

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 846 822**

21 Número de solicitud: 202030069

51 Int. Cl.:

C07F 17/02 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

29.01.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.07.2021

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (51.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid (Madrid) ES;
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA (40.0%) y
CENTRO UNIVERSITARIO DE LA DEFENSA
ACADEMIA GENERAL MILITAR (9.0%)**

72 Inventor/es:

**CARMONA GASCÓN, José Daniel;
CARMONA ESTEBAN, María;
RODRÍGUEZ MARTÍNEZ, Ricardo;
FERRER CERRA, Joaquina;
PASSARELLI, Vincenzo;
LAMATA CRISTÓBAL, Pilar y
VIGURI ROJO, Fernando**

74 Agente/Representante:

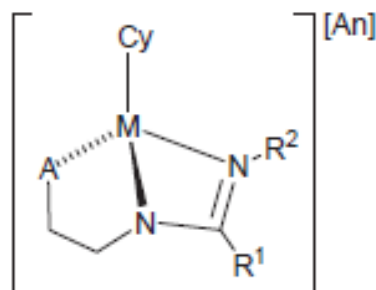
PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN PARA SU USO EN LA ACTIVACIÓN REVERSIBLE DE AMONIACO Y AMINAS PRIMARIAS, DE MONÓXIDO DE CARBONO Y DE FENILACETILENO Y LA DESHIDROGENACIÓN REVERSIBLE DE ALCOHOLES**

57 Resumen:

Complejos de metales de transición para su uso en la activación reversible de amoniaco y aminas primarias, de monóxido de carbono y de fenilacetileno y la deshidrogenación reversible de alcoholes.

La invención se refiere a complejos de metales de transición de fórmula I, donde M, A, R¹, R², Cy y An están definidos en la descripción, para su uso en la activación reversible de amoniaco y aminas primarias, de monóxido de carbono y de fenilacetileno y la deshidrogenación reversible de alcoholes.



ES 2 846 822 A1

DESCRIPCIÓN**Complejos de metales de transición para su uso en la activación reversible de amoníaco y aminas primarias, de monóxido de carbono y de fenilacetileno y la deshidrogenación reversible de alcoholes**

5

La presente invención se refiere a complejos de metales de transición de fórmula I para su uso en la activación reversible de amoníaco y aminas primarias, de monóxido de carbono y de fenilacetileno y la deshidrogenación reversible de alcoholes.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

El nitrógeno juega una función esencial en moléculas con actividad biológica como las de fertilizantes o medicamentos. Además, funciones nitrogenadas son también importantes en moléculas con usos no biológicos tales como los colorantes, explosivos, resinas o disolventes.

20

El amoníaco es, si se excluye el N₂, la molécula más sencilla que puede servir para introducir funciones nitrogenadas en compuestos orgánicos. Se prepara industrialmente a partir de nitrógeno e hidrógeno mediante la síntesis catalítica heterogénea de Haber-Bosh. Anualmente se sintetizan en el mundo más de cien millones de toneladas de amoníaco. El amoníaco constituye, sin duda, la fuente más abundante y barata de nitrógeno.

25

No obstante, el empleo de amoníaco en la síntesis industrial de compuestos nitrogenados presenta serios inconvenientes. Uno de los mayores es que la energía de disociación del enlace N-H (107 Kcal/mol) es muy elevada, lo que obliga a trabajar a elevadas temperaturas y presiones con los consiguientes costes energéticos. Además, las duras condiciones de reacción dan lugar a la formación de subproductos no deseados.

30

Para solventar estos problemas, el método más adecuado y atractivo es el empleo de catalizadores basados en metales de transición. Con ellos, se abren nuevas rutas sintéticas más selectivas y con menores requerimientos energéticos. De hecho, aunque limitadas, se han descrito activaciones de amoníaco mediante el empleo de catalizadores metálicos (Hartwig et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 86; Vlugt,

35

Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 2302). La ruptura de un enlace N-H del amoniacó se consigue por adici3n oxidante (Braun, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 5012). Tambi3n se puede llevar a cabo mediante reacciones de cooperaci3n metal-ligando (Milstein y col. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 8542; Roesler y col. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 6274; Chirik y col. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 6110; Qu, Luo y col. Organometallics 2017, 36, 4721). Finalmente, un m3todo convencional de activaci3n de amoniacó es el tratamiento de complejos M-NH₃ con bases externas fuertes tales como amiduros o alc3xidos alcalinos lo que provoca la abstracci3n de uno de los protones NH.

10

La aminaci3n de Buchwald-Hartwig constituye el ejemplo paradigmático de activaci3n de aminas (Org. Process Res. Dev. 2019, 23 N3mero 8, monográfico). Consiste en el acoplamiento cruzado de aminas y haluros o pseudohaluros de arilo catalizada por compuestos de paladio. Es la v3a sint3tica por excelencia para la preparaci3n de aminas aromáticas.

15

Sin embargo, la eficiencia de la aplicaci3n de amoniacó en s3ntesis catalíticas mediadas por compuestos de metales de transici3n es muy limitada debido a que, dada la elevada basicidad y peque3o tama3o de la mol3cula NH₃, los catalizadores metálicos resultan inactivados por la formaci3n de complejos metal-amina.

20

Por otra parte, en los casos en que se consiguen conversiones catalíticas con amoniacó, aparece el problema de la sobre aminaci3n debido a que las aminas primarias, formadas en una primera etapa, son m3s reactivas que el propio amoniacó por lo que se obtienen aminas secundarias y terciarias adem3s de otros subproductos indeseables.

25

En la actualidad, las aminas se preparan industrialmente, mediante la reacci3n de precursores amínicos con halogenuros de alquilo, como se acaba de mostrar o con alcoholes. Ninguna de las dos rutas es medioambientalmente sostenible ya que no son eficientes at3micamente (dan lugar a subproductos) o presentan elevados costos energ3ticos (requieren elevadas temperaturas y presiones de trabajo).

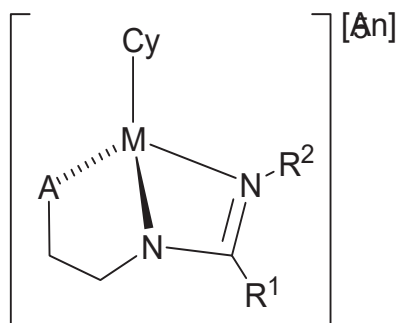
30

Por estas razones, es muy deseable disponer de nuevos m3todos sostenibles que permitan obtener mol3culas nitrogenadas empleando amoniacó como materia prima.

