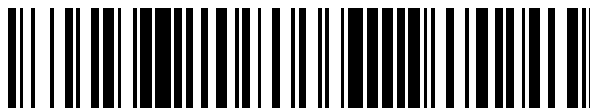


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 407**

21 Número de solicitud: 201331680

51 Int. Cl.:

B82Y 30/00 (2011.01)

C07F 15/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

18.11.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.06.2015

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070848

71 Solicitantes:

UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ (100.0%)
Avda. de Vicent Sos Baynat, s/n
12006 Castelló de la Plana (Castellón) ES

72 Inventor/es:

MATA MARTÍNEZ, José Antonio;
PERIS FAJARNÉS, Eduardo Víctor y
SABATER LÓPEZ, Sara

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **SOPORTE DE CATALIZADORES EN DERIVADOS DE GRAFENO**

57 Resumen:

Soporte de catalizadores en derivados de grafeno
La presente invención se refiere a un material que comprende un soporte de material de carbono como grafeno unido mediante interacciones de apilamiento π a un complejo que comprende un hidrocarburo policíclico aromático, un N-heterociclo opcionalmente sustituido y un compuesto organometálico de metales de transición. Además, la invención se refiere a un catalizador que comprende este material y al procedimiento de obtención del material. Las pruebas catalíticas muestran que i) la actividad del catalizador no se ve alterada por la presencia del soporte de grafeno, ii) la separación entre catalizador y productos de reacción es eficaz, y iii) el catalizador se puede reciclar hasta diez veces sin pérdida de actividad.

ES 2 538 407 A1

Soporte de catalizadores en derivados de grafeno**DESCRIPCIÓN**

5 La siguiente invención se refiere a un material que comprende un soporte de grafeno u otro material de carbono como fibras de carbono o nanotubos, y un complejo formado por un hidrocarburo policíclico como el pireno unido a un carbeno N-heterociclo y a un compuesto organometálico. El soporte y el complejo están unidos mediante interacciones de apilamiento π , lo que hace que la parte del complejo metálico
10 conserve sus propiedades moleculares intactas, incluidas sus propiedades catalíticas. La invención supone un avance sustancial con respecto a las técnicas tradicionales de soporte de catalizadores en matrices sólidas.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 El uso de transformaciones químicas catalizadas y el uso de materiales renovables, constituyen dos de los doce principios de la Química Verde. El desarrollo de catalizadores es un área de gran impacto científico y tecnológico utilizado para la obtención de productos orgánicos, eliminación de residuos y procesos destinados a la
20 obtención de energía. Los catalizadores organometálicos tienen la ventaja de ser sistemas fácilmente modulables a través de la introducción de diferentes tipos de ligandos. Como complemento a la gran versatilidad química y elevada actividad de los catalizadores organometálicos, recientemente se están realizando muchos esfuerzos en encontrar sistemas que permitan su reciclado, principalmente soportando los
25 catalizadores en matrices sólidas, que permitan la separación del catalizador por filtración y su posterior reutilización. Los principales inconvenientes de la inmovilización de un catalizador en una matriz sólida, es que se debe garantizar que el catalizador no descomponga o se pierda (*leaching*) de la matriz sólida en el proceso catalítico, por lo que normalmente se intenta que la inmovilización se realice a través
30 de enlaces fuertes covalentes. La inmovilización a partir de enlaces covalentes de un catalizador con una matriz sólida, implica la transformación química del catalizador, con lo que habitualmente la reactividad del catalizador inmovilizado queda alterada con respecto a la que mostraría el catalizador molecular homogéneo. Además, la necesidad de realizar una transformación química en el proceso de inmovilizado puede
35 implicar un inconveniente en el proceso experimental, ya que se debe garantizar un

rendimiento máximo de la reacción y una mínima generación de residuos que puedan afectar al posterior proceso catalítico.

5 Durante la última década, los catalizadores basados en carbenos N-heterocíclicos han destacado por su gran versatilidad y capacidad catalítica, poniéndose a la cabeza de cuantos catalizadores se conocen hasta la fecha. Una de las limitaciones de estos catalizadores es que pueden sufrir procesos de desactivación, particularmente en aquellas reacciones en las que se requieren condiciones de reacción extremas (atmósferas aéreas, humedad en el medio de reacción, elevadas temperaturas y presiones, etc.), que son precisamente las más habituales en procesos industriales. La preparación de catalizadores termoestables permite llevar a cabo reacciones catalíticas a altas temperaturas, facilitando la activación de enlaces tradicionalmente inertes, y dando acceso a nuevos métodos de síntesis de compuestos orgánicos. El principal beneficio científico, técnico y económico que se deriva es el aumento de rendimientos en reacciones de síntesis orgánica con el consiguiente ahorro en energía y en materiales contaminantes como disolventes y reactivos. Actualmente un gran número de investigadores centra sus esfuerzos en la obtención de catalizadores termoestables basados en metales de transición con ligandos NHC debido a su elevada estabilidad. Estas propiedades hacen de los compuestos organometálicos con ligandos NHC excelentes candidatos para ser soportados en derivados del grafeno. Los materiales obtenidos de este modo, podrán ser fácilmente modulables a través del fragmento organometálico. El grafeno y sus derivados son excelentes soportes ya que estos materiales poseen una elevada porosidad y conducción.

