

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 649**

21 Número de solicitud: 201131232

51 Int. Cl.:

**C07F 15/00** (2006.01)

**C07F 15/04** (2006.01)

**B01J 31/28** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

**19.07.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**14.02.2013**

Fecha de la concesión:

**23.10.2013**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**05.11.2013**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE HUELVA (100.0%)**  
**C/ Dr. Cantero Cuadrado, 6**  
**21071 HUELVA (Huelva) ES**

72 Inventor/es:

**MARTÍN GANDUL , Carmen ;**  
**PÉREZ GALÁN , Patricia ;**  
**ROMERO FRUCTOS-VÁZQUEZ , Manuel ;**  
**RODRÍGUEZ BELDERRAIN , Tomás y**  
**PÉREZ ROMERO, Pedro José**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

54 Título: **SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE PALADIO(0) Y NIQUEL(0) CON LIGANDOS CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS Y ESTIRENO**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a la síntesis de complejos de níquel(0) y paladio(0) con ligandos carbenos N-heterocíclicos IPr (1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno) y SIPr (1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno) 5 y estireno.

ES 2 395 649 B2

## DESCRIPCIÓN

Síntesis de complejos de paladio(0) y níquel(0) con ligandos carbenos n-heterocíclicos y estireno.

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención en general se enmarca en el campo de la química organometálica y la catálisis, y en particular describe la síntesis de complejos de paladio(0) y níquel(0) que contienen en su esfera de coordinación ligandos de tipo carbeno N-heterocíclicos y estireno.

10

## ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Los complejos de los metales de transición se han utilizado ampliamente en síntesis orgánica, tanto en reacciones catalíticas como estequiométricas. (Tsuji J *Transition Metal Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*. Wiley, New York, **2002**). Los elementos del grupo 10 son de los más empleados tanto en procesos industriales como a escala de laboratorio (Abel, E. WStone, F. G. A. Wilkinson, G. Eds. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Pergamon: New York, **1995**; Vol. 9. Morris Bullock, R. *Catalysis without Precious Metals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**. Negishi, E.-i. de Meijere, A. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley-Interscience, New York, **2002**)

20

Por otro lado, cabe resaltar el aumento experimentado en el número de aplicaciones catalíticas de los complejos de estos metales con ligandos de tipo carbeno N-heterocíclico (NHC) en los últimos quince años (Glorius, F. *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis- Topics in Organometallic Chemistry*, Springer, Heidelberg, **2007**). A pesar de que para muchos de estos procesos se ha propuesto que la especie catalíticamente activa es un complejo del metal en estado de oxidación cero, los precedentes bibliográficos sobre el uso de precursores catalíticos bien definidos del tipo (NHC)M(0) (M = Ni y Pd) son escasos (Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676. Fantasia, S.; Nolan, S. P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6987–6993). El interés en la obtención de complejos de (NHC)paladio(0) y (NHC)níquel(0) bien definidos radica fundamentalmente en el hecho de evitar la reducción *in situ* de un precursor del metal en estado de oxidación +2 (por ejemplo, Pd(OAc)<sub>2</sub> o Ni(acac)<sub>2</sub>) o partir de precursores catalíticos de Ni(0) o Pd(0) (por ejemplo, en el caso del níquel Ni(cod)<sub>2</sub>, cod = 1,5-octadieno, y en el caso del paladio, Pd(dba)<sub>2</sub>, dba = dibenzilidenacetona), procedimientos estos que pueden generar especies inactivas, especialmente paladio y níquel metálicos.

