

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 613**

21 Número de solicitud: 201400505

51 Int. Cl.:

B01J 31/28 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

26.06.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.01.2016

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ (100.0%)
Plaza de San Diego, s/n
28801 Alcalá de Henares (Madrid) ES

72 Inventor/es:

MARTÍNEZ OLID, Francisco José;
ANDRÉS HERRANZ, Román;
DE JESÚS ALCANIZ, Ernesto;
FLORES SERRANO, Juan Carlos;
HEUZÉ, Karine y
VELLUTINI, Luc

54 Título: **Complejos NHC de paladio heterogeneizados y sus usos como catalizadores recuperables**

57 Resumen:

La presente invención comprende un procedimiento de preparación de nuevos complejos carbeno N-heterocíclico de paladio (CPs) que, una vez formados, se pueden heterogeneizar sobre partículas magnéticas (PMs), proporcionando partículas magnéticas con los complejos soportados (PMCs) con especies de paladio únicas, bien definidas y fijadas fuertemente al soporte. Las PMCs se caracterizan por dar lugar a dispersiones estables en medios acuosos, son activas en procesos catalíticos de acoplamiento carbono-carbono en esos medios y en condiciones suaves, el superparamagnetismo del núcleo de las partículas permite su separación de los productos aplicando un campo magnético, se recuperan sin degradación, se pueden reutilizar llegando a valores de TON muy elevados y no sufren lixiviado metálico, o es insignificante, resultando en productos de la catálisis con contenidos de paladio por debajo de 10 ppm en masa (hasta niveles de unos ppb) tras la separación magnética de las partículas.

ES 2 555 613 A1

DESCRIPCIÓN**COMPLEJOS NHC DE PALADIO HETEROGENEIZADOS Y SUS USOS COMO CATALIZADORES RECUPERABLES****SECTOR DE LA TÉCNICA**

5

La invención se enmarca el sector químico y farmacéutico, más concretamente sobre catalizadores para procesos de síntesis orgánica basados en complejos metálicos, y más específicamente en complejos carbeno N-heterocíclico de paladio soportados, separables magnéticamente tras su uso, reutilizables y resistentes al lixiviado metálico, y en su uso en reacciones de acoplamiento carbono-carbono.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

Como consecuencia del fácil acceso de los sustratos a sus centros activos y al entorno modificable y controlable de éstos, los catalizadores basados en complejos metálicos se caracterizan por su elevada actividad y selectividad en multitud de procesos químicos que se llevan a cabo en condiciones suaves en fase homogénea. Sin embargo, en la actualidad el uso industrial de la catálisis homogénea aplicado a la producción de fármacos, agroquímicos y otros productos de la química fina, es bastante limitado. Las razones principales de lo anterior son, por un lado, el coste de los complejos y, por otro, la mayor dificultad para separarlos de los productos comparada con catalizadores heterogéneos. Estos obstáculos son especialmente relevantes con complejos de metales del grupo del platino (Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru), sobre los que, además, existen directrices y regulaciones ambientales y sanitarias que restringen drásticamente los niveles permisibles de contaminación por metales en muchas producciones (e.g., European Medicines Agency 2008).

15

20

25

Existe, por tanto, un enorme mercado potencial para catalizadores metálicos que aúnen las ventajas de los catalizadores de fase homogénea (*i.e.*, alta actividad y selectividad en condiciones suaves) con las de los de fase heterogénea (*i.e.*, elevada productividad y fácil recuperación y reciclado). Una clasificación general de las estrategias que hasta ahora se han explorado para ello comprende: *i)* catálisis multifásica o confinamiento del catalizador homogéneo en una fase distinta a la de sustrato y productos, incluyendo fases acuosas, líquidos iónicos, fluidos supercríticos o disolventes fluorados; *ii)* utilización de membranas de nanofiltración con catalizadores de peso molecular agrandado mediante su inmovilización a soportes solubles como dendrímeros, polímeros o polisiloxanos;

30

35

y *iii*) heterogeneización o inmovilización de complejo metálico soluble a soportes insolubles, tanto orgánicos como inorgánicos. En general, estos intentos no han resultado en procesos comercialmente viables por diversos motivos, encontrando que los más frecuentes son el lixiviado del centro activo y/o su degradación, que resultan en la contaminación metálica de los productos y/o en pérdidas fatales de productividad, actividad y selectividad.

El caso particular de paladio, conocido por su utilidad para catalizar un rango amplio de transformaciones en síntesis orgánica, convencionalmente asociado a ligandos organofosforados, no es una excepción: son muy pocos los procesos industriales implantados en los que intervienen sus complejos solubles (de Vries, J. G. **2012**) y en ellos generalmente ha sido necesario desarrollar procedimientos específicos y costosos para eliminar los restos tóxicos metálicos y fosforados. Según de Vries, en el lustro anterior a 2012 sólo el 6-7% de las etapas sintéticas de la industria farmacéutica implicaron la catálisis homogénea, destacando que el 50% de ellas correspondían a los fármacos introducidos más recientemente.

Sería por lo tanto deseable disponer de catalizadores, en particular de paladio y libres de ligandos fosforados, que combinen un comportamiento distintivo con altos valores de TON (del inglés *turnover number*), con los que llegar a implementar “producciones limpias” en las que se puedan separar fácil y eficientemente posibilitando su reutilización, o su uso en continuo, y en las que se pueda prescindir de las costosas operaciones de purificación metálica de los productos.

Unos ligandos que recientemente han aparecido como una alternativa muy atractiva a los organofosforados son los de tipo carbeno N-heterocíclico (NHC). Los NHCs proporcionan enlaces fuertes, que resultan en complejos metálicos muy robustos y excelentes para catalizar un rango muy amplio de procesos en fase homogénea, en los que las características estereo-electrónicas del ligando juegan un papel estabilizador importante (Díez-González, S., *et al.* **2009**).

Para inmovilizar catalizadores metálicos, entre otros soportes disponibles en la actualidad, se han utilizado nanopartículas magnéticas (NPMs) con diversos tipos de ligandos anclados covalentemente a la superficie, (Baig, R. B. N., *et al.* **2013**; Shylesh, S., *et al.* **2010**). Existen también descripciones en las que se han empleado complejos NHC de paladio heterogeneizados a través de grupos alquilsilóxido sobre NPMs desnudas

(Stevens, P. D., *et al. Chem. Commun.* **2005**; Zheng, Y., *et al.* **2006**), mediante grupos bencilo sobre NPMs recubiertas de poliestireno (Stevens, P. D., *et al. Org. Lett.* **2005**), y grupos arilsiloxano sobre microesferas magnéticas (Yang, H., *et al.* **2012**) o NPMs recubiertas de sílice (Yang, H., *et al.* **2011**). Se ha demostrado que todos ellos son
5 activos en diversas reacciones de acoplamiento cruzado (*i.e.*, Suzuki-Miyaura, Heck-Mizoroki y Sonogashira), son recuperables magnéticamente y la mayoría han sido reutilizados. De los anteriores sólo en un caso (Yang, H., *et al.* **2011**) se ha determinado el contenido de paladio en los productos, pero únicamente tras el primer uso del catalizador. En todos ellos el procedimiento de soportado del complejo metálico sigue la
10 secuencia: 1) funcionalización del soporte con sales de imidazolio, que son precursoras de ligandos NHC; 2) metalación del soporte funcionalizado anterior con acetilacetato o acetato de paladio ($[Pd(acac)_2]$ ó $[Pd(OAc)_2]$). La desventaja de esta metodología, que por otro lado es la habitual con cualquier tipo de soporte y ligando, es la imposibilidad de poder controlar tanto la formación de complejos con un único entorno de coordinación,
15 como la presencia de restos metálicos adsorbidos y no anclados covalentemente. En este sentido, recientemente se ha comprobado que, usando gel de sílice como soporte, los resultados catalíticos son mucho mejores cuando se inmoviliza el complejo NHC de paladio preformado que cuando éste se sintetiza sobre la superficie del gel de sílice (Tyrrell, E., *et al.* **2011**).

20

La presente invención propone la preparación de nuevos complejos NHC de paladio (CPs) y su heterogeneización *a posteriori* sobre partículas magnéticas (PMs) de óxido de hierro, junto a su utilización en reacciones de acoplamiento cruzado. El método proporciona especies metálicas únicas bien definidas, en las que los ligandos NHC fijan
25 fuertemente los centros metálicos y los protegen durante la catálisis, a la vez que se encuentran soportadas covalentemente a través de grupos inertes "Y" a partículas recubiertas de un material también inerte, mientras que el superparamagnetismo del núcleo de la partícula a la que están asociadas permite su separación del medio aplicando un campo magnético. Estas partículas magnéticas con los catalizadores
30 soportados (PMCs) dan lugar a dispersiones estables en agua, catalizan reacciones de acoplamiento carbono-carbono en medio acuoso en condiciones suaves, incluso con cloruros de arilo, se recuperan sin degradación por simple separación magnética, se pueden reutilizar llegando a valores de TON muy elevados y no sufren lixiviado metálico.

35 Referente a precursores de ligandos NHC sustituidos por grupos complementarios (G^c) terminales y semejantes o necesarios para sintetizar CPs de los tipos I-III, se ha descrito

- una sal de imidazolio sustituida con una amina protegida en forma de grupo ftalimido (Harjani, J. R., *et al.* **2008**), otras tres sustituidas con una amina primaria como grupo complementario "G^{Cn}" (Busetto, L. *et al.* **2008**; Ballarin, B., *et al.* **2012**; Ohara, H., *et al.* **2012**), otras cinco en las que ese grupo es trietoxisililo (Chi, Y. S., *et al.* **2004**; Trilla, M., *et al.* **2009**; Borja, G., *et al.* **2012**, Berardi, S., *et al.* **2010**) y otras cinco en la que es trimetoxisililo (Kunze, K., *et al.* PCT/US2011/046155, Tyrrell, E., *et al.* **2011**). Como precursores necesarios para la síntesis de complejos de tipo III, se han descrito la síntesis de bis(azolil)alcanos (Díez-Barra, E., *et al.* *Heterocycles* **1992**, 34, 1365-1373).
- 5
- 10 Se conoce un único ejemplo de **CP** mono(NHC) relacionado con la formulación del tipo I, concretamente con el ligando NHC sustituido por una cadena con un "G^{Cn}" = trietoxisililo (Borja, G., *et al.* **2012**), aunque se han descrito otros complejos relacionados pero sin ese tipo de sustitución (Organ, M. G., *et al.* CA2556850A1).
- 15 Se han descrito **CPs** bis(NHC) con la estructura referida como de tipo II en los que el "G^{Cn}" es trietoxisililo, utilizando procedimientos semejantes (Kunze, K., *et al.* PCT/US2011/046155; Tyrrell, E., *et al.* **2011**; Berardi, S., *et al.* **2010**), o distintos (Yang, H., *et al.* **2009**; Polshettiwar, V., *et al.* **2008**; Corma, A., *et al.* **2007**; Lee, S.-M., *et al.* **2007**, 79; Karimi, B., *et al.* **2006**), a los empleados en el contexto de la presente invención. En
- 20 los señalados como procedimientos semejantes, la síntesis se realiza a través de complejos intermedios de plata, que se preparan siguiendo el método estándar descrito por Lin (Wang, H. M. J., *et al.* **1998**), pero en ningún caso se asilan, purifican y caracterizan estos agentes de transferencia de carbeno, a diferencia del procedimiento propuesto en la presente invención. No se ha descrito ningún **CP** de tipo III con
- 25 alcóxisililos como "G^{Cn}", ni se conocen de los tipos aquí referidos como II y III en los que ese grupo es una amina primaria, a pesar de que ambas topologías de complejos de paladio, quelato o no, son abundantes en la bibliografía.
- Se han descrito procedimientos para soportar **CPs** preformados de los tipos I y II ya
- 30 referenciados (*i.e.*, G^C = Si(OR)₃) sobre sílicas de distinta naturaleza, o para incorporarlos en materiales compuestos mediante condensaciones sol-gel, pero en ningún caso para generar **PMCs**. Como se ha mencionado, si se han preparado **PMCs** funcionalizadas con precursores de NHCs inmovilizados a través de grupos alcóxisililo sobre distintos soportes que posteriormente han sido metalados con una fuente de paladio, pero ninguno
- 35 sobre partículas magnéticas recubiertas de sílice de ningún tipo, existiendo un ejemplo de fijación a este tipo de materiales a través de enlaces arilsiloxano como precedente más

cercano (Yang, H., 2011). En todos ellos el procedimiento de inmovilización utilizado impide conocer la identidad y uniformidad estructural de los complejos soportados.

5 Finalmente, también se ha descrito un procedimiento para soportar complejos dendríticos de tipo fosfano de paladio, con una amina primaria en el punto focal del dendrón, sobre **PMs** recubiertas de polímero con grupos ácido carboxílico como "G^{sn}" (Rosario-Amorin, D., *et al.* 2012).

10 Las **PMCs** basadas en ligandos NHC mencionadas, aunque con una estructura del entorno del paladio indeterminada, han demostrado ser activos en diversos procesos de acoplamiento cruzado en diversas condiciones de reacción, son recuperables magnéticamente y la mayoría han sido reutilizados. Sólo en un caso (Yang, H., 2011) se ha determinado el lixiviado de paladio a los productos y únicamente tras el primer uso del catalizador.

15

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención comprende un procedimiento de preparación de nuevos **CPs** que, una vez formados, se pueden heterogeneizar sobre **PMs**, proporcionando **PMCs** con especies de paladio únicas, bien definidas y fijadas fuertemente al soporte. Las **PMCs** se caracterizan por dar lugar a dispersiones estables en agua, son activas en procesos catalíticos de formación de enlaces carbono-carbono en medio acuoso y en condiciones suaves, el superparamagnetismo del núcleo de las partículas permite su separación de los productos aplicando un campo magnético, se recuperan sin degradación, se pueden reutilizar llegando a valores de TON muy elevados y no sufren lixiviado metálico, o es insignificante, resultando en productos de la catálisis con contenidos de paladio por debajo de 10 ppm en masa (hasta niveles de unos ppb) tras la separación magnética de las partículas.

20 25 30 En un primer aspecto la invención está relacionada con nuevos **CPs** que presentan las tipologías I, II y III.

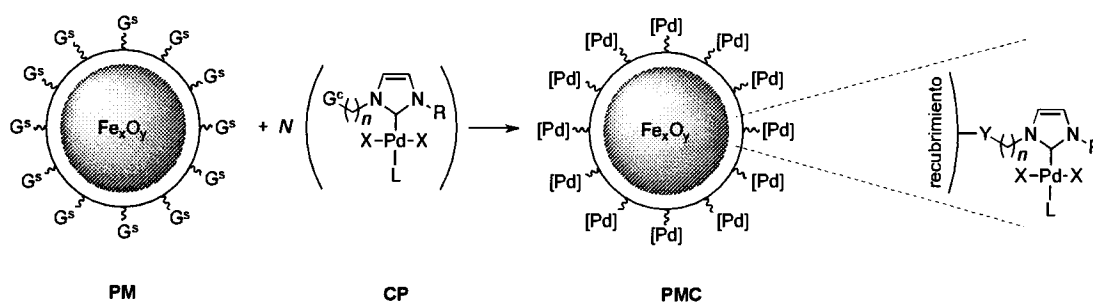
En un segundo aspecto la invención está relacionada con los métodos de síntesis de dichos **CPs** de los tipos I, II y III y de sus precursores.

35

En un tercer aspecto la invención está relacionada con los procedimientos de

inmovilización de esos **CPs** de los tipos I, II y III sobre partículas magnéticas (**PMs**) de óxido de hierro para generar partículas magnéticas con los complejos soportados (**PMCs**).

5 En un cuarto aspecto la invención también está relacionada con el uso de dichas **PMCs** como catalizadores de reacciones de acoplamiento carbono-carbono, y sus características en relación con su separación de los productos, su reutilización, su productividad y su alta resistencia a la degradación y al lixiviado.



10

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCÓN

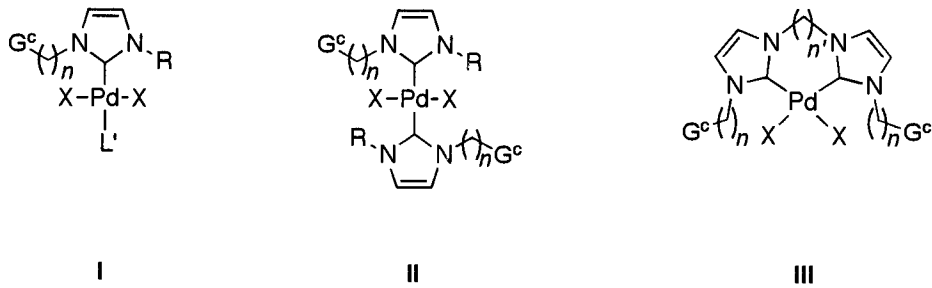
15 Específicamente, la invención comprende la síntesis de **CPs** con ligandos NHC sustituidos por grupos complementarios (G^c) terminales de una cadena alquílica y útiles para la formación de una unión covalente "Y" al soporte, la inmovilización post-sintética de los complejos a **PMs** que poseen un recubrimiento que contiene grupos superficiales (G^s) adecuados para formar el anclaje "Y", y el uso de estas **PMCs** en ciclos de catálisis-recuperación-reutilización en reacciones de activación de haluros de arilo.

20

Concretamente, el **CP** a soportar comprende complejos mono(NHC), bis(NHC) y bis(NHC)-quelato, en los que "L" es un ligando monodentado neutro L' con nitrógeno dador (tipo I), preferentemente una piridina, y "R" es un sustituyente alquilo o arilo o alquilarilo, o "L" es otro ligando anclante NHC con el mismo "R" (tipo II), o "L" es otro ligando anclante NHC en el que "R" es una cadena alquílica puente entre los dos ligandos NHC (tipo III), respectivamente. En ellos "X" es un sustituyente monoaniónico, preferentemente un haluro, y " G^c " es un grupo funcional susceptible de sufrir reacciones de condensación, preferentemente un trialcóxisililo o amina primaria, que se encuentra al final de una cadena alquílica de n carbonos, preferentemente entre 1 y 4. Particularmente, en los **CPs** quelato (tipo III) los anillos heterocíclicos se encuentra unidos a través de una

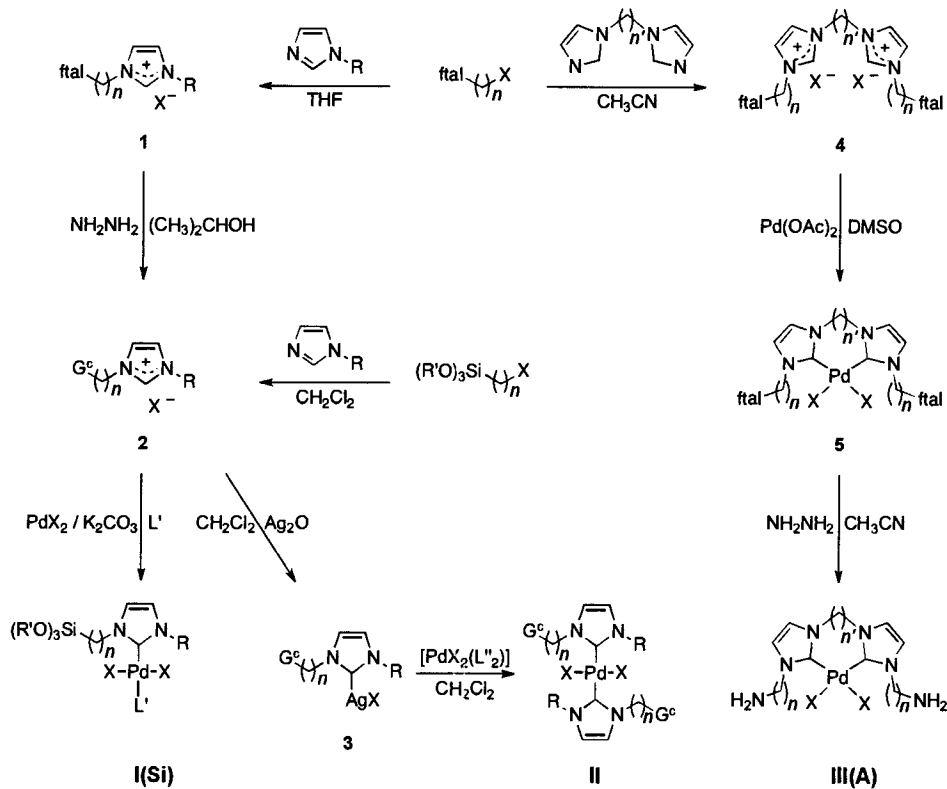
25

30



Las **PMs** utilizadas como soporte son comercialmente disponibles y se caracterizan por diámetros en el rango de decenas a centenas de nanómetros, preferentemente 100-500 nm, por un núcleo de un óxido de hierro, preferentemente maghemita, y por un recubrimiento inerte como sílice o poliestireno funcionalizados con “G^{sn}”, preferentemente silanoles y ácidos carboxílico, respectivamente.

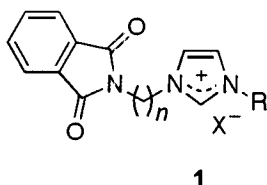
10 Adicionalmente, el procedimiento de inmovilización consiste en reacciones de condensación, preferentemente con formación de grupos siloxano o amida, entre los **CPs** y las correspondientes **PMs** dispersadas en disolventes orgánicos, o preferentemente en un medio acuoso en presencia de pequeñas cantidades de surfactantes no iónicos.



La presente invención también concierne los usos de las **PMCs** de la invención en reacciones de acoplamiento carbono-carbono, particularmente de Heck-Mizoroki y Suzuki-Miyaura con haluros de arilo, dispersadas en un medio acuoso y en condiciones
5 suaves, y su reutilización en catálisis tras su separación efectiva de los productos mediante un imán externo.

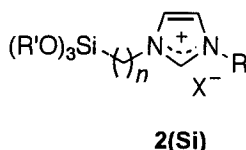
La síntesis de algunos de los **CPs** de esta invención que tienen fórmulas de los tipos I, II y III puede lograrse mediante las transformaciones indicadas en el esquema anterior. Los
10 complejos especialmente preferidos están descritos en los ejemplos de esta invención y los métodos para preparar los complejos de los tipos I-III y sus intermedios consiste en:

- a) transformar imizadoles N-sustituídos preferentemente, pero no excluyentemente, no-sustituídos en el carbono heterocíclico en posición 2, mediante reacciones de N-
15 alquilación con N-(haloalquil)ftalimidias, para formar y aislar sales de imidazolio **1** con aminas primarias protegidas en forma de grupo ftalimido (ftal),



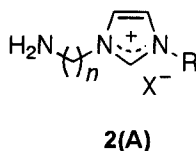
20 donde R puede ser un grupo alquílico, arílico o alquilarílico, conteniendo entre 1 y 20 átomos de carbono, y puede estar sustituido por grupos sin protones activos (halógeno, sulfonato, carboxilato, éter, tioéter, cetona, sulfóxido, éster, amida, nitrilo); donde alternativamente R puede ser otra cadena con el grupo ftalimido; donde X⁻
25 puede ser una especie aniónica, preferentemente un halogenuro; y donde el espaciador entre el grupo protector y el heterociclo queda definido por una longitud de cadena de n eslabones que puede estar comprendida entre 1 y 4 carbonos.

- b) transformar imizadoles N-sustituídos preferentemente, pero no excluyentemente, no-sustituídos en el carbono heterocíclico en posición 2, mediante reacciones de N-
30 alquilación con (haloalquil)trialcoxisilanos, para formar y aislar sales de imidazolio **2(Si)** con un grupo trialcoxisililo,



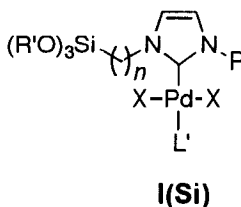
5 donde R, X⁻ y n se han definido anteriormente en la transformación a); donde
alternativamente R puede ser otra cadena con el grupo trialcoxisililo; y donde R'
puede ser metilo o etilo.

10 c) transformar las sales de imidazolio **1**, por procedimientos convencionales de la
síntesis de Gabriel (hidrólisis ácida o básica), o preferentemente por el método de
Ing-Manske utilizando hidracina, para formar y aislar sales de imidazolio **2(A)** con un
grupo amina primaria terminal de cadena,



15 donde R, X⁻ y n se han definido anteriormente en la transformación a); y donde
alternativamente R puede ser otra cadena con una amina primaria terminal.

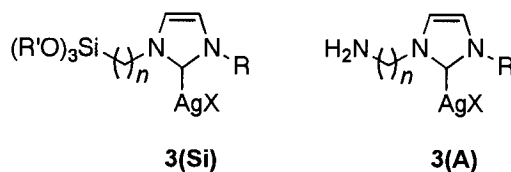
20 d) transformar las sales de imidazolio **2(Si)**, por un procedimiento patentado (Organ, M.
G., *et al.*, CA2556850A1), para formar y aislar complejos mono(NHC) de tipo **I(Si)**, en
los que el ligando carbeno se encuentra coordinado, preferente pero no
excluyentemente, por su carbono 2,



25 donde R, X y n se han definido anteriormente en la transformación a) y R' en la
transformación b); donde alternativamente los ligandos X pueden
independientemente ser un haluro, carboxilato, hidruro, o un alquilo, alilo, arilo,
alquilarilo, alcóxido, arilóxido, beta-dicetonato, tiolato sustituidos o no sustituidos; y
donde L' es un ligando monodentado neutro con nitrógeno dador, preferentemente

una piridina que puede estar sustituida por alquilos o haluros en cualquiera de sus carbonos.

- e) transformar las sales de imidazolio **2(Si o A)**, mediante el procedimiento estándar descrito por Lin (Wang, H. M. J., *et al.* **1998**) con óxido de plata, para formar y aislar complejos NHC de plata **3(Si o A)**, en los que el ligando carbeno se encuentra coordinado, preferente pero no excluyentemente, por su carbono 2,

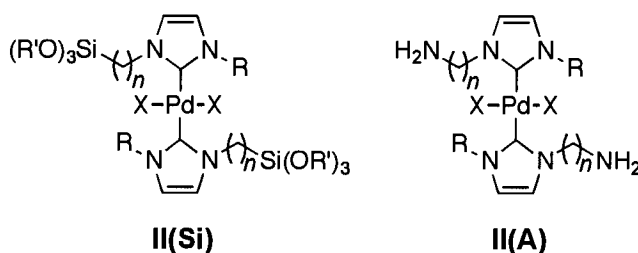


10

donde R, X y n se han definido anteriormente en la transformación a) y R' en la transformación b).

