. Algunos ejemplos de aceites naturales adecuados incluyen, pero sin limitación, aceites vegetales, aceites de algas, aceites de pescado, grasas animales, tall oil, derivados de estos aceites, combinaciones de cualquiera de estos aceites y similares. Algunos ejemplos no limitantes representativos de aceites vegetales incluyen aceite de colza, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de palmiste, aceite de tung, aceite de jatropa, aceite de semilla de mostaza, aceite de carrasque, aceite de camelina, aceite de cáñamo y aceite de ricino. Algunos ejemplos representativos y no limitantes de grasas animales incluyen manteca, sebo, grasa de aves de corral, grasa amarilla y aceite de pescado. Los tall oil son subproductos de la fabricación de pulpa de madera. En algunas realizaciones, el aceite natural o la materia prima de aceite natural comprende uno o más glicéridos insaturados (por ejemplo, triglicéridos insaturados). En algunas de estas realizaciones, la materia prima de aceite natural comprende al menos un 50 % en peso o al menos un 60 % en peso o al menos un 70 % en peso o al menos un 80 % en peso o al menos un 90 % en peso o al menos un 95 % en peso o al menos un 97 % en peso o al menos un 99 % en peso de uno o más triglicéridos insaturados, basándose en el peso total de la materia prima de aceite natural. El aceite natural puede incluir aceite de colza o de soja, tal como aceite de soja refinado, blanqueado y desodorizado (es decir, aceite de soja RBD). El aceite de soja normalmente incluye aproximadamente un 95 por ciento en peso (%) o más (por ejemplo, un 99 % en peso o más) de triglicéridos de ácidos grasos. Los principales ácidos grasos en los ésteres de poliol de aceite de soja incluyen, pero sin limitación, ácidos grasos saturados, tales como ácido palmítico (ácido hexadecanoico) y ácido esteárico (ácido octadecanoico) y ácidos grasos insaturados, tales como ácido oleico (ácido 9-octadecanoico), ácido linoleico (ácido 9,12-octadecadienoico) y ácido linolénico (9,12,15-octadecatrienoico).

También pueden utilizarse aceites naturales metatetizados. Algunos ejemplos de aceites naturales metatetizados incluyen, pero sin limitación, un aceite vegetal metatetizado, un aceite de algas metatetizado, una grasa animal metatetizada, un tall oil metatetizado, un derivado metatetizado de estos aceites o mezclas de los mismos. Por ejemplo, un aceite vegetal metatetizado puede incluir aceite de colza metatetizado, aceite de colza metatetizado, aceite de coco

metatetizado, aceite de maíz metatetizado, aceite de semilla de algodón metatetizado, aceite de oliva metatetizado, aceite de palma metatetizado, aceite de cacahuete metatetizado, aceite de cártamo metatetizado, aceite de sésamo metatetizado, aceite de soja metatetizado, aceite de girasol metatetizado, aceite de linaza metatetizado, aceite de palmiste metatetizado, aceite de tung metatetizado, aceite de jatrofa metatetizado, aceite de mostaza metatetizado, aceite de camelina metatetizado, aceite de carrasque metatetizado, aceite de ricino metatetizado, derivados metatetizados de estos aceites o mezclas de los mismos. En otro ejemplo, el aceite natural metatetizado puede incluir una grasa animal metatetizada, tal como manteca metatetizada, sebo metatetizado, grasa de aves de corral metatetizada, aceite de pescado metatetizado, derivados metatetizados de estos aceites o mezclas de los mismos.

Dichos aceites naturales o derivados de los mismos, pueden contener ésteres, tal como triglicéridos, de diversos ácidos grasos insaturados. La identidad y la concentración de dichos ácidos grasos varía dependiendo de la fuente del aceite y, en algunos casos, de la variedad. En algunas realizaciones, el aceite natural comprende uno o más ésteres de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico o cualquier combinación de los mismos. Cuando se metatetizan dichos ésteres de ácidos grasos, se forman nuevos compuestos. Por ejemplo, en algunas realizaciones en las que la metátesis utiliza ciertas olefinas de cadena corta, por ejemplo, etileno, propileno o 1-buteno y cuando el aceite natural incluye ésteres de ácido oleico, se forma una cantidad de 1-deceno y ácido 1-decenoico (o un éster del mismo), entre otros productos. Después de la transesterificación, por ejemplo, con un alcohol de alquilo, se forma una cantidad de éster alquílico del ácido 9-decenoico. En algunas de estas realizaciones, puede producirse una etapa de separación entre la metátesis y la transesterificación, donde los alquenos se separan de los ésteres. En algunas realizaciones diferentes, la transesterificación puede producirse antes de la metátesis y la metátesis se lleva a cabo en el producto de transesterificación.

En algunas realizaciones, el aceite natural puede someterse a diversos procesos pretratamiento, que pueden facilitar su utilidad para su uso en ciertas reacciones de metátesis. Se describen métodos de pretratamiento adecuados en las publicaciones de solicitud de patente de los Estados Unidos n.º 2011/0113679, 2014/0275681 y 2014/0275595.

Por ejemplo, en algunas realizaciones, los materiales sustrato de la metátesis que se van a someter a reacciones de metátesis utilizando los compuestos divulgados en el presente documento se purifican de las impurezas que pueden envenenar el efecto catalítico de los compuestos. Los métodos adecuados incluyen, pero sin limitación, percolación a través de tamices moleculares para eliminar el agua (o reducir el contenido de agua hasta un nivel adecuado), opcionalmente seguido de una percolación adicional a través de alúmina activada para eliminar/escindir los peróxidos orgánicos y eliminar otras impurezas (por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas). En algunas realizaciones, la destilación a partir de sodio y/o potasio (por ejemplo, estireno) puede ser suficiente para obtener adecuadamente sustancias puras. De manera similar, cuando el contenido de agua no es elevado (por ejemplo, inferior a aproximadamente 250 ppm, en relación con la concentración del material de sustrato de metátesis), puede ser suficiente la percolación a través de alúmina. Una alúmina comercial típica es SELEXSORB (BASF, Leverkusen, Alemania). Se trata de un adsorbente a base de alúmina activada que contiene un modificador patentado y se usa como un adsorbente industrial.

En algunas realizaciones diferentes, las materias primas de olefina se utilizan sin purificación, por ejemplo, si se añade trietilaluminio (por ejemplo, trietilaluminio) a la reacción de metátesis. En dichos casos, puede usarse como aditivo trietilaluminio, por ejemplo, en una cantidad del 0,5-5,0 % en moles, en relación con la concentración del material de sustrato de metátesis. Utilizando este método o una combinación de trietilaluminio con tamices moleculares y/o alúmina puede proporcionar un contenido de agua <10 ppm y, en algunos casos, se reduce el contenido de peróxido, por ejemplo, por debajo de su límite de detección.

En algunas realizaciones, después de cualquier pretratamiento opcional de la materia prima de aceite natural, se hace reaccionar la materia prima de aceite natural en presencia de un catalizador de metátesis en un reactor de metátesis. En algunas realizaciones diferentes, se hace reaccionar un éster insaturado (por ejemplo, un glicérido insaturado, tal como un triglicérido insaturado) en presencia de un catalizador de metátesis en un reactor de metátesis. Estos ésteres insaturados pueden ser un componente de una materia prima de aceite natural o pueden proceder de otras fuentes, por ejemplo, de ésteres generados en reacciones de metátesis realizadas con anterioridad. En determinadas realizaciones, en presencia de un catalizador de metátesis, el aceite natural o el éster insaturado puede someterse a una reacción de autometátesis consigo mismo. En otras realizaciones, el aceite natural o el éster insaturado se somete a una reacción de metátesis cruzada con la olefina de bajo peso molecular o la olefina de peso medio. Las reacciones de autometátesis y/o de metátesis cruzada forman un producto metatetizado en donde el producto metatetizado comprende olefinas y ésteres.

En algunas realizaciones, la olefina de bajo peso molecular (o la olefina de cadena corta) se encuentra en el intervalo C₂₋₆. Como ejemplo no limitante, en una realización, la olefina de bajo peso molecular puede comprender al menos uno de: etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno, 2-penteno, 3-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, ciclopenteno, 1,4-pentadieno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 4-hexeno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 2-metil-2-penteno, 3-metil-2-penteno, 4-metil-2-penteno, 2-metil-3-penteno y ciclohexeno. En algunas realizaciones, la olefina de cadena corta es 1-buteno. En algunos casos, también puede usarse una olefina de mayor peso molecular.

En algunas realizaciones, la metátesis comprende hacer reaccionar una materia prima de aceite natural (u otro éster insaturado) en presencia de un catalizador de metátesis. En algunas de estas realizaciones, la metátesis comprende hacer reaccionar uno o más glicéridos insaturados (por ejemplo, triglicéridos insaturados) en la materia prima de aceite natural en presencia de un catalizador de metátesis. En algunas realizaciones, el glicérido insaturado comprende uno o más ésteres de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones diferentes, el glicérido insaturado es el producto de la hidrogenación parcial y/o la metátesis de otro glicérido insaturado (como se ha descrito anteriormente). En algunas de estas realizaciones, la metátesis es una metátesis cruzada de cualquiera de las especies de triglicérido insaturado anteriormente mencionadas con otra olefina, por ejemplo, un alqueno. En algunas de estas realizaciones, el alqueno usado en la metátesis cruzada es un alqueno inferior, tal como etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, etc. En algunas realizaciones, el alqueno es etileno. En algunas realizaciones diferentes, el alqueno es propileno. En algunas realizaciones adicionales, el alqueno es 1-buteno. Incluso en algunas realizaciones adicionales, el alqueno es 2-buteno.

Las reacciones de metátesis puede proporcionar diversos productos útiles, cuando se emplean en los métodos divulgados en el presente documento. Por ejemplo, los ésteres insaturados pueden proceder de una materia prima de aceite natural, además de otras composiciones valiosas. Además, en algunas realizaciones, puede obtenerse una serie de composiciones valiosas mediante la reacción de autometátesis de una materia prima de aceite natural o la reacción de metátesis cruzada de la materia prima de aceite natural con una olefina de bajo peso molecular o una olefina de peso medio, en presencia de un catalizador de metátesis. Dichas composiciones valiosas pueden incluir composiciones de combustibles, detergentes, tensioactivos y otros productos químicos especializados. Además, también pueden producirse productos transesterificados (es decir, los productos formados mediante la transesterificación y el éster en presencia de un alcohol), cuyos ejemplos no limitantes incluyen: ésteres metílicos de ácidos grasos ("FAME"); biodiésel; ésteres del ácido 9-decenoico ("9ADA"), ésteres del ácido 9-undecenoico ("9UDA") y/o ésteres del ácido 9-dodecenoico ("9DDA"); 9DA, 9UDA y/o 9DDA; sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de 9DA, 9UDA y/o 9DDA; dímeros de los productos transesterificados; y mezclas de los mismos.