25 La utilización del grafeno y sus derivados, como el óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO), como catalizadores ha sido muy bien estudiada en los últimos años. Las propiedades del grafeno como catalizador radican en las propiedades de este material, como son la conductividad eléctrica, la elevada superficie específica y su estructura bidimensional. Estas propiedades favorecen la utilización de estos materiales como catalizadores y como soporte para los catalizadores. La mayor parte de los catalizadores basados en grafeno descritos hasta la fecha están basados en la introducción de metales nobles en la superficie del grafeno en forma de nanopartículas (Jeon, E. K.; Seo, E.; Lee, E.; Lee, W.; Um, M.-K.; Kim, B.-S.: Mussel-inspired greensynthesis of silver nanoparticles on graphene oxide nano sheets for

enhanced catalytic applications. *Chem. Commun.* 2013, 49, 3392-3394; Oshi, H.; Sharma, K. N.; Sharma, A. K.; Prakash, O.; Singh, A. K.: Graphene oxide grafted with Pd₁₇Se₁₅ nano-particles generated from a single source precursor as a recyclable and efficient catalyst for C-O coupling in O-arylation at room temperature. *Chem. Commun.* 2013, 49, 7483-7485) u óxidos metálicos. El principal inconveniente de estos materiales es que la introducción de los metales en forma de óxidos o nanopartículas modifica las propiedades del grafeno, y esto supone un cambio en sus propiedades. En concreto, la modificación de la superficie del grafeno puede producir la pérdida de la conductividad eléctrica.

10

En la bibliografía existen algunos trabajos en donde se realiza la coordinación de derivados de pireno mediante apilamientos π sobre derivados del grafeno (Qu, S.; Li, M.; Xie, L.; Huang, X.; Yang, J.; Wang, N.; Yang, S.: Noncovalent Functionalization of Graphene Attaching 6,6 -Phenyl-C₆₁-butyric Acid Methyl Ester (PCBM) and Application as Electron Extraction Layer of Polymer Solar Cells. *Acs Nano* 2013, 7, 4070-4081; Lee, D.-W.; Kim, T.; Lee, M.: An amphiphilic pyrene sheet for selective functionalization of graphene. *Chem. Commun.* 2011, 47, 8259-8261) y sólo en un caso, la coordinación de pireno se ha utilizado para la introducción de un centro metálico (Mann, J. A.; Rodriguez-Lopez, J.; Abruna, H. D.; Dichtel, W. R.: Multivalent Binding Motifs for the Noncovalent Functionalization of Graphene. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 17614-17617).

20

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar catalizadores basados en grafeno en los que se haya introducido algún centro metálico de manera que las propiedades intrínsecas del grafeno y del metal para su aplicación en catálisis no sean modificadas.

25

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los inventores de la presente invención han conseguido obtener catalizadores basados en grafeno y otros materiales de carbono que contienen centros metálicos introducidos mediante la coordinación de compuestos organometálicos por interacciones de apilamiento π . De este modo, no se produce ninguna modificación en la superficie del grafeno, ni en el seno del catalizador, de forma que las propiedades de ambos materiales (grafeno y catalizador) permanecen intactas.

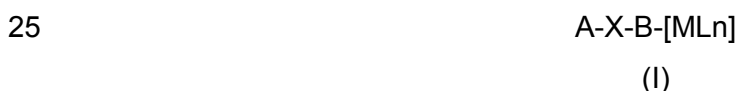
30

La presente invención se refiere a inmovilización de catalizadores homogéneos en superficies de grafeno y otros materiales de carbono, por incorporación de un fragmento de en la estructura del catalizador. La interacción de tipo- π (π -stacking) entre el hidrocarburo aromático policíclico y el grafeno o material de carbono, permite la inmovilización del catalizador en una superficie sólida, de forma sencilla y sin producir ninguna modificación en las propiedades del grafeno y del catalizador. Mediante la inmovilización de los compuestos organometálicos en la superficie de estos materiales se consigue la separación del catalizador del medio de reacción una vez la reacción catalítica haya terminado. Este tipo de inmovilización es especialmente útil, ya que evita la formación de enlaces covalentes en el proceso de inmovilización, lo cual no sólo facilita el procedimiento experimental, sino que además evita que se produzcan transformaciones sustanciales en el seno del catalizador homogéneo durante el proceso de unión a la matriz sólida. La invención se puede aplicar a una gran variedad de catalizadores, siendo, por tanto, aplicable a un elevado número de procesos catalíticos. Para demostrar estas propiedades, se describen posteriormente ejemplos concretos de inmovilización de catalizadores, así como su actividad catalítica, la cual permanece tras un elevado número de reciclados.

En un primer aspecto, la invención se refiere a un producto que comprende:

- un soporte de un material de carbono seleccionado de entre agregados de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno y derivados del grafeno y

b) un compuesto de fórmula general (I):



unido mediante enlaces no covalentes al soporte donde:

A es un hidrocarburo aromático policíclico,

X es un grupo puente entre A y B que se selecciona de entre $[-\text{CH}_2-]_m$, $[-\text{CH}_2-\text{O}-]_m$, $[-\text{arilo}-\text{CH}_2-]_m$ ó $[-\text{CH}_2-\text{NH}-]_m$, siendo m un valor que se selecciona de entre 1, 2, 3 ó 4,

B es un N-heterociclo de 5 a 8 miembros opcionalmente sustituido por alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido,

$[\text{ML}_n]$ es un grupo de coordinación donde M es un metal de transición, L es un ligando de coordinación y n tiene un valor que se selecciona de entre 1, 2, 3 ó 4.

En la presente invención se entiende por “agregados de carbono” a la familia de los fulerenos, caracterizada por formar esferas mediante la curvatura de un conjunto de hexágonos de carbono a través de un número reducido de pentágonos de carbono.

5 Ejemplos de fulerenos son C60, C70 y los fulerenos gigantes.

En la presente invención se entiende por “fibras de carbono” aquellas fibras compuestas por tiras delgadas de grafito que aparecen empaquetadas en forma de manojos.

10

Por “nanotubos de carbono” se entiende en la presente invención aquellos nanotubos formados por una lámina enrollada de átomos de carbono con diámetros de alrededor de una milésima de micra.