- f) transformar los complejos de plata **3(Si o A)**, mediante reacciones de transmetalación a precursores de paladio(II) con ligandos lábiles y de fórmula general $[\text{PdX}_2\text{L}''_2]$ (L''_2 = etilendiamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, 1,5-ciclooctadieno; o L'' = benzonitrilo, acetonitrilo), para formar y aislar complejos bis(NHC) de tipo **II(Si o A)**, en los que los ligandos carbeno se encuentran coordinados, preferente pero no excluyentemente, por su carbono 2,

20

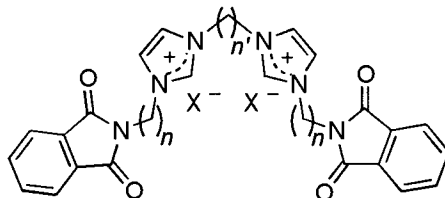


donde R, X y n se han definido anteriormente en la transformación a) y R' en la transformación b); y donde alternativamente los ligandos X pueden independientemente ser un haluro, carboxilato, hidruro, o un alquilo, alilo, arilo, alquilarilo, alcóxido, arilóxido, beta-dicetonato, tiolato sustituidos o no sustituidos.

25

- g) transformar bis(imidazolil)alcanos, preferente pero no excluyentemente, no-sustituidos en el carbono heterocíclico en posición 2, para formar y aislar sales de

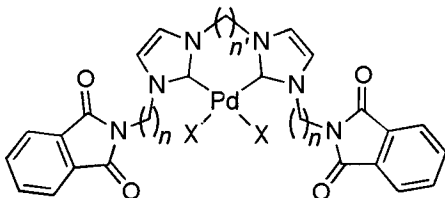
imidazolio **4** con aminas primarias protegidas en forma de grupo ftalimido (ftal) mediante reacciones de N-alkilación con N-(haloalquil)ftalimidias,

**4**

5

donde X^- y n se han definido anteriormente en la transformación a) y el puente entre anillos imidazólicos queda definido por una longitud de cadena de n' eslabones que puede estar comprendida entre 1 y 3.

- 10 h) transformar las sales **4**, mediante reacciones de metalación en presencia de acetato de paladio, para formar y aislar complejos bis(NHC) quelato **5** con una amina primaria protegida en forma de grupo ftalimido (ftal), en los que los ligandos carbeno se encuentran coordinados, preferente pero no excluyentemente, por su carbono 2,

**5**

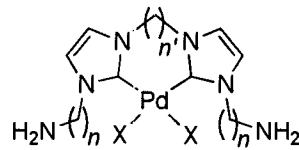
15

donde X^- y n se han definido anteriormente en la transformación a) y n' en la transformación g); y donde adicionalmente los ligandos X pueden independientemente ser un haluro, carboxilato, hidruro, o un alquilo, alilo, arilo, alquilarilo, alcóxido, arilóxido, beta-dicetonato, tiolato sustituidos o no sustituidos

20

- i) transformar los complejos quelato **5**, por procedimientos convencionales de la síntesis de Gabriel (hidrólisis ácida o básica), o preferentemente por el método de Ing-Manske utilizando hidracina, para formar y aislar complejos bis(NHC) quelato de tipo III(A) con grupos amina primaria terminal de cadena, en los que los ligandos carbeno se encuentran coordinados, preferente pero no excluyentemente, por su carbono 2,

25

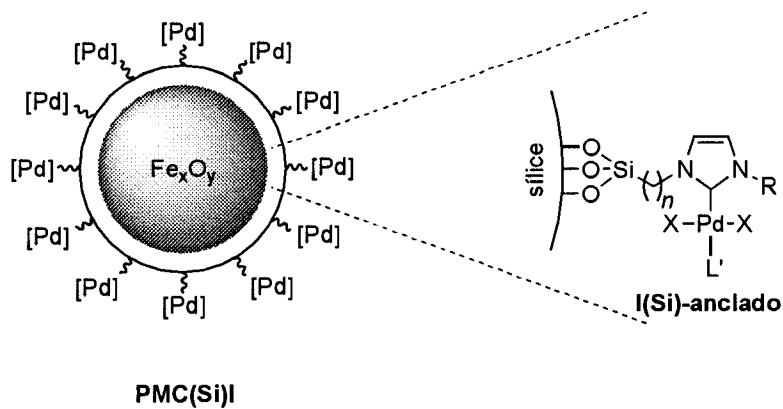


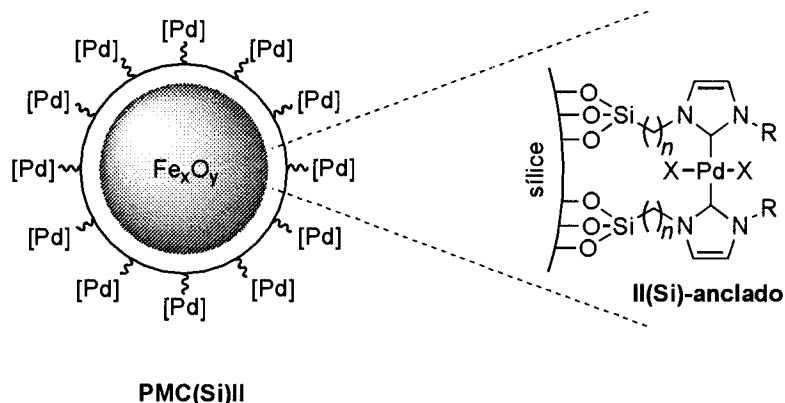
III(A)

5 donde X y n se han definido anteriormente en la transformación a) y n' en la transformación g); y donde alternativamente los ligandos X pueden independientemente ser un haluro, carboxilato, hidruro, o un alquilo, alilo, arilo, alquilarilo, alcóxido, arilóxido, beta-dicetonato, tiolato sustituidos o no sustituidos.

10 En lo que concierne a la síntesis de **PMCs** de esta invención puede lograrse mediante reacciones de condensación entre los G^s de las **PMs** y los G^c correspondientes de los **CPs** de los tipos I, II o III. Las **PMs** utilizadas como soporte son comercialmente disponibles con un núcleo, preferente aunque no limitante, de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y están recubiertas de sílice o, alternativamente, de poliestireno funcionalizado con grupos ácido carboxílico. Las **PMCs** especialmente preferidas están descritas en los ejemplos de
15 esta invención y los métodos para prepararlas consiste en:

20 j) heterogeneizar los **CPs** de los tipos I(Si) y II(Si) sobre **PMs** recubiertas de sílice, mediante la condensación de los grupos trialcoxililo de los correspondientes **CPs** y los grupos silanol superficiales de las **PMs**, para formar anclajes siloxano y aislar las correspondientes **PMC(Si)I** y **PMC(Si)II**,





donde R, X y n se han definido anteriormente en la transformación a) y L' en la transformación d); y donde alternativamente los ligandos X pueden independientemente ser un haluro, carboxilato, hidruro, o un alquilo, alilo, arilo, alquilarilo, alcóxido, arilóxido, beta-dicetonato, tiolato sustituidos o no sustituidos.

El procedimiento de inmovilización comprende la dispersión de las **PMs** en disolventes orgánicos, o preferentemente en un medio hidroalcohólico en presencia de pequeñas cantidades de surfactantes no iónicos con balance hidrofílico-hidrofóbico alto (HLB > 15, usados por debajo de su concentración micelar crítica), una adición lenta de una disolución alcohólica del **CP** a inmovilizar, una agitación mecánica constante y una secuencia de lavados que consiste en atrapar las **PMCs** con un imán externo y separarlas por decantado de las disoluciones. Las **PMC(Si)I** y **PMC(Si)II** se caracterizan por contenidos de paladio que se corresponden con en torno a 1-4 moléculas de **CP** inmovilizadas por nm^2 de superficie. La **Tabla 1** recoge contenidos de metal de los ejemplos de **PMCs** especialmente preferidos.

Tabla 1. Contenido de paladio en las **PMC(Si)I** y **PMC(Si)II** de los ejemplos.^a

	PMC(Si)In^o			PMC(Si)IIIn^o			
	n^o:	1	2	3	1	2	3
mg Pd / g MNPs		1,27	3,59	3,07	2,39	5,07	4,25
% en peso de Pd		0,28	0,77	0,66	0,24	0,51	0,43
mmol Pd / g MNPs		0,026	0,072	0,062	0,022	0,048	0,040
(Moléculas/ nm^2) ^b		1,6	4,3	3,7	1,3	2,9	2,4

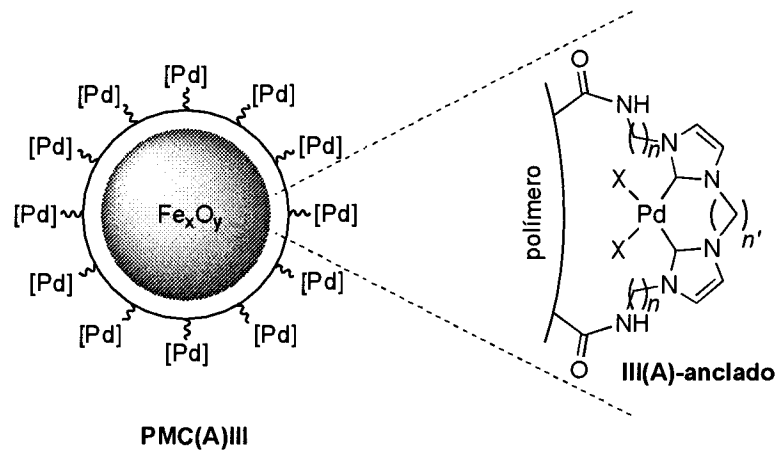
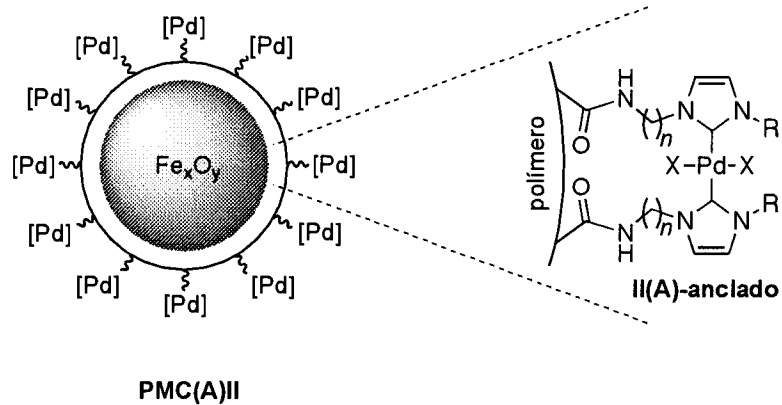
^a Determinado por ICP-MS. Desviaciones Estándar Relativas en las cuantificaciones $\leq 10\%$.

^b Para PMs de 300 nm, densidad de 2 g/cm^3 y una superficie específica de $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

k) heterogeneizar los **CPs** de los tipos **II(A)** y **III(A)** sobre **PMs** recubiertas de

poliestireno entrecruzadas funcionalizadas con grupos ácidos carboxílico (densidad de grupos COOH \geq 300 $\mu\text{mol/g}$), mediante la condensación de los grupos amina primaria de los correspondientes **CPs** y los grupos ácidos superficiales de las **PMs**, para formar anclajes amida y aislar las correspondientes **PMC(A)II** y **PMC(A)III**,

5



10 donde R, X y n se han definido anteriormente en la transformación a) y n' en la transformación g); y donde alternativamente los ligandos X pueden independientemente ser un haluro, carboxilato, hidruro, o un alquilo, alilo, arilo, alquilarilo, alcóxido, arilóxido, beta-dicetonato, tiolato sustituidos o no sustituidos.

15 El procedimiento de inmovilización está basado en una modificación de un método descrito (Rosario-Amorin, D., *et al.* 2012) y comprende la dispersión de las **PMs** en un medio hidroalcohólico en presencia de pequeñas cantidades de surfactantes no iónicos con balance hidrofílico-hidrofóbico alto (HLB $>$ 15, usados por debajo de su concentración micelar crítica) en presencia de una carbodiimida como agente de acoplamiento, la adición de una disolución en un disolvente muy polar del **CP** a

20

5 inmovilizar, una agitación mecánica constante y una secuencia de lavados que consiste en atrapar las **PMCs** con un imán externo y separarlas por decantado de las disoluciones. Las **PMC(A)II** ó **PMC(A)III** se caracterizan por contenidos de paladio que se corresponden con en torno a 1-3 moléculas de **CP** inmovilizadas por nm² de superficie. La **Tabla 2** recoge contenidos de metal de los ejemplos de **PMCs** especialmente preferidos.

Tabla 2. Contenido de paladio en las **PMC(A)II** y **PMC(A)III** de los ejemplos.^a

n°:	PMC(A)II n°			PMC(A)III n°
	1	2	3	4
mg Pd / g MNPs	2,58	5,38	3,60	8,12
% en peso de Pd	0,26	0,54	0,36	0,81
mmol Pd / g MNPs	0,024	0,046	0,031	0,076
(Moléculas/nm ²) ^b	1,0	1,8	1,6	3,1

^a Determinado por ICP-MS. Desviaciones Estándar Relativas en las cuantificaciones ≤10%.

^b Para PMs de 200 nm, densidad de 2 g/cm³ y una superficie específica de 15 m²/g.

10 Las características esenciales de las **PMCs** de la presente invención son que catalizan reacciones de acoplamiento carbono-carbono en condiciones suaves, que se separan fácilmente del medio de reacción, que se pueden reutilizar en series de numerosos reciclados, que son muy robustas a la degradación y que apenas sufren lixiviado de paladio. Se ha realizado una exhaustiva evaluación de las capacidades catalíticas de las **PMCs** de la presente invención enfocada, pero no limitada, a reacciones modelo de
15 Heck-Mizoroki y Suzuki-Miyaura con haluros de arilo, con las que se han analizado sus perfiles cinéticos (% conversión vs. tiempo), su reciclabilidad en ensayos sucesivos de catálisis-recuperación-reutilización, el mantenimiento de sus propiedades en las series de reciclados y el lixiviado sufrido por las **PMCs** en los mismos. Seguidamente se muestra una selección de resultados, los procedimientos utilizados se describen en los ejemplos
20 de esta invención y la evaluación de las propiedades catalíticas consiste en:

l) ensayar las **PMCs** de esta invención en reacciones de Suzuki-Miyaura entre un ácido arilborónico, preferentemente el fenilborónico, con haluros de arilo, preferentemente el 4-bromo- y 4-clorotolueno, a temperatura suave (65-80 °C), en un medio orgánico-acuoso agitado mecánicamente a velocidad constante en presencia de pequeñas
25 cantidades de surfactantes no iónicos con balance hidrofílico-hidrofóbico alto (HLB > 15, usados por debajo de su concentración micelar crítica) y con cargas bajas de

paladio (0,024–0,050 mol% [Pd], con respecto del haloareno correspondiente usado como el sustrato limitante). La **Tabla 3** recoge los resultados obtenidos con las **PMCs** especialmente preferidas.

Tabla 3. Resultados en la reacción de Suzuki-Miyaura con las **PMCs** de los ejemplos.

entrada	precursor	sustrato ^a	medio ^b	T(°C)	t(h)	conversión (%) ^c
1 ^d	PMC(Si)I1	4-bromotolueno	Tx/EtOH	65	2	70
	PMC(Si)I2	4-bromotolueno	Tx/EtOH	65	2	92
	PMC(Si)I2	4-bromotolueno	Tx/THF	65	2	50
	PMC(Si)I3	4-bromotolueno	Tx/EtOH	65	2	85
	PMC(Si)I2	4-clorotolueno	Tx/EtOH	80	5	80
	PMC(Si)I3	4-clorotolueno	Tx/EtOH	80	5	76
2 ^{e,f}	PMC(Si)II1	4-bromotolueno	Tx/THF	65	15	86
	PMC(Si)II2	4-bromotolueno	Tx/THF	65	15	100
	PMC(Si)II3	4-bromotolueno	Tx/THF	65	15	100
	PMC(Si)II1	4-clorotolueno	Tx/THF	80	30	51
	PMC(Si)II2	4-clorotolueno	Tx/THF	80	30	77
	PMC(Si)II3	4-clorotolueno	Tx/THF	80	30	68
3 ^{e,f}	PMC(A)II1	4-bromotolueno	Tx/THF	65	15	91
	PMC(A)II2	4-bromotolueno	Tx/THF	65	15	100
	PMC(A)II3	4-bromotolueno	Tx/THF	65	15	100
	PMC(Si)II1	4-clorotolueno	Tx/THF	80	30	56
	PMC(A)II2	4-clorotolueno	Tx/THF	80	30	82
	PMC(A)II3	4-clorotolueno	Tx/THF	80	30	72
4 ^{e,f}	PMC(A)III4	4-bromotolueno	Tx/THF	65	20	100
	PMC(A)III4	4-clorotolueno	Tx/THF	80	48	100

^a Frente al ácido fenilborónico.

^b Tx/EtOH (1:4), Tx/THF (9:1). Tx = disolución de Tritón™ X405 en agua al 0,21%_{v/v}.

^c Determinado por cromatografía de gases con detector FID. Reproducibilidad ±3%.

^d Carga metálica: 0,05 mol% [Pd].

^e Carga metálica: 0,024 mol% [Pd].

^f Conversión total a las 30 h con 4-bromotolueno con las **PMC(Si)II1** y **PMC(A)II1**, a las 82 h con 4-clorotolueno con las **PMC(Si)II2** y **3** y **PMC(A)II3** y **3**, y a las de 90 h con las **PMC(Si)II1** y **PMC(A)II**.

5

- m) ensayar de las **PMCs** de esta invención en reacciones de Heck-Mizoroki entre una olefina, preferentemente un acrilato, con haluros de arilo, preferentemente 4-yodotolueno, a temperatura suave (≤ 90 °C), en un medio orgánico-acuoso agitado mecánicamente a velocidad constante en presencia de pequeñas cantidades de surfactantes no iónicos con balance hidrofílico-hidrofóbico alto (HLB > 15, usados por

10

debajo de su concentración micelar crítica) y con cargas bajas de paladio (0,024–0,050 mol% [Pd], con respecto del haloareno usado como el sustrato limitante). La **Tabla 4** recoge los resultados obtenidos con las **PMCs** especialmente preferidas.

Tabla 4. Resultados en la reacción de Heck-Mizoroki con las **PMCs** de los ejemplos.

entrada	precursor	sustrato ^a	medio ^b	T(°C)	t(h)	Conversión (%) ^c
1 ^d	PMC(Si)I1	4-yodotolueno	Tx/THF	90	8	100
	PMC(Si)I2	4-yodotolueno	Tx/THF	90	6	100
	PMC(Si)I3	4-yodotolueno	Tx/THF	90	7	100
2 ^e	PMC(Si)II1	4-yodotolueno	Tx/THF	90	20	100
	PMC(Si)II2	4-yodotolueno	Tx/THF	90	12	100
	PMC(Si)II3	4-yodotolueno	Tx/THF	90	15	100
3 ^e	PMC(A)II1	4-yodotolueno	Tx/THF	90	20	100
	PMC(A)II2	4-yodotolueno	Tx/THF	90	10	100
	PMC(A)II3	4-yodotolueno	Tx/THF	90	15	100
4 ^e	PMC(A)III4	4-yodotolueno	Tx/THF	90	15	100

^a Frente al acrilato de metilo.

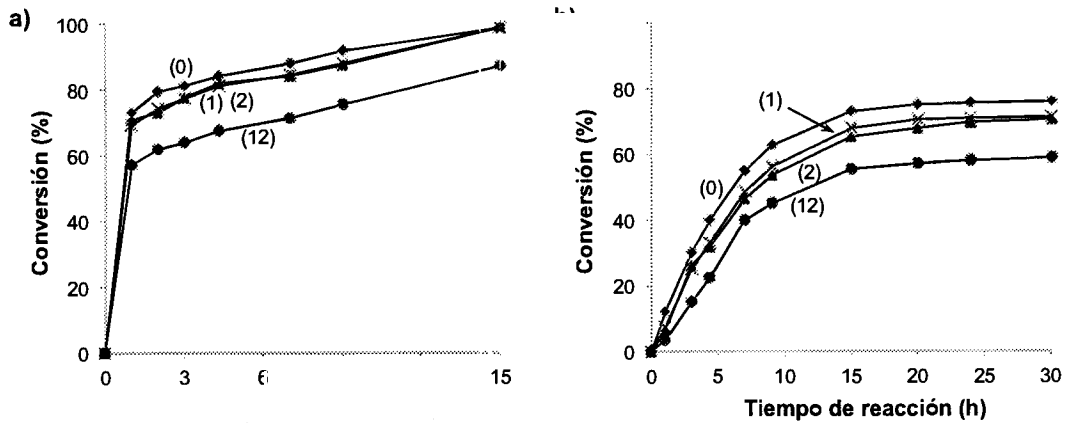
^b Tx/THF (9:1). Tx = disolución de Tritón™ X405 en agua al 0,21%_{v/v}.

^c Determinado por cromatografía de gases con detector FID. Reproducibilidad ±3%.

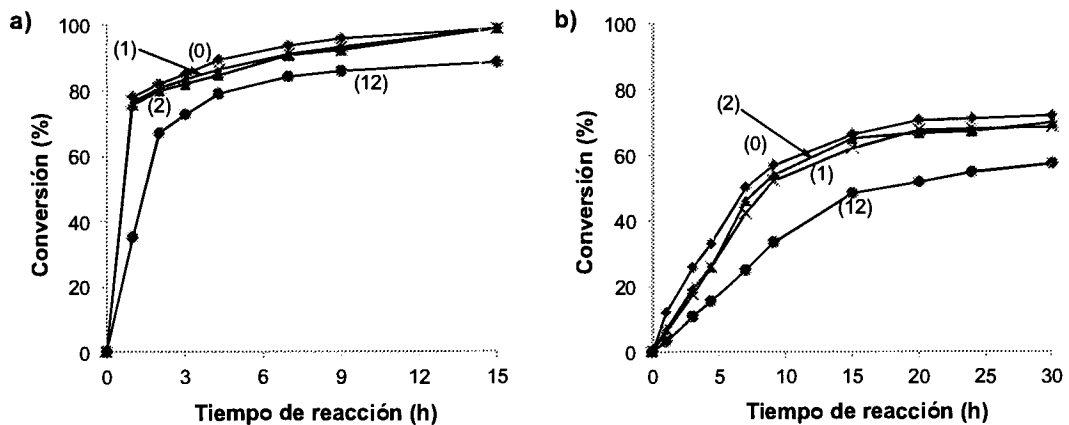
^d Carga metálica: 0,05 mol% [Pd].

^e Carga metálica: 0,024 mol% [Pd].