25

30

35

Puesto que en un buen número de los procesos catalizados por especies “NHC-M(0)” (M = Pd y Ni) se ha propuesto la intervención de intermedios monocoordinados de Ni(0) y Pd(0) como la especie catalíticamente activa, el uso de un ligando lábil L en un complejo (NHC)ML<sub>n</sub> podría favorecer la disponibilidad de unidades “(NHC)M” en disolución, a la vez que aseguraría una exacta estequiometría 1:1 entre el ligando NHC y el metal M (Glorius, F. *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis- Topics in Organometallic Chemistry*, Springer, Heidelberg, **2007**, pag. 15). Existen pocos ejemplos de complejos sintetizados del tipo (NHC)M(L)<sub>2</sub> donde L = olefina y M = Ni, Pd, aunque algunos de ellos ya han sido usados en procesos catalíticos. Así por ejemplo, se ha descrito el uso de complejos (NHC)paladio(0)(dvds) (dvds = 2,2-1,1,3,3-tetrametil-1,3-divinil-disiloxano) (Jackstell, R.; Andreu, M. G.; Frisch, A.; Selvakumar, K.; Zapf, A.; Klein, H.; Spannenberg, A.; Briel, O.; Karch, R.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 986–989. Jackstell, R.; Frisch, A.; Beller, M.; Röttger, D.; Malaun, M.; Bildstein, B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *185*, 105–112. Behr, A.; Becker, M.; Beckmann, T.; Johnen, L.; Leschinski, J.; Reyer, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3598 – 3614. Torrente-Murciano, L.; Lapkin, A.; Nielsen, D. J.; Fallis, I.; Cavell, K. J. *Green Chem.* **2010**, *12*, 866–869) en reacciones de telomerización de dienos. Los complejos (IMes)Pd(olefina)<sub>2</sub> [olefina = anhídrido maleico (ma), fumarato de dimetilo (dmfu), quinona]; IMes = 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno] se han empleado en reacciones de hidrogenación de alquinos (Sprengers, J. W.; Wassenaar, J.; Clement, N. D.; Cavell, K. J.; Elsevier C. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2026 –2029). Por último, se ha descrito que los complejos de (IMes)paladio(0) con ligandos quinonas actúan como catalizadores muy eficientes en reacciones de acoplamiento cruzado de sales de diarildiazonio con olefinas (Selvakumar, K.; Zapf, A.; Spannenberg, A.; Beller, M. *Chem Eur. J.* **2002**, *8*, 3901–3906). En el caso del níquel, se ha demostrado que complejos similares a los descritos por Cavell y colaboradores (Clement, N. D.; Cavell, K. J.; Ooi, L. *Organometallics* **2006**, *25*, 4155 4165), del tipo (NHC)Ni(dmfu)<sub>2</sub> presentan una buena actividad catalítica en la oxidación de alcoholes secundarios (Berini, C.; Winkelmann, O. H.; Otten, J.; Vivic, D. A.; Navarro, O. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6857 – 6860).

45

50

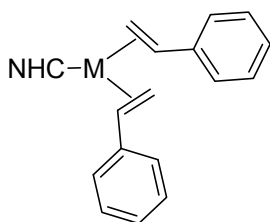
55

Los métodos de síntesis descritos en el estado de la técnica para los complejos del tipo (NHC)M(olefina)<sub>2</sub> (M = Ni y Pd) son adecuados para obtener cantidades razonables de los mismos, sin embargo, los catalizadores así obtenidos son poco activos. Existe pues la necesidad de proporcionar nuevos procesos de obtención de estos complejos que den lugar a catalizadores más activos.

60

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Así pues, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un compuesto de fórmula general I



donde

M es un metal en estado de oxidación 0, seleccionado de entre Pd o Ni

NHC es un ligando carbeno N-heterocíclico,

5 En una realización más en particular, el compuesto de fórmula general I es (NHC)Pd(estireno)<sub>2</sub>.

En una realización más en particular de la presente invención, el ligando carbeno N-heterocíclico NHC es 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno, en otra realización más en particular, el ligando carbeno N-heterocíclico NHC es 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno.

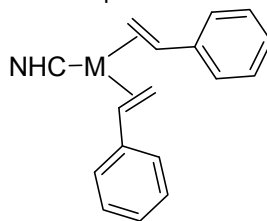
10

En una realización más en particular, el compuesto de fórmula general I es (NHC)Ni(estireno)<sub>2</sub>.

En una realización más en particular de la presente invención, el ligando carbeno N-heterocíclico NHC es 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno, en otra realización más en particular, el ligando carbeno N-heterocíclico NHC es 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno.