35

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula I:



Fórmula I

donde:

M representa un metal de transición seleccionado de Rh, Ir, Ru y Os;

10 Cy representa un ligando polidentado que formalmente ocupa 3 posiciones de coordinación;

A representa un grupo monodentado con capacidad de coordinación a través de un heteroátomo;

R¹ representa NHR² o R²;

15 R² representa fenilo, *p*-tolilo, 2,6-dimetil(C₆H₃), 2,6-diisopropil(C₆H₃) o C₁₋₆ alquilo; o R₁ y R₂ están unidos formando un heteroarilo de 5 o 6 miembros; y

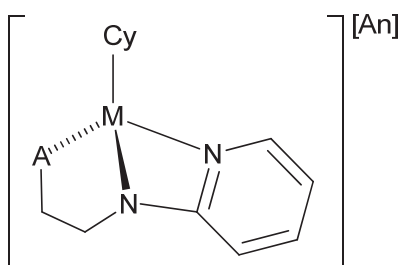
An representa un grupo tetrafluoroborato (BF₄⁻), hexafluorofosfato (PF₆⁻), hexafluoroantimoniato (SbF₆⁻), tetrafenilborato, tetraquis(4-fluorofenilborato), tetraquis(3,5-bis-fluorofenil)borato, tetraquis(pentafluorofenil)borato, tetraquis(3,5-bis-

20 trifluorometilfenil) borato o [Al{OC(CF₃)₃}₄];

con la condición de que el compuesto 1 está excluido de la definición de la fórmula I.

En otra realización la invención se refiere al compuesto de fórmula I es un compuesto de fórmula Ia.

5 En otra realización la invención se refiere al compuesto de fórmula I es un compuesto de fórmula Ic:

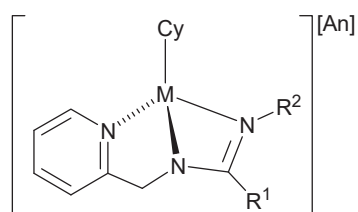


Ic

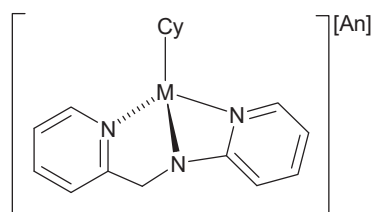
donde:

M, Cy, R¹, R² y An en la fórmula Ic, tienen el mismo significado que en la fórmula I.

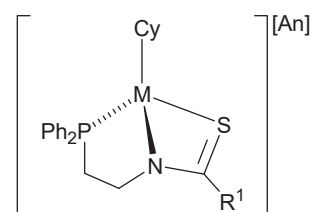
10 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I seleccionado de un compuesto de fórmula II, III ó IV que se muestran a continuación:



Fórmula II



Fórmula III

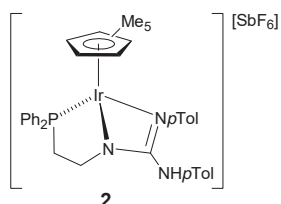


Fórmula IV

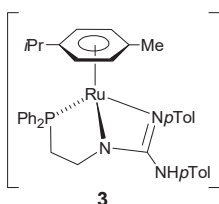
15 donde M, Cy, R¹, R² y An en las fórmulas II, III, y IV tienen el mismo significado que en la fórmula I.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I seleccionado de:

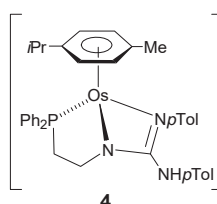
20



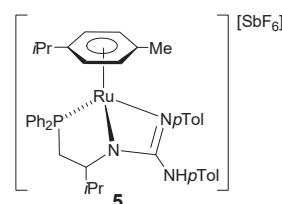
2



3

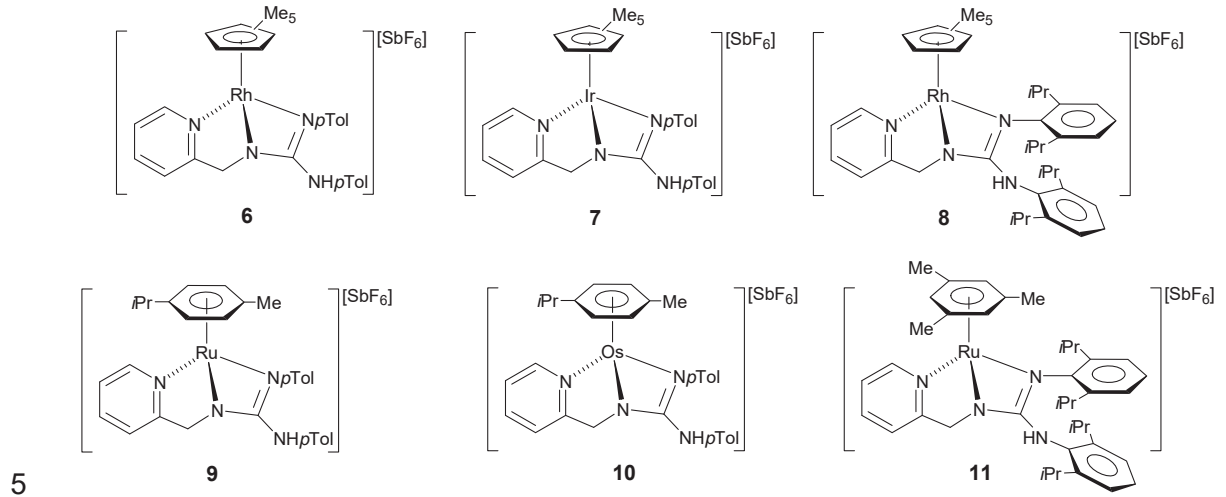


4



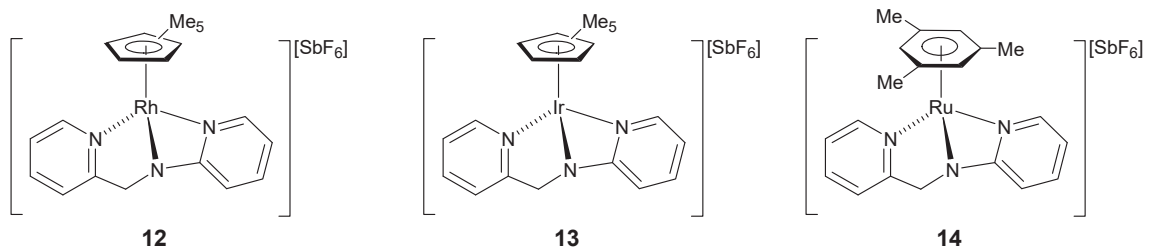
5

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula II seleccionado de:



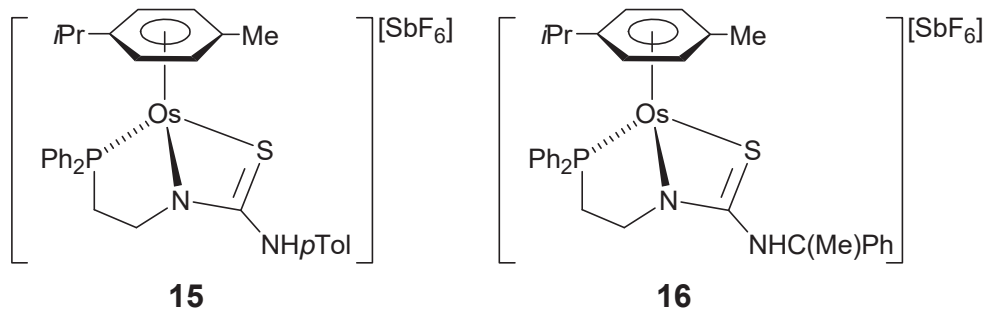
En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula III seleccionado de:

10

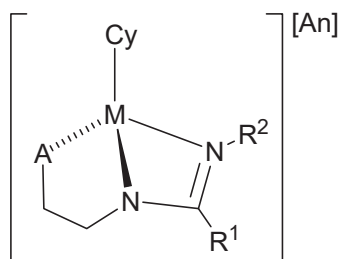


En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula IV seleccionado de:

15



Otro aspecto de la invención se refiere al uso de los compuestos de fórmula I:



Fórmula I

5 donde:

M representa un metal de transición seleccionado de Rh, Ir, Ru y Os;

Cy representa un ligando polidentado que formalmente ocupa 3 posiciones de coordinación;

A representa un grupo monodentado con capacidad de coordinación a través de un
10 heteroátomo;

R¹ representa NHR² o R²;

R² representa fenilo, *p*-tolilo, 2,6-dimetil(C₆H₃), 2,6-diisopropil(C₆H₃) o C₁₋₆ alquilo;

o R₁ y R₂ están unidos formando un heteroarilo de 5 o 6 miembros; y

An representa un grupo tetrafluoroborato (BF₄⁻), hexafluorofosfato (PF₆⁻),
15 hexafluoroantimoniato (SbF₆⁻), tetrafenilborato, tetraquis(4-fluorofenilborato),
tetraquis(3,5-bis-fluorofenil)borato, tetraquis(pentafluorofenil)borato, tetraquis(3,5-bis-
trifluorometilfenil) borato o [Al{OC(CF₃)₃}₄],

para la activación reversible de amoniaco y aminas primarias, de monóxido de carbono
y de fenilacetileno, y preferiblemente para la activación reversible de amoniaco y
20 aminas primarias.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de los compuestos de fórmula I para la
deshidrogenación reversible de alcoholes.

25 A lo largo de la invención, C₁₋₆ alquilo se refiere a una cadena alquílica de 1 a 6
átomos de C que puede ser lineal o ramificada. Ejemplos incluyen, entre otros, metilo,
etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *i*-butilo, *t*-butilo, *n*-pentilo o *n*-hexilo.

El término "ligando polidentado" se refiere a un compuesto orgánico que forma varios
30 enlaces con un metal mediante varios átomos de coordinación.

El término "ligando monodentado" se refiere a un compuesto orgánico que forma un único enlace con un metal.

La expresión "opcionalmente sustituido" se refiere a que un grupo puede estar o no sustituido por uno o más grupos en las posiciones disponibles, preferiblemente, por uno o dos grupos.

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

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

15

Fig. 1 Muestra la difracción de rayos-X de los cationes de los compuestos **1** y **3**.

Fig. 2 Muestra la difracción de rayos-X de los cationes de los compuestos **7** y **10**.

20

Fig. 3 Muestra la difracción de rayos-X de los cationes de los compuestos **12** y **15**.

Fig. 4 Muestra la difracción de rayos-X del catión del compuesto **23**.

Fig. 5 Muestra la difracción de rayos-X del catión del compuesto **24**.

25

EJEMPLOS

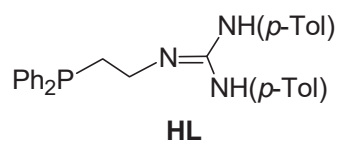
A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

30

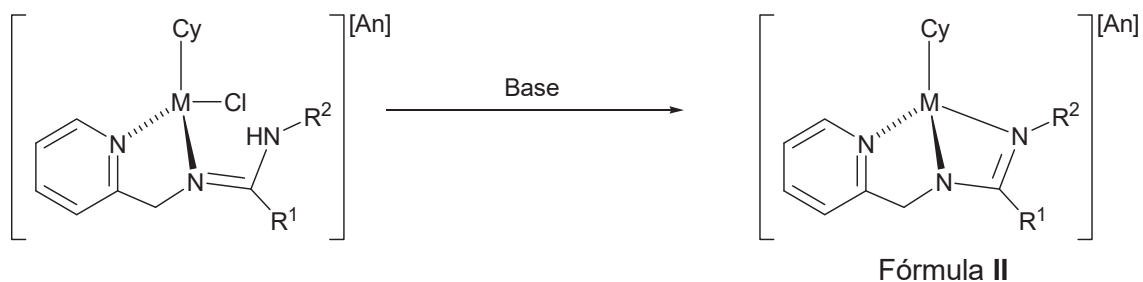
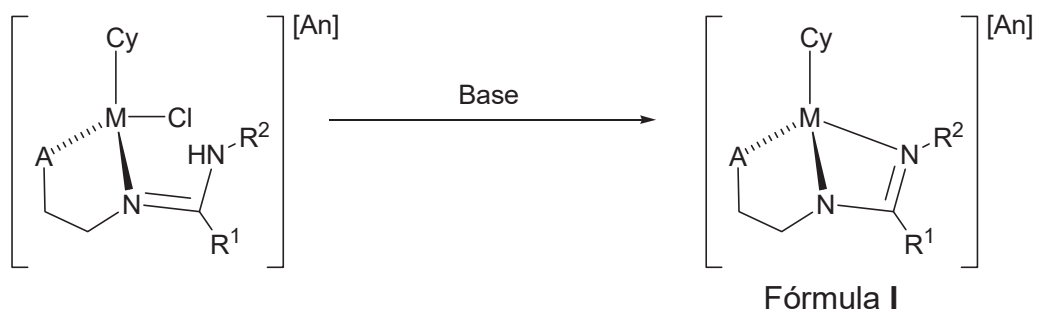
Procedimiento de preparación de los compuestos 1 a 16