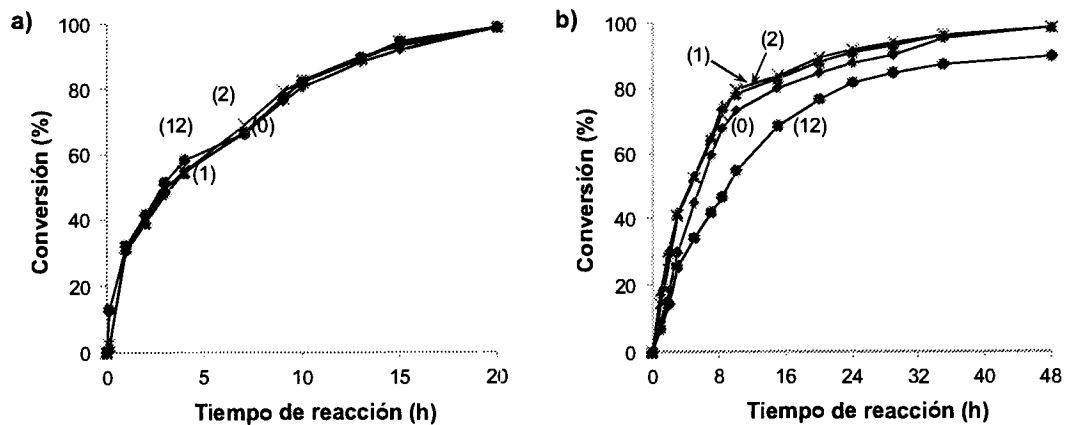
- 5 n) evaluar la reciclabilidad de las **PMCs** de esta invención, mediante la secuencia separación-lavados-reutilización, en las reacciones de Suzuki-Miyaura que se han definido anteriormente en los ensayos de actividad I), comparando los perfiles cinéticos de las reacciones sucesivas de cada serie de reciclados. Concretamente se han realizado doce reciclados sucesivos de cada catalizador (13 usos contando la
- 10 reacción inicial o reciclado numerado como 0) separando las **PMCs** utilizando un imán externo y decantando de las disoluciones. Una selección de representaciones gráficas de algunos perfiles para algunas de las **PMCs** especialmente preferidas, es la que se muestra a continuación:
- 15 Perfil de la reacción de Suzuki-Miyaura inicial (0) y de los reciclados primero (1), segundo (2) y duodécimo (12) para **PMC(Si)II2** con: a) 4-bromotolueno y b) 4-clorotolueno:



5 Perfil de la reacción de Suzuki-Miyaura inicial (0) y de los reciclados primero (1), segundo (2) y duodécimo (12) para **PMCA)II3** con: a) 4-bromotolueno y b) 4-clorotolueno:

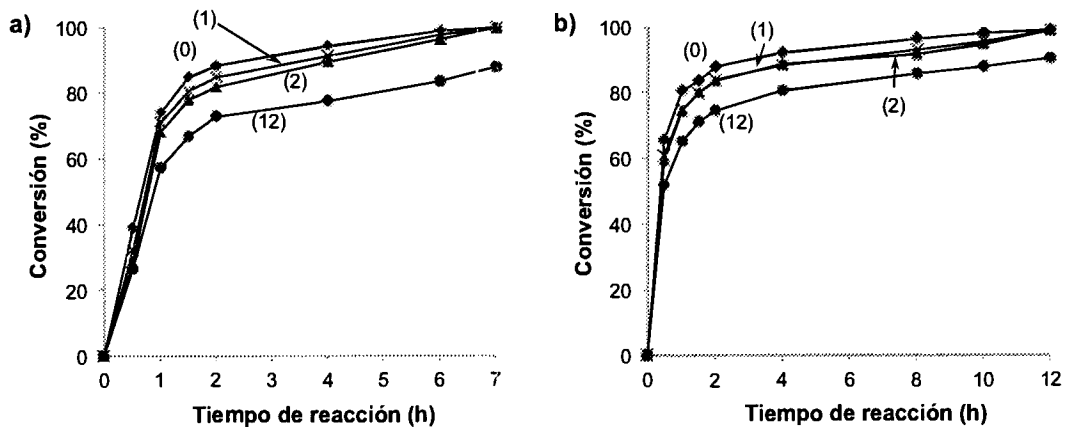


10 Perfil de la reacción de Suzuki-Miyaura inicial (0) y de los reciclados primero (1), segundo (2) y duodécimo (12) para **PMCA)III4** con: a) 4-bromotolueno y b) 4-clorotolueno:

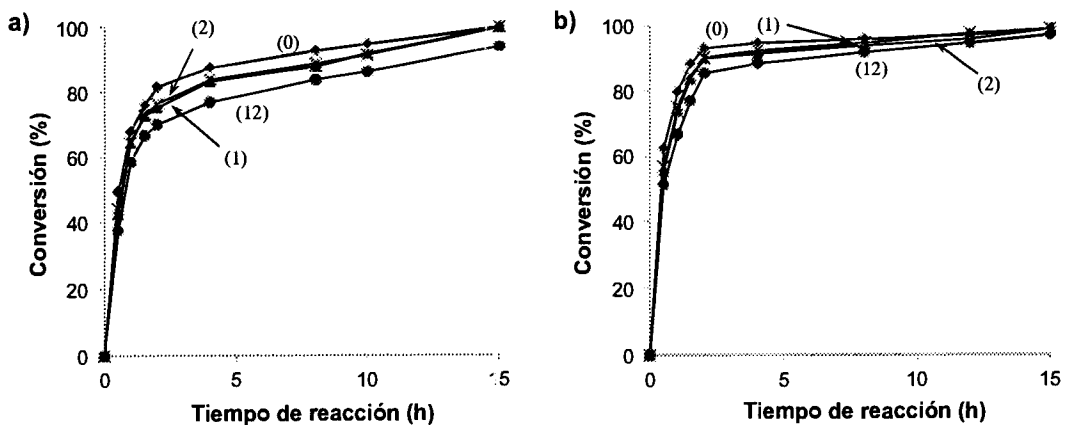


o) evaluar la reciclabilidad de las **PMCs** de esta invención, mediante la secuencia separación-lavados-reutilización, en las reacciones de Heck-Mizoroki que se han definido anteriormente en los ensayos de actividad m), comparando los perfiles cinéticos de las reacciones sucesivas de cada serie de reciclados. Concretamente se han realizado doce reciclados sucesivos de cada catalizador (13 usos contando la reacción inicial o reciclado numerado como 0) separando las **PMCs** utilizando un imán externo y decantando de las disoluciones. Una selección de representaciones gráficas de algunos perfiles para algunas de las **PMCs** especialmente preferidas, es la que se muestra a continuación:

Perfil de la reacción de Heck-Mizoroki inicial (0) y de los reciclados primero (1), segundo (2) y duodécimo (12) con 4-yodotolueno para: a) **PMC(Si)I3** y b) **PMC(Si)II2**:



Perfil de la reacción de Heck-Mizoroki inicial (0) y de los reciclados primero (1), segundo (2) y duodécimo (12) con 4-yodotolueno para: a) **PMC(A)III3** y b) **PMC(A)III4**:



- p) cuantificar el posible lixiviado de paladio de las **PMCs** de esta invención, mediante análisis elemental cuantitativo de paladio (ICP-MS), tanto de las disoluciones separadas en cada uso consecutivo como de las **PMCs** al final de cada serie de reciclados en las reacciones de Suzuki-Miyaura que se han definido anteriormente en los ensayos de actividad I), correlacionando el eventual lixiviado de las **PMCs** con los ligeros descensos de las conversiones (medidas en cada caso siempre a un mismo tiempo) en las reacciones sucesivas en cada serie de los ensayos que se han definido anteriormente en la evaluación n). La **Tabla 5** recoge una selección ilustrativa de estas correlaciones en este tipo de acoplamiento para algunas de las **PMCs** especialmente preferidas.

Tabla 5. Descenso de conversión y lixiviado de paladio en los reciclados, y % total del metal encontrado en las disoluciones y perdido por las **PMCs** en reacciones de Suzuki-Miyaura.

precursor	reciclado N°:	0-1	1-2	2-3	3-11	12	total	perdido por las PMCs ^e
PMC(Si)II2^c	descenso de conver. en % ^a	0	0	0	9	2	11	
	%Pd lixiviado ^b	1,2	0,0	0,2	7,2	0,4	9	n.d.
PMC(Si)II2^d	descenso de conver. en % ^a	5	0	0	11	1	17	
	%Pd lixiviado ^b	3,8	0,5	0,3	13,0	0,4	18	19
PMC(A)II3^c	descenso de conver. en % ^a	0	0	0	7	3	10	
	%Pd lixiviado ^b	0,0	0,0	0,0	6,4	2,6	9	8
PMC(A)II3^d	descenso de conver. en % ^a	3	0	0	8	2	13	
	%Pd lixiviado ^b	4,6	0	0	6,8	2,6	14	n.d.
PMC(A)III4^c	descenso de conver. en % ^a	0	0	0	0	0	0	
	%Pd lixiviado ^b	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,2	n.d.
PMC(A)III4^d	descenso de conver. en % ^a	0	0	0	4	5	9	
	%Pd lixiviado ^b	0,1	0,1	0,0	0,5	0,2	0,9	1,5

^a Determinadas por cromatografía de gases con detector FID. Reproducibilidad $\pm 3\%$.

^b Determinado por ICP-MS. Desviaciones Estándar Relativas en las cuantificaciones $\leq 10\%$.

^c Con 4-bromotolueno; medidas a las 15 h para **PMC(Si)II2** y **PMC(A)II3**, y a las 20 h para **PMC(A)III4**.

^d Con 4-clorotolueno; medidas a las 30 h para **PMC(Si)II2** y **PMC(A)II3**, y a las 48 h para **PMC(A)III4**.

^e Medido por ICP-MS sobre las propias **PMCs** tras trece usos; n.d. = No determinado.

- q) cuantificar el posible lixiviado de paladio de las **PMCs** de esta invención, mediante análisis elemental cuantitativo de paladio (ICP-MS), tanto de las disoluciones separadas en cada uso consecutivo como de las **PMCs** al final cada serie de reciclados en las reacciones de Heck-Mizoroky que se han definido anteriormente en los ensayos de actividad m), correlacionando el eventual lixiviado de las **PMCs** con los ligeros descensos de las conversiones (medidas en cada caso siempre a un mismo tiempo) en las reacciones sucesivas en cada serie de los ensayos que se han definido anteriormente en la evaluación o). La **Tabla 6** recoge una selección ilustrativa de estas correlaciones en este tipo de acoplamiento para algunas de las **PMCs** especialmente preferidas.

Tabla 6. Descenso de conversión y lixiviado de paladio en los reciclados, y % total del metal encontrado en las disoluciones y perdido por las **PMCs** en reacciones de Heck-Mizoroky.

precursor	reciclado N°:	0-1	1-2	2-3	3-11	12	total	perdido por las PMCs ^d
PMC(Si)I3 ^c	descenso de conver. en % ^a	0	0	0	9	2	11	
	%Pd lixiviado ^b	1,9	0,9	0,9	8,0	1,3	13	n.d.
PMC(Si)II2 ^c	descenso de conver. en % ^a	0	0	0	8	1	9	
	%Pd lixiviado ^b	0,8	0,0	0,2	6,9	1,1	9	11
PMC(A)II3 ^c	descenso de conver. en % ^a	0	0	0	4	1	5	
	%Pd lixiviado ^b	0,5	0,3	0,1	3,1	1,0	5	7
PMC(A)III4 ^c	descenso de conver. en % ^a	0	0	0	0	0	0	
	%Pd lixiviado ^b	0,0	0,0	0,0	0,02	0,0	0,02	0,18

^a Determinadas por cromatografía de gases con detector FID. Reproducibilidad $\pm 3\%$.

^b Determinado por ICP-MS. Desviaciones Estándar Relativas en las cuantificaciones $\leq 10\%$.

^c Medidas a las 7 h para **PMC(Si)I3**, a las 12 h para **PMC(Si)II2** y a las 15 h para **PMC(A)II3** y **PMC(A)III4**.

^d Medido por ICP-MS sobre las propias **PMCs** tras trece usos; n.d. = No determinado.

- r) determinar los valores de productividad (TON_0 o "turnover number" en primer uso del catalizador) y de actividad (TOF_0 o "turnover frequency" en el primer uso del

5 catalizador) de las **PMCs** de esta invención en las reacciones iniciales de Suzuki-Miyaura que se han definido anteriormente en los ensayos de actividad I), así como el TON acumulado (TON_T) y el TOF promedio (TOF_{Av}) en cada serie de usos consecutivos que se han descrito anteriormente en la evaluación n), junto al contenido de paladio encontrado en los productos cuya determinación se describe en las cuantificaciones p). La **Tabla 7** y la **Tabla 8** recogen los valores encontrados en las reacciones de Suzuki-Miyaura para algunas de las **PMCs** especialmente preferidas de esta invención.

Tabla 7. Valores de TOF y TON mostrados por algunas **PMCs** de los ejemplos en la reacción de Suzuki-Miyaura con 4-bromotolueno y el contenido metálico encontrado en los productos.

precursor	TON_0^b	TOF_0 (h^{-1}) ^b	TON_T^c	TOF_{Av} (h^{-1}) ^c	$\text{TOF}_0 - \text{TOF}_{Av}$ (h^{-1})	Contenido Pd (ppm) ^d
PMC(Si)II1	3584	239	42128	216	23	3
PMC(Si)II2	4167	278	52046	267	11	1
PMC(Si)II3	4167	278	52088	267	11	2
PMC(A)II1	3792	253	43624	224	29	3
PMC(A)II2	4167	278	53046	272	6	1
PMC(A)II3	4167	278	52629	270	9	1
PMC(A)III4	4167	208	53879	207	1	0,023

^a Tiempos de reacción: 20 h para **PMC(A)III4**, 15 h para el resto

^b Valor en la reacción inicial.

^c Valor en los trece usos del catalizador.

^d Contaminación por paladio del producto en partes por millón en masa.

10

Tabla 8. Valores de TOF y TON mostrados por algunas **PMCs** de los ejemplos en la reacción de Suzuki-Miyaura con 4-clorotolueno y el contenido metálico encontrado en los productos.

precursor	TON_0^b	TOF_0 (h^{-1}) ^b	TON_T^c	TOF_{Av} (h^{-1}) ^c	$\text{TOF}_0 - \text{TOF}_{Av}$ (h^{-1})	Contenido Pd (ppm) ^d
PMC(Si)II1	2125	71	22085	57	14	10
PMC(Si)II2	3209	107	36503	94	13	3
PMC(Si)II3	2834	94	32128	82	12	3
PMC(A)II1	2334	78	25210	65	13	7
PMC(A)II2	3417	114	39211	101	13	2
PMC(A)II3	3042	101	36545	94	7	2
PMC(A)III4	4167	87	53254	85	2	0,107

^a Tiempos de reacción: 48 h para **PMC(A)III4**, 30 h para el resto

^b Valor en la reacción inicial.

^c Valor en los trece usos del catalizador.

^d Contaminación por paladio del producto en partes por millón en masa.

- s) determinar los valores de productividad (TON_0 o "turnover number" en primer uso del catalizador) y de actividad (TOF_0 o "turnover frequency" en el primer uso del catalizador) de las **PMCs** de esta invención en las reacciones iniciales de Heck-Mizoroki que se han definido anteriormente en los ensayos de actividad m), así como el TON acumulado (TON_T) y el TOF promedio (TOF_{Av}) en cada serie de usos consecutivos que se han descrito anteriormente en la evaluación o), junto al contenido de paladio encontrado en los productos cuya determinación se describe en las cuantificaciones q). La **Tabla 9** recoge los valores encontrados en las reacciones de Heck-Mizoroki para las **PMCs** de los ejemplos de esta invención.

Tabla 9. Valores de TOF y TON mostrados por las **PMCs** de los ejemplos en la reacción de Heck-Mizoroki con 4-yodotolueno y el contenido metálico encontrado en los productos.

precursor	TON_0^b	TOF_0 (h^{-1}) ^b	TON_T^c	TOF_{Av} (h^{-1}) ^c	$\text{TOF}_0 - \text{TOF}_{Av}$ (h^{-1})	Contenido Pd (ppm) ^d
PMC(Si)I1	2000	250	24400	235	15	5
PMC(Si)I2	2000	333	25100	322	11	4
PMC(Si)I3	2000	286	25260	278	8	3
PMC(Si)II1	4167	208	52421	202	6	2
PMC(Si)II2	4167	347	52963	340	7	1
PMC(Si)II3	4167	278	53254	273	5	1
PMC(A)II1	4167	208	52921	204	4	2
PMC(A)II2	4167	417	53463	411	6	1
PMC(A)II3	4167	278	53504	274	4	1
PMC(A)III4	4167	278	53963	277	1	0,002

^a Tiempos de reacción: 8 (**PMC(Si)I1**), 6 (**PMC(Si)I2**), 7 (**PMC(Si)I3**), 20 (**PMC(Si)II1** y **PMC(A)II1**), 12 (**PMC(Si)II2**), 10 (**PMC(A)II2**) y 15 h (**PMC(Si)II3**, **PMC(A)II3** y **PMC(A)III4**).

^b Valor en la reacción inicial.

^c Valor en los trece usos del catalizador.

^d Contaminación por paladio del producto en partes por millón en masa.

- t) adicional y finalmente, analizar las imágenes TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión) de las **PMCs**, tanto antes de su uso en las reacciones que se han

definido anteriormente en los ensayos de actividad l) y m) como al finalizar las series de reciclados que se han definido anteriormente en las evaluaciones n) y o), así como de muestras preparadas a partir de las disoluciones separadas en cada reacción, comprobando que las **PMCs** no sufren cambios morfológicos apreciables y que no se observan agregados de paladio metálico junto a ellas ni en las muestras preparadas a partir de las disoluciones separadas con los productos al final de cada reacción.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

10

Figura 1. Representación esquemática de la heterogeneización de los **CPs** para dar las **PMCs** objeto de la presente invención.

Figura 2. Representación esquemática de los **CPs** objeto de la presente invención.

15

Figura 3. Esquema de síntesis de los nuevos **CPs** de los tipos I, II y III y de sus precursores.

20

Figura 4. Perfil de la reacción de Suzuki-Miyaura inicial (0) y de los reciclados primero (1), segundo (2) y duodécimo (12) para **PMC(Si)II2** con: a) 4-bromotolueno y b) 4-clorotolueno.

25

Figura 5. Perfil de la reacción de Suzuki-Miyaura inicial (0) y de los reciclados primero (1), segundo (2) y duodécimo (12) para **PMC(A)II3** con: a) 4-bromotolueno y b) 4-clorotolueno.

30

Figura 6. Perfil de la reacción de Suzuki-Miyaura inicial (0) y de los reciclados primero (1), segundo (2) y duodécimo (12) para **PMC(A)III4** con: a) 4-bromotolueno y b) 4-clorotolueno.

Figura 7. Perfil de la reacción de Heck-Mizoroki inicial (0) y de los reciclados primero (1), segundo (2) y duodécimo (12) con 4-yodotolueno para: a) **PMC(Si)I3** y b) **PMC(Si)II2**.

35

Figura 8. Perfil de la reacción de Heck-Mizoroki inicial (0) y de los reciclados primero (1), segundo (2) y duodécimo (12) con 4-yodotolueno para: a) **PMC(A)II3** y b)

PMC(A)III4.

MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

5

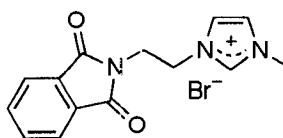
La presente invención se ilustra adicionalmente con los siguientes ejemplos ilustrativos, aunque no limitantes, en los que se indican procedimientos experimentales, datos espectroscópicos y analíticos de complejos de paladio y de sus precursores y de partículas magnéticas con los complejos soportados, así como de ensayos catalíticos con las mismas.

10

Ejemplo 1. Preparación de la sal de imidazolio 1.1.

En una ampolla de 100 mL, dotada con una válvula de punzón de teflón, se colocó el N-metilimidazol (0,65 g, 7,8 mmol) y la N-(2-Bromoetil)ftalimida (1,00 g, 3,9 mmol), en unos 40 mL de THF y se calentó con agitación hasta 80 °C. Tras 16 h se observó la presencia de un precipitado blanco que, tras filtrar, se lavó con hexano (2 x 10 mL) para eliminar el exceso de N-metilimidazol y se secó a vacío. Se obtuvo el producto 1.1 como un sólido blanco (1,18 g, 90%). Anal. Calc. para C₁₄H₁₄O₂N₃Br·H₂O (354,20): C, 47,47; H, 4,55; N, 11,86%. Encontrado: C, 47,42; H, 4,24; N, 11,93%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 4,06 (s, 3H, Imz-Me), 4,23 (t, ³J_{H,H} = 5,4 Hz, 2H, CH₂ftal), 4,79 (t, ³J_{H,H} = 5,4 Hz, 2H, CH₂Imz), 7,25 y 7,26 (2 x s, 2 x 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 7,73 (m, 2H, o-ftal), 7,80 (m, 2H, m-ftal), 10,57 (s, 1H, Imz-H²). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ 35,3 (CH₂ftal), 37,5 (Imz-Me), 47,4 (CH₂Imz), 122,4 y 123,1 (Imz-C⁴ y C⁵), 122,7 (o-ftal), 131,0 (ipso-ftal), 134,1 (m-ftal), 136,6 (Imz-C²), 167,2 (C=O). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 256,1092 [M - Br]⁺.

25



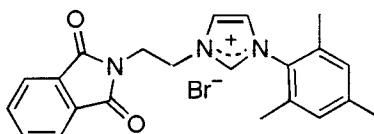
1.1

Ejemplo 2. Preparación de la sal de imidazolio 1.2.

30

El compuesto 1.2 se preparó de forma similar a la descrita para la sal 1.1 del Ejemplo 1, partiendo de N-metilimidazol (0,50 g, 2,7 mmol) y N-(2-bromoetil)ftalimida (0,34 g, 1,4

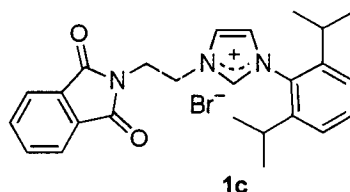
mmol), en THF (40 mL), a 90 °C y durante 16 h. Se obtuvo el compuesto **1.2** como un sólido aceitado de color blanco (0,56 g, 95%). Anal. Calc. para C₂₂H₂₂O₂N₃Br (440,34): C, 60,01; H, 5,04; N, 9,54%. Encontrado: C, 59,75; H, 5,06; N, 9,47%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 2,09 (s, 6H, Mes-*o*-Me), 2,31 (s, 3H, Mes-*p*-Me), 4,33 (t, ³J_{H,H} = 5,0 Hz, 2H, CH₂ftal), 5,14 (t, ³J_{H,H} = 5,0 Hz, 2H, CH₂Imz), 6,97 (s, 2H, *m*-Mes), 7,04 y 7,51 (2 × t, ³J_{H,H} = 1,9 Hz, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 7,73 (m, 2H, *o*-ftal), 7,78 (m, 2H, *m*-ftal), 10,50 (t, ³J_{H,H} = 1,9 Hz, 1H, Imz-H²). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ 17,6 (Mes-*p*-Me), 21,1 (Mes-*o*-Me), 39,0 (CH₂ftal), 49,6 (CH₂Imz), 122,8 y 123,0 (Imz-C⁴ y C⁵), 123,7 (*o*-ftal), 129,9 (*m*-Mes), 130,6 (*ipso*-Mes), 131,5 (*ipso*-ftal), 134,4 (*o*-Mes), 134,5 (*m*-ftal), 138,8 (Imz-C²), 141,4 (*p*-Mes), 167,2 (C=O). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 360,1711 [M – Br]⁺.



1.2

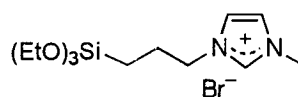
15 Ejemplo 3. Preparación de la sal de imidazolio 1.3.

El compuesto **1.3** se preparó de forma similar a la descrita para la sal **1.1** del Ejemplo 1, partiendo de N-(2,6-diisopropilfenil)imidazol (0,50 g, 2,2 mmol) y N-(2-bromoetil)ftalimida (0,28 g, 1,1 mmol), en THF (40 mL), a 90 °C y durante 16 h. Se obtuvo el compuesto **1.3** como un sólido blanco aceitoso (0,48 g, 90%). Anal. Calc. para C₂₅H₂₈O₂N₃Br·1,2H₂O (505,04): C, 59,57; H, 6,08; N, 8,34%. Encontrado: C, 59,96; H, 5,95; N, 7,92%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,11 (d, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1,23 (d, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1,83 (sep, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4,35 (t, ³J_{H,H} = 5,2 Hz, 2H, CH₂ftal), 5,22 (t, ³J_{H,H} = 5,2 Hz, 2H, CH₂Imz), 7,03 y 7,58 (2 × s, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 7,04 (d, ³J_{H,H} = 7,9 Hz, 2H, *m*-Ph), 7,51 (t, ³J_{H,H} = 7,9 Hz, 1H, *p*-Ph), 7,73 (m, 2H, *o*-ftal), 7,80 (m, 2H, *m*-ftal), 10,51 (s ancho, 1H, Imz-H²). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ 24,3 (CH(CH₃)₂), 24,5 (CH(CH₃)₂), 28,5 (CH(CH₃)₂), 39,2 (CH₂ftal), 49,7 (CH₂Imz), 123,0 y 123,8 (Imz-C⁴ y C⁵), 123,6 (*m*-Ph), 124,7 (*o*-ftal), 130,1 (*ipso*-Ph), 131,6 (*ipso*-ftal), 131,9 (*o*-Ph), 134,5 (*m*-ftal), 138,9 (Imz-C²), 145,5 (*p*-Ph), 167,7 (C=O). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 402,2176 [M – Br]⁺.



Ejemplo 4. Preparación de la sal de imidazolio 2(Si)1.

- 5 En una ampolla de 50 mL con (3-bromopropil)trietoxisilano (0,29 g, 1,0 mmol), se hizo vacío durante 10 min y se añadieron 2 mL de CH₃CN seco. A continuación se adicionó el N-metilimidazol (0,08 g, 1,0 mmol). La disolución amarilla resultante se dejó con agitación a 100 °C durante 16 h, para después evaporar el disolvente. El aceite amarillo resultante se lavó con hexano (2 × 15 mL), obteniéndose el compuesto **2(Si)1** como un aceite amarillo (0,33 g, 89%). Anal. Calc. para C₁₃H₂₇O₃N₂SiBr (367,36): C, 42,50; H, 7,41; N, 7,62%. Encontrado: C, 42,00; H, 6,85; N, 8,04%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,52 (t, ³J_{H,H} = 8,5 Hz, 2H, SiCH₂), 1,12 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 9H, CH₃CH₂O), 1,93 (m, 2H, SiCH₂CH₂), 3,72 (c, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 6H, CH₃CH₂O), 4,04 (s, 3H, Imz-Me), 4,24 (t, ³J_{H,H} = 7,2 Hz, 2H, CH₂Imz), 7,31 y 7,57 (2 × t, ³J_{H,H} = 1,6 Hz, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 10,2 (s, 1H, Imz-H²).
- 10
15 RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ 7,0 (SiCH₂), 18,2 (CH₃CH₂O), 24,3 (SiCH₂CH₂), 36,6 (Imz-Me), 51,6 (CH₂Imz), 58,5 (CH₃CH₂O), 121,7 y 123,5 (Imz-C⁴ y C⁵), 137,4 (Imz-C²). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 247,1780 [M – Br]⁺.



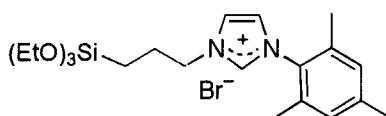
2(Si)1

20

Ejemplo 5. Preparación de la sal de imidazolio 2(Si)2.

- El compuesto **2(Si)2** se preparó de forma similar a la descrita para la sal **2(Si)1** del Ejemplo 4, partiendo de N-mesitilimidazol (0,22 g, 1,2 mmol) y el derivado bromado (0,34 g, 1,2 mmol), en CH₃CN (2,5 mL), a 100 °C y durante 24 h. Todos los reactivos sólidos se mantuvieron previamente a vacío durante 10 min. Se obtuvo el compuesto **2(Si)2** como un sólido blanco aceitado (0,55 g, 98%). Anal. Calc. para C₂₁H₃₅O₃N₂SiBr·0,1H₂O (489,530): C, 53,29; H, 7,50; N, 5,92%. Encontrado: C, 52,77; H, 7,12; N, 6,46%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,62 (m, 2H, SiCH₂), 1,18 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 9H, CH₃CH₂O), 2,04 (s,
- 25

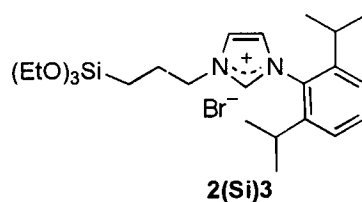
6H, Mes-*o*-Me), 2,07 (m, 2H, SiCH₂CH₂), 2,30 (s, 3H, Mes-*p*-Me), 3,80 (c, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 6H, CH₃CH₂O), 4,72 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 2H, CH₂Imz), 6,96 (s, 2H, *m*-Mes), 7,15 y 7,67 (2 × t, ³J_{H,H} = 1,5 Hz, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 10,4 (s ancho, 1H, Imz-H²). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ 6,8 (SiCH₂), 17,6 (Mes-*o*-Me), 18,2 (CH₃CH₂O), 21,0 (Mes-*p*-Me), 24,5
 5 (SiCH₂CH₂), 52,0 (CH₂Imz), 58,6 (CH₃CH₂O), 122,7 y 122,9 (Imz-C⁴ y C⁵), 129,8 (*m*-Mes), 130,6 (*ipso*-Mes), 134,1 (*o*-Mes), 138,2 (Imz-C⁴), 141,2 (*p*-Mes). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 391,2412 [M – Br]⁺.