Además, en algunas realizaciones, también pueden emplearse múltiples reacciones de metátesis. En algunas realizaciones, las múltiples reacciones de metátesis se producen secuencialmente en el mismo reactor. Por ejemplo, puede metatetizarse un glicérido que contiene ácido linoleico con un alqueno inferior terminal (por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno y similares), formándose 1,4-decadieno, que puede metatetizarse una segunda vez con un alqueno inferior terminal, formándose 1,4-pentadieno. En otras realizaciones, sin embargo, las múltiples reacciones de metátesis no son secuenciales, de tal forma que puede llevarse a cabo al menos una etapa diferente (por ejemplo, transesterificación, hidrogenación, etc.) entre la primera etapa de metátesis y la siguiente etapa de metátesis. Pueden utilizarse estos múltiples procedimientos de metátesis para obtener productos que no pueden obtenerse fácilmente a partir de una única reacción de metátesis utilizando materiales de partida disponibles. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la metátesis múltiple puede implicar autometátesis seguida de metátesis cruzada, obteniéndose dímeros, trímeros y similares de metátesis. En algunas realizaciones diferentes, puede utilizarse metátesis múltiple para obtener componentes de olefinas y/o éster que tienen longitudes de cadena que no puedan lograrse a partir de una única reacción de metátesis con un triglicérido de aceite natural y alquenos inferiores típicos (por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno y similares). Dicha metátesis múltiple puede ser útil en un reactor a escala industrial, donde puede ser más fácil realizar una metátesis múltiple que modificar el reactor para usar un alqueno diferente.

Por ejemplo, puede emplearse metátesis múltiple para producir los compuestos de ácido dibásico utilizados para producir los diésteres divulgados en el presente documento. En algunas realizaciones, pueden hacerse reaccionar ésteres de alquilo (por ejemplo, metilo) del ácido 9-decenoico, el ácido 9-undecenoico, el ácido 9-dodecenoico o cualquier combinación de los mismos, en una reacción de autometátesis o de metátesis cruzada para generar varios ésteres de alquilo dibásicos insaturados, tales como 9-octadecendioato de dimetilo. Posteriormente, pueden convertirse dichos compuestos en ácidos dibásicos mediante hidrólisis o mediante saponificación, seguido de acidificación. Si se desea un ácido dibásico saturado, el compuesto puede hidrogenarse, ya sea antes de la conversión en el ácido o después de esto. Pueden producirse ácidos dibásicos de otras longitudes de cadena mediante medios análogos.

Las condiciones de dichas reacciones de metátesis y el diseño del reactor y los catalizadores adecuados son como se describen a continuación en referencia a la metátesis de los ésteres de olefina. Dicho análisis se incorpora por referencia aunque se exponen completamente en el presente documento.

En algunas realizaciones, después de cualquier pretratamiento opcional de la materia prima de aceite natural, se hace reaccionar la materia prima de aceite natural en presencia de un catalizador de metátesis en un reactor de metátesis. En algunas realizaciones diferentes, se hace reaccionar un éster insaturado (por ejemplo, un glicérido insaturado, tal como un triglicérido insaturado) en presencia de un catalizador de metátesis en un reactor de metátesis. Estos ésteres insaturados pueden ser un componente de una materia prima de aceite natural o pueden proceder de otras fuentes, por ejemplo, de ésteres generados en reacciones de metátesis realizadas con anterioridad. En determinadas realizaciones, en presencia de un catalizador de metátesis, el aceite natural o el éster insaturado puede someterse a una reacción de autometátesis consigo mismo. En otras realizaciones, el aceite natural o el éster insaturado se somete a una reacción de metátesis cruzada con la olefina de bajo peso molecular o la olefina de peso medio. Las reacciones de autometátesis y/o de metátesis cruzada forman un producto metatetizado en donde el producto metatetizado

comprende olefinas y ésteres.

En algunas realizaciones, la olefina de bajo peso molecular se encuentra en el intervalo C₂₋₆. Como ejemplo no limitante, en una realización, la olefina de bajo peso molecular puede comprender al menos uno de: etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno, 2-penteno, 3-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, ciclopenteno, 1,4-pentadieno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 4-hexeno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 2-metil-2-penteno, 3-metil-2-penteno, 4-metil-2-penteno, 2-metil-3-penteno y ciclohexeno. En algunos casos, también puede usarse una olefina de mayor peso molecular.

En algunas realizaciones, la metátesis comprende hacer reaccionar una materia prima de aceite natural (u otro éster insaturado) en presencia de un catalizador de metátesis. En algunas de estas realizaciones, la metátesis comprende hacer reaccionar uno o más glicéridos insaturados (por ejemplo, triglicéridos insaturados) en la materia prima de aceite natural en presencia de un catalizador de metátesis. En algunas realizaciones, el glicérido insaturado comprende uno o más ésteres de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones diferentes, el glicérido insaturado es el producto de la hidrogenación parcial y/o la metátesis de otro glicérido insaturado (como se ha descrito anteriormente). En algunas de estas realizaciones, la metátesis es una metátesis cruzada de cualquiera de las especies de triglicérido insaturado anteriormente mencionadas con otra olefina, por ejemplo, un alqueno. En algunas de estas realizaciones, el alqueno usado en la metátesis cruzada es un alqueno inferior, tal como etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, etc. En algunas realizaciones, el alqueno es etileno. En algunas realizaciones diferentes, el alqueno es propileno. En algunas realizaciones adicionales, el alqueno es 1-buteno. Incluso en algunas realizaciones adicionales, el alqueno es 2-buteno.

Las reacciones de metátesis puede proporcionar diversos productos útiles, cuando se emplean en los métodos divulgados en el presente documento. Por ejemplo, las olefinas terminales y las olefinas internas pueden obtenerse a partir de una materia prima de aceite natural, además de otras composiciones valiosas. Además, en algunas realizaciones, puede obtenerse una serie de composiciones valiosas mediante la reacción de autometátesis de una materia prima de aceite natural o la reacción de metátesis cruzada de la materia prima de aceite natural con una olefina de bajo peso molecular o una olefina de peso medio, en presencia de un catalizador de metátesis. Dichas composiciones valiosas pueden incluir composiciones de combustibles, detergentes, tensioactivos y otros productos químicos especializados. Además, también pueden producirse productos transesterificados (es decir, los productos formados mediante la transesterificación y el éster en presencia de un alcohol), cuyos ejemplos no limitantes incluyen: ésteres metílicos de ácidos grasos ("FAME"); biodiésel; ésteres del ácido 9-decenoico ("9ADA"), ésteres del ácido 9-undecenoico ("9UDA") y/o ésteres del ácido 9-dodecenoico ("9DDA"); 9DA, 9UDA y/o 9DDA; sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de 9DA, 9UDA y/o 9DDA; dímeros de los productos transesterificados; y mezclas de los mismos.

Además, en algunas realizaciones, los métodos divulgados en el presente documento pueden emplear múltiples reacciones de metátesis. En algunas realizaciones, las múltiples reacciones de metátesis se producen secuencialmente en el mismo reactor. Por ejemplo, puede metatetizarse un glicérido que contiene ácido linoleico con un alqueno inferior terminal (por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno y similares), formándose 1,4-decadieno, que puede metatetizarse una segunda vez con un alqueno inferior terminal, formándose 1,4-pentadieno. En otras realizaciones, sin embargo, las múltiples reacciones de metátesis no son secuenciales, de tal forma que puede llevarse a cabo al menos una etapa diferente (por ejemplo, transesterificación, hidrogenación, etc.) entre la primera etapa de metátesis y la siguiente etapa de metátesis. Pueden utilizarse estos múltiples procedimientos de metátesis para obtener productos que no pueden obtenerse fácilmente a partir de una única reacción de metátesis utilizando materiales de partida disponibles. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la metátesis múltiple puede implicar autometátesis seguida de metátesis cruzada, obteniéndose dímeros de metátesis, trímeros y similares. En algunas realizaciones diferentes, puede utilizarse metátesis múltiple para obtener componentes de olefinas y/o éster que tienen longitudes de cadena que no puedan lograrse a partir de una única reacción de metátesis con un triglicérido de aceite natural y alquenos inferiores típicos (por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno y similares). Dicha metátesis múltiple puede ser útil en un reactor a escala industrial, donde puede ser más fácil realizar una metátesis múltiple que modificar el reactor para usar un alqueno diferente.

El proceso de metátesis puede llevarse a cabo en cualesquiera condiciones adecuadas para producir los productos de metátesis deseados. Por ejemplo, la estequiometría, la atmósfera, el disolvente, la temperatura y la presión pueden seleccionarse por un experto en la materia para producir un producto deseado y para minimizar los subproductos no deseados. En algunas realizaciones, el proceso de metátesis puede llevarse a cabo en una atmósfera inerte. De manera similar, en las realizaciones donde un reactivo se proporciona en forma de un gas, puede utilizarse un diluyente gaseoso inerte en la corriente de gas. En dichas realizaciones, la atmósfera inerte o el diluyente gaseoso inerte normalmente es un gas inerte, lo que significa que el gas no interactúa con el catalizador de metátesis para impedir en un grado significativo la catálisis. Por ejemplo, algunos ejemplos no limitantes de gases inertes incluyen helio, neón, argón y nitrógeno, utilizados individualmente o combinados entre sí y otros gases inertes.

El diseño del reactor para la reacción de metátesis puede variar dependiendo de diversos factores, incluyendo, pero sin limitación, la escala de la reacción, las condiciones de reacción (calor, presión, etc.), la identidad del catalizador, la identidad de los materiales que se están haciendo reaccionar en el reactor y la naturaleza de la materia prima que

se esté empleando. Los expertos en la materia pueden diseñar reactores adecuados, dependiendo de los factores relevantes e incorporarlos en un proceso de refinado, tal como los divulgados en el presente documento.

En determinadas realizaciones, el catalizador de metátesis (tal como los compuestos divulgados en el presente documento) se disuelve en un disolvente antes de llevar a cabo la reacción de metátesis. En determinadas realizaciones de este tipo, el disolvente seleccionado puede seleccionarse para que sea sustancialmente inerte con respecto al catalizador de metátesis. Por ejemplo, los disolventes sustancialmente inertes incluyen, sin limitación: hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xilenos, etc.; hidrocarburos aromáticos halogenados, tales como clorobenceno y diclorobenceno; disolventes alifáticos, incluyendo pentano, hexano, heptano, ciclohexano, etc.; y alcanos clorados, tales como diclorometano, cloroformo, dicloroetano, etc. En algunas realizaciones, el disolvente comprende tolueno.

En otras realizaciones, el catalizador de metátesis no se disuelve en un disolvente antes de llevar a cabo la reacción de metátesis. El catalizador, en cambio, por ejemplo, puede suspenderse con el aceite natural o éster insaturado, donde el aceite natural o el éster insaturado se encuentra en estado líquido. En estas condiciones, es posible eliminar el disolvente (por ejemplo, tolueno) del proceso y eliminar las pérdidas de olefina posteriores cuando se separa el disolvente. En otras realizaciones, el catalizador de metátesis puede añadirse en forma en estado sólido (y no suspendido) al aceite natural o el éster insaturado (por ejemplo, como alimentación por un tornillo sin fin).