El compuesto **1** de formulación $[(C_5Me_5)Rh(\kappa^3N,N',P-L)][SbF_6]$ se prepara por tratamiento con una base del compuesto cloruro $[(C_5Me_5)RhCl(\kappa^2N,P-HL)][SbF_6]$ según se indica en la publicación Chem. Eur. J. 2019, 25, 13665.

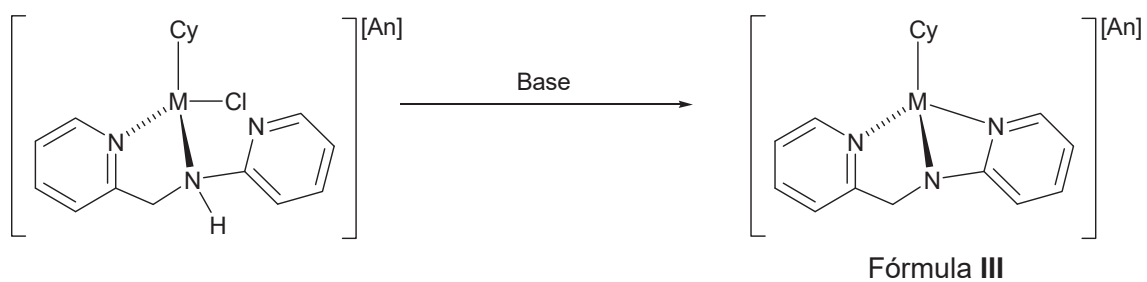
35

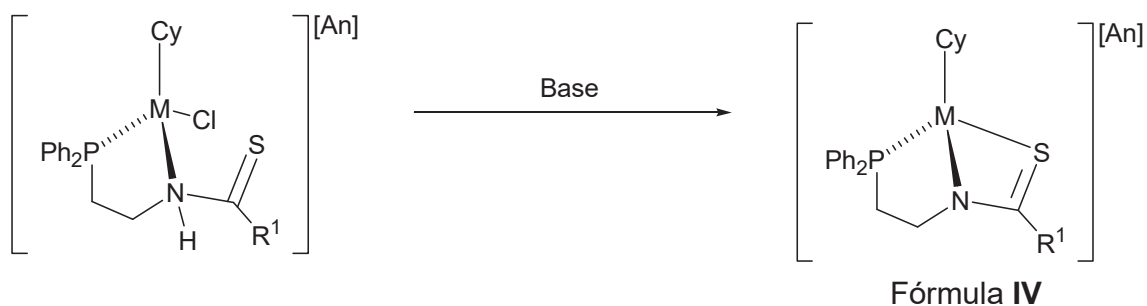


Los compuestos relacionados **2-16** se aíslan en estado sólido siguiendo una ruta preparativa análoga a la empleada en la síntesis de **1** por tratamiento con una base de los correspondientes cloruros protonados.



10





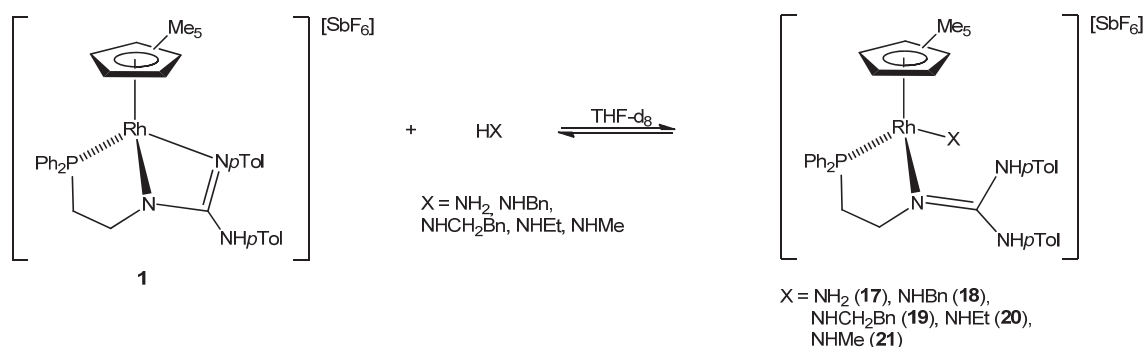
En los esquemas anteriores se muestran las reacciones generales mediante las cuales se preparan los compuestos de formulación I, II, III y IV. Como base se puede emplear bases inorgánicas como NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH ó KOH o bases orgánicas tales como NEt₃, 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-eno (DBU) y 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno (esponja de protones). Como disolvente, se emplea MeOH, H₂O o mezclas H₂O/THF (THF = tetrahidrofurano) con las bases inorgánicas y acetona, CH₂Cl₂ o THF con las bases orgánicas. Se alcanzan conversiones entre el 60 y el 80% después de varias horas (1-4 horas) de tratamiento a temperatura ambiente.

Estos compuestos han sido caracterizados por microanálisis de carbono, hidrógeno nitrógeno y, en su caso, azufre y por métodos espectroscópicos, resonancia magnética multinuclear (protón, carbono-13, fósforo-31), espectroscopia infrarroja y espectrometría de masas. Cuando se han obtenido cristales adecuados se ha determinado su estructura cristalina por difracción de rayos-X (ver figura 1, donde se muestra la estructura en estado sólido de los cationes de los compuestos 1, 3, 7, 10, 12 y 15).

Como ya se ha comentado, un aspecto de la invención trata de la activación reversible de amoníaco y aminas primarias, así como de la activación de monóxido de carbono (CO), fenilacetileno y deshidrogenación de alcoholes. A continuación se detallan estas reacciones.