15

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de compuestos de fórmula



general I (compuesto de la presente invención)

donde

20 M es un metal en estado de oxidación 0, seleccionado de entre Pd o Ni,  
NHC es un ligando carbeno N-heterocíclico, seleccionado de entre 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno o 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno, caracterizado porque el compuesto de fórmula general I se sintetiza a partir de un complejo metal-M junto con un exceso de estireno y una base, bajo atmósfera inerte de nitrógeno, libre de O<sub>2</sub>, y a temperatura ambiente.

25

En una realización más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de compuestos de fórmula general I según la presente invención, donde M es Pd, el complejo del metal-M es NHC-Pd(alilo)Cl, la base es tertbutóxido de potasio en isopropanol, en una realización más en particular el ligando NHC es 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno. En otra realización más en particular el ligando NHC es 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno.

30

En una realización más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de compuestos de fórmula general I según la presente invención, donde M es Ni, el complejo metal-M es bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0), en THF como medio de reacción y comprende la adición de NHC. En una realización más en particular el ligando NHC es 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno. En otra realización más en particular el ligando NHC es 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno.

35

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso del compuesto de fórmula general I (compuesto de la presente invención) como catalizador.

40

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCÓN.

Todas las reacciones y las manipulaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno, libre de oxígeno, mediante el uso de las técnicas de Schlenk. Los disolventes se secaron y almacenaron bajo atmósfera inerte antes de su uso. Las sales de imidazolio, IPr-HCl (cloruro de 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazolio) SIPr-HCl (cloruro de 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-4,5-dihidroimidazolio), los correspondientes carbenos, IPr y SIPr (Arduengo, III, A. J.; Krafczyk, R.; and Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523-14534), y los complejos de (IPr)Pd(alilo)Cl y (SIPr)Pd(alilo)Cl (Viciu, M. S.; Germaneau, R. F.; Navarro-Fernandez, O.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 5470-5472. (NHC = IPr y SIPr) se sintetizaron siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía. El Ni(cod)<sub>2</sub> se obtuvo comercialmente.

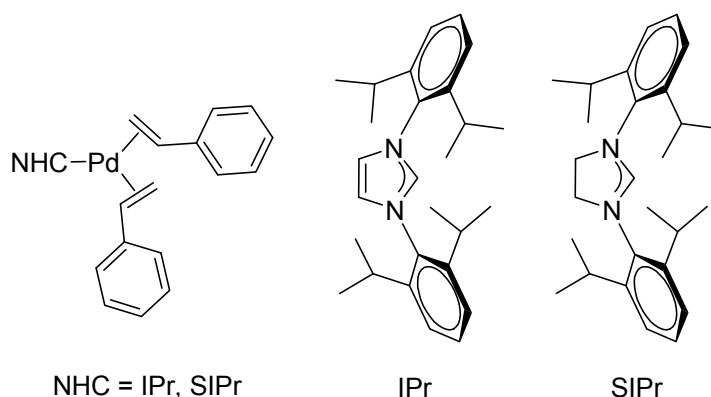
50

Los métodos de síntesis que se describen en los siguientes ejemplos, dieron lugar a la producción de complejos tricoordinados de níquel y paladio con ligandos NHC y estireno de 16 electrones, donde el metal se encontraba en estado de oxidación cero.

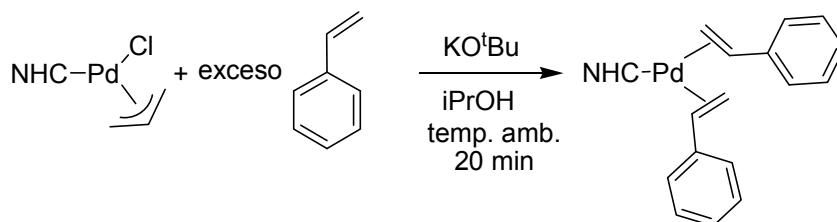
5 Estos complejos fueron estables, en condiciones normales, frente al agua, a su disolución en una gran variedad de disolventes orgánicos como por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, éteres, hidrocarburos alifáticos, alcoholes, y mezclas de ellos.