**2(Si)2**

10

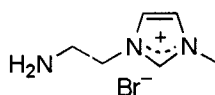
Ejemplo 6. Preparación de la sal de imidazolio 2(Si)3.

El compuesto **2(Si)3** se preparó de forma similar a la descrita para la sal **2(Si)1** del
 Ejemplo 4, partiendo de N-(2,6-diisopropilfenil)imidazol (0,28 g, 1,2 mmol) y el derivado
 15 bromado (0,34 g, 1,2 mmol), en CH₃CN (2,5 mL), a 100 °C y durante 24 h. Todos los
 reactivos sólidos se tuvieron a vacío durante 10 min antes de su utilización. Se obtuvo el
 compuesto **2(Si)3** como un sólido blanco de aspecto aceitoso (0,61 g, 99%). Anal. Calc.
 para C₂₄H₄₁O₃N₂SiBr·(2,4CH₃CN y 2C₃H₆O) (728,28): C, 57,52; H, 8,03; N, 7,62%.
 Encontrado: C, 57,91; H, 8,03; N, 7,27%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,61 (t, ³J_{H,H} = 7,7
 20 Hz, 2H, SiCH₂), 1,13 (d, ³J_{H,H} = 7,2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1,18 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 9H,
 CH₃CH₂O), 1,20 (d, ³J_{H,H} = 7,2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 2,07 (m, ³J_{H,H} = 7,7 Hz, 2H SiCH₂CH₂),
 2,25 (sep, ³J_{H,H} = 7,2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 3,78 (c, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 6H, CH₃CH₂O), 4,78 (t,
³J_{H,H} = 7,7 Hz, 2H, CH₂Imz), 7,18 y 7,88 (2 × s ancho, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 7,27 (d, 2H,
³J_{H,H} = 7,6 Hz, *m*-Ph), 7,49 (t, 1H, ³J_{H,H} = 7,6 Hz, *p*-Ph), 10,3 (s, 1H, Imz-H²). RMN ¹³C{¹H}
 25 (CDCl₃, 75 MHz): δ 6,6 (SiCH₂), 18,2 (CH₃CH₂O), 24,0 (CH(CH₃)₂), 24,3 (CH(CH₃)₂), 24,5
 (SiCH₂CH₂), 28,6 (CH(CH₃)₂), 52,0 (CH₂Imz), 58,5 (CH₃CH₂O), 123,0 y 124,0 (Imz-C⁴ y
 C⁵), 124,6 (*m*-Ph), 130,0 (*ipso*-Ph), 131,8 (C₆H₃(*o*-Ph), 138,2 (Imz-C²), 145,2 (*p*-Ph). MS
 (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 433,2881 [M – Br]⁺.



Ejemplo 7. Preparación de la sal de imidazolio **2(A)1**.

- 5 Se adicionó hidrazina (2,10 mL, 43,1 mmol) a una ampolla de 50 mL con la sal de imidazolio **1.1** descrita en el Ejemplo 1 (1,40 g, 4,3 mmol) en 25 mL de 2-propanol y se calentó a 40 °C durante una noche. La suspensión blanca inicial se tornó a una disolución transparente con el avance de la reacción para finalmente, precipitar un sólido blanco que se corresponde con el subproducto de la desprotección, la ftalilhidrazina. La mezcla se
- 10 enfrió, filtró y evaporó obteniéndose el producto deseado **2(A)1** como un aceite amarillo (0,80 g, 95%). Anal. Calc. para C₆H₁₂N₃Br (206,08): C, 34,97; H, 5,87; N, 20,39%; Encontrado: C, 34,31; H, 5,98; N, 19,89%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 3,19 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 2H, NH₂CH₂), 4,05 (s, 3H, Imz-Me), 4,44 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 2H, CH₂Imz), 7,27 y 7,49 (2 × s, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 10,33 (s, 1H, Imz-H²). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ
- 15 36,7 (NH₂CH₂), 41,4 (Imz-Me), 52,3 (CH₂Imz), 122,3 y 122,5 (Imz-C⁴ y C⁵), 138,6 (Imz-C²). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 126,1026 [M – Br]⁺.



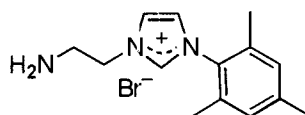
2(A)1

20 Ejemplo 8. Preparación de la sal de imidazolio **2(A)2**.

- El compuesto **2(A)2** se preparó de forma similar a la descrita para la sal **2(A)1** del Ejemplo 7, partiendo de la sal de imidazolio **1.2** descrita en el Ejemplo 2 (1,29 g, 2,9 mmol) e hidrazina (1,43 mL, 29,0 mmol), en isopropanol, a 40 °C y durante una noche.
- 25 Tras filtrar, evaporar y lavar con hexano se obtuvo la sal de imidazolio **2(A)2** como un aceite amarillo (0,87 g, 95%). Anal. Calc. para C₁₄H₂₀N₃Br·0,7H₂O (322,84): C, 52,08; H, 6,68; N, 13,02%; Encontrado: C, 51,82; H, 6,34; N, 13,24%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 2,05 (s, 6H, Mes-*o*-Me), 2,31 (s, 3H, Mes-*p*-Me), 3,23 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 2H, NH₂CH₂), 4,81 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 2H, CH₂Imz), 6,97 (s, 2H, *m*-Mes), 7,11 y 7,91 (2 × t, ³J_{H,H} = 1,7 Hz, 2 ×

^1H , Imz-H^4 y H^5), 10,09 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 1,7$ Hz, 1H, Imz-H^2). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 17,8 (Mes-*p*-Me), 21,0 (Mes-*o*-Me), 40,9 (NH_2CH_2), 50,3 (CH_2Imz), 123,0 y 124,0 (Imz-C^4 y C^5), 129,7 (*m*-Mes), 130,7 (*ipso*-Mes), 134,4 (*o*-Mes), 137,9 (Imz-C^2), 141,0 (*p*-Mes). MS (ESI⁺/TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 230,1652 [$\text{M} - \text{Br}$]⁺.

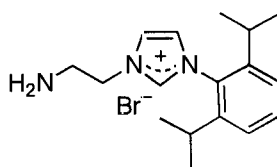
5



2(A)2

Ejemplo 9. Preparación de la sal de imidazolio 2(A)3.

- 10 El compuesto **2(A)3** se preparó de forma similar a la descrita para la sal **2(A)1** del Ejemplo 7, partiendo de la sal de imidazolio **1.3** descrita en el Ejemplo 3 (0,46 mL, 9,50 mmol) e hidrazina (0,46 mL, 9,50 mmol), en isopropanol, a 40 °C y durante una noche. Tras filtrar, evaporar y lavar con hexano se obtuvo la sal de imidazolio **2(A)2** como un aceite amarillo (0,31 g, 92%). Anal. Calc. para $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{Br}\cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$: C, 56,79; H, 7,51; N, 11,69%; Encontrado: C, 57,07; H, 7,98; N, 12,13%. RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ 1,17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6,9$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,31 (sep., $^3J_{\text{H,H}} = 6,9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,22 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,4$ Hz, 2H, NH_2CH_2), 4,87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,4$ Hz, 2H, CH_2Imz), 7,12 y 7,58 (2 × t, $^3J_{\text{H,H}} = 1,3$ Hz, 2 × 1H, Imz-H^4 y H^5), 7,28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,9$ Hz, 2H, *m*-Ph), 7,52 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,9$ Hz, 1H, *p*-Ph), 10,51 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 1,3$ Hz, 1H, Imz-H^2). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 24,1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24,4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28,6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 41,6 (NH_2CH_2), 51,6 (CH_2Imz), 123,2 y 123,5 (Imz-C^4 y C^5), 124,7 (*m*-Ph), 130,1 (*ipso*-Ph), 131,9 (*o*-Ph), 139,0 (Imz-C^2), 145,5 (*p*-Ph). MS (ESI⁺/TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 272,2082 [$\text{M} - \text{Br}$]⁺.
- 15
- 20



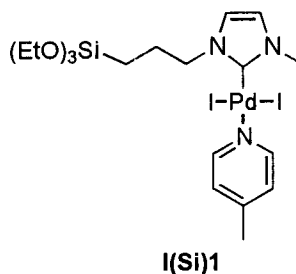
2(A)3

25

Ejemplo 10. Preparación del complejo de paladio I(Si)1.

Se pesaron en una ampolla bajo argón la sal de imidazolio **2(Si)1** descrita en el Ejemplo 4 (0,58 g, 1,6 mmol), cloruro de paladio (0,28 g, 1,6 mmol), carbonato de potasio (1,09 g,

7,9 mmol) y yoduro de sodio (1,66 g, 11,1 mmol), y se pusieron en un desecador Büchi a 10 mbar y 95 °C durante 24 h. Posteriormente, se añadieron 12 mL de 4-picolina, tratada previamente con moléculas shieves durante una noche, formándose una suspensión rojiza que se dejó agitando a 80 °C durante 24 h bajo argón. Tras evaporar la 4-picolina, se extrajo con CHCl₃, se filtró la disolución y se añadió hexano para eliminar restos de haluro de paladio. Tras filtrar y evaporar el disolvente se obtuvo el complejo **1(Si)I** como un sólido pulverulento de color amarillo (1,12 g, 96%). Anal. Calc. para C₁₉H₃₃O₃N₃I₂SiPd (739,80): C, 30,85; H, 4,50; N, 5,68%. Encontrado: C, 30,36; H, 4,40; N, 5,93%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,73 (t, ³J_{H,H} = 8,0 Hz, 2H, SiCH₂), 1,21 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 9H, CH₃CH₂O), 2,15 (m, 2H, SiCH₂CH₂), 2,35 (s, 3H, pic-Me), 3,83 (c, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 6H, CH₃CH₂O), 3,95 (s, 3H, Imz-Me), 4,38 (t, ³J_{H,H} = 8,0 Hz, 2H, CH₂Imz), 6,90 y 6,96 (2 × d, ³J_{H,H} = 2,0 Hz, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 7,09 (d, ³J_{H,H} = 5,9 Hz, 1H, *m*-pic), 8,83 (d, ³J_{H,H} = 5,9 Hz, 1H, *o*-pic). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ 7,7 (SiCH₂), 18,4 (CH₃CH₂O), 21,1 (pic-Me), 23,1 (SiCH₂CH₂), 39,2 (Imz-Me), 53,7 (CH₂Imz), 58,6 (CH₃CH₂O), 121,7 y 123,0 (Imz-C⁴ y C⁵), 125,3 (*m*-pic), 145,6 (Imz-C²), 149,4 (*p*-pic), 153,2 (*o*-pic). IR (KBr): ν 3050-3120 (m, Csp-H st), 1618 (m, C=C st), 1542 (s, C=N st), 1420-1470 (m, arC=C st), 1080 (w, Si-O-C st), 957 (w, Si-O-C st), 806 (m, Si-C st), 687 cm⁻¹ (m, Si-O st). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 740,9418 [M + H]⁺.



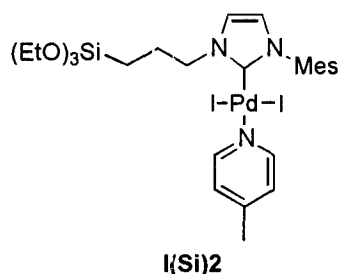
20

Ejemplo 11. Preparación del complejo de paladio **I(Si)2**.

El compuesto **I(Si)2** se preparó como se ha descrito para el complejo **I(Si)1** del Ejemplo 10, partiendo de la sal de imidazolio **2(Si)2** descrita en el Ejemplo 5 (0,57 g, 1,2 mmol), cloruro de paladio (0,21 g, 1,2 mmol), carbonato de potasio (0,83 g, 6,0 mmol) y yoduro de sodio (1,26 g, 8,4 mmol), en 12 mL de 4-picolina, a 100 °C y durante 16 h. Se obtuvo el compuesto **I(Si)2** como un sólido pulverulento de color naranja (0,99 g, 98%). Anal. Calc. para C₂₇H₄₁O₃N₃I₂SiPd (843,95): C, 38,43; H, 4,90; N, 4,98%. Encontrado: C, 38,22; H, 4,78; N, 5,36%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,80 (t, ³J_{H,H} = 8,2 Hz, 2H, SiCH₂), 1,25 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 9H, CH₃CH₂O), 2,25 (m, 2H, SiCH₂CH₂), 2,28 (s, 3H, pic-Me), 2,30 (s,

30

6H, *Mes-o-Me*), 2,34 (s, 3H, *Mes-p-Me*), 3,86 (c, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4,62 (t, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz, 2H, CH_2Imz), 6,87 y 7,24 (2 x d, $^3J_{H,H} = 2,0$ Hz, 2 x 1H, Imz-H^4 y H^5), 6,97 (s, 2H, *m-Mes*), 6,98 (d, $^3J_{H,H} = 5,6$ Hz, 2H, *m-pic*), 8,53 (d, $^3J_{H,H} = 5,6$ Hz, 2H, *o-pic*). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 7,7 (SiCH_2), 18,4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 21,0 (*Mes-p-Me*), 21,1 (*pic-Me*), 5 21,7 (*Mes-o-Me*), 23,3 (SiCH_2CH_2), 55,0 (CH_2Imz), 58,6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 121,3 y 136,1 (Imz-C^4 y C^5), 125,1 (*m-pic*), 129,4 (*m-Mes*), 135,0 (*ipso-Mes*), 139,0 (*p-Mes*), 148,4 (*o-Mes*), 149,1 (*p-pic*), 152,9 (*o-pic*). IR (KBr): ν 3070-3160 (m, arC-H st), 1618 (m, arC=C st), 1531 (s, C=N st), 1400-1480 (m, arC=C st), 1076 (w, Si-O-C st), 956 (w, Si-O-C st), 806 (m, Si-C st), 692 cm^{-1} (m, Si-O st). MS (ESI⁺/TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): *m/z* 10 862,0312 [$\text{M} + \text{NH}_4$]⁺, 845,0154 [$\text{M} + \text{H}$]⁺, 717,0939 [$\text{M} - \text{I}$]⁺.



Ejemplo 12. Preparación del complejo de paladio I(Si)3.

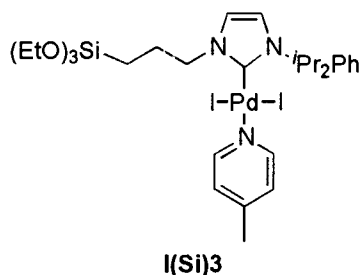
15

El compuesto **I(Si)3** se preparó de forma similar a la descrita para el complejo **I(Si)1** del Ejemplo 10, partiendo de la sal de imidazolio **2(Si)3** descrita en el Ejemplo 6 (0,62 g, 1,2 mmol), cloruro de paladio (0,21 g, 1,2 mmol), carbonato de potasio (0,83 g, 6,0 mmol) y yoduro de sodio (1,28 g, 8,4 mmol), en 12 mL de 4-picolina, a 100 °C y durante 16 h. Se obtuvo el compuesto **I(Si)3** como un sólido pulverulento de color naranja (0,99 g, 98%). Anal. Calc. para $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{N}_3\text{I}_2\text{SiPd}$ (843,95): C, 40,67; H, 5,35; N, 4,74%. Encontrado: C, 41,03; H, 5,75; N, 5,21%. RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ 0,82 (d, $^3J_{H,H} = 7,9$ Hz, 2H, SiCH_2), 0,99 (d, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,24 (t, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 9H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1,38 (d, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,23 (m, 2H, SiCH_2CH_2), 2,27 (s, 3H, *pic-Me*), 3,10 (h, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,85 (c, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4,68 (t, $^3J_{H,H} = 7,9$ Hz, 2H, CH_2Imz), 6,98 (2 x t, 3H, $^3J_{H,H} = 6,6$ Hz, $^3J_{H,H} = 2,0$ Hz, Imz-H^4 y *o-pic*, solapados), 7,13 (d, $^3J_{H,H} = 2,0$ Hz, 1H, Imz-H^5), 7,28 (d, $^3J_{H,H} = 7,9$ Hz, 2H, *m-Ph*), 7,46 (t, $^3J_{H,H} = 7,9$ Hz, 1H, *p-Ph*), 8,54 (d, $^3J_{H,H} = 6,6$ Hz, 2H, *o-pic*). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 7,7 (SiCH_2), 18,4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 21,0 (*pic-Me*), 23,2 (SiCH_2CH_2), 23,9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26,5 (CH(CH₃)₂), 28,8 (CH(CH₃)₂), 55,4 (CH_2Imz), 58,6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 120,3 y 130,3 (Imz-C^4 y C^5), 124,2 (*m-Ph*), 125,1 (*m-pic*), 126,7 (*p-Ph*), 134,7 (*ipso-Ph*), 147,0 (*o-Ph*), 149,1 (*p-*

30

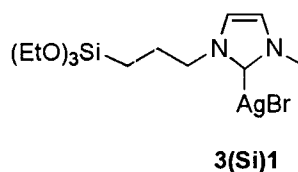
pic), 152,8 (*o*-pic).). IR (KBr): ν 3030-3130 (m, arC-H st), 1619 (m, arC=C st), 1503 (s, C=N st), 1400-1460 (m, arC=C st), 1077 (w, Si-O-C st), 957 (w, Si-O-C st), 804 (m, Si-C st), 692 cm^{-1} (m, Si-O st). MS (ESI⁺/TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 904,0818 $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$, 887,0560 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

5



Ejemplo 13. Preparación del complejo de plata 3(Si)1.

- 10 En una ampolla de 50 mL se pesó la sal de imidazolio **2(Si)1** descrita en el Ejemplo 4 (1,28 g, 3,5 mmol) y el óxido de plata (0,40 g, 1,7 mmol), y se hizo vacío durante 10 min. Se suspendió el sólido en 10 mL de diclorometano bajo argón y se dejó agitando la mezcla a temperatura ambiente durante 16 h en ausencia de luz. Tras filtrar para eliminar el exceso de óxido de plata, se evaporó la disolución amarilla resultante y el residuo se
- 15 lavó con hexano (2×15 mL), obteniéndose el producto **3(Si)1** como un sólido aceitoso de color amarillo (1,48 g, 95%), cuya estructura en disolución se corresponde con una formulación $[\text{Ag}(\text{NHC})_2][\text{AgBr}_2]$ que da lugar a los rotámeros *syn* y *anti* (70:30) en equilibrio. Anal. Calc. para $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_2\text{Ag}_2\text{Br}_2$ (948,43): C, 32,93; H, 5,53; N, 5,91%; Encontrado: C, 32,93; H, 5,28; N, 5,93%. RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): Isómero *anti*: δ 0,56 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7$ Hz, 4H, SiCH_2), 1,19 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,9$ Hz, 18H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1,88 (m, 4H, SiCH_2CH_2), 3,76 (s, 6H, Imz-Me), 3,78 (c, $^3J_{\text{H,H}} = 6,9$ Hz, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4,08 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7$ Hz, 4H, CH_2Imz), 6,91 y 6,94 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 1,5$ Hz, 2H, Imz- H^4 y H^5). Isómero *syn*: δ 0,55 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7$ Hz, 4H, SiCH_2), 1,18 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,9$ Hz, 18H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1,88 (m, 4H, SiCH_2CH_2), 3,78 (c, $^3J_{\text{H,H}} = 6,9$ Hz, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 3,79 (s, 6H, Imz-Me), 4,06 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7$ Hz, 4H, CH_2Imz), 6,93 y 6,98 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 1,5$ Hz, 2H, Imz- H^4 y H^5). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 25 MHz): Isómero *anti*: δ 8,7 (SiCH_2), 18,2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 25,6 (SiCH_2CH_2), 38,9 (Imz-Me), 54,1 (CH_2Imz), 58,3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 121,2 y 122,1 (Imz- C^4 y C^5), 181,7 (Imz- C^2). Isómero *syn*: δ 7,3 (SiCH_2), 18,2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 25,2 (SiCH_2CH_2), 38,7 (Imz-Me), 53,9 (CH_2Imz), 58,5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 121,0 y 122,0 (Imz- C^4 y C^5), 181,2 (Imz- C^2). Coeficientes de difusión DOSY-
- 25
- 30 NMR (CDCl_3 , 25 °C) en torno a $6,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para los dos rotámeros. MS (ESI⁺/TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 681,2542 $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]^+$, 287,1814 $[\text{NHC} + \text{H}]^+$.

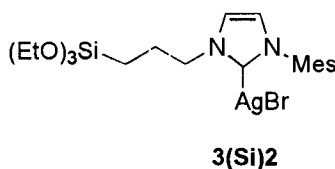


Ejemplo 14. Preparación del complejo de plata 3(Si)2.

5

El compuesto **3(Si)2** se preparó de como se describe para el complejo **3(Si)1** del Ejemplo 13, partiendo de la sal de imidazolio **2(Si)2** descrita en el Ejemplo 5 (2,69 g, 5,7 mmol) y óxido de plata (0,66 g, 2,8 mmol). El complejo **3(Si)2** se obtuvo como un sólido aceitoso de color amarillo (3,07 g, 98%), cuya estructura en disolución se corresponde con una formulación $[Ag(NHC)_2][AgBr_2]$ que da lugar a los rotámeros *syn* y *anti* (70:30) en equilibrio. Anal. Calc. para $C_{42}H_{68}N_4O_6Si_2Ag_2Br_2 \cdot 0,7CH_2Cl_2$ (1207,69): C, 42,17; H, 5,75; N, 4,81%; Encontrado: C, 41,83; H, 5,16; N, 5,27%. RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz): Isómeros *anti* y *syn*: δ 0,57 (m, 8H, $SiCH_2$), 1,21 (t, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz, 36H, CH_3CH_2O), 1,79 (m, 8H, $SiCH_2CH_2$), 1,93 (s, 24H, Mes-*o*-Me), 2,29 (s, 12H, Mes-*p*-Me), 3,79 (c, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz, 24H, CH_3CH_2O), 4,18 (m, 8H, CH_2Imz), 6,89 y 7,18 (2 x d, $^3J_{H,H} = 1,5$ Hz, 2 x 4H, $Imz-H^4$ y H^5), 6,91 (s, 8H, *m*-Mes). RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 75 MHz): Isómero *anti*: δ 8,5 ($SiCH_2$), 17,7 (CH_3CH_2O), 21,0 (Mes-*p*-Me), 25,7 ($SiCH_2CH_2$), 29,1 (Mes-*o*-Me), 53,7 (CH_2Imz), 58,1 (CH_3CH_2O), 121,6 y 123,9 ($Imz-C^4$ y C^5), 129,4 (*m*-Mes), 134,6 (*o*-Mes), 135,3 (*ipso*-Mes), 139,1 (*p*-Mes). Isómero *syn*: δ 7,3 ($SiCH_2$), 18,3 (CH_3CH_2O), 21,0 (Mes-*p*-Me), 25,3 ($SiCH_2CH_2$), 29,1 (Mes-*o*-Me), 54,0 (CH_2Imz), 58,5 (CH_3CH_2O), 120,9 y 122,5 ($Imz-C^4$ y C^5), 129,1 (*m*-Mes), 134,7 (*o*-Mes), 135,6 (*ipso*-Mes), 139,3 (*p*-Mes). Coeficientes de difusión DOSY-NMR ($CDCl_3$, 25 °C) en torno a $5,8 \cdot 10^{-10} m^2s^{-1}$ para los dos rotámeros. MS (ESI⁺/TOF, $CH_2Cl_2/MeOH/NH_4HCOO$ 5 mM): m/z 889,3779 $[Ag(NHC)_2]^+$.

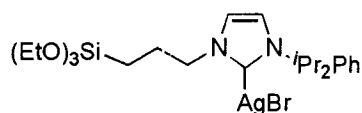
25



Ejemplo 15. Preparación del complejo de plata 3(Si)3.

El compuesto **3(Si)3** se preparó de como se describe para el complejo **3(Si)1** del Ejemplo 13, partiendo de la sal de imidazolio **2(Si)3** descrita en el Ejemplo 6 (2,50 g, 5,2 mmol) y

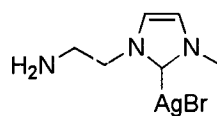
óxido de plata (0,60 g, 2,6 mmol). El complejo **3(Si)3** se obtuvo como un sólido aceitoso de color amarillo (3,14 g, 98%), cuya estructura en disolución se corresponde con una formulación $[\text{Ag}(\text{NHC})_2][\text{AgBr}_2]$ que da lugar a los rotámeros *syn* y *anti* (70:30) en equilibrio. Anal. Calc. para $\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_2\text{Ag}_2\text{Br}_2$ (1240,89): C, 46,46; H, 6,50; N, 4,51%;
 5 Encontrado: C, 46,84; H, 6,88; N, 5,01%. RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): Isómeros *anti* y *syn*:
 δ 0,67 (m, 8H, SiCH_2), 1,15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,20 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz,
 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,21 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$ Hz, 36H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2,03 (m, 8H, SiCH_2CH_2), 2,36
 (sep., $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,85 (c, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$ Hz, 24H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4,33 (m, 8H,
 CH_2Imz), 7,00 y 7,20 (2 x d, $^3J_{\text{H,H}} = 1,7$ Hz, 2 x 4H, Imz-H^4 y H^5), 7,22 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7$ Hz,
 10 8H, *m*-Ph), 7,47 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7$ Hz, 4H, *p*-Ph). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz): Isómero *anti*:
 δ 7,5 (SiCH_2), 18,3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 24,3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25,4 (SiCH_2CH_2), 28,1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 54,1
 (CH_2Imz), 58,6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 121,5 y 123,7 (Imz-C^4 y C^5), 124,2 (*p*-Ph), 129,7 (*m*-Ph),
 145,6 (*o*-Ph), 145,9 (*ipso*-Ph). Isómero *syn*: δ 7,3 (SiCH_2), 18,3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 24,5
 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25,2 (SiCH_2CH_2), 28,3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 53,7 (CH_2Imz), 58,5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 121,5 y
 15 123,7 (Imz-C^4 y C^5), 125,7 (*p*-Ph), 130,5 (*m*-Ph), 145,6 (*o*-Ph), 145,9 (*ipso*-Ph).
 Coeficientes de difusión DOSY-NMR (CDCl_3 , 25 °C) en torno a $5,7 \cdot 10^{-10}$ m^2s^{-1} para los
 dos rotámeros. MS (ESI⁺/TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 973,4667
 $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]^+$.