15 En la presente invención se entiende por “grafeno” aquel material formado únicamente por átomos de carbono dispuestos en un patrón regular hexagonal similar al grafito caracterizado porque forma una lámina de carbono de espesor atómico. Se entiende como “derivados de grafeno”, aquellas estructuras de grafeno en los que se han introducido átomos distinto de carbono como por ejemplo H, O o halógenos. Ejemplos
20 no limitantes de derivados de grafeno son el grafano, el fluorografeno, el grafeno oxidado y el grafeno oxidado reducido.


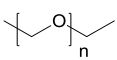
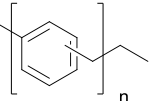
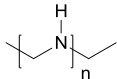
En una realización preferida, el soporte de material de carbono se selecciona de entre grafeno oxidado o grafeno oxidado reducido.

25

En la presente invención se entiende como “hidrocarburo aromático policíclico” (HAP) un compuesto orgánico formado por anillos aromáticos fusionados que no contiene heteroátomos u sustituyentes. Ejemplos preferidos de HAP son antraceno, benzopireno, criseno, coroneno, naftaceno, pentaceno, naftaleno, fenantreno, pireno,
30 trifenileno. Más preferiblemente, pireno.

El grupo puente X es un grupo químico que se une covalentemente al hidrocarburo policíclico aromático A y al N-heterociclo B. Este grupo puede ser cualquier grupo orgánico cuya unión de estabilidad a la unión entre A y B y puede ser un grupo

alquílico, un grupo éter, un grupo arilo-alquilo o una amina. Este grupo se puede repetir un número de veces (valor m), preferiblemente entre 1 y 4. Grupos X preferidos, no limitantes, son los que se muestran a continuación:

			
Alquílico	Éteres	Arilo alquilo	Aminas

5

En una realización preferida, X es $[-CH_2-]_m$.

En otra realización preferida, m se selecciona de entre 1 ó 2. En una realización más preferida, m es 1.

10

"N-heterociclo" se refiere, en la presente invención, a un grupo estable de anillo de 3 a 15 miembros que consiste en átomos de carbono y en al menos un átomo de N, preferiblemente un anillo de 5 a 8 miembros con uno o más átomos de N, más preferiblemente un anillo de 5 miembros con uno o más átomos de N. Para los fines de esta invención, el heterociclo puede ser un sistema de anillo monocíclico, bicíclico o tricíclico, que puede incluir sistemas de anillos condensados, y que tanto los átomos de C como los de N pueden estar opcionalmente sustituidos por un grupo alquilo C_1 - C_{10} o arilo. Ejemplos de tales N- heterociclos incluyen pero no se limitan a, azepinas, benzimidazol, benzotiazol, isotiazol, imidazol, indol, purina, piridina, pirimidina, quinolina, isoquinolina, tiadiazol, pirrol, pirazol, pirazolina, oxazol, isoxazol, triazol, imidazol, etc.

20

El término "alquilo" se refiere, en la presente invención, a grupos de cadenas hidrocarbonadas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6, y más preferiblemente de 1 a 4, y que se unen al resto de la molécula mediante un enlace sencillo, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo etc. Los grupos alquilo pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como halógeno (denominándose haloalquilo), hidroxilo, alcoxilo, carboxilo, carbonilo, ciano, acilo, alcoxycarbonilo, amino, nitro, mercapto y alquiltio, o contener heteroátomos como O, S o N incorporados en la cadena carbonada.

30

El término "arilo" se refiere en la presente invención, a un grupo hidrocarbonado aromático que contienen desde 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 6-12 átomos de carbono como por ejemplo ciclopropenilo, fenilo, tropilo, indenilo, naftilo, azulenilo, bifenilo, fluorenilo, antraceno etc, preferiblemente fenilo. El radical arilo puede estar opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes tales como alquilo, haloalquilo, aminoalquilo, dialquilamino, hidroxilo, alcoxilo, fenilo, mercapto, halógeno, nitro, ciano y alcoxicarbonilo.

10 En una realización preferida, B se selecciona de entre piridina, pirimidina, pirazolina, quinolina, isoquinolina, pirrol, indol, purina, imidazol, pirazol, tiazol. En una realización más preferida, B es imidazol.

En la presente invención el grupo [ML_n] representa un compuesto de coordinación, que se entiende como un complejo que comprende un átomo metálico central rodeado por moléculas o iones denominados ligandos o agentes complejantes, los cuales están unidos por enlaces de coordinación, más débiles que los enlaces covalentes. El compuesto de coordinación puede tener más de un centro metálico. Los ligandos pueden ser neutros, catiónicos o aniónicos con carácter dador sigma o aceptor pi dependiendo del metal y del estado de oxidación. También pueden ser ligandos de diferente hapticidad, entendiéndose como hapticidad la forma en que un grupo de átomos contiguos de un ligando está coordinado a un átomo central. La hapticidad de un ligando se indica por la letra griega 'eta', η. El número de ligandos (valor n) varía en función del estado de oxidación del átomo metálico, aunque en la presente invención, preferiblemente, n se selecciona de entre 1, 2, 3 ó 4. Ejemplos más concretos de grupos [ML_n] en la presente invención son RuCl₂(p-cimeno)]₂, [RhCl(COD)]₂, [IrCl(COD)]₂, [PdCl(η³-alilo)]₂ o [AuCl(SMe₂)].

El átomo metálico M es un átomo seleccionado de entre los grupos 8 a 11 de la tabla periódica, y preferiblemente de entre Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au. Más preferiblemente, M es Ir.

En una realización preferida, el ligando L se selecciona de entre Cl, Br, piridina, ciclopentadienilo, p-cimeno, 1,5-ciclooctadieno, η³-alilo, SMe₂.