El uso de las reacciones descritas en los ejemplos, no supuso descomposición alguna de los compuestos obtenidos por las mismas. Además, dieron lugar al aislamiento de los complejos (NHC)M(estireno)<sub>2</sub> (M = Ni, Pd) con  
10 rendimientos superiores al 90% y con una pureza suficiente para ser empleados sin necesidad de ningún proceso de purificación posterior.

Ejemplo 1: Síntesis de complejos (NHC)Pd(estireno)<sub>2</sub>



Los complejos de paladio(0) arriba representados fueron sintetizados a partir de los correspondientes compuestos de alilo de paladio(II), (NHC)Pd(alilo)Cl, los cuales son muy estables. Como se muestra en el esquema 1 este  
20 procedimiento permitió sintetizar los mencionados aductos de estireno sin necesidad de emplear materiales de partida inestables y llevando a cabo las reacciones a temperatura ambiente.



Esquema 1: síntesis de compuestos (NHC)Pd(estireno)<sub>2</sub>

25 La síntesis de compuestos (NHC)Pd(estireno)<sub>2</sub> incluyó la preparación de los siguientes complejos de paladio(0) con 2 moléculas de estireno coordinadas y un ligando carbeno N-heterocíclico (NHC = IPr (1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno) o SIPr (1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno).

Preparación de los complejos (NHC)Pd(estireno)<sub>2</sub> (NHC = IPr y SIPr):

30 Los dos complejos (NHC)Pd(estireno)<sub>2</sub> con NHC = IPr y NHC = SIPr, se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento. Como ejemplo, se muestra la síntesis del (IPr)Pd(estireno)<sub>2</sub>.

Sobre una disolución de 1.05 g (1.50 mmol) de (IPr)Pd(alilo)Cl y 0.185 g (1.65 mmol) de KO<sup>t</sup>Bu en isopropanol (20 mL) se añadieron 0.8 mL (6.98 mmol) de estireno, apareciendo casi inmediatamente un precipitado de color blanco.

35 Tras 15 min de reacción, se añadieron 2 mL de agua. El sólido obtenido se separó mediante filtración, se lavó 2 veces con 10 mL de iPrOH y se secó a vacío. El complejo IPrPd(estireno)<sub>2</sub> se aisló en forma de sólido cristalino de color blanco en un rendimiento del 85% (0.84 g, 1.28 mmol).

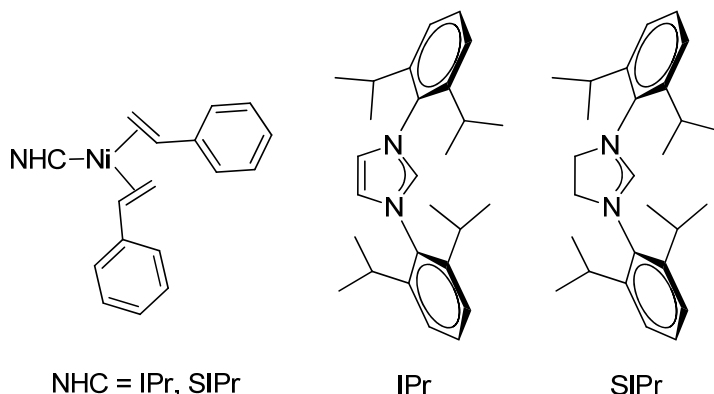
Los datos espectroscópicos para (IPr)Pd(estireno)<sub>2</sub> fueron los siguientes: IR (nujol):  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1505 \text{ cm}^{-1}$ . RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, -40°C, tolueno-d<sub>8</sub>)  $\delta$  1.05 (d, J = 6.8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.07 (d, J = 7.1 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.16 (d, J = 6.5 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.40 (d, J = 6.6 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.83 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.94, (d, J = 8.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub> olefina), 3.07 (d, J = 12.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub> olefina), 3.43 (m, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.75 (dd, J = 9.3 Hz, J = 12.0 Hz, 2H CH olefina), 6.67 (s, 2H arom estireno). RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, -40°C, tolueno-d<sub>8</sub>)  $\delta$  22.31 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.84 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.28 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27.21 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.32 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.93 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 53.01 (s, CH<sub>2</sub> olefina), 74.66 (CH olefina), 124.0 (s ancho, CH imid), 123.28 (s, 4C arom, 6 CH arom), 124.14, 124.16, 124.21, 127.51, 129.55, 137.54,