**3(Si)3**

20

Ejemplo 16. Preparación del complejo de plata 3(A)1.

El compuesto **3(A)1** se preparó de forma similar a la descrita para el complejo **3(Si)1** del
 25 Ejemplo 13, partiendo de la sal de imidazolio **2(A)1** descrita en el Ejemplo 7 (0,80 g, 3,7
 mmol) y óxido de plata (0,43 g, 1,9 mmol). El complejo **3(A)1** se obtuvo como un sólido
 aceitoso de color amarillo (1,03 g, 88%). Anal. Calc. para $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{AgBr} \cdot 0,1\text{C}_6\text{H}_{14}$ (321,56):
 C, 24,65; H, 3,89; N, 13,07%; Encontrado: C, 24,95; H, 4,09; N, 13,25%. RMN ^1H (CDCl_3 ,
 300 MHz): δ 3,09 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,5$ Hz, 2H, NH_2CH_2), 3,83 (s, 3H, Imz-Me), 4,14 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,5$
 30 Hz, 2H, CH_2Imz), 6,96 y 7,05 (2 x d, $^3J_{\text{H,H}} = 1,8$ Hz, 2 x 1H, Imz-H^4 y H^5). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 (CDCl_3 , 75 MHz): δ 38,8 (Imz-Me), 42,9 (NH_2CH_2), 54,7 (CH_2Imz), 121,6 y 122,1 (Imz-C^4 y
 C^5), 180,8 (Imz-C^2). MS (ESI⁺/TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 287,1763 [$\text{M} -$
 $\text{Br} + 3\text{H}_2\text{O}$]⁺.



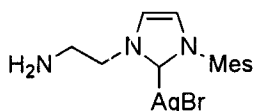
3(A)1

Ejemplo 17. Preparación del complejo de plata 3(A)2.

5

El compuesto **3(A)2** se preparó de forma similar a la descrita para el complejo **3(Si)1** del Ejemplo 13, partiendo de la sal de imidazolio **2(A)2** descrita en el Ejemplo 8 (3,20 g, 10,0 mmol) y óxido de plata (1,18 g, 5,1 mmol). El complejo **3(A)2** se obtuvo como un sólido aceitoso de color amarillo (3,60 g, 86%). Anal. Calc. para $C_{14}H_{19}N_3AgBr \cdot 0,15(C_6H_{14})$ (430,02): C, 41,61; H, 4,95; N, 9,77%; Encontrado: C, 42,07; H, 4,91; N, 10,29%. RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,93 (s, 6H, Mes-*o*-Me), 2,31 (s, 3H, Mes-*p*-Me), 3,15 (t, $^3J_{H,H} = 5,6$ Hz, 2H, NH₂CH₂), 4,25 (t, $^3J_{H,H} = 5,6$ Hz, 2H, CH₂Imz), 6,91 y 7,28 (2 × d, $^3J_{H,H} = 1,7$ Hz, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 6,92 (s, 2H, *m*-Mes). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (CDCl₃, 75 MHz): δ 17,7 (Mes-*p*-Me), 21,1 (Mes-*o*-Me), 43,1 (CH₂Imz), 55,0 (NH₂CH₂), 121,4 y 122,6 (Imz-C⁴ y C⁵), 129,4 (*m*-Mes), 135,3 (*ipso*-Mes), 134,6 (*o*-Mes), 139,6 (*p*-Mes), 180,2 (Imz-C²). MS (ESI⁺/TOF CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 230.1656 [M – AgBr + H]⁺.

15



3(A)2

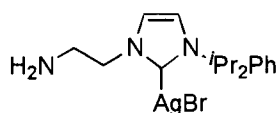
Ejemplo 18. Preparación del complejo de plata 3(A)3.

El compuesto **3(A)3** se preparó de forma similar a la descrita para el complejo **3(Si)1** del Ejemplo 13, partiendo de la sal de imidazolio **2(A)3** descrita en el Ejemplo 9 (3,60 g, 10,3 mmol) y óxido de plata (1,18 g, 5,1 mmol). El complejo **3(A)3** se obtuvo como un sólido aceitoso de color amarillo (4,30 g, 90%). Anal. Calc. para $C_{17}H_{25}N_3AgBr \cdot 0,25(C_6H_{14})$ (480,72): C, 46,22; H, 5,98; N, 8,74%; Encontrado: C, 46,75; H, 5,72; N, 8,53%. RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,11 (d, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1,18 (d, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2,32 (sep., $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 2H, (CH₃)₂CH), 3,17 (t, $^3J_{H,H} = 5,8$ Hz, 2H, NH₂CH₂), 4,26 (t, $^3J_{H,H} = 5,8$ Hz, 2H, CH₂Imz), 6,98 y 7,31 (2 × d, $^3J_{H,H} = 1,5$ Hz, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 7,23 (d, $^3J_{H,H} = 7,7$ Hz, 2H, *m*-Ph), 7,45 (t, $^3J_{H,H} = 7,7$ Hz, 1H, *p*-Ph). RMN $^{13}C\{^1H\}$

30

(CDCl₃, 75 MHz): δ 24,3 (CH(CH₃)₂), 24,6 (CH(CH₃)₂), 28,3 (CH(CH₃)₂), 43,2 (NH₂CH₂), 55,0 (CH₂Imz), 121,2 y 123,9 (Imz-C⁴ y C⁵), 124,3 (*m*-Ph), 130,5 (*ipso*-Ph), 134,6 (*o*-Ph), 145,6 (*p*-Ph), 182,8 (Imz-C²). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 272,2139 [M – AgBr + H]⁺.

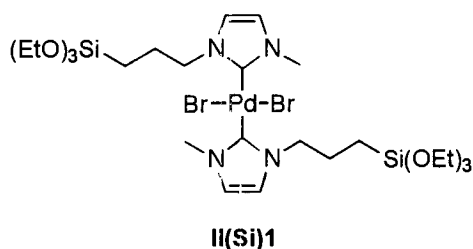
5



3(A)3

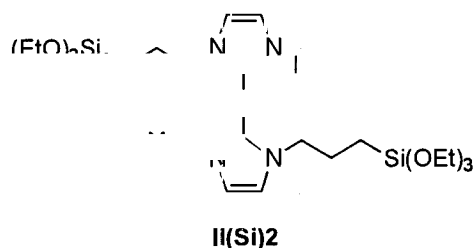
Ejemplo 19. Preparación del complejo de paladio II(Si)1.

- 10 En una ampolla de 50 mL se pesaron el carbeno de plata **3(Si)1** descrito en el Ejemplo 13 (0,39 g, 0,87 mmol) y PdBr₂(COD) (0,16 g, 0,43 mmol; COD = 1,5-ciclooctadieno). Después de someter los sólidos a vacío durante 5 min, se disolvió el sólido bajo argón en 10 mL de diclorometano y la disolución naranja resultante se dejó agitando a temperatura ambiente durante 1 h. Se filtró la mezcla para separar el haluro de plata que se forma
- 15 como producto secundario, se evaporó la disolución amarilla resultante y se lavó con hexano (2 × 15 mL), obteniéndose el producto **II(Si)1** como un sólido pulverulento de color amarillo (0,65 g, 89%), cuya estructura en disolución se corresponde con la presencia de los rotámeros *trans-syn* y *trans-anti* (50:50) en equilibrio. Anal. Calc. para C₂₆H₅₂N₄O₆Si₂PdBr₂ (839,11): C, 37,22; H 6,25; N 6,68%; Encontrado: C, 36,97; H, 6,07;
- 20 N, 6,79%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): Isómero *anti*: δ 0,72 (m, 4H, SiCH₂), 1,20 (t, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 18H, CH₃CH₂O), 2,20 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 3,81 (c, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 12H, CH₃CH₂O), 4,06 (s, 6H, Imz-Me), 4,44 (m, 4H, CH₂Imz), 6,79 y 6,88 (2 × d, ³J_{H,H} = 1,7 Hz, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). Isómero *syn*: δ 0,72 (m, 4H, SiCH₂), 1,20 (t, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 18H, CH₃CH₂O), 2,20 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 3,81 (c, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 12H, CH₃CH₂O), 4,03 (s, 6H, Imz-Me),
- 25 4,44 (m, 4H, CH₂Imz), 6,79 y 6,86 (2 × d, ³J_{H,H} = 1,7 Hz, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): Isómero *anti*: δ 7,7 (SiCH₂), 18,3 (CH₃CH₂O), 24,4 (SiCH₂CH₂), 37,9 (Imz-Me), 53,1 (CH₂Imz), 58,6 (CH₃CH₂O), 121,1 y 121,8 (Imz-C⁴ y C⁵), 169,2 (Imz-C⁴). Isómero *syn*: δ 7,5 (SiCH₂), 18,3 (CH₃CH₂O), 24,3 (SiCH₂CH₂), 37,9 (Imz-Me), 52,8 (CH₂Imz), 58,5 (CH₃CH₂O), 121,0 y 121,7 (Imz-C⁴ y C⁵), 169,2 (Imz-C²). IR (KBr): ν 3080-
- 30 3150 (m, arC-H st), 1525 (s, C=N st), 1380-1480 (m, arC=C st), 1080 (w, Si-O-C st), 960 (w, Si-O-C st), 720-790 (m, Si-C st), 690 cm⁻¹ (m, Si-O st). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 856,1157 [M + NH₄]⁺, 759,1635 [M – Br]⁺.



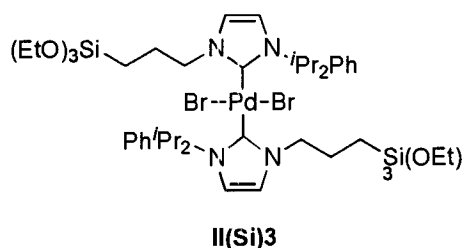
Ejemplo 20. Preparación del complejo de paladio II(Si)2.

- 5 El compuesto **II(Si)2** se preparó del mismo modo que el compuesto **II(Si)1** del Ejemplo 19, partiendo del carbeno de plata **3(Si)2** descrito en el Ejemplo 14 (0,45 g, 0,81 mmol) y de $\text{PdBr}_2(\text{COD})$ (0,15 g, 0,41 mmol). El complejo **II(Si)2** se obtuvo como un sólido pulverulento de color amarillo (0,83 g, 97%), cuya estructura en disolución se corresponde con la presencia de los rotámeros *trans-syn* y *trans-anti* (56:44) en equilibrio.
- 10 Anal. Calc. $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_2\text{PdBr}_2$ (1047,41): C, 48,16; H, 6,54; N, 5,35%; Encontrado: C, 48,41; H, 6,44; N, 5,41%. RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): Isómero *anti*: δ 0,47 (m, 4H, SiCH_2), 1,20 (m, 18H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1,89 (m, 4H, SiCH_2CH_2), 2,22 (s, 12H, *Mes-o-Me*), 2,33 (s, 6H, *Mes-p-Me*), 3,83 (m, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4,17 (m, 4H, CH_2Imz), 6,70 y 6,98 (2 \times d, $^3J_{\text{H,H}} = 1,5$ Hz, 2 \times 2H, Imz-H^4 y H^5), 6,94 (s, 4H, *m-Mes*). Isómero *syn*: δ 0,73 (m, 4H, SiCH_2), 1,23
- 15 (m, 18H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1,89 (m, 4H, SiCH_2CH_2), 1,91 (s, 12H, *Mes-o-Me*), 2,43 (s, 6H, *Mes-p-Me*), 3,81 (m, 12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4,61 (m, 4H, CH_2Imz), 6,63 y 6,93 (2 \times d, $^3J_{\text{H,H}} = 1,5$ Hz, 2 \times 2H, Imz-H^4 y H^5), 6,81 (s, 4H, *m-Mes*). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz): Isómero *anti*: δ 7,1 (SiCH_2), 18,4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 19,4 (*Mes-p-Me*), 23,9 (SiCH_2CH_2), 29,7 (*Mes-o-Me*), 53,1 (CH_2Imz), 58,4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 120,8 y 122,7 (Imz-C^4 y C^5), 128,8 (*m-Mes*), 136,0 (*ipso-Mes*), 136,6 (*o-Mes*), 138,2 (*p-Me*), 169,7 (Imz-C^2). Isómero *syn*: δ 7,5 (SiCH_2), 19,8
- 20 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 21,0 (*Mes-p-Me*), 24,3 (SiCH_2CH_2), 29,3 (*Mes-o-Me*), 53,7 (CH_2Imz), 58,4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 121,1 y 122,7 (Imz-C^4 y C^5), 128,7 (*m-Mes*), 135,5 (*ipso-Mes*), 135,9 (*o-Mes*), 137,4 (*p-Mes*), 169,6 (Imz-C^2). IR (KBr): ν 3080-3170 (m, arC-H st), 1620 (m, arC=C st), 1590 (s, C=N st), 1380-1450 (m, arC=C st), 1072 (w, Si-O-C st), 943 (w, Si-O-C st), 722-
- 25 800 (m, Si-C st), 703 cm^{-1} (m, Si-O st). MS (ESI^+/TOF , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 1064,2414 [$\text{M} + \text{NH}_4$] $^+$.



Ejemplo 21. Preparación del complejo de paladio II(Si)3.

- 5 El compuesto II(Si)3 se preparó como se ha descrito para el compuesto II(Si)1 del Ejemplo 19, partiendo del carbeno de plata 3(Si)3 descrito en el Ejemplo 15 (0,44 g, 0,70 mmol) y de PdBr₂(COD) (0,13 g, 0,35 mmol). El complejo II(Si)3 se obtuvo como un sólido pulverulento de color amarillo (0,75 g, 95%), cuya estructura en disolución se corresponde con la presencia de los rotámeros *trans-syn* y *trans-anti* (60:40) en equilibrio.
- 10 Anal. Calc. C₄₈H₈₀N₄O₆Si₂PdBr₂ (1131,57): C, 50,95; H, 7,13; N, 4,95%; Encontrado: C, 50,86; H 6,63; N 5,07%. RMN ¹H (DMSO-d⁶, 300 MHz): Isómero *anti*: δ 0,49 (m, 4H, SiCH₂), 1,13 (m, 42H, CH(CH₃)₂, CH₃CH₂O), 1,89 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 2,45 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 3,72 (m, 12H, CH₃CH₂O), 4,07 (m, 4H, CH₂Imz), 7,15-7,80 (m, 10H, Imz-H⁴ y H⁵, *p*-Ph, *m*-Ph). Isómero *syn*: δ 0,58 (m, 4H, SiCH₂), 1,13 (m, 42H, CH(CH₃)₂, CH₃CH₂O),
- 15 1,89 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 2,45 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 3,72 (m, 12H, CH₃CH₂O), 4,20 (m, 4H, CH₂Imz), 7,15-7,80 (m, 10H, Imz-H⁴ y H⁵, *p*-Ph, *m*-Ph). RMN ¹³C{¹H} (DMSO-d⁶, 75 MHz): δ 8,7 (SiCH₂), 14,6 (CH₃CH₂O), 23,1 (SiCH₂CH₂), 23,6 (CH(CH₃)₂), 27,3 (CH(CH₃)₂), 52,6 (CH₂Imz), 57,4 (CH₃CH₂O), 121,1 y 122,2 (Imz-C⁴ y C⁵), 123,4 (*p*-Ph), 129,6 (*m*-Ph), 134,1 (*ipso*-Ph), 144,4 (*o*-Ph). IR (KBr): ν 3030-3120 (m, arC-H st), 1625 (m, arC=C st),
- 20 1512 (s, C=N st), 1330-1500 (m, arC=C st), 1123 (w, Si-O-C st), 946 (w, Si-O-C st), 700-800 (m, Si-C st), 685 cm⁻¹ (m, Si-O st). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 899,3888 [M - 4EtOH - Br + MeOH], 856,1127 [M - 5EtOH - Br + NH₄OH]⁺, 776,1865 [M - 6EtOH - Br]⁺.



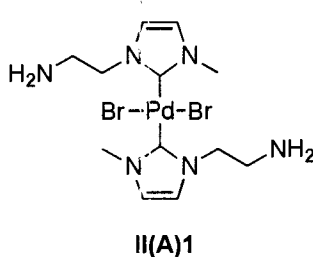
25

Ejemplo 22. Preparación del complejo de paladio II(A)1.

El compuesto **II(A)1** se preparó como se ha descrito para el compuesto **II(Si)1** del Ejemplo 19, partiendo del carbeno de plata **3(A)1** descrito en el Ejemplo 16 (1,00 g, 3,2 mmol) y de PdBr₂(COD) (0,60 g, 1,6 mmol). El complejo **II(A)1** se obtuvo como un sólido amarillo aceitoso (0,70 g, 85%), cuya caracterización por RMN requirió su transformación en la sal de amonio, **[II(A)1]²⁺**, por tratamiento con un exceso de NH₄Cl y cuya estructura en disolución se corresponde con la presencia de los rotámeros *trans-syn* y *trans-anti* (30:70) en equilibrio. Anal. Calc. C₁₂H₂₂N₆PdBr₂ (516,57): C, 27,90; H, 4,29; N, 16,27%; Encontrado: C, 28,10; H 4,76; N, 16,05 %. RMN ¹H (DMSO-d⁶, 300 MHz, **[II(A)1]²⁺**):

10 Isómero *anti*: δ 2,88 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 4H, CH₂Imz), 3,83 (s, 6H, Imz-Me), 4,08 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 4H, NH₂CH₂), 7,67 y 7,70 (2 × s, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). Isómero *syn*: δ 2,88 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 4H, CH₂Imz), 3,74 (s, 6H, Imz-Me), 4,24 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 4H, NH₂CH₂), 7,40 y 7,43 (2 × s, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). RMN ¹³C{¹H} (DMSO-d⁶, 75 MHz, **[II(A)1]²⁺**):

15 Isómero *anti*: δ 37,6 (Imz-Me), 40,8 (CH₂Imz), 51,5 (NH₂CH₂), 122,0 y 122,8 (Imz-C⁴ y C⁵), 177,8 (Imz-C²). gHMBC-({¹H, ¹⁵N}) (CDCl₃, 293K): δ -190 (N_{Imz}), -198 (N_{Imz}), -345 (NH₂). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 453,1629 [M - HBr + NH₄]⁺, 436,1562 [M - Br]⁺, 355,0865 [M - HBr - Br]⁺.



20

Ejemplo 23. Preparación del complejo de paladio **II(A)2**.

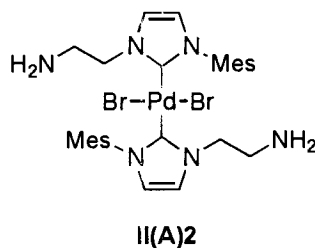
El compuesto **II(A)2** se preparó como se ha descrito para el compuesto **II(Si)1** del Ejemplo 19, partiendo del carbeno de plata **3(A)2** descrito en el Ejemplo 17 (0,50 g, 1,2 mmol) y de PdBr₂(COD) (0,22 g, 0,60 mmol). El complejo **II(A)2** se obtuvo como un sólido amarillo aceitoso (0,38 g, 88%), cuya caracterización por RMN requirió su transformación en la sal de amonio, **[II(A)2]²⁺**, por tratamiento con un exceso de NH₄Cl y cuya estructura en disolución se corresponde con la presencia de los rotámeros *trans-syn* y *trans-anti* (20:80) en equilibrio. Anal. Calc. C₂₈H₃₈N₆PdBr₂ (724,87): C, 46,39; H, 5,28; N, 11,59%;

25 Encontrado: C, 46,44; H, 5,78; N, 11,59%. RMN ¹H (DMSO-d⁶, 300 MHz, **[II(A)2]²⁺**):

30 Isómero *anti*: δ 1,85 (s, 12H, Mes-*o*-Me), 2,32 (s, 6H, Mes-*p*-Me), 2,93 (t, ³J_{H,H} = 5,8 Hz,

4H, CH₂Imz), 4,12 (t, ³J_{H,H} = 5,8 Hz, 4H, NH₂CH₂), 7,02 (s, 4H, *m*-Mes), 7,44 y 7,67 (2 × d, ³J_{H,H} = 1,8 Hz, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). Isómero *syn*: δ 1,91 (s, 12H, Mes-*o*-Me), 2,36 (s, 6H, Mes-*p*-Me), 2,96 (t, ³J_{H,H} = 5,8 Hz, 4H, CH₂Imz), 4,19 (t, ³J_{H,H} = 5,8 Hz, 4H, NH₂CH₂), 6,92 (s, 4H, *m*-Mes), 7,36 y 7,62 (2 × d, ³J_{H,H} = 1,7 Hz, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). RMN ¹³C{¹H} (DMSO-d⁶, 75 MHz, [II(A)2]²⁺): Isómero *anti*: δ 16,7 (Mes-*p*-Me), 20,1 (Mes-*o*-Me), 43,4 (CH₂Imz), 53,6 (NH₂CH₂), 121,9 y 122,5 (Imz-C⁴ y C⁵), 128,4 (*m*-Mes), 128,7 (*ipso*-Mes), 134,0 (*o*-Mes), 137,9 (*p*-Mes), 171,5 (Imz-C²). gHMBC-{¹H, ¹⁵N} (CDCl₃, 293K): δ -191 (N_{Imz}), -192 (N_{Imz}), -368 (NH₂). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 644,9697 [M - Br]⁺, 563,2124 [M - Br - HBr]⁺.

10



Ejemplo 24. Preparación del complejo de paladio II(A)3.

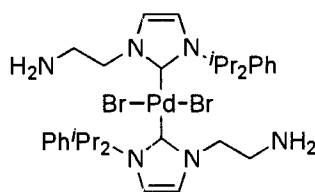
15 El compuesto II(A)3 se preparó como se ha descrito para el compuesto II(Si)1 del Ejemplo 19, partiendo del carbeno de plata 3(A)3 descrito en el Ejemplo 18 (0,50 g, 0,85 mmol) y de PdBr₂(COD) (0,16 g, 0,42 mmol). El complejo II(A)3 se obtuvo como un sólido amarillo aceitoso (0,58 g, 84%), cuya caracterización por RMN requirió su transformación en la sal de amonio, [II(A)3]²⁺, por tratamiento con un exceso de NH₄Cl y cuya estructura

20 en disolución se corresponde con la presencia de los rotámeros *trans-syn* y *trans-anti* (25:75) en equilibrio. Anal. Calc. C₃₄H₅₀N₆PdBr₂ (809,03): C, 50,48; H, 6,23; N, 10,39%; Encontrado: C, 50,07; H, 5,98; N, 10,13%. ¹H NMR (DMSO-d⁶, 300 MHz, [II(A)3]²⁺): Isómero *anti*: δ 1,07 (d, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 2,26 (sep., ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 2,89 (m, 4H, CH₂Imz), 4,08 (m, 4H, NH₂CH₂), 7,32 (d, ³J_{H,H} = 7,9 Hz, 4H, *m*-Ph), 7,49 (t, ³J_{H,H} = 7,9 Hz, 2H, *p*-Ph), 7,61 y 7,71 (2 × d, ³J_{H,H} = 1,6 Hz, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). Isómero *syn*: δ 1,12 (d, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 2,26 (sep., ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 2,99 (m, 4H, CH₂Imz), 4,22 (m, 4H, NH₂CH₂), 7,32 (d, ³J_{H,H} = 7,7 Hz, 4H, *m*-Ph), 7,45 (t, ³J_{H,H} = 7,7 Hz, 2H, *p*-Ph), 7,59 y 7,67 (2 × d, ³J_{H,H} = 1,5 Hz, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). ¹³C{¹H} NMR (DMSO-d⁶, 75 MHz, [II(A)3]²⁺): Isómero *anti*: δ 23,3 (CH(CH₃)₂), 23,6

25 CH(CH₃)₂), 27,2 (CH(CH₃)₂), 42,5 (CH₂Imz), 53,5 (NH₂CH₂), 121,9 y 123,9 (Imz-C⁴ y C⁵), 123,4 (*m*-Ph), 129,5 (*ipso*-Ph), 134,5 (*o*-Ph), 144,9 (*p*-Ph), 181,3 (Imz-C²). gHMBC-{¹H,

30

^{15}N] (CDCl_3 , 293K): δ -187 (N_{Imz}), -205 (N_{Imz}), -377 (NH_2). MS (ESI⁺/TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 837,3255 [$\text{M} - \text{Br} + \text{HCOOH} + \text{HCOONH}_4$]⁺, 755,4001 [$\text{M} - 2\text{HBr} + 2\text{HCOOH} + \text{NH}_4$]⁺.



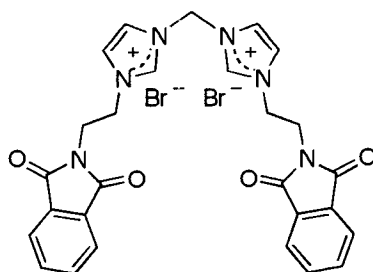
II(A)3

5

Ejemplo 25. Preparación de la sal de imidazolio 4.4.