Otro aspecto de la invención se refiere a un catalizador que comprende el producto anteriormente descrito. Estos catalizadores son aplicables a muchos tipos de reacciones dependiendo del metal M que comprenden. Por ejemplo, y sin limitarse a, los materiales de rutenio son adecuados en reacciones de metátesis de olefinas, oxidaciones y transferencia de hidrógeno. Los materiales de paladio son adecuados en reacciones de acoplamiento carbono-carbono y los materiales de iridio y rodio en reacciones de hidrosililación, hidroboración, transferencia de hidrógeno y oxidaciones.

10 Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de obtención del producto según descrito anteriormente que comprende las siguientes etapas:

a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (II)



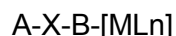
(II)

15 con un compuesto B, donde A, X y B se definen como en la reivindicación 1 e Y se selecciona de entre Cl, I y Br, para dar un compuesto de fórmula (II):



(III)

20 b) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (III) obtenido en la etapa (a) con un compuesto organometálico [ML_n] donde M, L y n se definen como en la reivindicación 1, para obtener el compuesto de fórmula (I):



(I)

25 c) hacer reaccionar el producto obtenido en la etapa (b) con el soporte de material de carbono.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1. Muestra el difractograma de rayos X del material de la invención (ejemplo 1) formado por grafeno oxidado reducido (rGO) como soporte unido a un complejo de Ir con N-heterociclo (NHC) (A) y del soporte rGO solo (B).

FIG. 2. Muestra la imagen SEM de rGO-Ir-NHC (material del ejemplo 1).

FIG. 3. Muestra el rendimiento y la conversión para las seis reacciones consecutivas con rGO-Ru-NHC como catalizador (ejemplo 4).

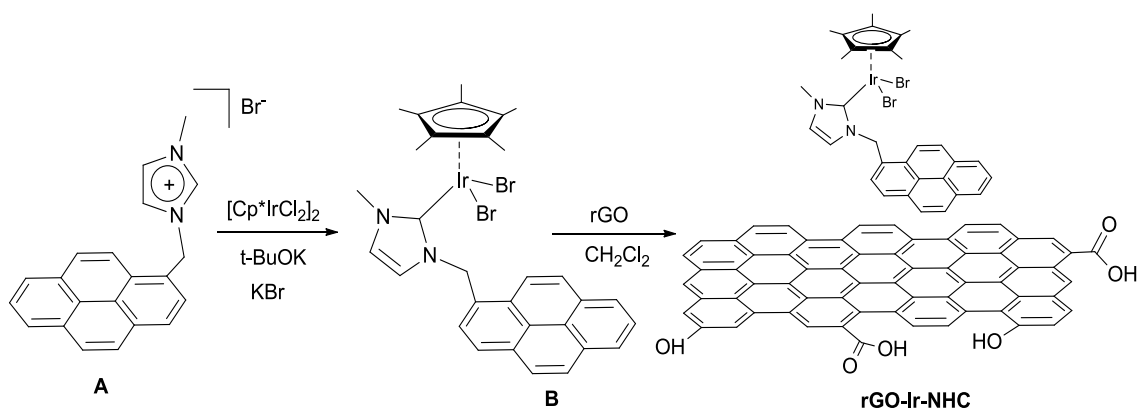
EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1: Obtención de un catalizador con base de grafeno oxidado reducido y complejo de Ir funcionalizado con grupos pireno.

20

Este procedimiento se resume en el siguiente esquema:



En una primera etapa se funcionalizó el compuesto organometálico de Ir con grupos pireno a través de un imidazol. Posteriormente se realizó la reacción con el óxido de grafeno reducido. Este material se puede preparar en el laboratorio o adquirirlo de diferentes casas comerciales. La interacción por enlace no covalente (apilamiento π)

entre el grupo pireno y los anillos de benzeno del rGO produjo el anclaje del sistema organometálico a la superficie del material de carbono.

Las etapas de reacción se describen a continuación:

5

i) Obtención de la sal de imidazolio **A**:

En un matraz Schlenk se introduce 1-(Bromometil)pireno (1g, 3,39 mmol) se realizan tres ciclos de vacío/N₂, se introducen 10 mL de THF seco y 1-metil imidazol (0,28 ml, 3,39 mmol). La mezcla se agita durante 15 horas a 60°C. Pasado el tiempo la suspensión se filtra. El sólido obtenido se lava con 10 mL de THF obteniéndose el producto deseado como un sólido blanco. Rendimiento: 1.22 g, 96%.

¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 9.21 (s, 1H), 8.51 – 8.08 (m, 9H), 7.87 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.73 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 6.23 (s, 2H), 3.82 (s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO) δ 137.1, 131.9, 131.1, 130.6, 129.2, 129.1, 128.6, 128.4, 127.8, 127.7, 127.1, 126.4, 126.2, 125.6, 124.5, 124.3, 124.32, 124.1, 123.1, 123.0, 122.8, 50.4, 36.3. Electrospray MS (20V, *m/z*): 297.4 [M]⁺.

ii) Obtención del compuesto de Iridio **B**:

20 En un matraz Schlenk se introduce la sal de imidazolio A (95 mg, 0,250 mmol), KO^tBu (33 mg, 0,28 mmol) y se realizan tres ciclos de vacío/N₂. Se añaden 10 mL de THF a 0°C y se deja reaccionar durante 10 minutos a dicha temperatura. A continuación se deja que la mezcla de reacción alcance gradualmente temperatura ambiente y se mantiene durante 30 minutos. Se añade [IrCp*Cl₂]₂ (100 mg, 0,125 mmol) y la mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente durante 4 horas. La suspensión resultante se filtra a través de Celite® y se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose un crudo que se purifica mediante columna cromatográfica eluyendo con una mezcla DCM/Acetona (9:1) y obteniéndose el producto deseado como un sólido color naranja. Rendimiento: 125 mg, 64%.