40  
45

144.95, 145.76, 146.85. Datos analíticos: Anal. Calcd para  $C_{43}H_{52}N_2Pd$  C, 73.43; H, 7.45; N, 3.98. Experimental: C, 72.75; H, 7.52; N 3.97.

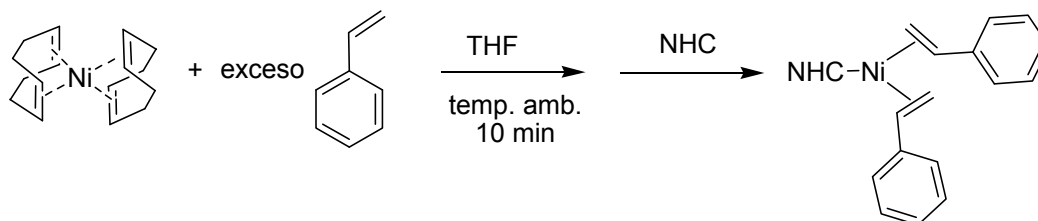
Datos espectroscópicos para  $(SIPr)Pd(estireno)_2$ : IR (nujol):  $\nu(C=C) = 1504\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^1H$  (400 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  0.86 (d,  $J = 7.2$  Hz, 24H,  $CH(CH_3)_2$ ), 2.78 (s ancho, 2H,  $CH$  olefina), 2.85 (s ancho, 2H,  $CH$  olefina), 3,13 (sept,  $J = 7.2$  Hz, 4H,  $CH(CH_3)_2$ ), 3.26 (s, 4H,  $CH_2$  imid.), 3.53 (s ancho, 2H,  $CH$  olefina), 6.29 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H arom estireno). RMN  $^{13}C$  (100 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  22.10 ( $CH(CH_3)_2$ ), 52.42 (s,  $CH_2$  imid), 52.90 (s,  $CH_2$  olefina), 78.25 (s,  $CH$  olefina), 122.74, 122.95, 123.28, 127.44, 136.95, 145.95, 227.65 ( $C_{carbena}$ ). Datos analíticos: Anal. Calcd para  $C_{43}H_{52}N_2Pd$  C, 73.22; H, 7.72; N, 3.97. Experimental: C, 72.52; H, 7.81; N 3.93.

Ejemplo 2: Síntesis de complejos  $(NHC)Ni(estireno)_2$



En el caso de los complejos de níquel se empleó como material de partida el bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0) ( $Ni(cod)_2$ ).

La síntesis de complejos  $(NHC)Ni(estireno)_2$  incluyó la preparación de los siguientes complejos de níquel(0) con 2 moléculas de estireno coordinadas y un ligando carbena N-heterocíclico [NHC = IPr (1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno) o SIPr (1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)]:



Esquema 2: síntesis de complejos  $(NHC)Ni(estireno)_2$

Preparación de los complejos  $(NHC)Ni(estireno)_2$  (NHC = IPr y SIPr).

Los dos complejos  $(NHC)Ni(estireno)_2$  con NHC = IPr y NHC = SIPr se sintetizaron siguiendo un procedimiento similar al descrito por Navarro y colaboradores para el aducto de dmfu (Berini, C.; Winkelmann, O. H.; Otten, J.; Vicic, D. A.; Navarro, O. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6857 – 6860).