25 Reacción del compuesto [(C₅Me₅)Rh(κ^3 N,N',P-L)][SbF₆] (1) con amoníaco y aminas

El equilibrio que se alcanza en todos los casos se muestra en el siguiente esquema:



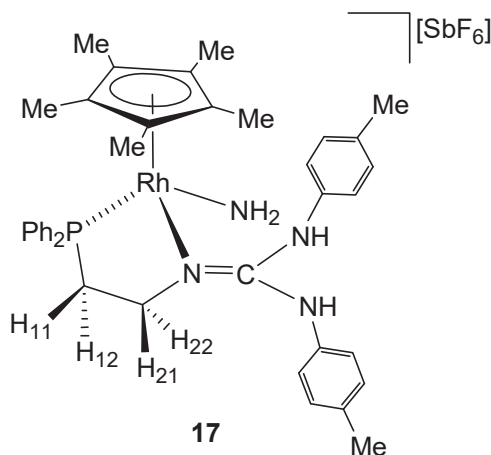
Las experiencias se llevan a cabo como se indica a continuación:

En un tubo de resonancia magnética nuclear (RMN), se disuelve en THF-d8 el
 5 complejo $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\kappa^3\text{N}, \text{N}', \text{P}-\text{L})][\text{SbF}_6]$ (0.057-0.027 mmol), se adiciona un exceso
 (18-53 veces) de amoníaco, bencilamina, 2-feniletilamina, etilamina o metilamina y se
 sella. La caracterización por RMN del compuesto amiduro resultante, **17-21**, se llevó a
 cabo en presencia de la concentración en equilibrio del compuesto **1** y del exceso
 10 remanente de amoníaco o de la amina correspondiente. La determinación de la
 constante de equilibrio observada a distintas temperaturas se realizó mediante
 medidas de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Los parámetros termodinámicos a 293 K (ΔH , ΔS ,
 ΔG) se obtuvieron a través del análisis de Van't Hoff; $\ln(k_{\text{obs}}/T) = -(\Delta\text{H}/R)(1/T) +$
 $(\Delta\text{S}/R)$.

15 Caracterización del compuesto 17 y parámetros termodinámicos para el equilibrio entre los complejos de rodio 1 y 17 con amoníaco

Condiciones iniciales: 53.0 mg (0.057 mmol) del compuesto **1** y 1.07 mmol de
 amoníaco. Volumen total de la disolución: 0.45 mL.

20



RMN de ^1H (500.13 MHz, THF- d_6 , 253 K, ppm): δ = 7.56 (brs, 1H, NH *trans* a Rh), 7.54-7.10 (2 \times m, 10H, CH(PPh $_2$)), 6.97 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH(*p*-Tol)), 6.78 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH(*p*-Tol)), 6.72 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH(*p*-Tol)), 6.49 (d, J = 8.0 Hz, 2H, CH(*p*-Tol)), 4.32 (brs, 3H, NH $_2$, NH *cis* a Rh), 3.88 (ddd, J = 47.6, 13.3, 6.2 Hz, 1H, H $_{22}$), 3.29 (tt, J = 13.7, 3.9 Hz, 1H, H $_{21}$), 2.73 (td, J = 14.1, 2.5 Hz, 1H, H $_{11}$), 2.41 (m, 1H, H $_{12}$), 2.15 (s, 3H, Me(*p*-Tol)), 2.04 (s, 3H, Me(*p*-Tol)), 1.46 (d, J = 3.0 Hz, 15H, C $_5$ Me $_5$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.77 MHz, THF- d_6 , 253 K, ppm): δ = 157.19 (C=N), 150.86 (C(*p*-Tol)), 143.79 (C(*p*-Tol)), 134.72 (d, J = 43.5 Hz, C(PPh $_2$)), 132.94 (d, J = 10.3 Hz, 2C, CH(PPh $_2$)), 132.86 (d, J = 9.1 Hz, 2C, CH(PPh $_2$)), 132.25 (brs, CH(PPh $_2$)), 130.70 (d, J = 8.5 Hz, 2C, CH(PPh $_2$)), 130.66 (2C, CH(*p*-Tol)), 130.47 (superpuesto, C(PPh $_2$)), 130.22 (2C, CH(*p*-Tol)), 130.09 (brs, CH(PPh $_2$)), 129.97 (d, J = 10.0 Hz, 2C, CH(PPh $_2$)), 128.86 (C(*p*-Tol)), 127.95 (C(*p*-Tol)), 122.88 (2C, CH(*p*-Tol)), 116.63 (2C, CH(*p*-Tol)), 100.94 (d, J = 3.8 Hz, 5C, C $_5$ Me $_5$), 55.49 (brs, NCH $_2$), 36.31 (d, J = 29.9 Hz, PCH $_2$), 21.03 (Me(*p*-Tol)), 20.94 (Me(*p*-Tol)), 9.82 (5C, C $_5$ Me $_5$).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.46 MHz, THF- d_6 , 253 K, ppm): δ = 56.11 (d, J = 146.6 Hz).

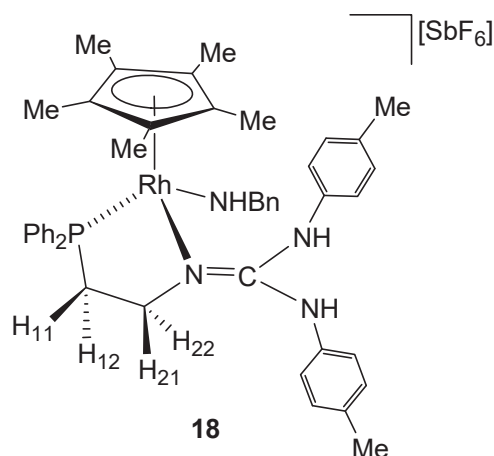
20 *Parámetros termodinámicos*

ΔG = 0.32 \pm 0.1 kcal/mol, ΔH = -10.1 \pm 0.1 kcal/mol, ΔS = -35.4 \pm 0.4 cal/mol·K.

Caracterización del compuesto 18 y parámetros termodinámicos para el equilibrio entre los complejos de rodio 1 y 18 con bencilamina

25

Condiciones iniciales: 27.0 mg (0.029 mmol) del compuesto **1** y 1.55 mmol de bencilamina. Volumen total de la disolución: 0.45 mL.