30

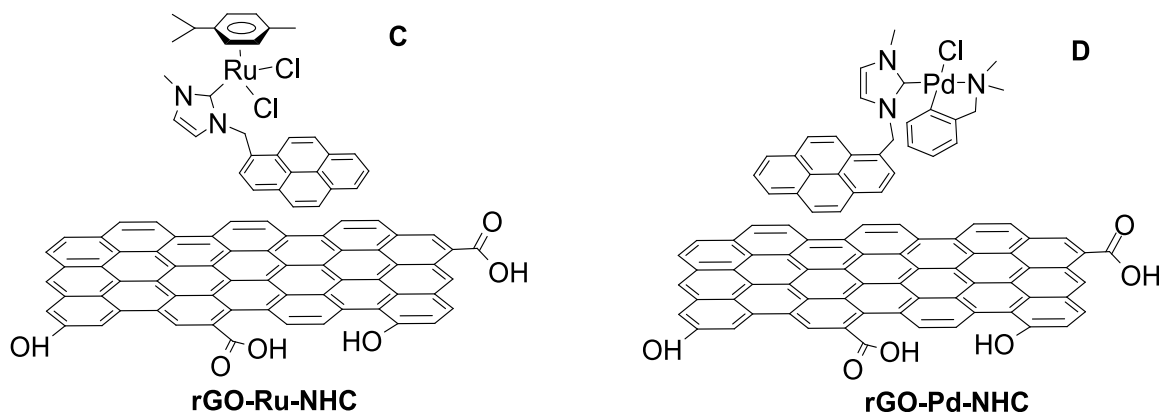
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.40 – 8.35 (m, 1H), 8.26 – 8.00 (m, 7H), 7.87 – 7.82 (m, 1H), 6.90 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.72 – 6.61 (m, 2H), 6.35 – 6.22 (m, 1H), 4.07 (s, 3H), 1.62 (s, 15H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 157.1, 131.2, 131.1, 130.7, 129.8, 129.0,

128.6, 127.7, 127.2, 126.2, 125.9, 125.6, 125.5, 124.7, 123.1, 122.5, 122.3, 88.9, 52.1, 38.9, 9.2. Electrospray MS (20V, m/z): 659.3 [M-Cl]⁺.

iii) Obtención del compuesto rGO-Ir NHC:

- 5 En un matraz de fondo redondo se introducen 90 mg de rGO y 10 mL de DCM. La suspensión se sónica durante 10 min. A continuación se añaden 10 mg de compuesto **B** y la mezcla se deja reaccionar hasta que el color de la disolución desaparece por completo, 10h. Se filtra el sólido obtenido y se lava con DCM, obteniéndose el producto deseado como un sólido de color negro. La caracterización se realizó
- 10 utilizando las siguientes técnicas: RAMAN, DRX, ICP-MS, SEM, UV, IR, XPS y ATD. A modo de ejemplo se muestra en las figuras 1 y 2 la difracción de rayos X y la imagen SEM de este material.

- 15 **Ejemplos 2 y 3: Obtención de un catalizadores con base de grafeno oxidado reducido y complejos de Ru y Pd funcionalizados con grupos pireno.**



- 20 El procedimiento general para la obtención de rGO-Ru-NHC y rGO-Pd-NHC es el mismo que el empleado en el ejemplo 1. La sal de imidazolío A y el soporte son los mismos que los descritos anteriormente. Los complejos organometálicos **C** y **D** se han sintetizado como se describe a continuación.

- 25 i) Síntesis del compuesto de Rutenio **C**:

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se introduce la sal de imidazolío A (124,2 mg, 0.326 mmol), Ag₂O (75,5 mg, 0.326 mmol) y se añade 10 mL de acetonitrilo. En

ausencia de luz se deja reaccionar durante 5 horas a temperatura de reflujo. A continuación se añade $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cymene})]_2$ (100 mg, 0,163 mmol) y KCl (243 mg, 3,25 mmol) y la mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente 15 horas. La suspensión resultante se filtra a través de celite y se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose un crudo que se purifica mediante columna cromatografica eluyendo con una mezcla DCM/Acetona (9:2) obteniéndose el producto deseado como un sólido color naranja. Rendimiento: 120 mg, 61%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.38 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 8.27 – 8.00 (m, 7H), 7.70 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 6.92 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 6.75 – 6.33 (m, 2H), 5.26 (broad s, 2H), 4.89 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H), 4.11 (s, 3H), 2.98 – 2.76 (m, 1H), 2.02 (s, 3H), 1.18 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 174.8, 131.3, 131.1, 130.8, 130.8, 128.7, 128.4, 127.8, 127.2, 126.3, 125.6, 125.6, 124.9, 124.7, 124.6, 124.6, 123.8, 123.6, 122.4, 108.1, 98.9, 52.8, 39.9, 30.7, 18.7.

Electrospray MS (20V, m/z): 567.2 [M-Cl] $^+$.

ii) Síntesis del compuesto de Paladio **D**:

En un matraz Schlenk se introduce la sal de imidazolio A (127 mg, 0.334 mmol), $[\text{Pd}(\text{dmba})\text{OAc}]_2$ (100 mg, 0.167 mmol), KBr (40 mg, 0,334 mmol) y se realizan tres ciclos de vacío/ N_2 . Se añaden 10 mL de acetonitrilo y se deja reaccionar durante 15 horas temperatura de reflujo. La suspensión resultante se filtra a través de celite y se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose un crudo que se purifica mediante columna cromatografica eluyendo con una mezcla DCM/Acetona (9:1) obteniéndose el producto deseado como un sólido color blanco. Rendimiento: 120 mg, 58%.