En algunos casos, la temperatura de reacción de metátesis puede ser una variable de control de la velocidad, donde la temperatura se selecciona para proporcionar un producto deseado a una velocidad adecuada. En determinadas realizaciones, la temperatura de reacción de metátesis es superior a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, o superior a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ o superior a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ o superior a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. En ciertas realizaciones, la temperatura de la reacción de metátesis es inferior a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, o inferior a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, o inferior a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. En algunas realizaciones, la temperatura de la reacción de metátesis es entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ o es entre $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La reacción de metátesis puede realizarse con cualquier presión deseada. En algunos casos, puede ser deseable mantener una presión total que sea lo suficientemente elevada para mantener el reactivo de metátesis cruzada en solución. Por lo tanto, a medida que aumenta la masa molecular del reactivo de metátesis cruzada, normalmente se reduce el intervalo inferior de presión ya que aumenta el punto de ebullición del reactivo de metátesis cruzada. La presión total puede seleccionarse para que sea mayor que 10 kPa ($0,1\text{ atm}$) o mayor que 30 kPa ($0,3\text{ atm}$) o mayor que 100 kPa (1 atm). En algunas realizaciones, la presión de reacción no es mayor que 7000 kPa (70 atm) o no mayor que 3000 kPa (30 atm). En algunas realizaciones, la presión de la reacción de metátesis se encuentra en el intervalo de aproximadamente 100 kPa (1 atm) a aproximadamente 3000 kPa (30 atm).

Ejemplos

Procedimientos generales

Se utilizaron los siguientes procedimientos generales para producir los compuestos divulgados en la tabla 2. Todos los complejos se manipularon en una caja de guantes en atmósfera de nitrógeno (N_2). El benceno y el 1,2-dimetoxietano se destilaron a partir de sodio o potasio y se almacenaron en tamices moleculares activados en una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, el n-pentano se lavó con ácido sulfúrico, seguido de agua y solución acuosa saturada de hidrogenocarbonato de sodio, se secó sobre gránulos de cloruro de calcio y se destiló a partir de potasio. El benceno- d_6 se secó sobre tamices moleculares activados.

Todos los espectros de RMN ^1H se registraron utilizando un espectrómetro Varian Mercury (200 MHz) o Bruker Avance (300 MHz). Los desplazamientos químicos se notificaron en ppm a partir de tetrametilsilano con la resonancia del disolvente resultante de la deutерación incompleta como referencia interna (C_6D_6 : $\delta\text{ }7,16$, CDCl_3 : $\delta\text{ }7,24$). Los datos se notificaron como se indica a continuación: desplazamiento químico, integración, multiplicidad (s = singlete, d = doblete, t = triplete, a = ancho, m = multiplete), constantes de acoplamiento (Hz). Los espectros de CG se registraron en un instrumento Shimadzu GC-2010 Plus y los espectros de EM se registraron en un instrumento GCMS-QP 2010 Ultra.

Los compuestos se prepararon de un modo coherente con los procedimientos experimentales expuestos en las siguientes referencias: (1) T. Kreickmann *et al.*, *Organometallics*, **2007**, 5702-5711 (y las referencias citadas en el mismo); (2) L. Gerber *et al.*, *Organometallics*, **2013**, 2373-2378; (3) R. Singh *et al.*, *Organometallics*, **2007**, 2528-2539; (4) Patente de los Estados Unidos n.º 8.362.311; (5) A.S. Hock *et al.*, *J. A. Chem. Soc.*, **2006**, 16373-16375; (6) S.C. Martinescu, *Organometallics*, **2008**, 6570-6578; (7) P. Wipf *et al.*, *J. Org. Chem.*, **2001**, 3133-3139; (8) Bellera M. *et al.*, *Tetrahedron*, **2008**, 1316-1322; (9) Masahiro M. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 1740-1742; y (10) D. H. Hua *et al.*, *Tetrahedron Asymmetry*, **2001**, 1999-2004.

En algunos casos, los reactivos utilizados para producir los catalizadores se hicieron pasar a través de alúmina activada antes de su uso. Por ejemplo, se hicieron pasar oct-1-eno, alilbenceno y dialilmalonato de dietilo a través de alúmina activada y se conservaron sobre tamices moleculares en una caja de guantes en atmósfera de nitrógeno antes de su uso.

Síntesis de los compuestos intermedios

Los intermedios utilizados para producir los compuestos divulgados en el presente documento se prepararon mediante los siguientes procedimientos.

Síntesis de 4-fluoro-1-metoxi-2-vinilbenceno. Una suspensión de 12,73 g de bromuro de metil trifenilfosfonio en 100 ml de THF seco se trató a temperatura ambiente con 15,6 ml de n-butil litio (n-BuLi) (solución 2,5 M en n-hexano). La solución de color naranja resultante se agitó durante 4 horas. Posteriormente, se añadió gota a gota una solución de 5,00 g de 5-fluoro-2-metoxibenzaldehído en 25 ml de tetrahidrofurano seco (THF). Tras la adición, se formó un precipitado de color blanco. La suspensión se agitó durante 1 hora y se concentró al vacío, obteniéndose un aceite viscoso de color naranja que se purificó haciéndolo pasar a través de una columna corta de SiO₂ (heptano), después se destiló al vacío, obteniéndose 525 mg de 4-fluoro-1-metoxi-2-vinilbenceno en forma de un líquido incoloro. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,75 (s, 3H), 5,23 (dd, J₁=11,1 Hz, J₂=1,5 Hz, 1H), 5,64 (dd, J₁=17,7 Hz, J₂=1,5 Hz, 1H), 6,69-6,74 (m, 1H), 6,81-6,98 (m, 1H), 7,07-7,12 (m, 1H). CG-EM: 97,0 % EM (IE): 152.

Síntesis de 4-fluoro-2-metoxi-1-vinilbenceno. Una suspensión de 12,73 g de bromuro de metil trifenilfosfonio en 100 ml de THF seco se trató a temperatura ambiente con 15,6 ml de n-BuLi (solución 2,5 M en n-hexano). La solución de color naranja resultante se agitó durante 4 horas. Posteriormente, se añadió gota a gota una solución de 5,00 g de 4-fluoro-o-anisalaldehído en 25 ml de THF seco. Tras la adición se formó un precipitado de color blanco. La suspensión se agitó durante 1 hora y se concentró al vacío, obteniéndose un aceite viscoso de color naranja que se purificó haciéndolo pasar a través de una columna corta de SiO₂ (heptano) y después por destilación al vacío, obteniéndose 321 mg de 4-fluoro-2-metoxi-1-vinilbenceno en forma de un líquido incoloro. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,76 (s, 3H), 5,15 (dd, J₁=11,1 Hz, J₂=1,4 Hz, 1H), 5,69 (dd, J₁=17,6 Hz, J₂=1,4 Hz, 1H), 6,48-6,60 (m, 2H), 6,81-6,94 (m, 1H), 7,29-7,37 (m, 1H). CG-EM: 97,5 % EM (IE): 152.

Síntesis de 1,4-dimetoxi-2-vinilbenceno. Una suspensión de 11,71 g de bromuro de metil trifenilfosfonio en 100 ml de THF seco se trató a temperatura ambiente con 14,3 ml de n-BuLi (solución 2,5 M en n-hexano). La solución de color naranja resultante se agitó durante 4 horas. Posteriormente, se añadió gota a gota una solución de 5,00 g de 2,5-dimetoxibenzaldehído en 25 ml de THF seco. Tras la adición, se formó un precipitado de color blanco. La suspensión se agitó durante 1 hora y se concentró al vacío, obteniéndose un aceite viscoso de color naranja que se purificó haciéndolo pasar a través de una columna corta de SiO₂ (heptano) y después por destilación al vacío, obteniéndose 1,92 g de 1,4-dimetoxi-2-vinilbenceno en forma de un líquido incoloro. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,71 (s, 3H), 3,73 (s, 3H), 5,19 (dd, J₁=11,2 Hz, J₂=1,6 Hz, 1H), 5,64 (dd, J₁=17,7 Hz, J₂=1,6 Hz, 1H), 6,68-6,75 (m, 2H), 6,90-6,99 (m, 2H). CG-EM: 98,0 % EM (IE): 164.

Síntesis de 2,4-dimetoxi-1-vinilbenceno. Una suspensión de 11,59 g de bromuro de metil trifenilfosfonio en 100 ml de THF seco se trató a temperatura ambiente con 14,2 ml de n-BuLi (solución 2,5 M en n-hexano). La solución de color naranja resultante se agitó durante 4 horas. Posteriormente, se añadió gota a gota una solución de 5,00 g de 2,4-dimetoxibenzaldehído en 25 ml de THF seco. Tras la adición, se formó un precipitado de color blanco. La suspensión se agitó durante 1 hora y se concentró al vacío, obteniéndose un aceite viscoso de color naranja que se purificó haciéndolo pasar a través de una columna corta de SiO₂ (heptano) y después por destilación al vacío, obteniéndose 1,96 g de 2,4-dimetoxi-1-vinilbenceno en forma de un líquido incoloro. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,74 (s, 3H), 3,75 (s, 3H), 5,06 (dd, J₁=11,2 Hz, J₂=1,5 Hz, 1H), 5,55 (dd, J₁=17,7 Hz, J₂=1,5 Hz, 1H), 6,34-6,43 (m, 2H), 6,80-6,94 (m, 1H), 7,31 (d, J=8,4 Hz, 1H). CG-EM: 95,6 % EM (IE): 164.

Síntesis de 1-metoxi-4-metil-2-vinilbenceno. Una suspensión de 8,68 g de bromuro de metil trifenilfosfonio en 60 ml de THF seco se trató a temperatura ambiente con 10,6 ml de n-BuLi (solución 2,5 M en n-hexano). La solución de color naranja resultante se agitó durante 4 horas. Posteriormente, se añadió gota a gota una solución de 3,32 g de 2-metoxi-5-metil-benzaldehído en 25 ml de THF seco. Tras la adición, se formó un precipitado de color blanco. La suspensión se agitó durante 1 hora y se concentró al vacío, obteniéndose un aceite viscoso de color amarillo que se purificó haciéndolo pasar a través de una columna corta de SiO₂ (heptano) y después por destilación al vacío, obteniéndose 765 mg de 1-metoxi-4-metil-2-vinilbenceno en forma de un líquido incoloro. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 2,22 (s, 3H), 3,75 (s, 3H), 5,17 (dd, J₁=11,1 Hz, J₂=1,4 Hz, 1H), 5,64 (dd, J₁=17,8 Hz, J₂=1,4 Hz, 1H), 6,69 (d, J=8,3 Hz, 1H), 6,86-7,01 (m, 2H), 7,17 (d, J=8,0 Hz, 1H). CG-EM: 98,4 % EM (IE): 148.

Síntesis de 2-metoxi-4-metil-1-vinilbenceno. Una suspensión de 13,08 g de bromuro de metil trifenilfosfonio en 75 ml de THF seco se trató a temperatura ambiente con 16,0 ml de n-BuLi (solución 2,5 M en n-hexano). La solución de color naranja resultante se agitó durante 4 horas. Posteriormente, se añadió gota a gota una solución de 5,00 g de 2-metoxi-4-metil-benzaldehído en 25 ml de THF seco. Tras la adición, se formó un precipitado de color blanco. La suspensión se agitó durante 1 hora y se concentró al vacío, obteniéndose un aceite viscoso de color amarillo que se purificó haciéndolo pasar a través de una columna corta de SiO₂ (heptano) y después por destilación al vacío, obteniéndose 1,46 g de 2-metoxi-4-metil-1-vinilbenceno en forma de un líquido incoloro. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 2,27 (s, 3H), 3,76 (s, 3H), 5,13 (dd, J₁=11,2 Hz, J₂=1,5 Hz, 1H), 5,61 (dd, J₁=17,7 Hz, J₂=1,5 Hz, 1H), 6,61 (s, 1H), 6,67 (m, 1H), 6,93 (m, 1H), 7,28 (d, J=7,7 Hz, 1H). CG-EM: 97,8 % EM (IE): 148.