RMN de ^1H (500.13 MHz, THF- d_8 , 253 K, ppm): δ = 7.81-6.46 (m, 23H, H(Ar)), 2.96 (ddd, J = 19.8, 12.4, 3.5 Hz, 1H, H₂₁), 2.13 (s, 3H, Me(p -Tol)), 2.01 (superpuesto, Me(p -Tol)), 1.41 (d, J = 3.2 Hz, 15H, C₅Me₅).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.77 MHz, THF- d_8 , 253 K, ppm): δ = 135.18-117.10 (31C, 23 \times CH(Ar), 8 \times C(Ar)), 101.42 (brd, J = 4.0 Hz, 5C, C₅Me₅), 50.04 (d, J = 1.7 Hz, NCH₂), 34.61 (d, superpuesto, PCH₂), 21.10 (Me(p -Tol)), 21.06 (superpuesto, Me(p -Tol)), 10.12 (5C, C₅Me₅).

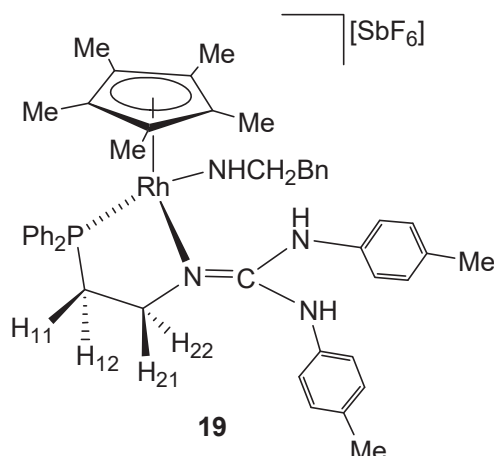
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.46 MHz, THF- d_8 , 253 K, ppm): δ = 55.06 (d, J = 145.9 Hz).

Parámetros termodinámicos

ΔG = 3.5 \pm 0.9 kcal/mol, ΔH = -11.1 \pm 0.9 kcal/mol, ΔS = -50.1 \pm 3.2 cal/mol·K

Caracterización del compuesto 19 y parámetros termodinámicos para el equilibrio entre los complejos de rodio 1 y 19 con 2-feniletilamina

Condiciones iniciales: 30.0 mg (0.032 mmol) del compuesto 1 y 1.10 mmol de 2-feniletilamina. Volumen total de la disolución: 0.45 mL.



5 *RMN de ^1H (500.13 MHz, THF- d_8 , 253 K, ppm): δ = 7.88 (br, 1H, NH(*p*-Tol)), 7.81-6.36 (m, 23H, H(Ar)), 6.00 (br, 1H, NH), 4.96 (br, 1H, NH), 3.83 (brdd, J = 47.6, 7.8 Hz, 1H, H₂₂), 2.12 (s, 3H, Me(*p*-Tol)), 2.04 (superpuesto, Me(*p*-Tol)), 1.34 (d, J = 2.9 Hz, 15H, C₅Me₅).*

10 *RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.77 MHz, THF- d_8 , 253 K, ppm): δ = 135.13-118.97 (31C, 23 × CH(Ar), 8 × C(Ar)), 101.27 (brd, J = 4.0 Hz, 5C, C₅Me₅), 54.86 (NCH₂, correlación HSQC), 34.57 (d, superpuesto, PCH₂), 21.14 (superpuesto, Me(*p*-Tol)), 21.01 (Me(*p*-Tol)), 9.95 (5C, C₅Me₅).*

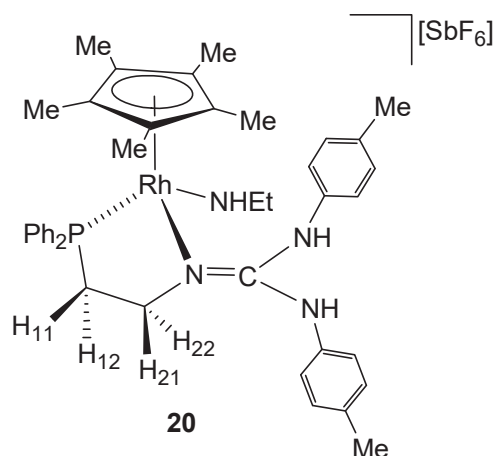
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.46 MHz, THF- d_8 , 253 K, ppm): δ = 55.19 (d, J = 146.5 Hz).

15 *Parámetros termodinámicos*

$\Delta G = 3.2 \pm 0.4$ kcal/mol, $\Delta H = -8.6 \pm 0.4$ kcal/mol, $\Delta S = -40.5 \pm 1.4$ cal/mol·K

Caracterización del compuesto 20 y parámetros termodinámicos para el equilibrio entre los complejos de rodio 1 y 20 con etilamina

20 Condiciones iniciales: 25.0 mg (0.027 mmol) del compuesto **1** y 1.03 mmol de etilamina. Volumen total de la disolución: 0.45 mL.



RMN de ^1H (500.13 MHz, THF- d_8 , 253 K, ppm): δ = 7.91 (br, 1H, NH(*p*-Tol)), 7.88-6.46 (m, 18H, H(Ar)), 6.26 (br, 1H, NH), 4.84 (br, 1H, NH), 2.17 (s, 3H, Me(*p*-Tol)), 2.08 (superpuesto, Me(*p*-Tol)), 1.45 (d, J = 3.1 Hz, 15H, C_5Me_5).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.77 MHz, THF- d_8 , 253 K, ppm): δ = 135.58-116.87 (25C, 18 \times CH(Ar), 7 \times C(Ar)), 101.35 (brd, J = 5.0 Hz, 5C, C_5Me_5), 21.03 (Me(*p*-Tol)), 20.95 (Me(*p*-Tol)), 9.98 (5C, C_5Me_5).

10

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.46 MHz, THF- d_8 , 253 K, ppm): δ = 55.72 (d, J = 146.4 Hz).

Parámetros termodinámicos

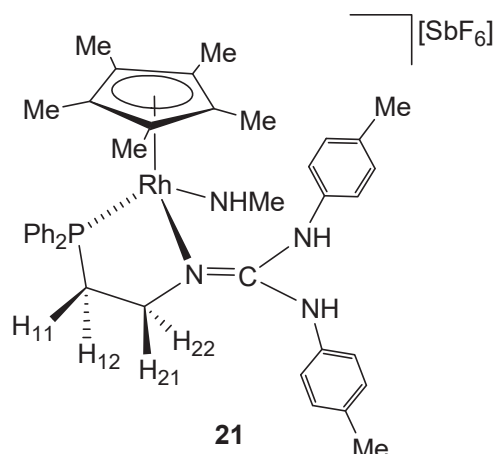
ΔG = 2.6 ± 0.2 kcal/mol, ΔH = -9.2 ± 0.2 kcal/mol, ΔS = -40.4 ± 0.8 cal/mol·K

15

Caracterización del compuesto 21 y parámetros termodinámicos para el equilibrio entre los complejos de rodio 1 y 21 con metilamina

Condiciones iniciales: 37.0 mg (0.040 mmol) del compuesto **1** y 0.72 mmol de metilamina. Volumen total de la disolución 0.45 mL.