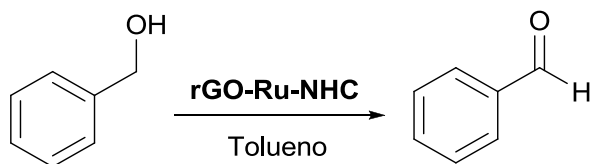
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.38 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 8.19 – 7.89 (m, 8H), 7.09 – 7.01 (m, 2H), 6.87 (td, $J = 7.4, 2.8$ Hz, 1H), 6.77 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 6.43 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 6.31 (d, $J = 14.5$ Hz, 1H), 6.18 (d, $J = 14.5$ Hz, 1H), 6.15 (d, $J = 6,9$ Hz, 1H), 4.01 (d, $J = 14.0$ Hz, 1H), 3.99 (s, 3H), 3.87 (d, $J = 14.0$ Hz, 1H), 2.95 (s, 3H), 2.92 (s, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 172.9, 150.3, 148.7, 135.6, 131.8, 131.1, 130.7, 129.7, 128.8, 128.6, 128.1, 127.9, 127.2, 126.1, 125.7, 125.6, 125.5, 124.9, 124.7, 124.5, 124.1, 123.7, 122.5, 122.1, 120.3, 72.2, 53.7, 51.2, 50.6, 38.7.

Electrospray MS (20V, m/z): 536,3 [M-Br] $^+$.

Ejemplos 4: Evaluación catalítica de rGO-Ru-NHC

El material rGO-Ru-NHC ha sido empleado en la oxidación de alcoholes para la generación de las correspondientes cetonas o aldehídos, siendo una de ellas la siguiente reacción:



Este material es muy activo alcanzando rendimientos cuantitativos bajo condiciones de reacción suaves (80 °C, 12h), tal y como se muestra en la figura 3. La principal ventaja de este sistema, es que ha sido reutilizado hasta seis veces consecutivas sin una apreciable desactivación del catalizador (ver Fig. 3). Después de cada ciclo catalítico el material se ha separado del medio de reacción mediante una simple filtración.

15

REIVINDICACIONES

1. Producto que comprende:
- 5 a) un soporte de un material de carbono seleccionado de entre agregados de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno y derivados del grafeno y
- b) un compuesto de fórmula general (I):
- $$\text{A-X-B-[ML}_n\text{]} \quad \text{(I)}$$
- 10 unido mediante enlaces no covalentes al soporte donde:
- A es un hidrocarburo aromático policíclico,
- X es un grupo puente entre A y B que se selecciona de entre [-CH₂-]_m, [-CH₂-O-]_m, [-arilo-CH₂-]_m ó [-CH₂-NH-]_m, siendo m un valor que se selecciona de entre 1, 2, 3 ó 4,
- 15 B es un N-heterociclo de 5 a 8 miembros opcionalmente sustituido por alquilo C₁-C₁₀ opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido,
- [ML_n] es un grupo de coordinación donde M es un metal de transición, L es un ligando de coordinación y n tiene un valor que se selecciona de entre 1, 2, 3 ó 4
- 20 2. Producto según la reivindicación 1 donde el soporte de material de carbono se selecciona de entre grafeno oxidado o grafeno oxidado reducido.
3. Producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde A se selecciona de entre antraceno, benzopireno, criseno, coroneno, naftaceno,
- 25 pentaceno, naftaleno, fenantreno, pireno, trifenileno.
4. Producto según la reivindicación 3 donde A es pireno.
5. Producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde X es [-CH₂-]_m.
- 30 6. Producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde m se selecciona de entre 1 ó 2.
7. Producto según la reivindicación anterior donde m es 1.

8. Producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde B se selecciona de entre piridina, pirimidina, pirazolina, quinolina, isoquinolina, pirrol, indol, purina, imidazol, pirazol, tiazol.
- 5
9. Producto según la reivindicación anterior donde B es imidazol.
10. Producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde M se selecciona de entre Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au.
- 10
11. Producto según la reivindicación anterior donde el metal es Ir.
12. Producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde L se selecciona de entre Cl, Br, p-cimeno, piridina, ciclopentadienilo, 1,5-ciclooctadieno, η^3 -alilo, SMe_2 .
- 15
13. Catalizador que comprende el producto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 20
14. Procedimiento de obtención del producto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que comprende la siguientes etapas:
- a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (II)
- $$\begin{array}{c} A-X-Y \\ (II) \end{array}$$
- 25 con un compuesto B, donde A, X y B se definen como en la reivindicación 1 e Y se selecciona de entre Cl, I y Br, para dar un compuesto de fórmula (II):
- $$\begin{array}{c} A-X-B \\ (III) \end{array}$$
- b) hacer reaccionar el compuesto de fórmula (III) obtenido en la etapa (a) con un compuesto organometálico $[ML_n]$ donde M, L y n se definen como en la reivindicación 1, para obtener el compuesto de fórmula (I):
- $$\begin{array}{c} A-X-B-[ML_n] \\ (I) \end{array}$$
- 30

- c) hacer reaccionar el producto obtenido en la etapa (b) con el soporte de material de carbono.