Síntesis de 1,2,4-trimetoxi-5-vinilbenceno. Una suspensión de 10,02 g de bromuro de metil trifenilfosfonio en 75 ml de

THF seco se trató a temperatura ambiente con 12,2 ml de n-BuLi (solución 2,5 M en n-hexano). La solución de color naranja resultante se agitó durante 4 horas. Después, se añadió gota a gota una solución de 5,00 g (25,5 mmol) de 2,4,5-trimetoxi-benzaldehído en 25 ml de THF seco. Tras la adición, se formó un precipitado de color blanco. La suspensión se agitó durante 1 hora y se concentró al vacío, obteniéndose un aceite viscoso de color amarillo que se purificó haciéndolo pasar a través de una columna corta de SiO₂ (heptano) y después por destilación al vacío, obteniéndose 1,71 g de 1,2,4-trimetoxi-5-vinilbenceno en forma de un líquido incoloro. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,76 (s, 3H), 3,80 (s, 3H), 3,83 (s, 3H), 5,09 (dd, J₁=11,1 Hz, J₂=1,4 Hz, 1H), 5,52 (dd, J₁=17,7 Hz, J₂=1,4 Hz, 1H), 6,44 (s, 1H), 6,86-6,98 (m, 2H). CG-EM: 95,1 % EM (IE): 194.

Síntesis de 1-etoxi-2-vinilbenceno. Una suspensión de 14,28 g de bromuro de metil trifenilfosfonio en 80 ml de THF seco se trató a temperatura ambiente con 17,3 ml de n-BuLi (solución 2,5 M en n-hexano). La solución de color naranja resultante se agitó durante 4 horas. Posteriormente, se añadió gota a gota una solución de 5,00 g de 2-etoxibenzaldehído en 25 ml de THF seco. Tras la adición se formó un precipitado de color blanco. La suspensión se agitó durante 1 hora y se concentró al vacío, obteniéndose un aceite viscoso de color amarillo que se purificó haciéndolo pasar a través de una columna corta de SiO₂ (heptano) y después por destilación al vacío, obteniéndose 2,86 g de 1-etoxi-2-vinilbenceno en forma de un líquido incoloro. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 1,37 (t, J = 7,0 Hz, 3H), 3,98 (q, J=7,0 Hz, 2H), 5,17 (dd, J₁=11,2 Hz, J₂=1,6 Hz, 1H), 5,68 (dd, J₁=17,8 Hz, J₂=1,6 Hz, 1H), 6,74-6,89 (m, 2H), 6,94-7,08 (m, 1H), 7,08-7,18 (m, 1H), 7,39 (dd, J₁=7,6 Hz, J₂=1,7 Hz, 1H). CG-EM: 98,5 % EM (IE): 148.

Síntesis de 1-isopropoxi-2-vinilbenceno. Una suspensión de 15,65 g de bromuro de metil trifenilfosfonio en 100 ml de THF seco se trató a temperatura ambiente con 19,0 ml de n-BuLi (solución 2,5 M en n-hexano). La solución de color naranja resultante se agitó durante 4 horas. Posteriormente, se añadió gota a gota una solución de 6,00 g (36,5 mmol) de 2-isopropoxibenzaldehído en 25 ml de THF seco. Tras la adición, se formó un precipitado de color blanco. La suspensión se agitó durante 1 hora y se concentró al vacío, obteniéndose un aceite viscoso de color amarillo que se purificó haciéndolo pasar a través de una columna corta de SiO₂ (heptano) y después por destilación al vacío, obteniéndose 3,66 g de 1-isopropoxi-2-vinilbenceno en forma de un líquido incoloro. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 1,27 (d, J = 6,1 Hz, 6H), 4,47 (m, 1H), 5,15 (dd, J₁=11,2 Hz, J₂=1,6 Hz, 1H), 5,65 (dd, J₁=17,8 Hz, J₂=1,6 Hz, 1H), 6,78-6,88 (m, 2H), 6,92-7,05 (m, 1H), 7,08-7,16 (m, 1H), 7,40 (dd, J₁=7,6 Hz, J₂=1,7 Hz, 1H). CG-EM: >99,0 % EM (IE): 162.

Síntesis de 1-(metoximetil)-2-vinilbenceno. Una suspensión de 6,62 g de bromuro de metil trifenilfosfonio en 30 ml de THF seco se trató a temperatura ambiente con 8,35 ml de n-BuLi (solución 2,5 M en n-hexano). La solución de color naranja resultante se agitó durante 4 horas. Posteriormente, se añadió gota a gota una solución de 1,74 g de 2-(metoximetil)-benzalaldehído en 10 ml de THF seco. Tras la adición, se formó un precipitado de color blanco. La suspensión se agitó durante 1 hora y se concentró al vacío, obteniéndose un aceite viscoso de color amarillo que se purificó haciéndolo pasar a través de una columna corta de SiO₂ (heptano) y después por destilación al vacío, obteniéndose 354 mg de 1-(metoximetil)-2-vinilbenceno en forma de un líquido incoloro. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,32 (s, 3H), 4,44 (s, 2H), 5,25 (dd, J₁=11,0 Hz, J₂=1,4 Hz, 1H), 5,60 (dd, J₁=17,4 Hz, J₂=1,4 Hz, 1H), 6,88-7,00 (m, 1H), 7,12-7,29 (m, 3H), 7,46 (dm, J₁=7,0 Hz, 1H). CG-EM: >99,0 % EM (IE): 148.

Síntesis de N,N-dimetil-2-vinilanilina. Una suspensión de 12,16 g de bromuro de metil trifenilfosfonio en 80 ml de THF seco se trató a temperatura ambiente con 16,30 ml de n-BuLi (solución 2,5 M en n-hexano). La solución de color naranja resultante se agitó durante 4 horas. Después, se añadió gota a gota una solución de 3,39 g (22,7 mmol) de 2-(dimetilamino)-benzalaldehído en 20 ml de THF seco. Tras la adición, se formó un precipitado de color blanco. La suspensión se agitó durante 1 hora y se concentró al vacío, obteniéndose un aceite viscoso de color amarillo que se purificó haciéndolo pasar a través de una columna corta de SiO₂ (heptano) y después por destilación al vacío, obteniéndose 448 mg de N,N-dimetil-2-vinilanilina en forma de un líquido incoloro. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 2,65 (s, 6H), 5,17 (dd, J₁=11,0 Hz, J₂=1,6 Hz, 1H), 5,58 (dd, J₁=17,1 Hz, J₂=1,6 Hz, 1H), 6,86-7,03 (m, 3H), 7,11-7,18 (m, 1H), 7,39 (dd, J₁=7,5 Hz, J₂=1,7 Hz, 1H). CG-EM: >99,0 % EM (IE): 147.

Síntesis de 2-metoxi-4-nitro-1-vinilbenceno. Una suspensión de 10,85 g de bromuro de metil trifenilfosfonio en 100 ml de THF seco se trató a temperatura ambiente con 13,20 ml de n-BuLi (solución 2,5 M en n-hexano). La solución de color naranja resultante se agitó durante 4 horas. Posteriormente, se añadió gota a gota una solución de 5,00 g de 2-metoxi-4-nitrobenzalaldehído en 50 ml de THF seco. Tras la adición, se formó un precipitado de color blanco. La suspensión se agitó durante 1 hora y se concentró al vacío, obteniéndose un aceite viscoso de color amarillo que se purificó haciéndolo pasar a través de una columna corta de SiO₂ (heptano) y después por destilación al vacío, obteniéndose 666 mg de 2-metoxi-4-nitro-1-vinilbenceno en forma de un líquido de color amarillo. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3,95 (s, 3H), 5,48 (dd, J₁=12,0 Hz, J₂=1,3 Hz, 1H), 5,90 (dd, J₁=16,0 Hz, J₂=1,4 Hz, 1H), 7,00-7,9 (m, 1H), 7,57 (d, J₁=8,47 Hz, 1H), 7,72 (d, J₁=2,15 Hz, 1H), 5,48 (dd, J₁=8,45 Hz, J₂=2,0 Hz, 1H). CG-EM: >99,0 % EM (IE): 179.

Síntesis de 4-bromo-2,3,5,6-tetrafenilfenol. En atmósfera de nitrógeno, a una solución de dibencil cetona (84,95 g, 1,0 equiv.) y benzalacetofenona (84,14 g, 1,0 equiv.) en metanol seco (250-300 ml) se le añadió gota a gota una solución de metóxido de sodio en metanol (140-150 ml) (preparada a partir de 2,0 equiv. de sodio en 140-150 ml de metanol seco) a lo largo de 10-15 minutos a temperatura ambiente (ta), después se agitó la mezcla de reacción a ta durante 18-20 horas en atmósfera inerte. Tras completarse la reacción, la mezcla de reacción se diluyó con agua (450-

500 ml) y el pH se ajustó a 5-6 con una solución acuosa al 37 % de HCl; el precipitado de color blanco se retiró por filtración y se lavó con agua. El producto en bruto se recrystalizó a partir de metanol, obteniéndose 2,3,5,6-tetrafenilciclohex-2-enona (147,8 g) en forma de un sólido de color blanquecino. En un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 2 l equipado con un termómetro, condensador y embudo de goteo, se disolvieron 2,3 equiv. de bromo (45,95 g, 14,73 ml) en ácido acético (600 ml) y se calentó a 75-80 °C. Durante este tiempo, se suspendió 2,3,5,6-tetrafenilciclohex-2-enona en 100 ml de ácido acético y se añadió a la mezcla de reacción a lo largo de un periodo de 10 minutos. El calentamiento continuó hasta que pudo detectarse la formación de HBr, después se enfrió la mezcla de reacción a 40-45 °C y se vertió en agua (1-1,5 l) y el precipitado de color amarillo se retiró por filtración, se lavó consecutivamente con agua (3 x 250 ml), n-heptano (3 x 150 ml) y metanol (2 x 150 ml), obteniéndose 4-bromo-2,3,5,6-tetrafenilfenol (45,72 g) en forma de un sólido de color blanquecino. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 4,93 (s, 1H), 6,95-7,20 (m, 20H). CG-EM: >99,0 % EM (IE): 476, 478.

Síntesis de 4-nitro-2,3,5,6-tetrafenilfenol. A una solución de 4-bromo-2,3,5,6-tetrafenilfenol (1,00 g) en acetonitrilo (20 ml), se le añadió nitrito de plata (0,48 g) y la mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 20 horas. Tras completarse la reacción, la fase salina se retiró por filtración y se concentró la fase orgánica. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna (heptano:EtOAc=7:3), obteniéndose 350 mg de 4-nitro-2,3,5,6-tetrafenilfenol en forma de un sólido de color blanquecino. RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d₆): δ 7,08-7,22 (m, 20H), 8,53 (s, 1H). CG-EM: >99,0 % EM (IE): 443.