En una ampolla de 25 mL se colocó el bis(imidazolil)metano de partida (0,26 g, 1,7 mmol) y la N-(2-bromoetil)ftalimida (1,11 g, 4,4 mmol). Después de someter los sólidos a vacío durante 5 min, se disolvieron en 5 mL de CH_3CN seco y se calentó la disolución resultante a 120 °C durante 48 h. Tras filtrar y secar el sólido, se obtuvo la sal **4.4** como un sólido pulverulento de color blanco (1,05 g, 91%). Anál. Calc. para $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (692,36): C, 46,84; H, 4,08; N, 12,14%; Encontrado: C, 47,03; H, 4,01; N, 12,03%. RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 300 MHz): δ 3,99 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4,6$ Hz, 4H, CH_2ftal), 4,53 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4,6$ Hz, 4H, CH_2Imz), 6,71 (s, 2H, CH_2), 7,82 (s, 8H, *o*-ftal, *m*-ftal), 7,92 y 8,02 (2 × s, 2 × 2H, Imz- H^4 y H^5), 9,56 (s, 2H, Imz- H^2). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 75 MHz): δ 37,4 (CH_2ftal), 47,9 (CH_2Imz), 57,8 (CH_2), 121,5 y 123,4 (Imz- C^4 y C^5), 122,7 (*o*-ftal), 131,0 (*ipso*-ftal), 134,1 (*m*-ftal), 137,6 (Imz- C^2), 167,2 (C=O). MS (ESI⁺/TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 495,1763 [$\text{M} - \text{HBr} - \text{Br}$]⁺.

20

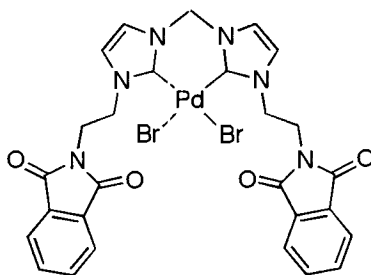


4.4

Ejemplo 26. Preparación del complejo quelato de paladio 5.4.

25

En una ampolla de 15 mL con tapa roscada se pesó la sal de bisimidazolio **4.4** descrita en el Ejemplo 25 (0,50 g, 0,76 mmol) y se disolvió en 1 mL de DMSO, sobre esa disolución se añadió un equivalente de acetato de paladio (0,17 g, 0,76 mmol). La suspensión resultante se calentó a 50 °C con agitación durante 2 h. Tras estas 2 h, se subió progresivamente la temperatura hasta 110 °C a lo largo de 3 h. La disolución rojiza resultante se pasó a través de una columna de celite de unos 2,0 cm de altura y 1,5 cm de diámetro. Tras evaporar el DMSO y secar el sólido, se obtuvo el carbeno quelato de paladio **5.4** como un sólido de color gris (0,49 g, 85%). Anál. Calc. para $C_{27}H_{22}N_6O_4PdBr_2 \cdot H_2O$ (778,74): C, 41,64; H, 3,11; N, 10,79%; Encontrado: C, 41,48; H, 3,23; N, 10,95%. RMN 1H (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 3,80-4,10 (2 x m, 2 x 2H, CH_2 ftal), 4,11 y 5,15 (2 x m, 2 x 2H, CH_2 lmz), 6,25 (m, 2H, CH_2), 7,33 y 7,52 (2 x s, 2 x 1H, Imz- H^4 y H^5), 7,60 (s, 8H, *o*-ftal y *m*-ftal). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 37,5 (CH_2 ftal), 48,5 (CH_2 lmz), 62,1 (CH_2), 120,8 y 121,3 (Imz- C^4 y C^5), 122,3 (*o*-ftal), 130,7 (*ipso*-ftal), 133,6 (*m*-ftal), 159,6 (Imz- C^2), 166,7 (C=O). MS (ESI $^+$ /TOF, CH_2Cl_2 /MeOH/ NH_4HCOO 5 mM): m/z 761,039 [M + H] $^+$, 697,126 [M - HBr + NH_4] $^+$, 617,086 [M - 2HBr + NH_4] $^+$.



5.4

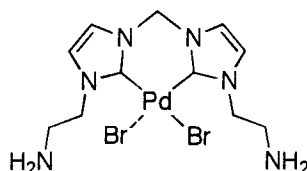
Ejemplo 27. Preparación del complejo quelato de paladio III(A)4.

20

En una ampolla de 25 mL se pesó el complejo de paladio **5.4** descrito en el Ejemplo 26 (1,00 g, 1,3 mmol) y se disolvió en 2 mL de CH_3CN seco. Sobre la suspensión formada, se añadieron 40 equivalentes de hidrazina (2,50 mL, 52,0 mmol), dando una disolución transparente. Tras una hora de reacción a temperatura ambiente, se filtró la ftalilhidracina formada, se evaporó el disolvente y se lavó con THF caliente utilizando un equipo soxhlet, obteniéndose el producto III(A)4 como un sólido beis (0,50 g, 82%). Anal. Cal. para $C_{11}H_{20}N_6OPdBr_2 \cdot H_2O$ (518,54): C, 25,48; H, 3,89; N, 16,21%; Encontrado C, 25,46; H, 4,02; N, 16,23%. RMN 1H (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 3,03 (s ancho, 4H, CH_2 lmz), 4,23 (s ancho, 4H, NH_2CH_2), 4,70 (s ancho, 4H, NH_2), 6,34 (s, 2H, CH_2), 7,62 y 7,69 (2 x s, 2 x 1H, Imz- H^4 y H^5). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 40,3 (CH_2 lmz), 49,3 (NH_2CH_2),

30

61,3 (CH₂), 120,6 y 122,7 (Imz-C⁴ y C⁵), 152,0 (Imz-C²). gHMBC-¹H, ¹⁵N} (DMSO-d⁶, 293K): δ -197 (N_{Imz}), -203 (N_{Imz}), -381 (NH₂). IR (KBr): ν 3393 (NH₂ st), 3030-3100 (m, arC-H st), 1590-1610 (m, arC=C st), 1530 (s, C=N st), 1395-1480 cm⁻¹ (m, arC=C st). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 420,9814 [M - Br]⁺, 365,1714 [M - 2HBr + Na]⁺, 339,0556 [M - HBr - Br]⁺.



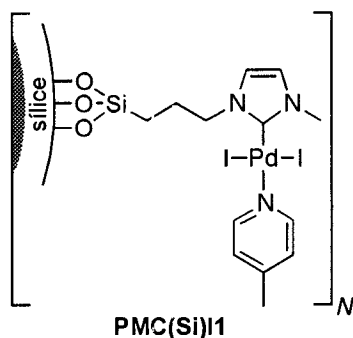
III(A)4

Ejemplo 28. Preparación de PMC(Si)I1.

10

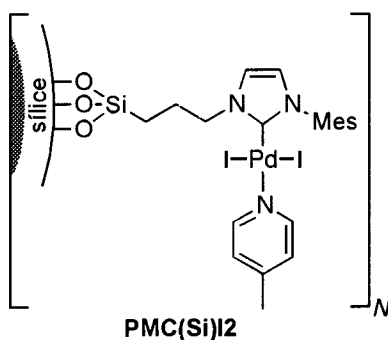
En un vial Eppendorf de 25 mL se añadieron 15 mg de **PMs** recubiertas de sílice (Silica-Adembeads 300 nm de Ademtech: núcleo de maghemita (γ-Fe₂O₃); contenido en óxido metálico >70%, magnetización de saturación: 40 emu/g; densidad de grano: 1,8-2 g/cm³; superficie específica 10 m²/g), 1 mL de Tx (Tx = disolución acuosa de TritónTM X405 al 0,21%v), 1 mL de etanol y 175 μL de una disolución acuosa de amoniaco al 30%, para después sonicar la muestra utilizando un instrumento Hielscher modelo UPS200S de 200 W, durante 5 min y a la mitad de su potencia máxima. En otro vial se pesó el complejo **I(Si)1** descrito en el Ejemplo 10 (93,75 μmol) y se disolvió en 4,5 mL de etanol. Bajo agitación mecánica (utilizando un agitador/calefactor Bioshake iQ de QInstruments) sobre la suspensión de **PMs** se adicionó gota a gota la disolución del complejo durante 2,5 h, a 25 °C y 750 rpm y sonicando cada 15 min para favorecer la dispersión de las partículas. A continuación se calentó hasta 40 °C y se dejó agitando 1 h más a 750 rpm. Con ayuda de un imán externo, se decantó la disolución y se lavaron las partículas con etanol, con fracciones de 5 mL hasta que los lavados fueron incoloros, posteriormente se lavó con Pluronic® F127 (0,30 %v) (3 × 5 mL) y finalmente con Tx (3 × 5 mL). Se obtuvieron las **PMC(Si)I1** como un sólido pulverulento de color marrón, que se conservó a 5 °C dispersado en 5 mL de Tx 0,21%. ICP-MS: 0,28 %w Pd. IR ATR: ν 1620 (m, arC=C st), 1502 (s, C=N st), 1380-1480 (m, arC=C st), 800 cm⁻¹ (m, Si-C st). TEM: partículas magnéticas esféricas de tamaño comprendido entre 280-340 nm con un grosor promedio del recubrimiento de sílice de 1,5 nm para la capa de sílice.

30



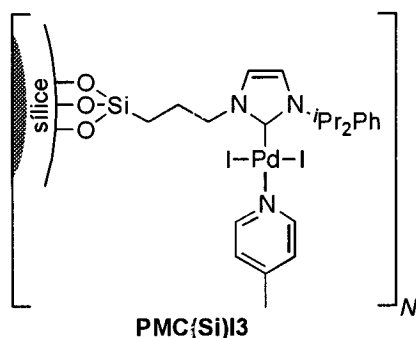
Ejemplo 29. Preparación de PMC(Si)I2.

- 5 Las **PMC(Si)I2** se prepararon como se ha descrito para **PMC(Si)I1** en el Ejemplo 28, pero utilizando el complejo **I(Si)2** descrito en el Ejemplo 11. Se obtuvieron como un sólido pulverulento de color marrón, que se conservó a 5 °C dispersadas en 5 mL de Tx 0,21%. ICP-MS: 0,77 %w Pd. IR ATR: ν 1615 (m, arC=C st), 1501 (s, C=N st), 1380-1480 (m, arC=C st), 780 cm^{-1} (m, Si-C st). TEM: partículas magnéticas esféricas de tamaño comprendido entre 265-345 nm con un grosor promedio del recubrimiento de sílice de 2,0 nm para la capa de sílice.
- 10



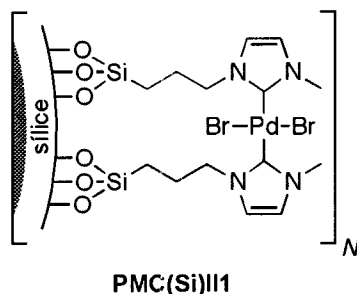
15 Ejemplo 30. Preparación de PMC(Si)I3.

- Las **PMC(Si)I3** se prepararon como se ha descrito para **PMC(Si)I1** en el Ejemplo 28, pero utilizando el complejo **I(Si)3** descrito en el Ejemplo 12. Se obtuvieron como un sólido pulverulento de color marrón, que se conservó a 5 °C dispersadas en 5 mL de Tx 0,21%.
- 20 ICP-MS: 0,66 %w Pd. IR ATR: ν 1560-1640 (m, arC=C st), 1330-1480 (m, arC=C st), 770 cm^{-1} (m, Si-C st). TEM: partículas magnéticas esféricas de tamaño comprendido entre 280-350 nm.



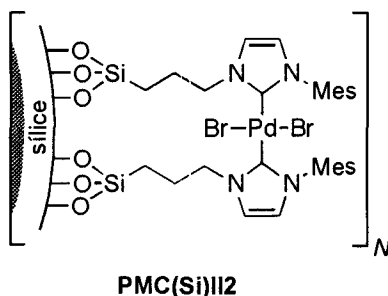
Ejemplo 31. Preparación de PMC(Si)II1.

- 5 Las **PMC(Si)II1** se prepararon como se ha descrito para **PMC(Si)I1** en el Ejemplo 28, pero utilizando el complejo **II(Si)1** descrito en el Ejemplo 19. Se obtuvieron como un sólido pulverulento de color marrón, que se conservó a 5 °C dispersadas en 5 mL de Tx 0,21%. ICP-MS: 0,24 %w Pd. IR ATR: ν 3080-3150 (m, arC-H st), 1380-1530 (m, C=N st, arC=C st). TEM: partículas magnéticas esféricas de tamaño comprendido entre 260-330
- 10 nm.



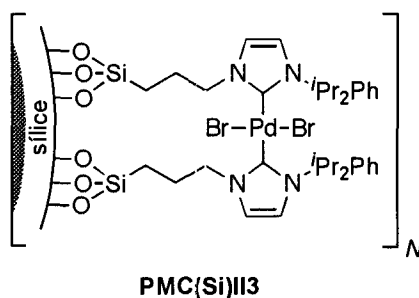
Ejemplo 32. Preparación de PMC(Si)II2.

- 15 Las **PMC(Si)II2** se prepararon como se ha descrito para **PMC(Si)I1** en el Ejemplo 28, pero utilizando el complejo **II(Si)2** descrito en el Ejemplo 20. Se obtuvieron como un sólido pulverulento de color marrón, que se conservó a 5 °C dispersadas en 5 mL de Tx 0,21%. ICP-MS: 0,51 %w Pd. IR ATR: ν 3060-3200 (m, arC-H st), 1620-1650 (s, arC=C
- 20 st), 1350-1520 (m, C=N st, arC=C st). TEM: partículas magnéticas esféricas de tamaño comprendido entre 290-350 nm.



Ejemplo 33. Preparación de PMC(Si)II3.

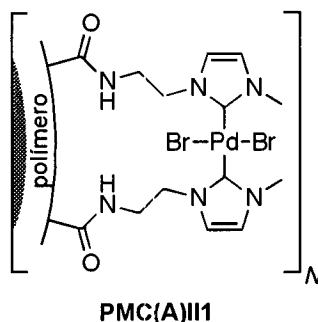
- 5 Las **PMC(Si)II3** se prepararon como se ha descrito para **PMC(Si)I1** en el Ejemplo 28, pero utilizando el complejo **II(Si)3** descrito en el Ejemplo 21. Se obtuvieron como un sólido pulverulento de color marrón, que se conservó a 5 °C dispersadas en 5 mL de Tx 0,21%. ICP-MS: 0,43 %w Pd. IR ATR: ν 3050-3180 (m, arC-H st), 1620-1650 (s, arC=C st), 1380-1520 (m, C=N st, arC=C st). TEM: partículas magnéticas esféricas de tamaño
- 10 comprendido entre 280-360 nm.



Ejemplo 34. Preparación de PMC(A)II1.

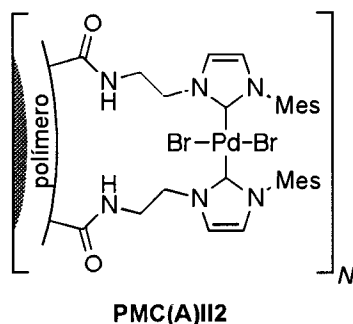
- 15 En un vial de 5 mL se pesaron 15 mg de de **PMs** recubiertas de poliestireno entrecruzado funcionalizado con grupos ácido carboxílico (Carboxyl-Adembeads 200 nm de Ademtech: núcleo de maghemita (γ -Fe₂O₃); contenido en óxido metálico >70%, magnetización de saturación: 40 emu/g; 300 mmol COOH/g de MNPs, densidad de grupos COOH en
- 20 superficie: 20 μ mol/m², densidad de grano: 1,8-2 g/cm³; superficie específica 15 m²/g) que se suspendieron en 1,5 mL de Tx/MeOH (2:1; Tx = disolución acuosa de Tritón™ X405 al 0,21%v) y se sonicaron con un instrumento Hielscher modelo UPS200S de 200 W durante 5 min y a la mitad de su potencia máxima. Por otro lado se preparó una disolución en DMF del complejo **II(A)1** descrito en el Ejemplo 22 (45 μ mol). Se colocaron
- 25 250 μ L de ambas mezclas en seis viales Eppendorf de 1,5 mL utilizados, de tal forma que

cada uno de ellos contenía 0,75 μmol de grupos COOH y 15,0 μmol de grupos NH , y sobre cada uno se añadieron 200 μL de una disolución de carbodiimida CHMC (N-ciclohexil-N'-(2-[N-metilmorfolino]etil)carbodiimida) en Tx ($[\text{CHMC}] = 0,03 \text{ M}$). Se completó cada vial Eppendorf con 350 μL de Tx/MeOH (2:1) hasta un volumen final de 1 mL en cada vial. Una vez preparadas las seis muestras, se pusieron bajo agitación mecánica (utilizando un agitador de carrusel "rotator SB2" de Stuart) a 20 rpm durante 16 h a temperatura ambiente. Después se decantaron las disoluciones con ayuda de un imán, se lavaron las **Tabla 3** muestras sucesivamente con una disolución acuosa de NaOH 10 mM (2 x 1 mL), con Tx (2 x 1 mL), con una mezcla THF/Tx (2:1) en fracciones de 1 mL hasta que las aguas de lavado fueron incoloras. Se obtuvieron las **PMC(A)II1** como un sólido pulverulento de color marrón, que se conservó a 5 °C dispersado en 1 mL de Tx 0,21%. ICP-MS: 0,26 %w Pd. IR (KBr): ν 2900-3000 (m, arC-H st), 1723 (C=O st), 1601 (m, arC=C st), 1493 (s, C=N st), 1450-1480 (m, arC=C st), 1260 cm^{-1} (C-N st (amida)). pH en el punto isoeléctrico del potencial Z: P.I. = 4,8 [P.I.(PMs de partida) = 2,9]. TEM: partículas magnéticas esféricas de tamaño comprendido entre 160-230 nm.



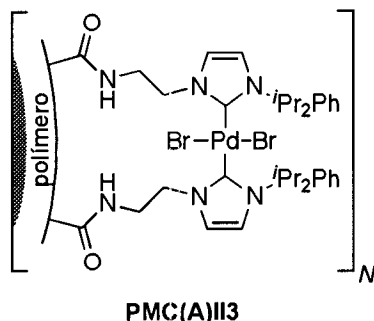
Ejemplo 35. Preparación de PMC(A)II2.

Las **PMC(A)II2** se prepararon como se ha descrito para **PMC(A)II1** en el Ejemplo 34, pero utilizando el complejo **II(A)2** descrito en el Ejemplo 23. Se obtuvieron como un sólido pulverulento de color marrón, que se conservó a 5 °C dispersadas en 1 mL de Tx 0,21%. ICP-MS: 0,54 %w Pd. IR (KBr): ν 2900-3000 (m, arC-H st), 1724 (C=O st), 1601 (m, arC=C st), 1492 (s, C=N st), 1450-1480 (m, arC=C st), 1260 cm^{-1} (C-N st (amida)). pH en el punto isoeléctrico del potencial Z: P.I. = 4,3 [P.I.(PMs de partida) = 2,9]. TEM: partículas magnéticas esféricas de tamaño comprendido entre 190-270 nm.



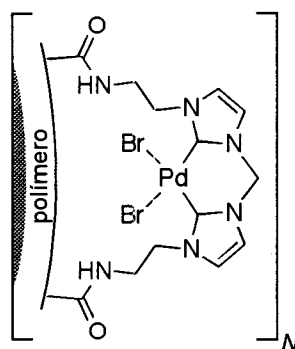
Ejemplo 36. Preparación de PMC(A)II3.

- 5 Las **PMC(A)II3** se prepararon como se ha descrito para **PMC(A)II1** en el Ejemplo 34, pero utilizando el complejo **II(A)3** descrito en el Ejemplo 24. Se obtuvieron como un sólido pulverulento de color marrón, que se conservó a 5 °C dispersadas en 1 mL de Tx 0,21%. ICP-MS: 0,36 %w Pd. IR (KBr): ν 2900-3000 (m, arC-H st), 1723 (C=O st), 1601 (m, arC=C st), 1493 (s, C=N st), 1450-1480 (m, arC=C st), 1260 cm^{-1} (C-N st (amida)). pH en el punto isoelectrico del potencial Z: P.I. = 4,6 [P.I.(PMs de partida) = 2,9]. TEM:
- 10 partículas magnéticas esféricas de tamaño comprendido entre 180-250 nm.



15 Ejemplo 37. Preparación de PMC(A)III4.

- Las **PMC(A)III4** se prepararon como se ha descrito para **PMC(A)II1** en el Ejemplo 34, pero utilizando el complejo **III(A)4** descrito en el Ejemplo 27. Se obtuvieron como un sólido pulverulento de color marrón, que se conservó a 5 °C dispersadas en 1 mL de Tx
- 20 0,21%. ICP-MS: 0,81 %w Pd. IR (KBr): ν 2923-2970 (m, arC-H st), 1698 (C=O st), 1601-1650 (m, arC=C st), 1538 (s, C=N st), 1450-1480 (m, arC=C st), 1272 cm^{-1} (C-N st (amida)). pH en el punto isoelectrico del potencial Z: P.I. = 6,2 [P.I.(PMs de partida) = 2,9]. TEM: partículas magnéticas esféricas de tamaño comprendido entre 190-250 nm.



PMC(A)III4

Ejemplo 38. Ensayos de actividad catalítica de las PMCs de esta invención en reacciones de Suzuki-Miyaura.

5

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo dentro de una caja de guantes ("La petite" modelo 815-PGB de Plaslabs INC), en ausencia de oxígeno, en viales esterilizados tipo Eppendorf de 1,5 mL de un solo uso que contenían 1 mL de una suspensión del catalizador soportado de paladio(II) en una mezcla 9:1 de una disolución acuosa de Tritón™ X405 al 0,21% en volumen y THF, el haloareno correspondiente (4-bromo o 4-clorotolueno), ácido fenilborónico (relación molar con respecto al haloareno 1:1,2), carbonato potásico (relación molar con respecto al haloareno 1:3) y naftaleno como patrón interno (0,5 mmol). En todos los casos se utilizaron 2,5 mg de **PMCs** y las cantidades de los sustratos se ajustaron para alcanzar una carga de paladio de 0,05 mol% [Pd] para las **PMC(Si)I1-3** descritas en los Ejemplos 28 a 30 y de 0,024 mol% [Pd] para el resto descritas en los Ejemplos 31 a 37, con respeto al haloareno. Estas mezclas se sonicaron en un baño durante un minuto (Elmasonic S40, frecuencia de sonicación de 37 kHz). Seguidamente los viales se colocaron dentro de la caja de guantes en el soporte de un agitador mecánico previamente termostatzado (Bioshake iQ de QInstruments) con el control de temperatura a 65 °C para la activación de bromotolueno y a 80 °C para la activación de clorotolueno. Una vez colocados los viales, se comenzó a medir el tiempo de reacción. El avance de la reacción se siguió retirando periódicamente muestras que se analizaron por cromatografía de gases (cromatógrafo HP-5890 Series II Instrument con detector por ionización de llama (FID); columna capilar polar DB-WAX con una película de polietilenglicol de 0,25 µm de grosor y de 30 metros de longitud y 0,25 mm de diámetro; inyector a 250 °C, detector a 260 °C, isoterma en horno a 180 °C (bromotolueno) o isoterma a 120 °C durante 5 min y rampa de temperatura a 60°C/min hasta 200 °C (clorotolueno). Para el seguimiento por GC-FID se cogió 1 µL de la

10

15

20

25

disolución y se diluyó en el disolvente de reacción hasta 10 μL , de ahí se tomó 1 μL que se inyectó directamente. La conversión se determinó a partir de la concentración de haloareno presente en la mezcla de reacción, utilizando el pico de naftaleno como patrón interno y respecto a la recta de calibrado determinada para 4-yodotolueno. El producto de acoplamiento fue identificado por RMN ^1H . Todos los experimentos se realizaron al menos por duplicado. También se realizaron blancos de la reacción, sin adicionar **PMCs**, para descartar posibles resultados falsos provocados por la contaminación de paladio de los sustratos, bases, disolventes o de las **PMs** de partida sin complejo soportado. La **Tabla 3** recoge los resultados obtenidos con las **PMCs** descritas en los Ejemplos 28 a 37.

10

Ejemplo 39. Ensayos de actividad catalítica de las PMCs de esta invención en reacciones de Heck-Mizoroki.

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo del modo descrito en el Ejemplo 38, pero con 4-yodotolueno, acrilato de metilo (relación molar con respecto al haloareno 1:1,2), trietilamina (relación molar con respecto al haloareno 1:1) y naftaleno como patrón interno (0,5 mmol), con el agitador mecánico termostatzado previamente a 90 $^{\circ}\text{C}$ y con el cromatógrafo configurado como se ha indicado en el Ejemplo 38 para 4-bromotolueno. La **Tabla 4** recoge los resultados obtenidos con las **PMCs** descritas en los Ejemplos 28 a 37

20

Ejemplo 40. Evaluación de la reciclabilidad de las PMCs de esta invención en reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura y de Heck-Mizoroki.

Una vez terminada la reacción, se colocaron los viales dentro del campo magnético de un imán de neodimio (Supermagnete) durante 5 min con el fin de las **PMCs** quedasen depositadas en el lado del Eppendorf orientado hacia el imán. Posteriormente, se decantaron las disoluciones con los productos y las **PMCs** resultantes se lavaron con THF (5 \times 1 mL) y Tx (5 \times 1 mL; Tx = disolución acuosa de TritónTM X405 al 0,21%v). A continuación, sobre el vial con las MNPs recuperadas se adicionó 1 mL de Tx/THF (9:1) que contenía una nueva mezcla de sustratos con el fin de restablecer las concentraciones iniciales de la reacción descritas en cada caso en los Ejemplos 38 y 39. Una vez se adicionaron los reactivos, se procedió como se ha indicado en cada caso en los Ejemplos 38 y 39. La operación se repitió una docena de veces (13 usos del catalizador contando la reacción inicial) siempre en las mismas condiciones y mismo tiempo de reacción. De la **Figura 4** a la **Figura 6** se muestra una selección de representaciones gráficas de algunos de los perfiles cinéticos obtenidos para las **PMC(Si)II2** descritas en el Ejemplo 32,

35

PMC(A)II3 descritas en el Ejemplo 36 y **PMC(A)III4** descritas en el Ejemplo 37 en las reacciones de Suzuki-Miyaura tanto con el 4-bromotolueno como con el 4-clorotolueno que fueron llevadas a cabo como se describe en el Ejemplo 38. La **Figura 7** y la **Figura 8** muestran una selección de representaciones gráficas de algunos de los perfiles cinéticos obtenidos para las **PMC(Si)I3** descritas en el Ejemplo 30, **PMC(Si)II2** descritas en el Ejemplo 32, **PMC(A)II3** descritas en el Ejemplo 36 y **PMC(A)III4** descritas en el Ejemplo 37 en las reacciones de Heck-Mizoroki con el 4-yodotolueno que fueron llevadas a cabo como se describe en el Ejemplo 39.