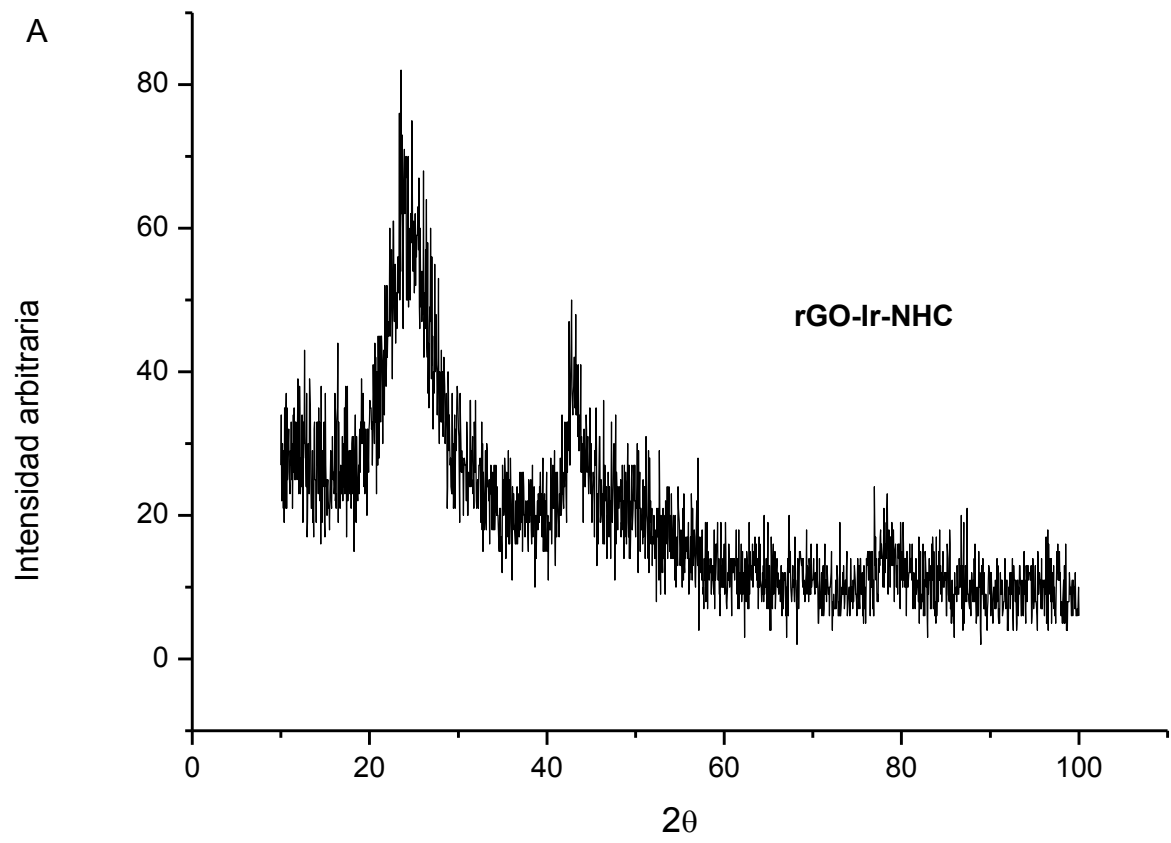


FIG. 1

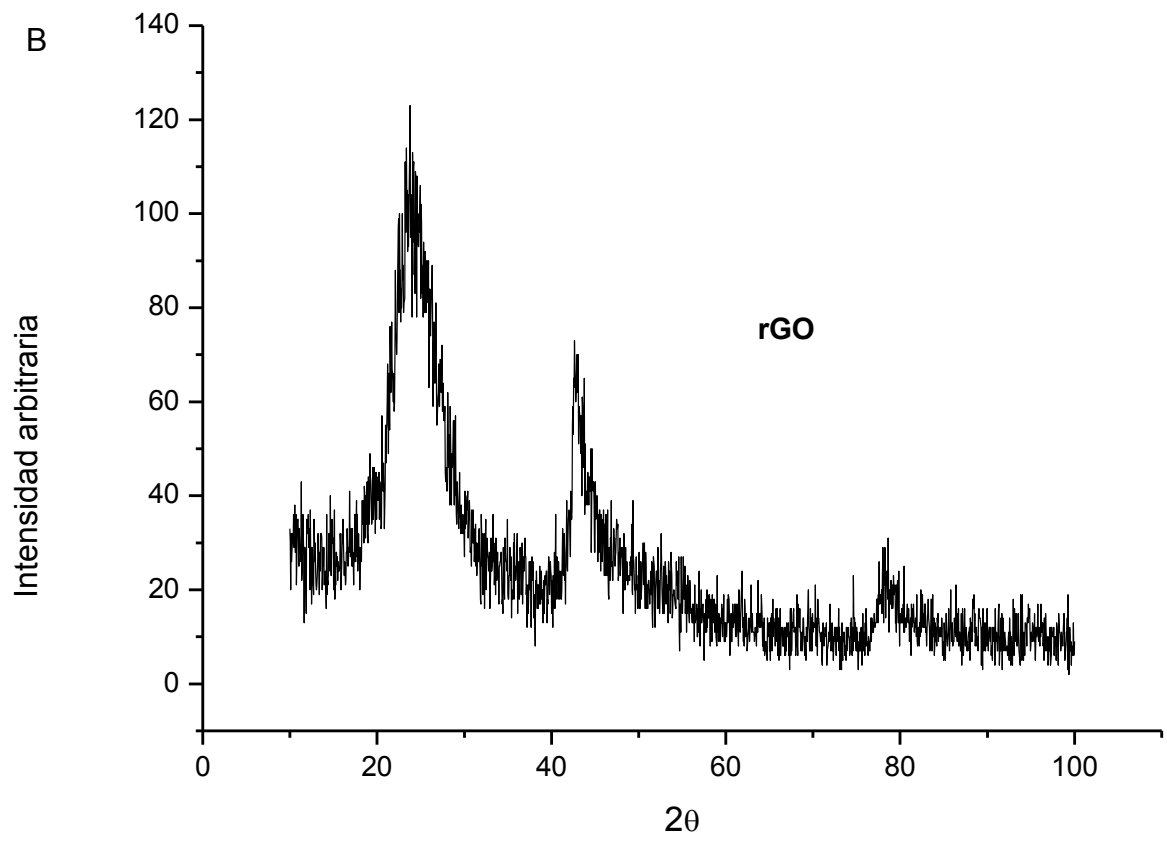


FIG. 1 cont.