Una mezcla de 1.0 g de cloruro de 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazolío (IPr-HCl) (2.35 mmol) y 290 mg tert-butóxido de potasio (2.59 mmol) se agitaron en THF (20 mL) durante una hora. La disolución obtenida contenía el 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazolideno, que se filtró y se añadió sobre una disolución de 0.64 g de bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0) [ $Ni(cod)_2$ ] (2.33 mmol) y 2 mL de estireno (18.8 mmol) en 20 mL de THF, previamente agitado durante 10 min. La disolución roja anaranjada resultante se agitó durante 2 h. Se filtró por celita y se llevó a sequedad bajo presión reducida. El sólido obtenido se redisolvió en 5 mL de THF y se adicionó éter de petróleo observándose la precipitación del complejo  $(IPr)Ni(estireno)_2$  en forma un sólido cristalino de color naranja (1.28 g, 2.1 mmol, 90%).

Datos espectroscópicos para  $(IPr)Ni(estireno)_2$  fueron los siguientes: IR (nujol):  $\nu(C=C) = 1497\text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^1H$  (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  0.85 (s ancho, 6 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.10 (s ancho, 6 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 1.45 (s ancho, 6 H,  $CH(CH_3)_2$ ), 2.65 (d ancho, 2 H,  $CH$  olefina), 2.73 (d ancho, 2 H,  $CH$  olefina), 2.84 (s ancho,  $CH(CH_3)_2$  2 H), 3.22 (m(br),  $CH$  olefina 2 H), 3.33 (s ancho,  $CH(CH_3)_2$  2 H), 6.12 (s (br), 2 H), 6.5-7.2 (CH arom). RMN  $^{13}C$  (100 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  21.47 ( $CH(CH_3)_2$ ), 22.12 ( $CH(CH_3)_2$ ), 24.79 ( $CH(CH_3)_2$ ), 26.41 ( $CH(CH_3)_2$ ), 27.74 ( $CH(CH_3)_2$ ), 28.4 ( $CH(CH_3)_2$ ), 49.19 ( $CH_2$  olefin), 72.26 ( $CH$  olefina), 126.7 ( $CH$  imid), 123.78, (4C arom, 6CH arom), 123.84, 125.19, 126.71, 129.15, 137.02, 145.32,

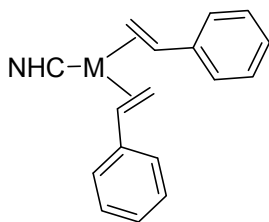
## ES 2 395 649 B2

146.15, 146.17, 204.14 ( $C_{\text{carbano}}$ ). Datos analíticos: Anal. Calcd para  $C_{47}H_{60}N_2NiO$  (con THF de cristalización) C, 77.58; H, 8.31; N, 3.85. Experimental: C, 77.98; H, 8.25; N 3.34.

5 Datos espectroscópicos para  $(SiPr)Ni(\text{estireno})_2$ : IR (nujol):  $\nu(C=C) = 1493 \text{ cm}^{-1}$ . RMN  $^1H$  (400 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  0.68 (d,  $J$  6.43 Hz, 6 H), 0.7 (d,  $J$  7.03 Hz, 6 H), 0.80 (d,  $J$  7.04 Hz, 6 H), 1.07 (d,  $J$  7.01 Hz, 6 H), 1.912 (s, 2H), 1.947 (s, 2H), 2.38 (d,  $J$  9.38 Hz, 2 H), 2.47 (d,  $J$  12.89 Hz, 2 H), 2.58 (m, 2 H), 2.96 (d,  $J$  9.37 Hz, 2 H), 2.99 (d,  $J$  9.36 Hz, 2 H), 3.08 (m, 2H) 6.12 (d,  $J$  7.81 Hz, 2 H), 6.8-7.15 (CH arom). RMN  $^{13}C$  (100 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  23.10 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.27 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.49 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.84 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.24 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.80 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 50.43 (CH imid), 53.91 (CH<sub>2</sub> olefina), 72.86 (CH olefina), 123.33 (4C arom, 6CH arom) , 124.27, 124.71, 124.98, 126.5, 128.94, 138.33, 146.56,  
10 146.87, 147.91, 204.52 ( $C_{\text{carbano}}$ ). Datos analíticos: Anal. Calcd. para  $C_{43}H_{54}N_2Ni$  C, 78.54; H, 8.28; N, 4.26. Experimental: C, 78.45; H, 8.61; N 4.01.