20



RMN de ^1H (500.13 MHz, THF- d_8 , 253 K, ppm): δ = 7.96 (br, 1H, NH(*p*-Tol)), 7.89-6.43
 (m, 18H, H(Ar)), 6.35 (br, 1H, NH), 5.23 (br, 1H, NH), 3.93 (brddd, J = 45.1, 11.7, 5.9
 5 Hz, 1H, H₂₂), 2.15 (s, 3H, Me(*p*-Tol)), 2.08 (superpuesto, Me(*p*-Tol)), 1.45 (d, J = 2.9
 Hz, 15H, C₅Me₅).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.77 MHz, THF- d_8 , 253 K, ppm): δ = 135.27-116.77 (25C, 18 ×
 CH(Ar), 7 ×C(Ar)), 99.18 (brdd, J = 5.4, 2.3 Hz, 5C, C₅Me₅), 55.17 (NCH₂), 34.58 (brd,
 10 J = 30.3 Hz, PCH₂), 21.02 (Me(*p*-Tol)), 20.92 (Me(*p*-Tol)), 9.92 (5C, C₅Me₅).

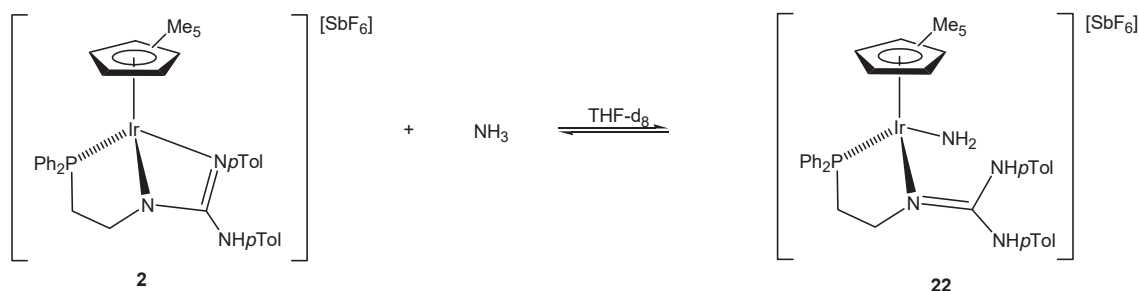
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202.46 MHz, THF- d_8 , 253 K, ppm): δ = 55.68 (d, J = 146.8 Hz).

Parámetros termodinámicos

15 $\Delta\text{G} = 1.7 \pm 0.4$ kcal/mol, $\Delta\text{H} = -8.3 \pm 0.3$ kcal/mol, $\Delta\text{S} = -34.2 \pm 1.2$ cal/mol·K.

Es de señalar que los compuestos amiduro **18-21** resultantes de la activación de
 aminas primarias son menos estables (1.38 ± 0.1 - 3.18 ± 0.9 Kcal/mol) que el
 20 compuesto amiduro **17** derivado de la activación de amoniaco. Este dato indica que el
 empleo del compuesto **1** como catalizador de hidroaminación empleando como fuente
 amoniaco hace poco probable la sobreaminación uno de los problemas que
 habitualmente presentan los catalizadores empleados con este fin.

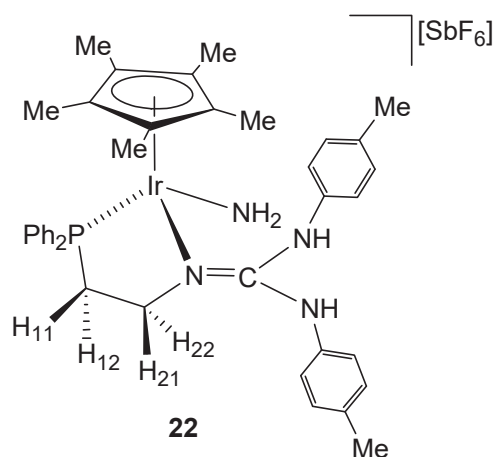
25 El compuesto de iridio **2** también activa amoniaco generando reversiblemente el
 compuesto amiduro **22**.



Caracterización de 22 y parámetros termodinámicos para el equilibrio entre los complejos de iridio 2 y 22 con amoníaco

5

Condiciones iniciales: 29.5 mg (0.029 mmol) del compuesto 2 y 2.01 mmol de amoníaco. Volumen total de la disolución: 0.40 mL.



10

RMN de ^1H (500.13 MHz, THF- d_8 , 295 K, ppm): δ = 7.70 (br, 1H, NH *trans* a Rh), 7.55-7.31 (2 \times m, 8H, CH(PPh $_2$)), 7.12 (m, 2H, CH(PPh $_2$)), 6.95 (brd, J = 7.2 Hz, 2H, CH(*p*-Tol)), 6.73 (superpuesto, 4H, CH(*p*-Tol)), 6.49 (brd, J = 6.6 Hz, 2H, CH(*p*-Tol)), 5.19 (brs, 3H, NH $_2$, NH $_{\text{cis}}$ to Rh), 3.88 (ddd, J = 42.9, 12.7, 6.9 Hz, 1H, H $_{22}$), 3.18 (tt, J = 13.7, 3.8 Hz, 1H, H $_{21}$), 2.73 (td, J = 13.3, 3.1 Hz, 1H, H $_{11}$), 2.35 (m, 1H, H $_{12}$), 2.15 (s, 3H, Me(*p*-Tol)), 2.05 (s, 3H, Me(*p*-Tol)), 1.53 (d, J = 2.1 Hz, 15H, C $_5$ Me $_5$).