Síntesis de (R)-3,3'-dibromo-2'-(*tert*-butildimetilsililo)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftil-2-ol. A una solución de (R)-3,3'-dibromo-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftil-2,2'-diol (60,0 g) y cloruro de *tert*-butildimetilsililo (26,1 g) en diclorometano (400 ml) se le añadió gota a gota trietilamina (17,5 g) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. Tras finalizarse la reacción, se diluyó con solución acuosa saturada de cloruro de amonio (aprox. 100 ml) y la fase acuosa se extrajo dos veces con diclorometano. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua y salmuera, se secaron sobre MgSO₄ y se evaporaron. El producto en bruto se recrystalizó a partir de metanol, obteniéndose (R)-3,3'-dibromo-2'-(*tert*-butildimetilsililo)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftil-2-ol (68,9 g) en forma de un sólido de color blanquecino. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ -0,35 (s, 3H), 0,11 (s, 3H), 0,82 (s, 9H), 1,52-1,82 (m, 8H), 1,88-2,08 (m, 2H), 2,25-2,51 (m, 2H), 2,64-2,77 (m, 4H), 5,12 (s, 1H), 7,21 (s, 1H), 7,32 (s, 1H). CG-EM: >99,0 % EM (IE): 564, 566, 568.

Síntesis de (R)-3,3'-dibromo-2'-metoxi-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftil-2-ol. A la solución de (R)-3,3'-dibromo-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftil-2,2'-diol (25,1 g) en acetonitrilo (200 ml) se le añadió carbonato de potasio (11,5 g) y yodometano (9,47 g, 4,15 ml) a temperatura ambiente y la mezcla se agitó a la misma temperatura durante 18 horas. Después de que todo el material de partida hubiese desaparecido de la mezcla de reacción, se retiró el disolvente al vacío, el residuo se disolvió en cloroformo (150 ml) y se lavó con agua (75 ml) y salmuera (75 ml), se secó sobre MgSO₄ y se evaporó. El producto en bruto se purificó mediante cromatografía en columna, obteniéndose (R)-3,3'-dibromo-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahidro-1,1'-binaftil-2,2'-diol (11,4 g, 44 %) en forma de un sólido de color blanquecino. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 1,12-1,55 (m, 8H), 1,90-2,01 (m, 2H), 2,11-2,26 (m, 6H), 3,41 (s, 3H), 4,98 (s, 1H), 7,19 (s, 1H), 7,29 (s, 1H). CG-EM: >99,0 % EM (IE): 464, 466, 468.

Síntesis de 2-etoxiindol-1-ida de potasio. A una solución de 2-oxindol (1,00 g) en diclorometano (10 ml), se le añadió tetrafluoroborato de trietiloxonio (1,50 g) y se sometió a reflujo durante 20 horas. Tras completarse la reacción, se enfrió a temperatura ambiente y se lavó con agua (10 ml) y salmuera (10 ml), se secó sobre MgSO₄ y se evaporó. El producto en bruto se recrystalizó a partir de heptano. El sólido de color blanquecino se disolvió en tetrahidrofurano (10 ml) y se añadió a la mezcla de reacción en porciones hidruro de potasio. Tras finalizarse la adición, se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas, y después se retiró el disolvente al vacío, produciéndose 750 mg de la sal de potasio.

Preparación sintética de los compuestos divulgados en el presente documento.

Los ejemplos a continuación describen la síntesis de algunos compuestos mostrados en la tabla 2. Se sintetizaron todos los compuestos de la tabla 2. Los compuestos cuya síntesis no se expone, se sintetizaron de una manera análoga a las síntesis expuestas a continuación. Cada ejemplo identifica el compuesto de la tabla 2 como "Compuesto n.º". Por lo tanto, "Compuesto 2" se refiere al segundo compuesto expuesto en la tabla 2. Las descripciones a continuación utilizan diversas abreviaturas, que son conocidas por los expertos en la materia y que tienen los siguientes significados.

- TBS-Bitet-2-OH hace referencia a
- 2,6-Cl₂C₆H₃ hace referencia a 2,6-diclorofenilo.
- CHCMe₃ hace referencia a =CH-C(CH₃)₃.
- CHC(Me)₂Ph hace referencia a =CH-C(fenil)(CH₃)₂
- NC₄(CH₃)₂H₂ hace referencia a 2,5-dimetilpirrolida.
- 4Br-TPPOH hace referencia a 4-bromo-2,3,5,6-tetrafenilfenol.
- 4Br-TPPO hace referencia a 4-bromo-2,3,5,6-tetrafenilóxido.
- 2,6-i-Pr₂C₆H₃ hace referencia a 2,6-diisopropilfenilo.
- OTf hace referencia a -O-CF₃.
- 4NO₂-TPPOH hace referencia a 4-nitro-2,3,5,6-tetrafenilfenol.

Ejemplo 1: Síntesis del compuesto 2. Se añadió gota a gota una solución de TBS-Bitet-2-OH (115 mg) en 2 ml de benceno a una solución de $W(N-2,6-Cl_2C_6H_3)(CHCMe_3)-(NC_4(CH_3)_2H_2)_2$ (135 mg) en benceno (2 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas, y los materiales volátiles se retiraron al vacío. El residuo se disolvió en DME (1,2-dimetoxietano) (2 ml) y se añadió una solución de 1-metoxi-2-vinilbenceno (54,5 mg) en DME (2ml) en una porción y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se concentró al vacío, obteniéndose un aceite de color rojo intenso, a partir del cual se cristalizó el producto esperado con n-pentano (91 mg). RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6): δ -0,25 (s, 3H), 0,24 (s, 3H), 0,88 (s, 9H), 1,31-2,49 (m, 20H), 2,99-3,31 (m, 4H), 3,67 (s, 3H), 6,09-6,29 (m, 4H), 6,48 (t, J = 8,2 Hz, 1H), 6,60-6,73 (m, 2H), 6,78-6,91 (m, 3H), 7,28 (s, 1H), 11,27 (s, 1H).

Ejemplo 2: Síntesis del compuesto 3. Se añadió una solución de $W(N-2,6-Cl_2C_6H_3)(CHCMe_3)-(NC_4(CH_3)_2H_2)_2$ (100 mg) en benceno (2 ml) a una solución de 4Br-TPPOH (79 mg) en benceno (2 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas y los materiales volátiles se retiraron al vacío. El residuo se disolvió en 2 ml de DME y se añadió una solución de 1-metoxi-2-vinilbenceno (45 mg) en DME (2ml) en una porción y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se concentró al vacío, obteniéndose un aceite de color rojo, a partir del cual se cristalizó el producto esperado con n-pentano (112 mg). RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6): δ 1,87 (s, 6H), 3,21 (s, 3H), 5,88 (s, 2H), 6,15-6,30 (m, 2H), 6,42-6,61 (m, 2H), 6,71-7,09 (m, 20H), 11,19 (s, 3H).

Ejemplo 3: Síntesis del compuesto 17. Se añadió gota a gota una solución de TBS-Bitet-2-OH (86 mg) en 2 ml de benceno a una solución de $W(N-2,6-Cl_2C_6H_3)(CHCMe_3)-(NC_4(CH_3)_2H_2)_2$ (100 mg) en benceno (2 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas y los materiales volátiles se retiraron al vacío. El residuo se disolvió en DME (2 ml) y se añadió una solución de 1-(metoximetil)-2-vinilbenceno (45 mg) en DME (2ml) en una porción y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se concentró al vacío, obteniéndose un aceite de color rojo intenso, a partir del cual se cristalizó el producto esperado con n-pentano (12 mg). RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6): δ -0,12 (s, 3H), 0,21 (s, 3H), 0,79 (s, 9H), 1,16-1,64 (m, 10H), 1,85-2,55 (m, 14H), 3,19 (s, 3H), 5,99-6,33 (m, 3H), 6,44-6,83 (m, 5H), 7,18-7,35 (m, 3H), 11,58 (s, 1H).

Ejemplo 4: Síntesis del compuesto 20. Se añadió gota a gota una solución de TBS-Bitet-2-OH (86 mg) en 2 ml de benceno a una solución de $W(N-2,6-Cl_2C_6H_3)(CHCMe_3)-(NC_4(CH_3)_2H_2)_2$ (100 mg) en benceno (2 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas y los materiales volátiles se retiraron al vacío. El residuo se disolvió en DME (2 ml) y se añadió una solución de 1-(dimetilamino)-2-vinilbenceno (45 mg) en DME (2ml) en una porción y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se concentró al vacío, obteniéndose un aceite de color rojo intenso, a partir del cual se cristalizó el producto esperado con n-pentano (58 mg). RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6): δ -0,14 (s, 3H), 0,22 (s, 3H), 0,59 (s, 9H), 0,81 (s, 6H), 1,20-1,56 (m, 10H), 2,01-2,59 (m, 6H), 2,98 (s, 6H), 6,01-6,29 (m, 4H), 6,55 (t, J = 8,1 Hz, 1H), 6,65-7,11 (m, 4H), 7,29 (s, 2H), 11,26 (s, 1H).

Ejemplo 5: Síntesis del compuesto 16. Se añadió gota a gota una solución de TBS-Bitet-2-OH (86 mg) en 2 ml de benceno a una solución de $W(N-2,6-Cl_2C_6H_3)(CHCMe_3)-(NC_4(CH_3)_2H_2)_2$ (100 mg) en benceno (2 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas y los materiales volátiles se retiraron al vacío. El residuo se disolvió en DME (2 ml) y se añadió una solución de 1-(isopropoxi)-2-vinilbenceno (49 mg) en DME (2ml) en una porción y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se concentró al vacío, obteniéndose un aceite de color rojo intenso, a partir del cual se cristalizó el producto esperado con n-pentano (45 mg). RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6): δ -0,10 (s, 3H), 0,01 (s, 9H), 0,38 (s, 3H), 0,85 (s, 6H), 1,00-1,60 (m, 16H), 1,90-2,60 (m, 6H), 4,93 (m, 1H), 6,04-6,24 (m, 3H), 6,44-6,65 (m, 2H), 6,70-6,81 (m, 3H), 6,95 (t, J = 7,3 Hz, 1H), 7,22-7,26 (m, 2H), 11,44 (s, 1H).

Ejemplo 6: Síntesis del compuesto 25. Se añadió gota a gota una solución de MeO-Bitet-2-OH (87 mg) en 2 ml de benceno a una solución de $Mo(N-2,6-(CH_3)_2C_6H_3)-(CHCMe_2Ph)-(NC_4(CH_3)_2H_2)_2$ (100 mg) en benceno (2 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas y los materiales volátiles se retiraron al vacío. El residuo se disolvió en DME (2 ml) y se añadió una solución de 1-metoxi-2-vinilbenceno (50 mg) en DME (2 ml) en una porción y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se concentró al vacío, obteniéndose un aceite de color rojo intenso, a partir del cual se cristalizó el producto esperado con n-pentano (45 mg). RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6) (mezcla de diastereómeros): δ 1,25-1,53 (m, 22H), 1,88-2,56 (m, 30H), 3,41 $\times$ (s, 2,5H), 3,45 (s, 3H), 3,51 $\times$ (s, 2,5 H), 3,53 (s, 3H), 6,13 (s, 3.7H), 6,30-7,30 (m, 17H), 12,86 (s, 1H), 13,05 $\times$ (s, 0,85H).