## REIVINDICACIONES

1. compuesto de fórmula general I



5

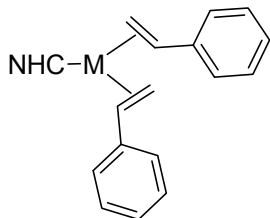
donde

M es un metal en estado de oxidación 0, seleccionado de entre Pd o Ni

NHC es un ligando carbeno N-heterocíclico,

10 2. compuesto de fórmula general I según la reivindicación 1 donde el ligando carbeno N-heterocíclico NHC es seleccionado de entre 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno o 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno.

3. Procedimiento de síntesis de compuestos de fórmula general I según cualquiera de las reivindicaciones 1-2



15

donde

M es un metal en estado de oxidación 0, seleccionado de entre Pd o Ni,

NHC es un ligando carbeno N-heterocíclico,

20 caracterizado porque el compuesto de fórmula general I se sintetiza a partir de un complejo metal-M junto con un exceso de estireno y una base, bajo atmósfera inerte de nitrógeno, libre de O<sub>2</sub>, y a temperatura ambiente.

4. Procedimiento de síntesis de compuestos de fórmula general I según la reivindicación 3, donde M es Pd, el complejo del metal-M es NHC-Pd(alilo)Cl, la base es tertbutóxido de potasio en isopropanol.

25 5. Procedimiento de síntesis de compuestos de fórmula general I según la reivindicación 3, donde M es Ni, el complejo metal-M es bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0), en THF como medio de reacción y comprende la adición de NHC.

30 6. Procedimiento de síntesis de compuestos de fórmula general I según cualquiera de las reivindicaciones 3-5, donde el ligando carbeno N-heterocíclico NHC es seleccionado de entre 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno o 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno.

7. Uso del compuesto de fórmula general I según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, como catalizador.



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201131232

②② Fecha de presentación de la solicitud: 19.07.2011

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	KANTCHEV, E.A.B. et al. "Palladium Complexes of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Cross-Coupling Reactions-A Synthetic Chemist's Perspective". <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , 2007, Volumen 46, páginas 2768-2813. Ver página 2769, resumen; página 2777, esquema 23; página 2779, figura; página 2781, esquema 44.	1-7
A	BACCIU, D. et al. "Palladium-Mediated Oxidative Addition and Reductive Elimination Of Imidazolium Salts at C4 and C5". <i>Angewandte Chemie International Edition</i> , 2005, Volumen 44, páginas 5282-5284. [Publicado en línea el 22.07.2005]. Ver página 5283, esquema 2.	1-7
A	WANG, C.-Y. "Palladium (II) complexes containing a bulky pyridinyl N-heterocyclic carbene ligand: Preparation and reactivity." <i>Journal of Organometallic Chemistry</i> , 2007, Volumen 692, páginas 3976-3983. [Disponible en línea el 15.06.2007]. Ver página 3976, resumen ; página 3978, esquema 2 y ecuación 2.	1-7
A	MARION, M. et al. "Modified (NHC)Pd(allyl)Cl (NHC=N-Heterocyclic Carbene) Complexes for Room-Temperature Suzuki-Miyaura and Buchwald-Hartwig Reactions." <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 2006, Volumen 128, páginas 4101-4111. [Disponible en línea el 03.04.2006]. Ver página 4101, resumen; página 4103, figura 2.	1-7
A	NAVARRO, O. et al. "General and efficient methodology for the Suzuki-Miyaura reaction in technical grade 2-propanol". <i>Journal of Organometallic Chemistry</i> , 2004, Volumen 689, páginas 3722-3727. [Disponible en línea el 07.05.2004]. Ver página 3723, figura1, compuestos 3-10.	1-7
A	SELVAKUMAR, K. et al. "Synthesis of Monocarbene-palladium (0) Complexes and Their Catalytic Behavior in Cross-Coupling Reactions of Aryldiazonium Salts." <i>Chemistry – A European Journal</i> , 2002, Volumen 8, Número 17, páginas 3901-3906. Ver página 3902, compuesto 1.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
25.04.2012