10 Ejemplo 41. Cuantificación del lixiviado de paladio de las PMCs de esta invención en reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura y de Heck-Mizoroki.

Se han realizado análisis cuantitativos de paladio mediante ICP-MS (Espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente) de las disoluciones separadas tanto en las reacciones iniciales descritas en los Ejemplos 38 y 39 como en las sucesivas reacciones en las series de reciclados descritos en el Ejemplo 40. Los análisis se realizaron de las disoluciones separadas después del primero (reciclado nº 0-1), del segundo (reciclado nº 1-2), del tercero (reciclado nº 2-3), del cuarto al duodécimo combinadas (reciclado nº 3-11) y del décimo tercer uso del catalizador (reciclado nº 12). El contenido de paladio de las **PMCs** recuperadas al final de cada serie de reciclados también fue cuantificado mediante ICP-MS. En la cuantificación de paladio mediante ICP-MS se han realizado como mínimo 3 análisis independientes, en un Equipo 7700x Agilent (límite de detección 1ppb ($\mu\text{g/L}$); modo de inyección de muestra: Helio 4,3 mL/minuto; valores aceptados [RSD] menores del 10%). Las muestras se prepararon tomando una fracción de masa conocida del sólido obtenido por evaporación directa de la suspensión o disolución correspondiente y disolviéndola en medio acidificado (ácido nítrico/ácido clorhídrico 3:1). La **Tabla 5** recoge una selección ilustrativa del porcentaje de paladio inicial encontrado en las disoluciones separadas y del perdido por algunas de las **PMCs** de esta invención (concretamente las **PMC(Si)II2** descritas en el Ejemplo 32, las **PMC(A)II3** descritas en el Ejemplo 36 y las **PMC(A)III4** descritas en el Ejemplo 37) en las reacciones de Suzuki-Miyaura iniciales y sucesivas reutilizaciones descritas en los Ejemplos 38 y 40, respectivamente, junto a los descensos de conversión (medida en cada caso siempre al mismo tiempo de reacción) registrados en las reacciones consecutivas de cada serie y expresados en puntos porcentuales. La **Tabla 6** recoge una selección ilustrativa del porcentaje de paladio inicial encontrado en las disoluciones separadas y del perdido por algunas de las **PMCs** de esta invención (concretamente las

5 **PMC(Si)I3** descritas en el Ejemplo 30, las **PMC(Si)II2** descritas en el Ejemplo 32, las **PMC(A)II3** descritas en el Ejemplo 36 y las **PMC(A)III4** descritas en el Ejemplo 37) en las reacciones de Heck-Mizoroki iniciales y sucesivas reutilizaciones descritas en los Ejemplos 39 y 40, respectivamente, junto a los descensos de conversión (medida en cada caso siempre al mismo tiempo de reacción) registrados en las reacciones consecutivas de cada serie y expresados en puntos porcentuales.

10 **Ejemplo 42. Determinación de los valores de productividad y actividad iniciales (TON_0 y TOF_0), de productividad acumulada (TON_T) de actividad promedio (TOF_{AV}) y de contenido de paladio encontrado en los productos (en ppm masa) utilizando las PMCs de esta invención en reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura y de Heck-Mizoroki.**

15 Los valores de TON_0 se han determinado teniendo en cuenta la relación molar del sustrato limitante con el paladio incorporado con cada **PMC** y la conversión alcanzada al tiempo especificado en cada caso (**Tabla 7 a Tabla 9**), en las reacciones descritas en los Ejemplos 38 y 39. El valor de TOF_0 para cada **PMCs** es la relación entre el correspondiente valor de TON_0 y el tiempo, expresado en horas, para alcanzar esa productividad en las reacciones descritas en los Ejemplos 38 y 39. El valor de TON_T para cada **PMCs** es el sumatorio del valor de TON_0 y los valores TON registrados en cada una de las 12 reutilizaciones descritas en el Ejemplo 40. El valor de TOF_{AV} para cada **PMCs** es la media aritmética del TOF_0 y los valores TOF registrados en cada una de las 12 reutilizaciones descritas en el Ejemplo 40. El contenido de paladio en los productos tras los 13 usos de cada **PMC** se ha determinado teniendo en cuenta el valor de TON_T alcanzado en cada caso, el peso molecular del producto obtenido, la cuantificación descrita en el Ejemplo 41 del lixiviado del metal a las disoluciones separadas de las **PMCs** en los reciclados descritos en el Ejemplo 40 y la carga metálica inicial utilizada en cada serie. El contenido de paladio en los productos se expresa en partes por millón (ppm) como la relación de masas de metal encontrado en las disoluciones y del producto total formado. La **Tabla 7** recoge los valores encontrados en las reacciones de Suzuki-Miyaura con 4-bromotolueno para algunas de las **PMCs** de esta invención, concretamente las **PMC(Si)II1-3**, **PMC(A)II1-3** y **PMC(A)III4** descritas en los Ejemplos 31 a 37. La **Tabla 8** recoge los valores encontrados en las reacciones de Suzuki-Miyaura con 4-clorotolueno para algunas de las **PMCs** de esta invención, concretamente las **PMC(Si)II1-3**, **PMC(A)II1-3** y **PMC(A)III4** descritas en los Ejemplos 31 a 37. La **Tabla 9** recoge los valores encontrados en las reacciones de Heck-Mizoroki con 4-yodotolueno

para las **PMCs** descritas en los Ejemplos 28 a 37.

Ejemplo 43. Análisis TEM de las PMCs de esta invención y de las disoluciones separadas con los productos catalíticos.

5

Se han inspeccionado mediante TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión) las **PMCs** de esta invención descritas en los Ejemplos 28 a 37, tanto antes de su uso en los ensayos de actividad descritos en los Ejemplos 38 y 39 como de las **PMCs** recuperadas al finalizar las series de reciclados descritos en el Ejemplo 40, así como de muestras preparadas a partir de las disoluciones separadas en esos mismos reciclados. Los análisis TEM se han realizado empleando un microscopio JEOL JEM 2100 que opera a un voltaje de 200 kV, equipado con porta muestras de doble inclinación $\pm 42/\pm 30^\circ$, con una resolución entre puntos de 2,5 Å y un sistema de microanálisis EDS ("x-ray energy dispersive spectroscopy") con un instrumento OXFORD INCA. Alternativamente se ha utilizado un microscopio HITACHI H7650 que opera a un voltaje de 120 kV, equipado con una cámara GATAN de 11 Mpx de resolución. Se siguieron dos procedimientos distintos de preparación de muestras de **PMCs** en función del equipo utilizado para la medida. Para el equipo JEOL JEM 2100, se embebieron unos miligramos de las **PMCs** correspondientes en una resina epoxídica de baja viscosidad conocida como Spurr, que consta de cuatro componentes: la resina propiamente dicha (ERL 4206, 50 mL), plastificante (DER 736, 30 mL), endurecedor (NSA, 130 mL) y acelerador (DMAE, 2 mL). Se dejó curar y endurecer la resina durante dos días, tras lo cual se procedió a cortarla en láminas muy finas mediante el uso de un ultramicrotomo (Reichert-Jung, modelo Ultracut-E.). Estas láminas se depositaron sobre rejillas de cobre de 3 mm de diámetro recubiertas de carbono (400 mesh). Alternativamente para el microscopio HITACHI H7650, la preparación de las muestras se realizó preparando dispersiones de las **PMCs** en metanol o agua (5-10 µL, 0,25-0,5 mg/mL) sobre rejillas de cobre de 3 mm de diámetro recubiertas de carbono (400 mesh) dejando que se produzca la deposición por evaporación. Las muestras de las disoluciones catalíticas separadas de las **PMCs** se analizaron indistintamente en uno de los dos equipos y su preparación se realizó adicionando 5 gotas de la disolución de catálisis sobre rejillas de cobre de 3 mm de diámetro recubiertas de carbono (400 mesh) dejando que se produzca la deposición por evaporación. La ausencia de paladio metálico en las muestras fue determinada por EDS, inspeccionando la existencia de las líneas características de emisión de la capa L de este metal a 2,83 KeV ($L\alpha_1$) y 3,03 KeV ($L\beta_1$). La comparación y análisis de las imágenes obtenidas de las **PMCs**, enteras o cortadas con ultramicrotomo, antes y después de su

10

15

20

25

30

35

utilización en catálisis como se describe en los Ejemplos 38, 39 y 40, permite comprobar que ninguna sufren cambios morfológicos apreciables y que no se observan agregados de paladio metálico junto a ellas ni en las muestras preparadas a partir de las disoluciones separadas con los productos al final de cada reacción.

5

BIBLIOGRAFÍA

“Guideline on the Specification Limits for Residues of Metal Catalyst or Metal Reagents”, European Medicines Agency, 2008, Doc. Ref. EMEA/CHMP/SWP/4446/2000.

10

de Vries, J. G. “Palladium-Catalysed Coupling Reactions”, *Top. Organomet. Chem.* **2012**, *42*, 1-34.

15

Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. “N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis”, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.

Baig, R. B. N; Varma; R. S. “Magnetically retrievable catalysts for organic synthesis”, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 752-770.

20

Shylesh, S.; Schünemann, V.; Thiel, W. R. “Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3428-3459.

25

Stevens, P. D.; Li, G.; Fan, J.; Yen, M.; Gao, Y. “Recycling of homogeneous Pd catalysts using superparamagnetic nanoparticles as novel soluble supports for Suzuki, Heck, and Sonogashira cross-coupling reactions”, *Chem. Commun.* **2005**, 4435-4437.

30

Zheng, Y; Stevens, P. D.; Gao, Y. “Magnetic Nanoparticles as an Orthogonal Support of Polymer Resins: Applications to Solid-Phase Suzuki Cross-Coupling Reactions”, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 537-542.

35

Stevens, P. D.; Li, G.; Gardimalla, H. M. R.; Yen, M.; Gao, Y. “Superparamagnetic Nanoparticle-Supported Catalysis of Suzuki Cross-Coupling Reactions”, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2085-2088.

Yang, H.; Li, G.; Ma, Z. “Magnetic core-shell-structured nanoporous organosilica

- microspheres for the Suzuki–Miyaura coupling of aryl chlorides: improved catalytic activity and facile catalyst recovery”, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6639–6648.
- 5 Yang, H.; Wang, Y.; Qin, Y.; Chong, Y.; Yang, Q.; Li, G.; Zhang, L.; Li, W. “One-pot preparation of magnetic N-heterocyclic carbene-functionalized silica nanoparticles for the Suzuki–Miyaura coupling of aryl chlorides: improved activity and facile catalyst recovery”, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1352–1361.
- 10 Tyrrell, E.; Whiteman, L.; Williams, N. “The synthesis and characterisation of immobilised palladium carbene complexes and their application to heterogeneous catalysis”, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3465–3472.
- 15 Harjani, J. R.; Friščić, T.; MacGillivray, L. R.; Singer, R. D. “Removal of metal ions from aqueous solutions using chelating task-specific ionic liquids”, *Dalton Trans.* **2008**, 4595–4601.
- 20 Bussetto, L.; Cassani, M. C.; Femoni, C.; Macchioni, A.; Mazzoni, R.; Zuccaccia, D. “Synthesis, molecular structures and solution NMR studies of N-heterocyclic carbene–amine silver complexes”, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2579–2591.
- 25 Ballarin, B.; Busetto, L.; Cassani, M. C.; Femoni, C.; Ferrari, A. M.; Miletto, I.; Caputo, G. “Primary amino-functionalize N-heterocyclic carbene ligands as support for Au(I)··· Au(I) interactions: structural, electrochemical, spectroscopic and computational studies of the dimolecular $[\text{Au}_2(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{imMe})_2][\text{NO}_3]_2$ ”, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2445–2455.
- 30 Ohara, H., O, W. W. N.; Lough, A. J.; Morris, R. H. “Effect of chelating ring size in catalytic ketone hydrogenation: facile synthesis of ruthenium(II) precatalysts containing an N-heterocyclic carbene with a primary amine donor for ketone hydrogenation and a DFT study of mechanisms”, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8797–8808.
- Chi, Y. S.; Lee, J. K.; Lee, S.-g; Choi, I. S. “Control of Wettability by Anion Exchange on Si/SiO₂ Surfaces”, *Langmuir* **2004**, *20*, 3024–3027.
- 35 Trilla, M.; Pleixats, R.; Wong Chi Man; M.; Bied, C. “Organic–inorganic hybrid silica materials containing imidazolium and dihydroimidazolium salts as recyclable organocatalysts for Knoevenagel condensations”, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1815–1820.

- Borja, G.; Monge-Marcet, A.; Pleixats, R.; Parella, T.; Cattoën, X.; Wong Chi Man, M. "Recyclable Hybrid Silica-Based Catalysts Derived from Pd–NHC Complexes for Suzuki, Heck and Sonogashira Reactions", *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3625-3635.
- 5
- Berardi, S.; Carraro, M.; Iglesias, M.; Sartorel, A.; Scorrano, G.; Albrecht, M.; Bonchio, M. "Polyoxometalate-Based N-Heterocyclic Carbene (NHC) Complexes for Palladium-Mediated C–C Coupling and Chloroaryl Dehalogenation Catalysis", *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10662-10666.
- 10
- Kunze, K.; Nyce, G.; Guo, W. "Methods of polymerizing silanes and cyclosilanes using N-heterocyclic carbenes, metal complexes having N-heterocyclic carbene ligands, and lanthanide compounds", PCT Int. Appl. **2011**, PCT/US2011/046155, WO2013019208A1.
- 15
- Díez-Barra, E.; de la Hoz, A.; Sánchez-Migallón, A.; Tejeda, J. "Phase transfer catalysis without solvent. Synthesis of bisazolyalkanes", *Heterocycles* **1992**, 34, 1365-1373.
- Organ, M. G.; O'Brien, C. J.; Kantchev, E. A. B. "Transition metal complexes of N-heterocyclic carbenes, method of preparation and use in transition metal catalyzed organic transformations", CA Appl. **2007**, CA2556850A1).
- 20
- Yang, H.; Han, X.; Li, G.; Yunwei Wang, Y. "N-Heterocyclic carbene palladium complex supported on ionic liquid-modified SBA-16: an efficient and highly recyclable catalyst for the Suzuki and Heck reactions", *Green Chem.* **2009**, 11, 1184-1193.
- 25
- Polshettiwar, V.; Varma, R. S. "Pd–N-heterocyclic carbene (NHC) organosilica: synthesis and application in carbon-carbon coupling reactions", *Tetrahedron* **2008**, 64, 4637-4643.
- Corma, A.; González-Arellano, C.; Iglesias, M.; Pérez-Ferreras, S.; Sánchez, F.
- 30
- "Heterogenized Gold(I), Gold(III), and Palladium(II) Complexes for C–C Bond Reactions", *Synlett* **2007**, 1771-1774.
- Lee, S.-M.; Yoon, H.-J.; Kim, J.-H.; Chung, W.-J.; Lee, Y.-S. "Highly active organosilane-based N-heterocyclic carbene-palladium complex immobilized on silica particles for the Suzuki reaction", *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 1553-1559.
- 35

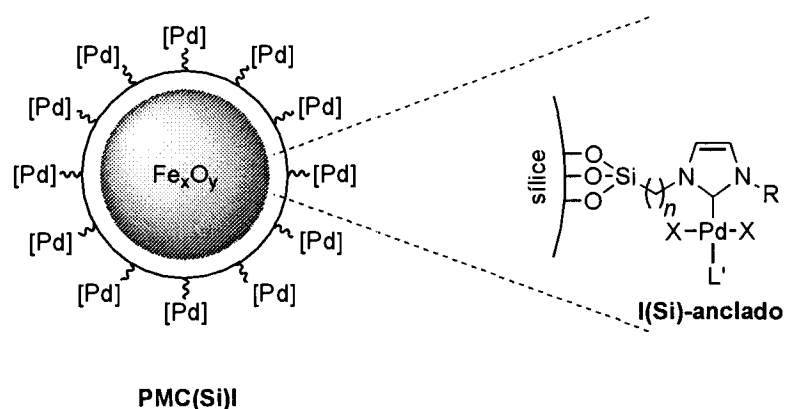
Karimi, B.; Enders, D. "New N-Heterocyclic Carbene Palladium Complex/Ionic Liquid Matrix Immobilized on Silica: Application as Recoverable Catalyst for the Heck Reaction", *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1237-1240.

- 5 Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. "Facile Synthesis of Silver(I)-Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents", *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975.

Rosario-Amorin, D.; Gaboyard, M.; Clérac, R.; Vellutini, L.; Nlate, S.; Heuzé, K.
10 "Metallo-dendritic Grafted Core-Shell γ -Fe₂O₃- Nanoparticles Used as Recoverable Catalysts in Suzuki C-C Coupling Reactions", *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3305-3315

REIVINDICACIONES

1. Partículas magnéticas con complejos de paladio soportados de fórmula **PMC(Si)I**,
 5 caracterizadas porque tienen anclados en su superficie complejos mono(NHC) de fórmula **I(Si)**,



10 que comprende:

- la inmovilización covalente de los complejos a través de enlaces siloxano que actúan como grupo anclante.
- partículas de diámetros en el rango de decenas a centenas de nanómetros, preferentemente 100-500 nm, con un núcleo de un óxido de hierro, preferentemente maghemita, y por un recubrimiento inerte de sílice.
- 15 - un ligando carbeno N-heterocíclico (NHC), derivado de una sal de imidazolio N,N'-sustituido por un grupo R y un espaciador, coordinado preferentemente por su carbono en posición 2 al paladio de los complejos anclados.
- un espaciador entre el grupo anclante y el ligando NHC que queda definido por una longitud de cadena de n eslabones que puede estar comprendida entre 1 y 4 carbonos.
- 20 - un grupo R en el heterociclo que puede ser otro espaciador anclante o un grupo alquílico, arílico o alquilarílico, conteniendo entre 1 y 20 átomos de carbono, y puede estar sustituido por grupos sin protones activos como halógeno, sulfonato, carboxilato, éter, tioéter, cetona, sulfóxido, éster, amida, nitrilo.
- 25 - dos ligandos X enlazados a cada paladio que pueden independientemente ser un haluro, carboxilato, hidruro, o un alquilo, alilo, arilo, alquilarilo, alcóxido,

arilóxido, beta-dicetonato, tiolato sustituidos o no sustituidos.

- un L' coordinado al paladio que es un ligando monodentado neutro con nitrógeno dador, preferentemente una piridina que puede estar sustituida por alquilos o haluros en cualquiera de sus carbonos.

5

2. Partículas magnéticas según la reivindicación 1, caracterizadas porque están seleccionadas entre:

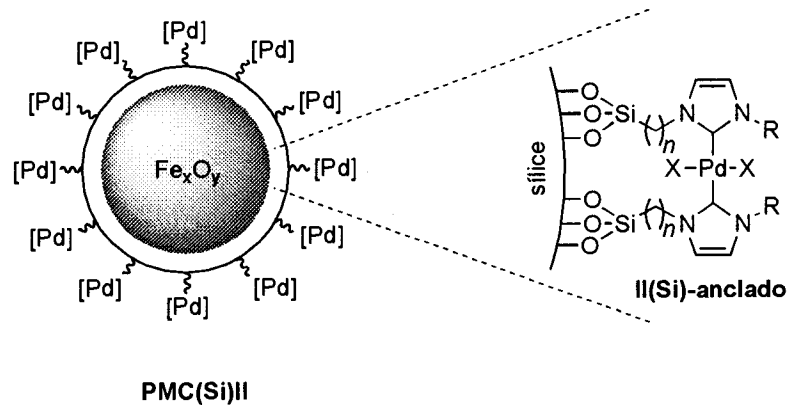
- partículas en las que los complejos soportados reúnen los descriptores R = metilo, $X^- = \Gamma^-$, $n = 3$ y L' = 4-picolina con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**PMC(Si)I1**, descrito).
- partículas en las que los complejos soportados reúnen los descriptores R = mesitilo, $X^- = \Gamma^-$, $n = 3$ y L' = 4-picolina con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**PMC(Si)I2**, descrito).
- partículas en las que los complejos soportados reúnen los descriptores R = 2,6-diisopropilfenilo, $X^- = \Gamma^-$, $n = 3$ y L' = 4-picolina con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**PMC(Si)I3**, descrito).

10

15

3. Partículas magnéticas con complejos de paladio soportados de fórmula **PMC(Si)II**, caracterizadas porque tienen anclados en su superficie complejos bis(NHC) de fórmula **II(Si)**,

20



que comprende:

25

- la inmovilización covalente de los complejos a través de enlaces siloxano que actúan como grupo anclante.
- partículas de diámetros en el rango de decenas a centenas de nanómetros, preferentemente 100-500 nm, con un núcleo de un óxido de hierro,

preferentemente maghemita, y por un recubrimiento inerte de sílice.

- dos ligandos NHC y dos ligandos X coordinados al paladio de cada complejo anclado como los definidos en la reivindicación 1.

5 4. Partículas magnéticas según la reivindicación 3, caracterizadas porque están seleccionadas entre:

- partículas en las que los complejos soportados reúnen los descriptores R = metilo, $X^- = Br^-$ y $n = 3$ con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**PMC(Si)II1**, descrito).

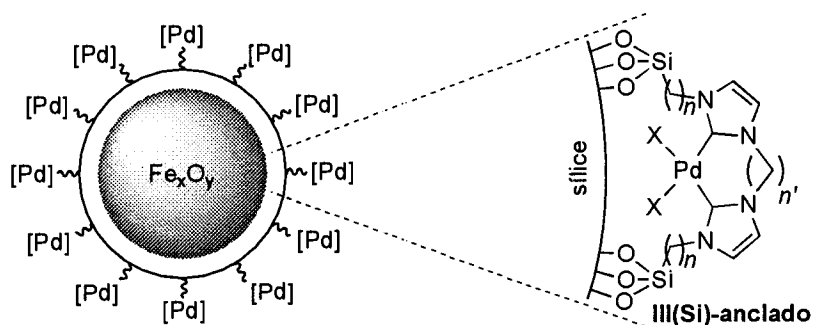
10 - partículas en las que los complejos soportados reúnen los descriptores R = mesitilo, $X^- = Br^-$ y $n = 3$ con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**PMC(Si)II2**, descrito).

- partículas en las que los complejos soportados reúnen los descriptores R = 2,6-diisopropilfenilo, $Br^- = I^-$ y $n = 3$ con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**PMC(Si)II3**, descrito).

15

5. Partículas magnéticas con complejos de paladio soportados de fórmula **PMC(Si)III**, caracterizadas porque tienen anclados en su superficie complejos bis(NHC) quelato de fórmula **III(Si)**,

20



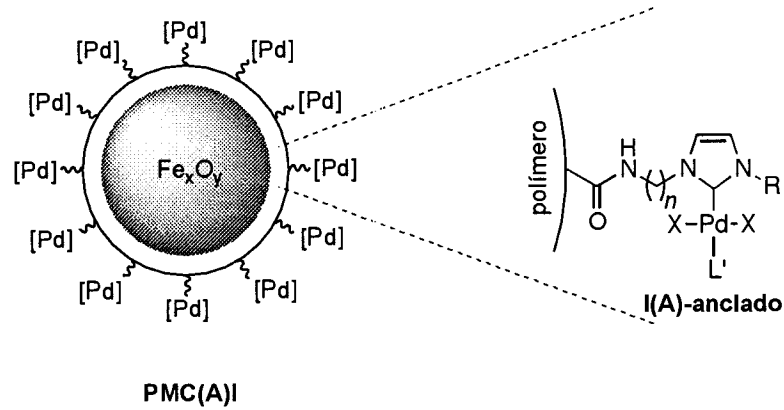
PMC(Si)III

que comprende:

- la inmovilización covalente de los complejos a través de enlaces siloxano que actúan como grupo anclante.
- partículas de diámetros en el rango de decenas a centenas de nanómetros, preferentemente 100-500 nm, con un núcleo de un óxido de hierro, preferentemente maghemita, y por un recubrimiento de sílice.

25

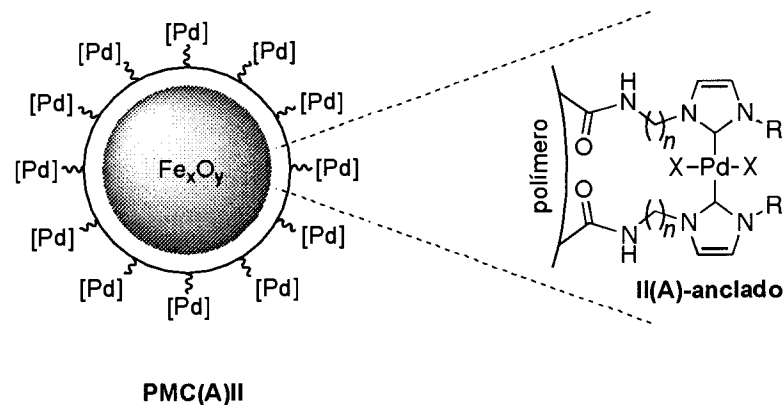
- 5
- dos ligandos NHC y dos ligandos X coordinados al paladio de cada complejo anclado como los definidos en la reivindicación 1, pero en los que el grupo R de los heterociclos es una cadena alquílica que actúa de puente entre los dos ligandos NHC, con una longitud de cadena de n' eslabones que puede estar comprendida entre 1 y 3 carbonos.
6. Un procedimiento de síntesis de las partículas de fórmulas **PMC(Si)I**, **PMC(Si)II** y **PMC(Si)III**, definidas en las reivindicaciones 1 a 5, que comprende:
- 10
- la utilización de partículas magnéticas comerciales de diámetros en el rango de decenas a centenas de nanómetros, preferentemente 100-500 nm, con un núcleo de un óxido de hierro, preferentemente maghemita, y por un recubrimiento de sílice.
 - la dispersión de las mismas en disolventes orgánicos, o preferentemente en un medio hidroalcohólico en presencia de pequeñas cantidades de surfactantes no iónicos con balance hidrofílico-hidrofóbico alto (HLB > 15, usados por debajo
- 15
- de su concentración micelar crítica).
 - una adición lenta de una disolución alcohólica del complejo, **I-III(Si)**, a inmovilizar para que se dé una reacción de condensación entre los silanoles superficiales de la sílica y los grupos trialcóxisililo presentes en los complejos
- 20
- antes de su inmovilización.
 - una agitación mecánica constante.
 - una secuencia de lavados que consiste en atrapar las **PMC(Si)I-III** con un imán externo y separarlas por decantado de las disoluciones.
- 25
7. Partículas magnéticas con complejos de paladio soportados de fórmula **PMC(A)I**, caracterizadas porque tienen anclados en su superficie complejos mono(NHC) de fórmula **I(A)**,



que comprende:

- 5 - la inmovilización covalente de los complejos a través de enlaces amida que actúan como grupo anclante.
- partículas de diámetros en el rango de decenas a centenas de nanómetros, preferentemente 100-500 nm, con un núcleo de un óxido de hierro, preferentemente maghemita, y por un recubrimiento de poliestireno entrecruzado funcionalizado con grupos carboxílicos.
- 10 - un ligando NHC, dos ligandos X y uno L' coordinados al paladio de cada complejo anclado como los definidos en la reivindicación 1.