Ejemplo 7: Síntesis del compuesto 26. Se añadió gota a gota una solución de MeO-Bitet-2-OH (79 mg) en 2 ml de benceno a una solución de $Mo(N-2,6-i-Pr_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)-(NC_4(CH_3)_2H_2)_2$ (100 mg) en benceno (2 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas y los materiales volátiles se retiraron al vacío. El residuo se disolvió en DME (2 ml) y se añadió una solución de 1-metoxi-2-vinilbenceno (45 mg) en DME (2 ml) en una porción y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se concentró al vacío, obteniéndose un aceite de color rojo intenso, a partir del cual se cristalizó el producto esperado con n-pentano (40 mg). RMN ^1H (200 MHz, C_6D_6): δ 1,12 (d, J = 6,8 Hz, 6H), 1,19 (d, J=6,8 Hz, 6H), 1,28-1,54 (m, 14H), 2,00-2,50 (m, 10H), 3,42 (s, 3H), 3,51 (m, 5H), 6,11 (s, 2H), 6,27 (d, J=7,3 Hz, 1H), 6,51 (d, J=7,9 Hz, 1H), 6,66-6,86 (m, 3H), 6,89-7,09 (m, 4H), 12,94 (s, 1H).

Ejemplo 8: Síntesis del compuesto 33. Se añadió gota a gota una solución de trifenilanol (355 mg) en 3 ml de benceno a una solución de $\text{Mo}(\text{N-2,6-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NC}_4(\text{CH}_3)_2\text{H}_2)_2$ (328 mg) en benceno (3 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas y los materiales volátiles se retiraron al vacío. El residuo se disolvió en DME (10 ml) y se añadió una solución de 1-metoxi-2-vinilbenceno (164 mg) en DME (5 ml) en una porción y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se concentró al vacío, obteniéndose un aceite de color rojo intenso, a partir del cual se cristalizó el producto esperado con n-pentano (228 mg). RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ 1,02 (s, 6H), 1,04 (s, 6H), 3,08 (s, 3H), 4,09 (m, 2H), 6,04 (d, $J=7,8$ Hz, 1H), 6,42 (d, $J=7,9$ Hz, 1H), 6,57 (t, $J=7,5$ Hz, 1H), 6,87 (t, $J=7,5$ Hz, 1H), 6,95-7,12 (m, 21H), 7,65-7,72 (m, 12H), 12,35 (s, 1H).

Ejemplo 9: Síntesis del compuesto 34. Se añadió sal de litio de trifenilanol (676 mg) a la solución de $\text{W}(\text{N-2,6-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2$ DME (1,00 g) en tolueno (10 ml) a -30°C , y la suspensión se agitó a temperatura ambiente durante una noche. Tras completarse la reacción, se filtró a través de un lecho de celite y el filtrado se concentró, obteniéndose un sólido de color pardo. El precipitado sólido se disolvió en DME (5 ml), y se añadió una solución de 1-metoxi-2-vinilbenceno (306 mg) en DME (5 ml) en una porción y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, se concentró la mezcla de reacción al vacío, obteniéndose un aceite de color rojo intenso, a partir de la que se cristalizó el producto con n-pentano (464 mg). RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ 1,17 (d, $J=6,8$ Hz, 6H), 1,26 (d, $J=6,8$ Hz, 6H), 1,70 (s, 6H), 3,86 (m, 2H), 5,54 (d, $J=7,8$ Hz, 1H), 5,86 (s, 2H), 6,16-6,22 (m, 1H), 6,60-7,10 (m, 24H), 7,55 (m, 1H), 11,52 (s, 1H).

Ejemplo 10: Síntesis del compuesto 35. Se añadió una solución de $\text{W}(\text{N-2,6-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_3)(\text{NC}_4(\text{CH}_3)_2\text{H}_2)_2$ (200 mg) en benceno (3 ml) a una solución de 4Br-TPPOH (166 mg) en benceno (3 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas, y los materiales volátiles se retiraron al vacío. El residuo se disolvió en 5 ml DME, y se añadió una solución de 2-vinilpiridina (105 mg) en DME (2 ml) en una porción y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, se concentró la mezcla de reacción al vacío, obteniéndose un aceite de color rojo a partir del que se cristalizó el producto con n-pentano (171 mg). RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ 1,96 (s, 6H), 5,53 (d, $J=7,8$ Hz), 5,92 (s, 2H), 6,02 (m, 1H), 6,16 (t, $J=8,0$ Hz, 1H), 6,55 (m, 1H), 6,60-7,05 (m, 20H), 7,60 (m, 1H), 8,06 (s, 1H), 8,48 (m, 1H), 10,53 (s, 1H).

Ejemplo 11: Síntesis del compuesto 36. Se añadió una solución de $\text{Mo}(\text{N-2,6-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NC}_4(\text{CH}_3)_2\text{H}_2)_2$ (200 mg) en benceno (3 ml) a una solución de 4Br-TPPOH (161 mg) en benceno (3 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas y los materiales volátiles se retiraron al vacío. El residuo se disolvió en 5 ml DME y se añadió una solución de 2-vinilpiridina (72 mg) en DME (2 ml) en una porción y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se concentró al vacío, obteniéndose un aceite de color pardo a partir del cual se cristalizó el producto con n-pentano (215 mg). RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ 1,17 (d, $J=6,8$ Hz, 6H), 1,27 (d, $J=6,8$ Hz, 6H), 1,70 (s, 6H), 3,82-3,88 (m, 2H), 5,54 (d, $J=7,8$ Hz, 1H), 5,89 (s, 2H), 6,16-6,23 (m, 1H), 6,60-7,10 (m, 24H), 7,53-7,57 (m, 1H), 11,52 (s, 1H).

Ejemplo 12: Síntesis del compuesto 37. El compuesto 4 (100 mg) se disolvió en benceno (1 ml) y la solución de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-metilpropan-2-ol (18,9 mg) en benceno (1 ml) se añadió gota a gota a la solución a temperatura ambiente. Tras finalizarse la adición, la mezcla de reacción se agitó durante 4 horas a la misma temperatura, después se concentró al vacío, obteniéndose un aceite de color pardo a partir del cual se cristalizó el producto con n-pentano (53 mg). RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ 0,99 (s, 3H), 1,28 (d, $J=6,8$ Hz, 6H), 1,33 (d, $J=6,8$ Hz, 6H), 3,20 (s, 3H), 3,84 (m, 2H), 6,18-7,10 (m, 24H), 7,22-7,80 (m, 3H), 11,99 (s, 1H).

Ejemplo 13: Síntesis del compuesto 40. A una solución homogénea de $\text{Mo}(\text{N-2,6-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NC}_4(\text{CH}_3)_2\text{H}_2)(4\text{Br-TPPO})$ (972 mg), que se preparó fácilmente en una reacción estequiométrica de precursor de $\text{Mo}(\text{N-2,6-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NC}_4(\text{CH}_3)_2\text{H}_2)_2$ y 4Br-TPPOH en benceno anhidro a temperatura ambiente, en una mezcla 1:1 de benceno anhidro y DME (10 ml), se le añadió 2-viniloxitetrahidropirano (138 μl), y la mezcla de reacción se agitó durante otras 24 horas a temperatura ambiente. Después se retiraron los volátiles a presión reducida y el resto pulverulento restante se recrystalizó a partir de benceno caliente, obteniéndose microcristales de color rojo ladrillo (420 mg). RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ 0,73 (m, $J=11$ Hz, 2H), 1,07 (q, $J=13$ Hz, 1H), 1,27 (m, 1H), 1,25 (d, $J=7$ Hz 6H), 1,28 (d, $J=7$ Hz 6H), 1,38 (c, 1H), 1,51 (s, 3H), 1,78 (d, $J=13$ Hz, 1H), 2,20 (s, 3H), 2,38 (t, $J=12$ Hz, 1H), 3,69 (d, $J=12$ Hz, 1H), 4,21 (sept. $J=7$ Hz, 2H), 5,00 (dd, $J=10, 2$ Hz), 5,93 (s, 1H), 6,21 (s, 1H), 6,60-7,90 (m, 23H), 11,05 (s, 1H) ppm.

Ejemplo 14: Síntesis del compuesto 41. Se añadió la sal de potasio de 2-etoxiindol (0,79 g) a la solución de $\text{Mo}(\text{N-2,6-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2$ DME (1,50 g) en tolueno (15 ml) a -30°C , y la suspensión se agitó a temperatura ambiente durante una noche. Tras completarse la reacción, se filtró a través de un lecho de celite y el filtrado se concentró, obteniéndose un sólido de color naranja. El precipitado sólido (150 mg) se disolvió en benceno (3 ml) y se añadió la solución de 4Br-TPPOH (104 mg) en benceno (3 ml) a la mezcla de reacción y se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas, y los materiales volátiles se retiraron al vacío. El residuo se disolvió en 5 ml DME y se añadió una solución de 2-vinilbenceno (33 mg) en DME (1 ml) en una porción, y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, se concentró la mezcla de reacción al vacío, obteniéndose un aceite de color rojo a partir del que se cristalizó el producto con n-pentano (145 mg). RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ 0,86 (t, $J=7,1$ Hz, 3H), 0,99 (d, $J=6,7$ Hz, 6H), 1,25 (d, $J=6,8$ Hz, 6H), 3,20-3,80 (m, 7H), 5,28 (s, 1H), 6,30-7,40 (m, 31H), 12,55 (s, 1H).

Ejemplo 15: Síntesis del compuesto 50. Se añadió una solución de $\text{Mo}(\text{N-2,6-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NC}_4(\text{CH}_3)_2\text{H}_2)_2$ (200 mg) en benceno (3 ml) a una solución de 4Br-TPPOH (161 mg) en benceno (3 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas y los materiales volátiles se retiraron al vacío. El residuo se disolvió en 5 ml DME y se añadió una solución de éster etenílico del ácido acético (58 mg) en DME (2 ml) en una porción, y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se concentró al vacío, obteniéndose un aceite de color pardo a partir del cual se cristalizó el producto con n-pentano (192 mg). RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ 1,08 (d, $J = 6,7$ Hz, 6H), 1,19 (d, $J=6,6$ Hz, 6H), 1,73 (s, 6H), 1,79 (s, 3H), 3,70 (m, 2H), 5,95 (s, 2H), 6,70-7,50 (m, 23H), 10,61 (s, 1H).

Ejemplo 16: Síntesis del compuesto 55. Se añadió una solución de $\text{Mo}(\text{N-2,6-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NC}_4(\text{CH}_3)_2\text{H}_2)_2$ (200 mg) en benceno (3 ml) a una solución de 4Br-TPPOH (161 mg) en benceno (3 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas y los materiales volátiles se retiraron al vacío. El residuo se disolvió en 5 ml DME y se añadió una solución de 2-metoxi-4-nitro-1-vinilbenceno (96 mg) en DME (2 ml) en una porción, y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se concentró al vacío, obteniéndose un aceite de color pardo a partir del cual se cristalizó el producto con n-pentano (293 mg). RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ 1,15 (d, $J = 6,8$ Hz, 6H), 1,24 (d, $J=6,8$ Hz, 6H), 1,43 (s, 6H), 3,27 (s, 3H), 3,65 (m, 2H), 5,74 (d, $J=8,4$ Hz, 1H), 5,86 (s, 2H), 6,50-7,20 (m, 23H), 7,53 (m, 1H), 7,66 (dd, $J_1=8,4$ Hz, $J_2= 1,9$ Hz, 1H), 12,05 (s, 1H).