Examinador  
G. Esteban García

Página  
1/4



## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C07F15/00** (2006.01)

**C07F15/04** (2006.01)

**B01J31/28** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07F, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, REGISTRY, CAPLUS, EMBASE, XPESP, NPL, CHEMSPIDER

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.04.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-7	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-7	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	KANTCHEV, E.A.B. et al. Angewandte Chemie International Edition, 2007, Vol. 46, pp. 2768-2813	2007
D02	BACCIU, D. et al. Angewandte Chemie International Edition, 2005, Vol. 44, pp. 5282-5284	22.07.2005
D03	WANG, C.-Y. Journal of Organometallic Chemistry, 2007, Vol. 692, pp. 3976-3983	15.06.2007
D04	MARION, M. et al. Journal of the American Chemical Society, 2006, Vol. 128, pp. 4101-4111	03.04.2006

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un compuesto de fórmula general (I) que comprende un metal (Pd o Ni), dos grupos estireno y un ligando carbeno N-heterocíclico; un procedimiento para la síntesis de dicho compuesto (I); y su uso como catalizador.

El documento D01 divulga una revisión sobre complejos de paladio que comprenden carbenos N-heterocíclicos y su uso como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado (ver página 2769, resumen). Entre los complejos de paladio divulgados se encuentra el compuesto **78** (ver página 2777, esquema 23), que comprende 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno como carbeno N-heterocíclico y un ligando alilo; el compuesto **106**, que comprende 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno como carbeno y un ligando derivado de divinilsilicio (ver página 2779, figura); y los complejos **154** y **155**, que comprenden también un carbeno y un ligando alquenilo (alilbenceno o metilalilo) (ver (página 2781, esquema 44).

Todos estos complejos se diferencian del complejo de la invención en la estructura del ligando alquenilo (que en el compuesto de la invención es estireno) y/o en el número de ligandos presentes (que en el compuesto de la invención es 2).

El documento D02 divulga el complejo de platino **5b**, que comprende un carbeno N-heterocíclico, como es 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-ilideno y dos ligandos estireno (ver página 5283, esquema 2), y que se diferencia del compuesto de la invención en la naturaleza del átomo metálico presente, que es paladio o níquel.

El documento D03 divulga una serie de complejos de paladio que comprenden un carbeno N-heterocíclico derivado de imidazol y un grupo alilo (ver página 3978, esquema 2, compuestos **I-III**; ecuación 2, compuesto **IV**), y que pueden ser utilizados como catalizadores en reacciones de Suzuki-Miyaura y Mizoroki-Heck (ver página 3976, resumen).

El documento D04 divulga una serie de complejos de paladio con aplicación como catalizadores en reacciones de Suzuki-Miyaura y Buchwald-Hartwig (ver página 4101, resumen), entre los que se encuentran los compuestos **5-7**, que poseen un grupo carbeno derivado de imidazol o dihidroimidazol, un átomo de cloro y un ligando que contiene un resto alilo, como puede ser alilo, metilalilo, 3,3-dimetilalilo o cinamilo (ver página 4103, figura 2).

Los complejos divulgados en los documentos D03 y D04 se diferencian del complejo de la invención en la estructura del ligando alquenilo (que en el compuesto de la invención es estireno) y/o en el número de ligandos alquenilo presentes.

Los documentos citados muestran sólo el estado de la técnica del campo al que pertenece la invención. Ninguno de ellos, tomado solo o en combinación con los otros, contiene divulgación ni sugerencia alguna que pudiera dirigir al experto en la materia hacia un complejo de fórmula general (I) que comprende Pd o Ni como metal, dos grupos estireno y un ligando carbeno N-heterocíclico (reivindicación independiente 1); y por tanto, tampoco hacia un procedimiento para la síntesis de dicho compuesto (I) (reivindicación independiente 3); ni hacia su uso como catalizador (reivindicación independiente 7).

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1-7** reúne los requisitos de novedad y actividad inventiva recogidos en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.