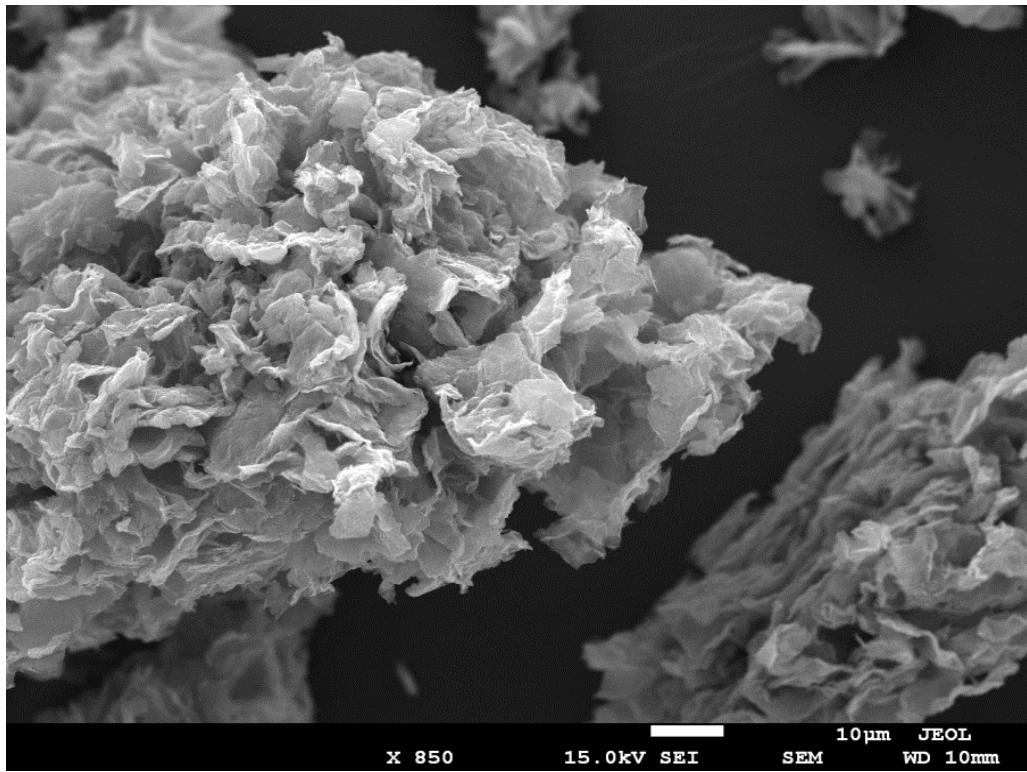


FIG. 2

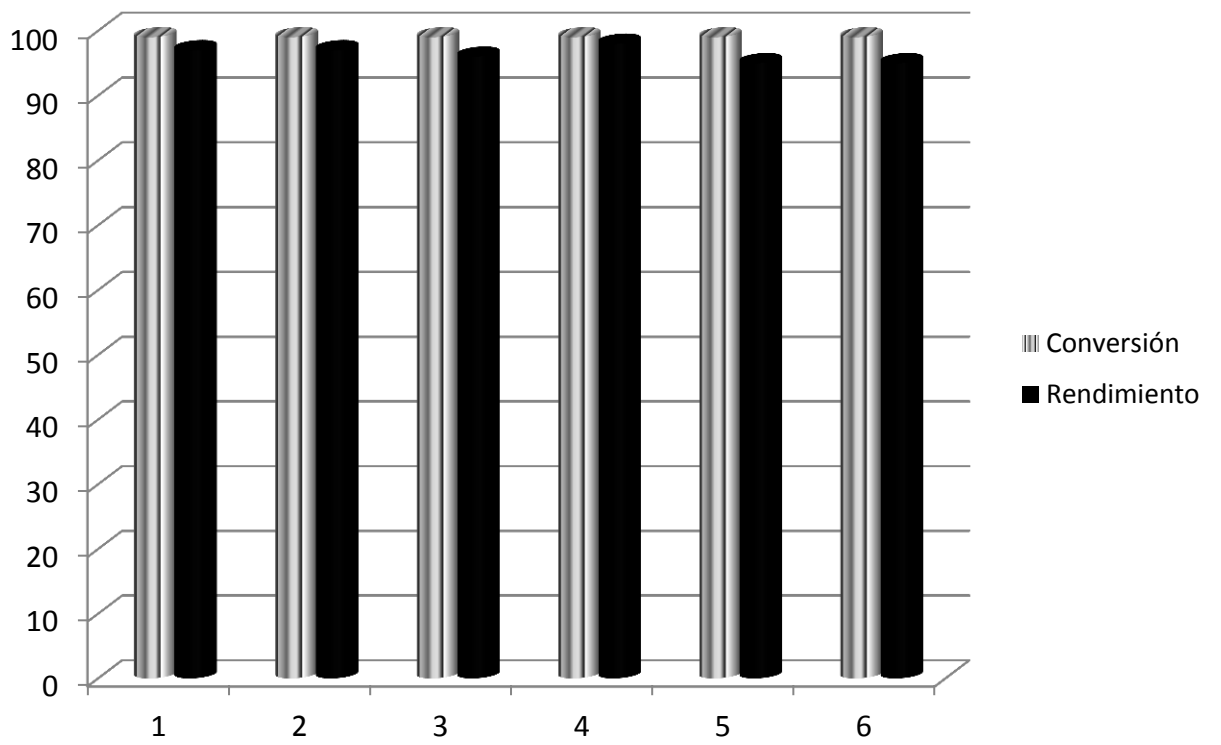


FIG. 3