Ejemplo 17: Síntesis del compuesto 57. Se añadió una solución de $\text{Mo}(\text{N-2,6-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{NC}_4(\text{CH}_3)_2\text{H}_2)_2$ (125 mg) en benceno (2 ml) a una solución de 4NO₂-TPPOH (98 mg) en benceno (2 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas y los materiales volátiles se retiraron al vacío. El residuo se disolvió en 2 ml DME y se añadió una solución de 2-metoxi-1-vinilbenceno (18 mg) en DME (1 ml) en una porción, y se continuó agitando durante otras 4 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se concentró al vacío, obteniéndose un aceite de color pardo a partir del cual se cristalizó el producto con éter dietílico (81 mg). RMN ^1H (300 MHz, C_6D_6): δ 1,18 (d, $J = 6,8$ Hz, 6H), 1,29 (d, $J=6,8$ Hz, 6H), 1,51 (s, 6H), 3,37 (s, 3H), 3,85 (m, 2H), 5,79 (s, 1H), 5,92 (s, 1H), 6,04 (m, 1H), 6,43 (m, 1H), 6,60-7,40 (m, 25H), 12,42 (s, 1H).

También se sintetizaron los otros compuestos expuestos en la tabla 2 anterior mediante métodos análogos. Se analizó cada uno de los compuestos mediante RMN ^1H . La tabla 3 a continuación muestra el desplazamiento químico del hidrógeno de alquilideno (en ppm).

Tabla 3

N.º de compuesto	δ para el pico de alquilideno (ppm)
1	12,43
2	11,28
3	11,19
4	12,44
5	11,12
6	10,99
7	12,01, 11,96
8	11,18
9	11,25
10	10,37, 9,86
11	11,23
12	11,29
13	11,14
14	11,93
15	11,25
16	11,44
17	11,58
18	12,66
19	12,80
20	11,26
21	12,51
22	11,77, 11,48
23	12,98
24	13,23, 13,06
25	13,05, 12,86
26	12,94
27	11,12
28	11,02
29	11,15

(continuación)

N.º de compuesto	δ para el pico de alquilideno (ppm)
30	11,19
31	11,13
32	11,84
33	12,35
34	10,54
35	10,53
36	11,52
37	11,99
38	12,11
39	11,98
40	11,05
41	12,55
42	10,16
43	10,30
44	10,35
45	12,12
46	11,05
47	13,33
48	12,29
49	11,18
50	10,61
51	10,92
52	10,82
53	11,87
54	10,93
55	12,05
56	10,86
57	12,42
58	11,18
59	11,02
60	11,05
61	10,41
62	9,89
63	12,23
64	10,95

Detalles experimentales de la reacción de metátesis con los compuestos divulgados en el presente documento

- 5 Se evaluó la capacidad catalítica de los compuestos divulgados anteriormente en ciertas reacciones de metátesis. Los resultados se indican a continuación.

Procedimientos generales para las reacciones de evaluación

- 10 Para la reacción de oct-1-eno, 9-decenoato de metilo y alilbenceno. En una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno, se cargó un vial de vidrio con el sustrato de olefina (2,23-2,54 mmol), después se añadió una solución de catalizador en benceno (0,025-0,1 M) al vial en una porción y la mezcla se dejó en agitación a 22 °C durante 15 horas. Después de esto, se inactivó una alícuota de la reacción con éter dietílico (100 μ l) y se controlaron la conversión y la selectividad de E/Z mediante CG-EM.

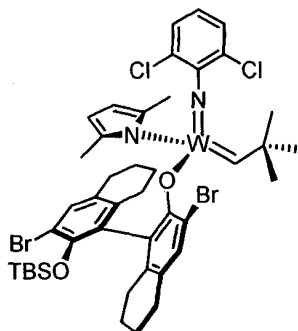
- 15 Para la autometátesis del dialilmalonato de dietilo. En una caja de guantes con atmósfera de nitrógeno, se cargó un vial de vidrio con dialilmalonato de dietilo (0,832 mmol) y 1 ml de tolueno. Se añadió una solución de catalizador en benceno (0,025-0,1 M) al vial en una porción y la mezcla se dejó en agitación a 22 °C durante 15 horas. Después de esto, se inactivó una alícuota de la reacción con éter dietílico (100 μ l) y se controló la conversión mediante CG-EM.

- 20 Método analítico de CG-EM para el oct-1-eno, el 9-decenoato de metilo y el alilbenceno. Los análisis de CG se realizaron utilizando un detector de ionización de llama (FID). Columna: ZB-35HT Inferno (fenilo al 35 %, dimetilpolisiloxano al 65 %) de Phenomenex; 30 m $\times$ 0,25 mm (d.i.) $\times$ 0,25 mm de espesor de la película. Condiciones de la CG y de la columna: temperatura del inyector: 370 °C; temperatura del detector: 240 °C; temperatura de la estufa, temperatura inicial: 50 °C, tiempo de retención: 5 minutos, velocidad de la rampa: 25 °C/min hasta 340 °C, tiempo de retención: 12 minutos; gas portador: nitrógeno.
- 25

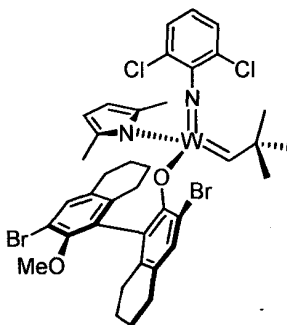
Método analítico de CG-EM para el dialilmalonato de dietilo. Los análisis de CG se realizaron utilizando un detector de ionización de llama (FID). Columna: ZB-1HT Inferno (dimetilpolisiloxano al 100 %) de Phenomenex; 30 m × 0,25 mm (d.i.) × 0,25 mm de espesor de la película. Condiciones de la CG y de la columna: temperatura del inyector: 370 °C; temperatura del detector: 240 °C; temperatura de la estufa, temperatura inicial: 50 °C, tiempo de retención: 5 minutos, velocidad de la rampa: 25 °C/min hasta 340 °C, tiempo de retención: 12 minutos; gas portador: nitrógeno.

Actividad del compuesto y comparación con complejos conocidos

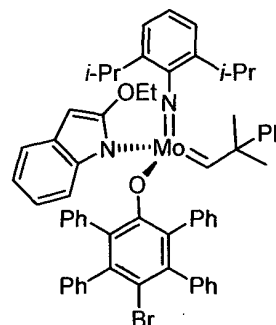
- 10 Nueve complejos, denominados en el presente documento Compuestos A a I (a continuación):



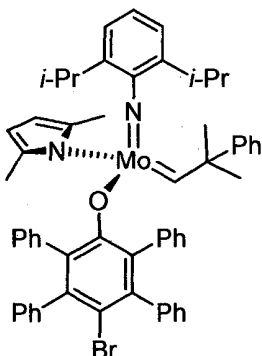
Compuesto A



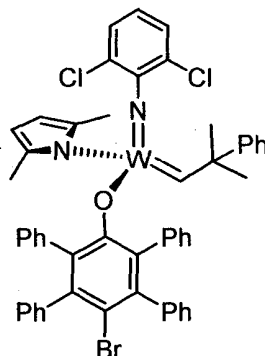
Compuesto B



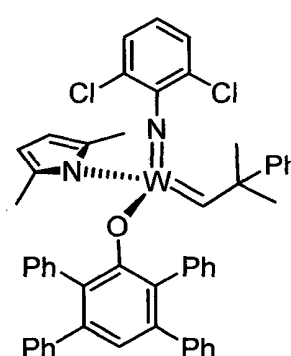
Compuesto C



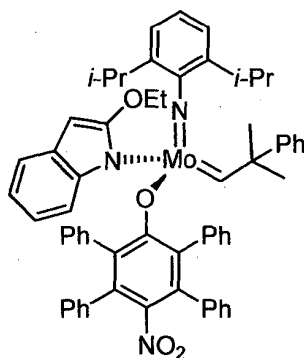
Compuesto D



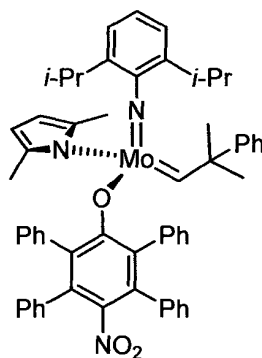
Compuesto E



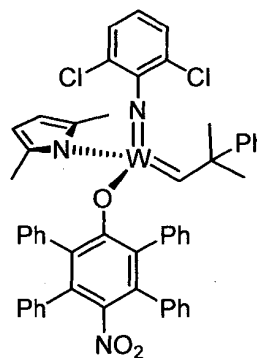
Compuesto F



Compuesto G



Compuesto H



Compuesto I

se utilizaron como ejemplos comparativos en los experimentos mostrados a continuación. Por lo tanto, en cualquiera de los ejemplos experimentales a continuación, la referencia a un compuesto por una letra, por ejemplo, "A", hace referencia al Compuesto A anterior, y así sucesivamente para los compuestos B a I.

Homometátesis del oct-1-eno.

Se compararon los compuestos comparativos A y B con los compuestos de la presente divulgación, los compuestos 15, 17 y 22, en la homometátesis del oct-1-eno. La tabla 4 (a continuación) muestra el % de conversión con diversas cargas de catalizador (en molar ppm). La conversión se refiere al porcentaje del sustrato (es decir, oct-1-eno) convertido en producto (es decir, E/Z-7-hepteno). % de conversión = $100 - \{[(\text{moles finales de reactivo}) \times (100)] / [\text{moles iniciales de reactivo}]\}$. Las cargas de catalizador ("Carga") se calculan en relación con la concentración inicial del sustrato de metátesis.

Tabla 4

<u>Compuesto</u>	<u>Carga (mol ppm)</u>	<u>% de conversión</u>
A	50	59
B	50	49
15	50	62
17	50	69
22	50	83

Homometátesis del alquilbenceno.

La tabla 5 (a continuación) muestra la comparación de la actividad catalítica del Compuesto A con la de los Compuestos 2, 5, 9 y 11 de la presente divulgación en la homometátesis de alilbenceno. La carga y el porcentaje de conversión se calculan como en el caso anterior. También se determina la relación de isómeros E formados en relación con los isómeros Z formados.

Tabla 5

<u>Compuesto</u>	<u>Carga (mol ppm)</u>	<u>% de conversión</u>	<u>Relación E/Z</u>
A	100	95	37/63
2	100	90	12/88
5	100	92	19/81
9	100	91	19/81
11	100	92	17/83
A	50	91	40/60
2	50	63	5/95
5	50	52	5/95
9	50	63	6/94
11	50	60	5/95

Metátesis de cierre del anillo del dialilmalonato de dietilo.

La tabla 6 a continuación muestra la actividad catalítica de determinados compuestos divulgados en el presente documento en la metátesis de cierre del anillo del dialilmalonato de dietilo. La carga y el porcentaje de conversión tienen el mismo significado anterior.

Tabla 6

<u>Compuesto</u>	<u>Carga (mol ppm)</u>	<u>% de conversión</u>
2	200	93
3	200	65
5	200	97
6	200	72
7	200	63
8	200	92
9	200	96
11	200	95
12	200	91
13	200	87
15	200	96
16	200	75
17	200	79
22	200	99

Metátesis cruzada de triglicéridos insaturados con etileno.

La tabla 7 muestra la comparación de la actividad catalítica de los Compuestos 3 y 4 de la presente divulgación con la de los Compuestos D y E (mostrados a continuación) para la metátesis cruzada del aceite de colza alimentario (triglicérido ("TG")) con etileno para producción. El aceite de colza se pretrató con un 6,5 % en moles de trietilaluminio a 50 °C a una presión de 1,013 MPa (10 atm) durante 18 horas. La mezcla de producto se analizó mediante cromatografía de gases con un detector de ionización de llama (CG-FID) para determinar el porcentaje de conversión, transesterificándose el producto con metanol antes del análisis por CG-FID. El porcentaje de conversión se calculó del siguiente modo: % de conversión = $100 - [(moles\ finales\ de\ TG) \times 100 / (moles\ iniciales\ de\ TG)]$.