8. Partículas magnéticas con complejos de paladio soportados de fórmula **PMC(A)II**, caracterizadas porque tienen anclados en su superficie complejos bis(NHC) de fórmula **II(A)**,



que comprende:

- 20 - la inmovilización covalente de los complejos a través de enlaces amida que

actúan como grupo anclante.

- partículas de diámetros en el rango de decenas a centenas de nanómetros, preferentemente 100-500 nm, con un núcleo de un óxido de hierro, preferentemente maghemita, y por un recubrimiento de poliestireno entrecruzado funcionalizado con grupos carboxílicos.
- dos ligandos NHC y dos ligandos X coordinados al paladio de cada complejo anclado como los definidos en la reivindicación 1

5

9. Partículas magnéticas según la reivindicación 8, caracterizadas porque están seleccionadas entre las aquí descritas:

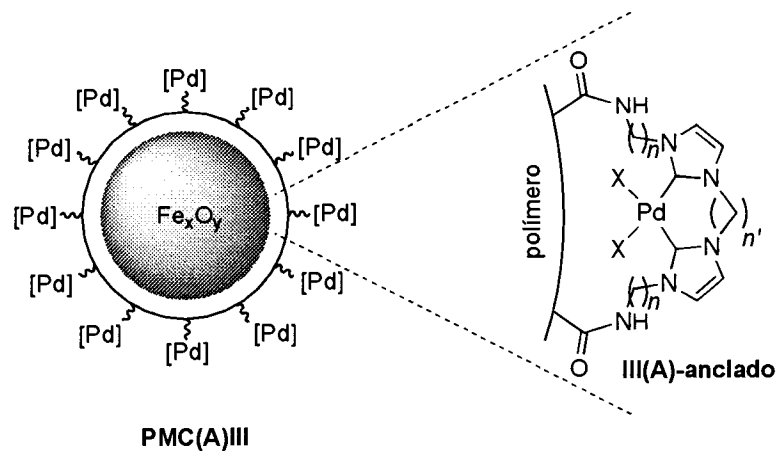
10

- partículas en las que los complejos soportados reúnen los descriptores R = metilo, $X^- = Br^-$ y $n = 2$ con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**PMC(A)II1**, descrito).
- partículas en las que los complejos soportados reúnen los descriptores R = mesitilo, $X^- = Br^-$ y $n = 2$ con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**PMC(A)II2**, descrito).
- partículas en las que los complejos soportados reúnen los descriptores R = 2,6-diisopropilfenilo, $X^- = Br^-$ y $n = 2$ con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**PMC(A)II3**, descrito).

15

20

10. Partículas magnéticas con complejos de paladio soportados de fórmula **PMC(A)III**, caracterizadas porque tienen anclados en su superficie complejos bis(NHC) quelato de fórmula **III(A)**,



25

que comprende:

- la inmovilización covalente de los complejos a través de enlaces amida que actúan como grupo anclante.
 - partículas de diámetros en el rango de decenas a centenas de nanómetros, preferentemente 100-500 nm, con un núcleo de un óxido de hierro, preferentemente maghemita, y por un recubrimiento de poliestireno entrecruzado funcionalizado con grupos carboxílicos.
- 5
- dos ligandos NHC y dos ligandos X coordinados al paladio de cada complejo anclado como los definidos en la reivindicación 1, pero en los que el grupo R de los heterociclos es una cadena alquílica que actúa de puente entre los dos ligandos NHC, con una longitud de cadena de n' eslabones que puede estar comprendida entre 1 y 3 carbonos.
- 10
11. Partículas magnéticas según la reivindicación 10, caracterizadas porque están seleccionadas entre:
- partículas en las que los complejos soportados reúnen los descriptores $n = 2$, $n' = 1$ y $X^- = Br^-$ con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**PMC(A)III4**, descrito).
- 15
12. Un procedimiento de síntesis de las partículas de fórmulas **PMC(A)I**, **PMC(A)II** y **PMC(A)III**, definidas en las reivindicaciones 7 a 11, que comprende:
- 20
- la utilización de partículas magnéticas comerciales de diámetros en el rango de decenas a centenas de nanómetros, preferentemente 100-500 nm, con un núcleo de un óxido de hierro, preferentemente maghemita, y por un recubrimiento poliestireno entrecruzado funcionalizados con grupos ácidos carboxílico (densidad de grupos COOH $\geq 300 \mu\text{mol/g}$).
- 25
- la dispersión de las mismas en un medio hidroalcohólico en presencia de pequeñas cantidades de surfactantes no iónicos con balance hidrofílico-hidrofóbico alto (HLB > 15, usados por debajo de su concentración micelar crítica).
- 30
- la adición de una disolución en un disolvente muy polar del complejo, **I-III(A)**, a inmovilizar, en presencia de una carbodiimida como agente de acoplamiento para que se dé una reacción de condensación entre los grupos ácidos del recubrimiento y los grupos amina primaria presentes en los complejos antes de su inmovilización.
- 35
- una agitación mecánica constante.
 - una secuencia de lavados que consiste en atrapar las **PMC(Si)I-III** con un imán

externo y separarlas por decantado de las disoluciones.

- 5
13. Uso de unas partículas magnéticas según la reivindicación 1 como catalizador en reacciones de acoplamiento carbono-carbono.
14. Uso de unas partículas magnéticas según la reivindicación 3 como catalizador en reacciones de acoplamiento carbono-carbono.
- 10
15. Uso de unas partículas magnéticas según la reivindicación 5 como catalizador en reacciones de acoplamiento carbono-carbono.
16. Uso de unas partículas magnéticas según la reivindicación 7 como catalizador en reacciones de acoplamiento carbono-carbono.
- 15
17. Uso de unas partículas magnéticas según la reivindicación 8 como catalizador en reacciones de acoplamiento carbono-carbono.
18. Uso de unas partículas magnéticas según la reivindicación 10 como catalizador en reacciones de acoplamiento carbono-carbono.
- 20
19. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, donde las partículas magnéticas se seleccionan de entre:
- partículas **PMC(Si)I1**.
 - partículas **PMC(Si)I2**.

25

 - partículas **PMC(Si)I3**.
 - partículas **PMC(Si)II1**.
 - partículas **PMC(Si)II2**.
 - partículas **PMC(Si)II3**.
 - partículas **PMC(A)II1**.

30

 - partículas **PMC(A)II2**.
 - partículas **PMC(A)II3**.
 - partículas **PMC(A)III4**.
- 35
20. Un procedimiento para utilizar las partículas de fórmulas **PMC(Si)I**, **PMC(Si)II** y **PMC(Si)III**, definidas en las reivindicaciones 1 a 5, y de fórmulas **PMC(A)I**, **PMC(A)II** y **PMC(A)III**, definidas en las reivindicaciones 7 a 11, como

catalizadores reciclables en reacciones de acoplamiento carbono-carbono, que comprende:

- 5 - la utilización de un medio acuoso en presencia de pequeñas cantidades de surfactantes no iónicos con balance hidrofílico-hidrofóbico alto ($HLB > 15$, usados por debajo de su concentración micelar crítica) para dispersar las partículas y los reactivos.
- la utilización de condiciones suaves y cargas bajas de catalizador de paladio.
- una agitación mecánica constante.
- 10 - la separación al final de la reacción catalítica de las partículas magnéticas de las disoluciones con los productos con ayuda de un imán externo y mediante decantado de las disoluciones.
- el reciclado de las partículas magnéticas mediante la secuencia separación-lavados-reutilización de las mismas.

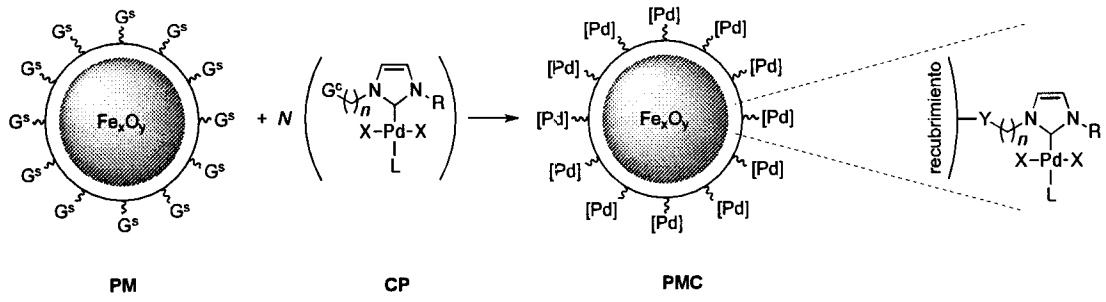


Figura 1

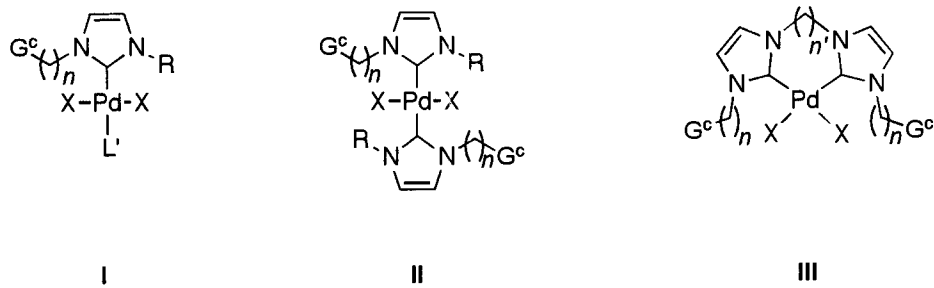


Figura 2

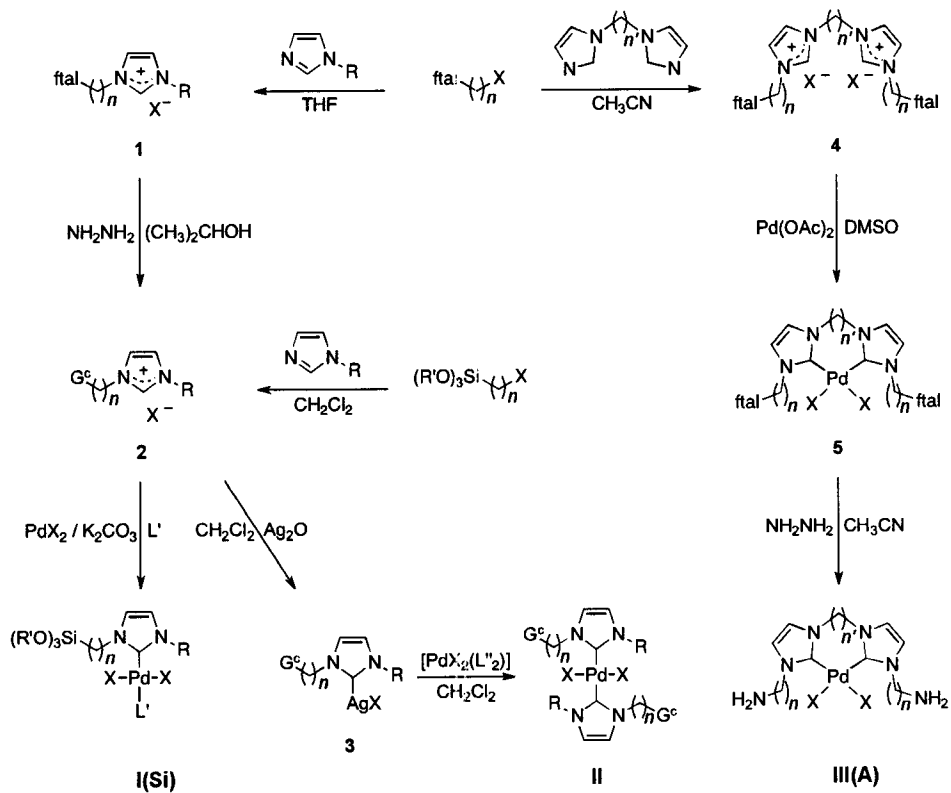


Figura 3

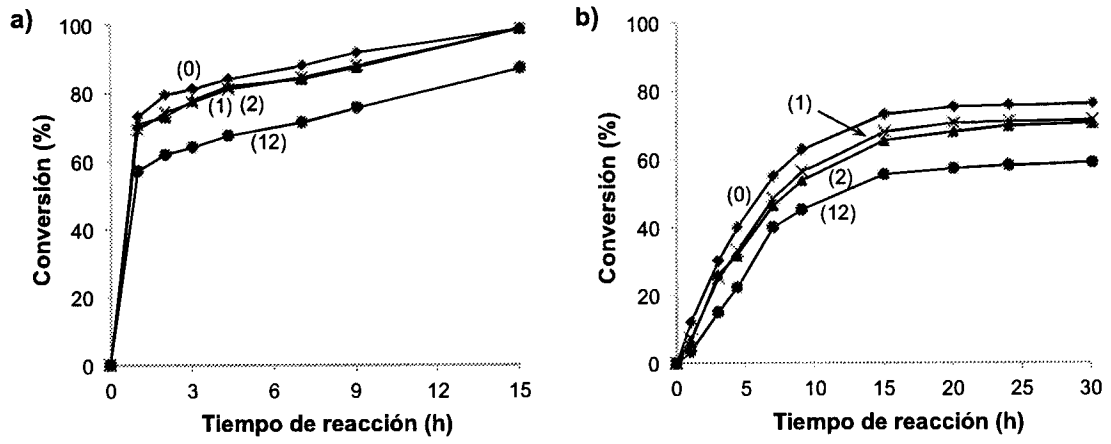


Figura 4

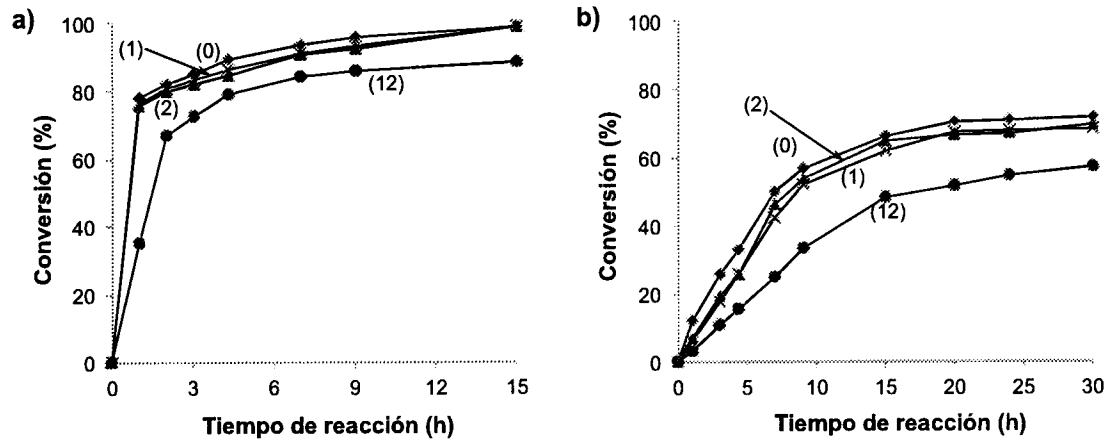


Figura 5

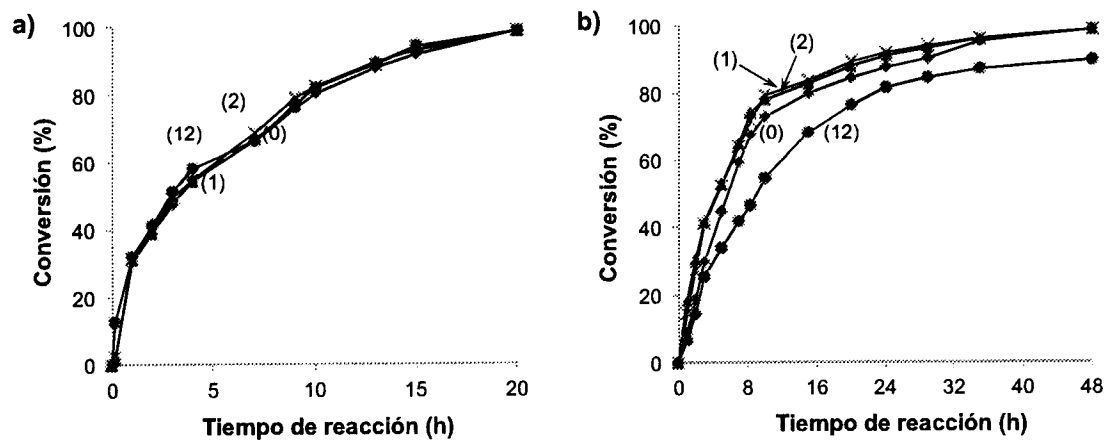


Figura 6

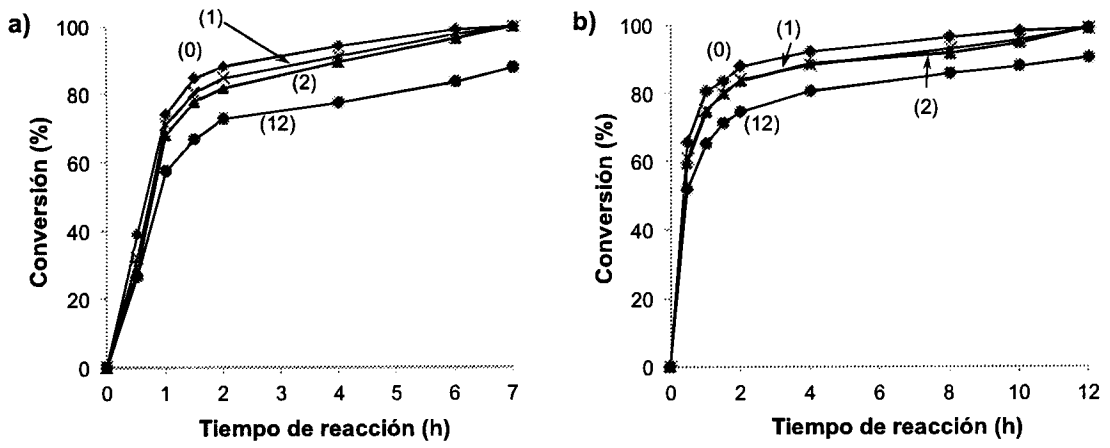


Figura 7

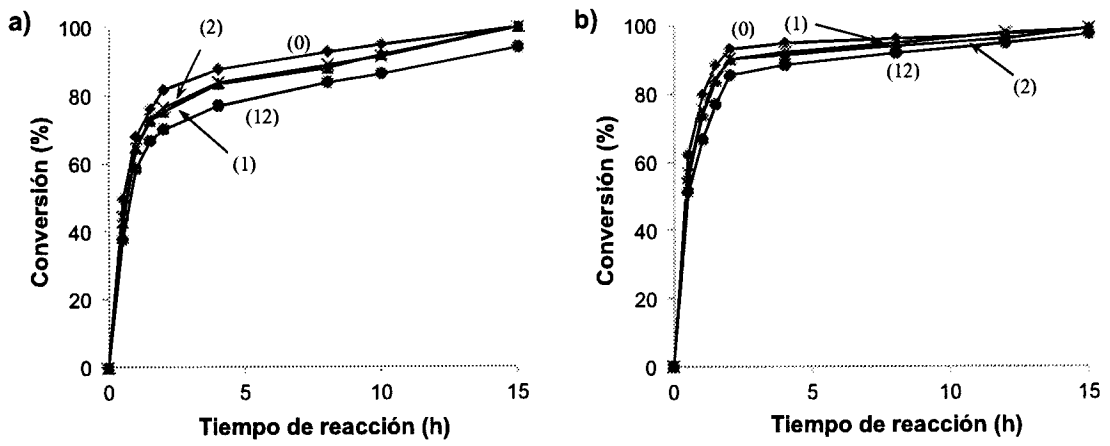


Figura 8



21 N.º solicitud: 201400505

22 Fecha de presentación de la solicitud: 26.06.2014

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: **B01J31/28** (2006.01)
C07F15/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	H YANG et al., Green Chemistry 2011, vol 13, págs 1352-1361. "One-pot preparation of magnetic N-heterocyclic carbene-functionalized silica nanoparticles for the Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides, improved activity and facile catalyst recovery", todo el documento, esquemas 1 y 2.	1-20
A	CN 102091657 A (INST OF PETROCHEMISTRY, HEILONGJIANG ACADEMY OF SCIENCE) 15.06.2011, resumen en inglés; página 8.	1-20
A	H YANG et al., Journal Materials Chemistry 2012, vol 22, págs 6639-6648. "Magnetic core-shell-structured nanoporous organosilica microspheres for the Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides, improved catalytic activity and facile catalyst recovery", todo el documento en especial esquema 1.	1-20

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
04.03.2015

Examinador
M.P. Fernández Fernández

Página
1/4

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

B01J, C07F

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, ESPACENET, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 04.03.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-20	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-20	SI
	Reivindicaciones	NO

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	H YANG et al, Green Chemistry 2011, vol 13, págs 1352-1361. "One-pot preparation of magnetic N-heterocyclic carbene-functionalized silica nanoparticles for the Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides, improved activity and facile catalyst recovery", todo el documento, esquemas 1 y 2.	2011
D02	CN 102091657 A (INST OF PETROCHEMISTRY, HEILONGJIANG ACADEMY OF SCIENCE)	15.06.2011
D03	H YANG et al, Journal Materials Chemistry 2012, vol 22, págs 6639-6648. "Magnetic core-shell-structured nanoporous organosilica microspheres for the Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides, improved catalytic activity and facile catalyst recovery", todo el documento en especial esquema 1.	2012

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

La solicitud se refiere a las partículas magnéticas con núcleo Fe₃O₄ y complejos de paladio anclados en el exterior de fórmulas PMC(Si)I, PMC(Si)II y PMC(Si)III de las reivindicaciones 1-5 y el procedimiento para su obtención (reivindicación 6), en el que la etapa final consiste en atrapar las partículas PMC(Si)I-III con un imán externo. También se reivindican las partículas magnéticas de fórmulas PMC(A)I, PMC(A)II y PMC(A)III (A=amida) en las reivindicaciones 7-11 y el procedimiento para su síntesis (reivindicación 12). Las reivindicaciones 13-19 reivindican el uso de las partículas anteriores como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C y la reivindicación 20 el procedimiento para utilizar las partículas como catalizadores reciclables.

El documento D1 divulga (ver todo el documento y en especial esquemas 1 y 2) nanopartículas magnéticas constituidas por un núcleo de Fe₃O₄ recubierto de sílice y una capa exterior de complejo carbonos N-heterocíclicos (NHC) con Pd unida por enlaces arilsiloxano y su aplicación como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C (reacción de Suzuki), pudiendo recuperar el catalizador por aplicación de un campo magnético y reutilizarlo sin perder actividad catalítica.

El documento D2 divulga (resumen en inglés y fórmula página 8) el procedimiento para preparar un catalizador magnético carbono/Pd soportado por enlaces directos oxígeno de grupos arilsiloxano a Fe₃O₄ y su aplicación como catalizador en la reacción de Suzuki, el catalizador tiene la ventaja de que puede separarse de la reacción magnéticamente y reutilizarse varias veces sin perder actividad catalítica.

El documento D3 divulga (ver todo el documento y en especial esquema 1 y página 6640 Experimental) un catalizador formado por microesferas magnéticas de Fe₃O₄ con una cubierta SiO₂ basado igualmente en carbono N-heterocíclico/Pd anclados a la superficie por enlaces arilsiloxano para utilizar en reacciones de acoplamiento C-C (reacción de Suzuki), presenta una actividad catalítica mejorada respecto a otros catalizadores basados en complejos de Pd y facilidad para su reutilización, se divulga el procedimiento para su obtención, en el que la coordinación con el complejo de Pd se realiza después de la formación del núcleo de Fe₃O₄ recubierto.

Ninguno de estos documentos divulga partículas magnéticas como las descritas en la solicitud en las que el complejo de Pd está anclado por grupos siloxano o por enlaces amida que actúan como grupo anclante a una capa de polímero intermedia tal como se aprecia al comparar las partículas divulgadas en D1 (esquema 2) y D3 (esquema 1) con las fórmulas de las partículas de la solicitud PMC(Si)I, (Si)II y (Si)III y (A)I-III, por ello se consideran nuevas así como su preparación, en la que se parte del complejo de Pd preformado, a diferencia del procedimiento divulgado en D3 en el que la unión del complejo al núcleo de Fe₃O₄ tiene lugar en las últimas etapas.

Además la solicitud se considera inventiva pues un técnico en la materia no podría predeterminar de manera evidente las modificaciones necesarias a introducir en el catalizador para mejorar su actividad catalítica y su posible reutilización, necesitaría preparar las partículas magnéticas modificadas y evaluar experimentalmente los resultados en reacciones de acoplamiento C-C así como la facilidad de preparación y uso del catalizador.

En consecuencia, se considera que las reivindicaciones 1-20 de la solicitud cumplen los requisitos de novedad y actividad inventiva previstos en los Art. 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986.