También se determinó la selectividad, que se define de la siguiente manera: Selectividad = $(moles\ de\ 9-decenoato\ de\ metilo) \times 100 / (moles\ totales\ de\ todos\ los\ ésteres\ de\ metilo\ en\ la\ mezcla\ de\ producto, excepto\ los\ ésteres\ del\ precursor\ de\ 9-decenoato\ de\ metilo\ que\ proceden\ del\ aceite\ de\ colza)$. También se calculó el rendimiento del 9-decenoato de metilo (9DAME), que se define como: Rendimiento = $(moles\ de\ 9DAME) \times 100 / (moles\ iniciales\ de\ cadenas\ precursoras\ de\ 9DAME\ en\ el\ aceite\ de\ colza)$. En la tabla 7, se proporcionan las cargas de catalizador en términos de ppm en peso (en relación con el sustrato de metátesis). La actividad catalítica de los compuestos divulgados en el presente documento se compara con los Compuestos C, D, E y F.

Tabla 7

Compuesto	Carga (ppm peso)	% de conversión	Selectividad	Rendimiento
D	1000	17	9	9
4	1000	93	50	45
60	1000	97	47	46
36	1000	90	53	45
50	1000	49	59	33
C	1000	46	63	24
41	1000	75	67	41
E	250	40	56	23
3	250	56	67	38
35	1000	80	56	45
40	1000	97	47	46
40	25	27	55	16
F	1000	58	67	39
59	1000	91	73	54

Homometátesis de 9-decenoato de metilo.

La tabla 8 muestra la actividad catalítica de ciertos compuestos divulgados en el presente documento en la autometátesis del 9-decenoato de metilo. La carga y el porcentaje de conversión tienen los mismos significados que en la tabla 6.

Tabla 8

Compuesto	Carga (mol ppm)	% de conversión
35	33	67
36	33	89
40	33	92

Estabilidad térmica de los catalizadores: temperatura de descomposición.

La tabla 9 muestra la estabilidad térmica de los compuestos comparativos G, H e I en comparación con los compuestos de la presente divulgación. La estabilidad térmica se determinó disolviendo 10 mg de las muestras de ensayo en 1 ml de 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 ; después, las muestras se calentaron a 60 °C, 90 °C y 120 °C y se mantuvieron a dicha temperatura durante 1 hora, tras lo cual se enfriaron las muestras a temperatura ambiente y se registró el espectro de RMN ^1H de cada una. La temperatura de descomposición se refiere a la temperatura a la que se observó por primera vez la descomposición del catalizador, medida por una reducción en la intensidad del pico en el espectro de RMN ^1H correspondiente al protón de alquilideno.

Tabla 9

Compuesto	Temp. de descomposición (°C)
G	90
41	120
H	60
56	120
I	60

(continuación)

Compuesto	Temp. de descomposición (°C)
58	120

Estabilidad térmica de los catalizadores: estabilidad térmica con el paso del tiempo

- 5 La tabla 10 muestra la estabilidad al aire con el paso del tiempo para los compuestos comparativos A, D y E en comparación con los compuestos de la presente divulgación. Para este experimento, se expuso una muestra de 10 mg del catalizador, en forma sólida cristalina, a condiciones atmosféricas durante 30 minutos, 60 minutos y 24 horas. Después de exponer la muestra a condiciones atmosféricas, se disolvió la muestra en 1 ml de benceno- d_6 y se registró el espectro de RMN ^1H . El porcentaje de descomposición se refiere al porcentaje de reducción en la intensidad del
- 10 pico en el espectro de RMN ^1H correspondiente al protón de alquilideno en comparación con la intensidad del mismo pico para una muestra del mismo compuesto que se conservó en una caja de guantes y no se expuso a condiciones atmosféricas. El término "descompuesto" se refiere a una descomposición del 100 %.

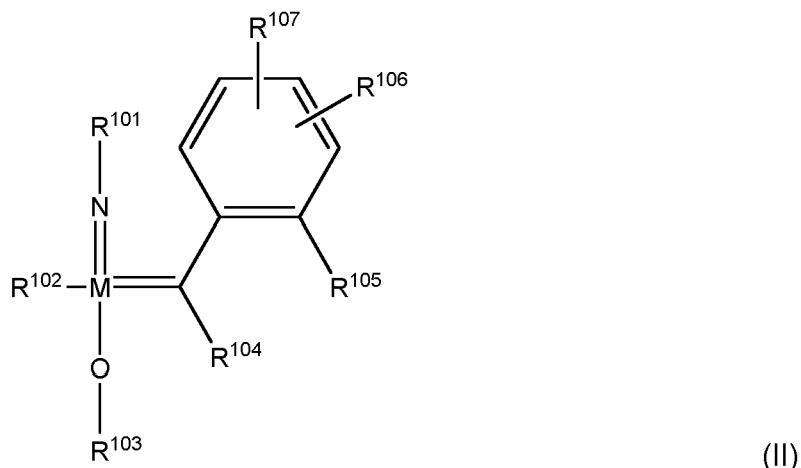
Tabla 10

<u>Compuesto</u>	<u>Descomposición después de 30 minutos</u>	<u>Descomposición después de 60 minutos</u>	<u>Descomposición después de 24 horas</u>
D	65 %	descompuesto	descompuesto
4	0 %	0 %	5 %
61	45 %	85 %	descompuesto
E	85 %	descompuesto	descompuesto
3	15 %	40 %	descompuesto
62	30 %	65 %	descompuesto
A	90 %	descompuesto	descompuesto
2	25 %	50 %	descompuesto

15

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (II)



en donde:

M es un átomo de molibdeno o un átomo de tungsteno;

R¹⁰¹ es arilo, heteroarilo, alquilo, o cicloalquilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido;

R¹⁰² es pirrolilo, imidazolilo, indolilo, pirazolilo, azaindolilo, o indazolilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido;

R¹⁰³ es alquilo C₁₋₆, heteroalquilo C₁₋₆, arilo o heteroarilo, cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido; o R¹⁰³ es *tert*-butilo, -C(CH₃)₂(CF₃), -C(CF₃)₃ o -C(CF₃)₂-(fenilo);

R¹⁰⁴ es un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₆ o alcoxi;

R¹⁰⁵ es -O-(alquilo C₁₋₆), -CH₂-O-(alquilo C₁₋₆), heteroalcoxi o -N(alquilo C₁₋₆)₂;

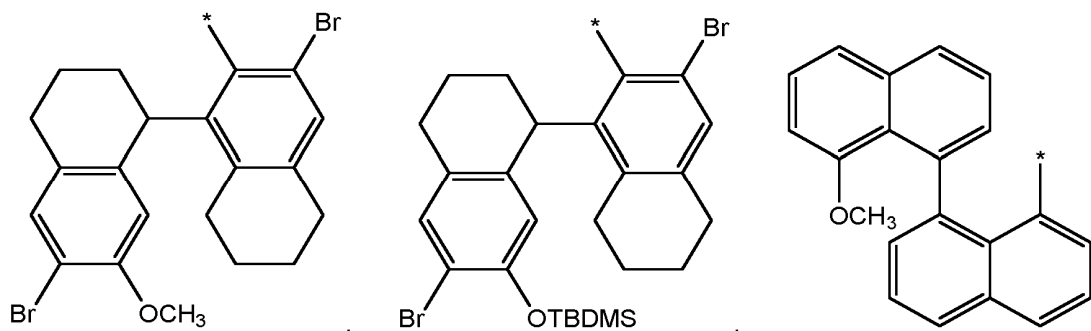
R¹⁰⁶ y R¹⁰⁷ son independientemente un átomo de hidrógeno, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, un átomo de halógeno, -NO₂, amidas, o sulfonamidas y en donde "cicloalquilo" en las definiciones anteriores se refiere a un sistema de anillo hidrocarburo alifático saturado o insaturado.

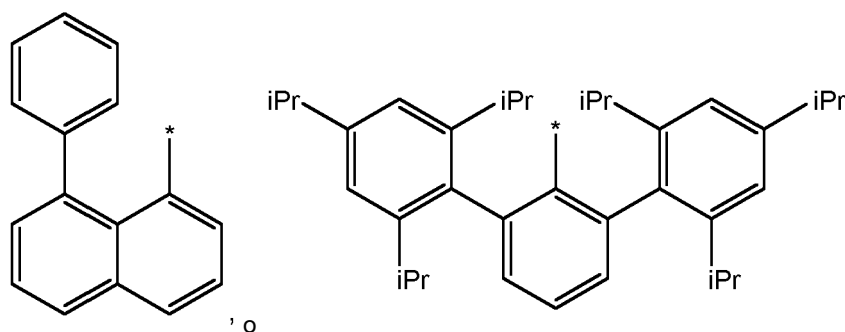
2. El compuesto de la reivindicación 1, en donde R¹⁰¹ es fenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo, 2-trifluorometilfenilo, pentafluorofenilo, *tert*-butilo o 1-adamantilo.

3. El compuesto de la reivindicación 1 o 2, en donde R¹⁰² es pirrol-1-ilo, 2,5-dimetilpirrol-1-ilo, 2,5-difenilpirrol-1-ilo, 2,5-dimetiltiazol-1-ilo, o indol-1-ilo.

4. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde R¹⁰³ es 2,6-difenilfenilo, 4-bromo-2,3,5,6-tetrafenilfenilo, *tert*-butilo, -C(CH₃)₂CF₃, C(CF₃)₃ o -C(CF₃)₂-(fenilo).

5. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde R¹⁰³ es:





en donde "iPr" se refiere a isopropilo y "OTBDMS" se refiere a *tert*-butildimetilsililo.

- 5 6. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R^{104} es un átomo de hidrógeno.
7. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde R^{105} es metiloxi, etiloxi, metiloximetiloxi, isopropiloxi, o dimetilamino.
- 10 8. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde R^{106} y R^{107} son, independientemente, un átomo de hidrógeno, metilo, un átomo de halógeno, o metiloxi.
9. Un método para llevar a cabo una reacción de metátesis, comprendiendo el método:
 - 15 proporcionar un primer compuesto que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono; y hacer reaccionar el primer compuesto mediante una reacción de metátesis en presencia de un compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
 - 20 10. El método de la reivindicación 9, en donde el primer compuesto tiene dos o más dobles enlaces carbono-carbono.
 11. El método de la reivindicación 10, en donde la reacción de metátesis es una reacción de metátesis de cierre del anillo entre dos de los dos o más dobles enlaces carbono-carbono del primer compuesto.
 - 25 12. El método de la reivindicación 9, comprendiendo el método:
 - proporcionar un primer compuesto que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono y un segundo compuesto que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono; y
 - hacer reaccionar el primer compuesto y el segundo compuesto mediante una reacción de metátesis en presencia de un compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
 - 30 13. El método de la reivindicación 12, en donde el primer compuesto y el segundo compuesto son el mismo compuesto.
 14. El método de la reivindicación 12, en donde el primer compuesto y el segundo compuesto no son iguales.
 - 35 15. El método de la reivindicación 14, en donde el primer compuesto es una olefina interna, y en donde el segundo compuesto es un alqueno de cadena corta, en donde el alqueno de cadena corta es etileno.