15

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.77 MHz, THF- d_8 , 295 K, ppm): δ = 157.07 (C=N), 150.32 (C(*p*-Tol)), 143.46 (C(*p*-Tol)), 135.36 (d, J = 11.0 Hz, 2C, CH(PPh $_2$)), 135.18 (d, J = 10.8 Hz, 2C, CH(PPh $_2$)), 134.30 (d, J = 53.9 Hz, C(PPh $_2$)), 133.10 (brd, J = 2.0 Hz, CH(PPh $_2$)), 132.34 (brd, J = 2.3 Hz, CH(PPh $_2$)), 131.64 (d, J = 52.6 Hz, C(PPh $_2$)), 130.14 (2C,

20

CH(*p*-Tol)), 129.96 (d, $J = 10.4$ Hz, 2C, CH(PPh₂)), 129.78 (2C, CH(*p*-Tol)), 129.68 (d, $J = 9.6$ Hz, 2C, CH(PPh₂)), 128.89 (C(*p*-Tol)), 128.43 (C(*p*-Tol)), 123.06 (2C, CH(*p*-Tol)), 117.63 (2C, CH(*p*-Tol)), 94.88 (d, $J = 2.4$ Hz, 5C, C₅Me₅), 57.56 (brs, NCH₂), 37.10 (d, $J = 36.9$ Hz, PCH₂), 20.86 (superpuesto, 2C, 2 × Me(*p*-Tol)), 9.63 (5C, C₅Me₅).

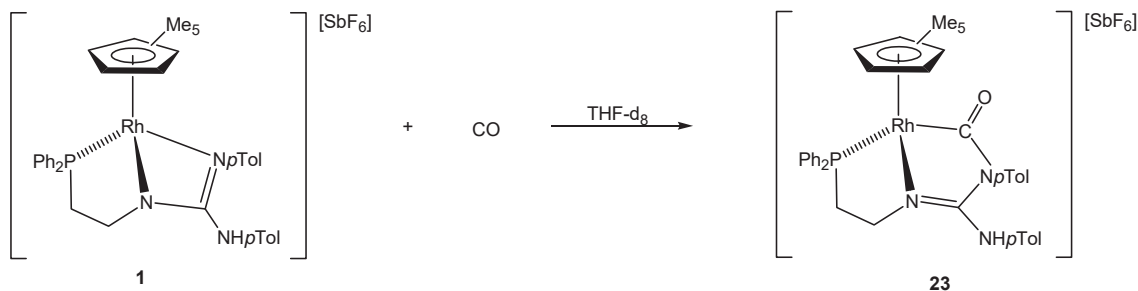
RMN de ³¹P{¹H} (202.46 MHz, THF-*d*₈, 295 K, ppm): δ = 26.76 (s). RMN de ¹⁵N{¹H} (50.68 MHz, THF-*d*₈, 253 K, ppm): δ = -49.18 (correlación HMQC).

10 Parámetros termodinámicos

$\Delta G = 0.61 \pm 0.5$ kcal/mol, $\Delta H = -9.7 \pm 0.5$ kcal/mol, $\Delta S = -35.1 \pm 1.7$ cal/mol·K

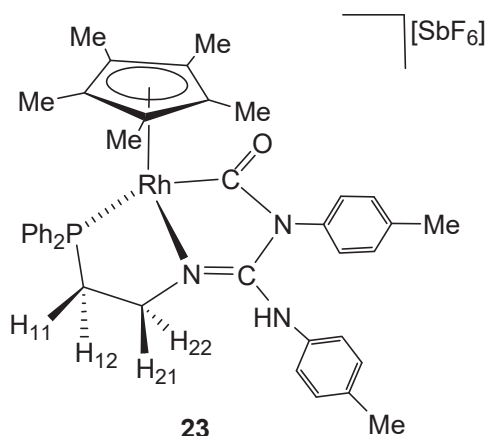
Activación de monóxido de carbono

15 Como ya se ha comentado, el compuesto **1** activa monóxido de carbono dando lugar al compuesto **23** de acuerdo con la reacción:



20 En un tubo de RMN, se disuelven en THF-*d*₈ 14.8 mg (0.016 mmol) del compuesto **1**, se introducen 2 bares de monóxido de carbono (CO) y se sella. Después de 96 horas a temperatura ambiente, la evaporación de las sustancias volátiles deja un sólido amarillo que se caracteriza como el compuesto **23**. El sólido se recrystaliza de diclorometano/éter dietílico dando cristales que se analizan por difracción de rayos-X.

25 Rendimiento: 10.0 mg, 66 %.



Caracterización del compuesto **23**:

Microanálisis

Calculado para $C_{40}H_{44}F_6N_3OPRhSb$: C, 50.45; H, 4.66; N, 4.41. Encontrado: C, 50.11;
 5 H, 5.18; N, 4.45.

Espectrometría de masas

HRMS (μ -TOF): $C_{40}H_{44}F_6N_3OPRhSb$ $[M-SbF_6]^+$: calculado 716.2272, encontrado
 716.2270.
 10

Espectroscopia de infrarrojo

IR (cm^{-1}): $\nu(NH)$ 3375 (w); $\nu(C=O)$ 1691 (m); $\nu(C=N)$ 1574 (m); $\nu(SbF_6)$ 655 (s).

Resonancia magnética nuclear

15 *RMN de 1H (500.13 MHz, THF- d_8 , 293 K, ppm):* δ = 7.77 (brs, 1H, NH), 7.67 (m, 2H, CH(PPh₂)), 7.49-7.27 (m, 8H, CH(PPh₂)), 6.97 (d, J = 8.6 Hz, 2H, CH(*p*-Tol)), 6.95 (d, J = 8.8 Hz, 2H, CH(*p*-Tol)), 6.67 (d, J = 8.3 Hz, 2H, CH(*p*-Tol)), 6.59 (d, J = 7.7 Hz, 2H, CH(*p*-Tol)), 3.76 (m, 1H, H₂₂), 3.32 (m, 1H, H₂₁), 2.86 (m, 1H, H₁₁), 2.77 (m, 1H, H₁₂), 2.15 (s, 3H, Me(*p*-Tol)), 2.14 (s, 3H, Me(*p*-Tol)), 1.51 (d, J = 2.8 Hz, 15H, C₅Me₅).

20

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (125.77 MHz, THF- d_8 , 293 K, ppm): δ = 199.99 (dd, J = 40.8, 13.5 Hz, C=O), 161.25 (C=N), 138.93 (C(*p*-Tol)), 137.22 (C(*p*-Tol)), 135.72 (C(*p*-Tol)), 134.45 (d, J = 11.2 Hz, 2C, CH(PPh₂)), 134.12 (C(*p*-Tol)), 133.20 (dd, J = 41.4, 2.2 Hz, C(PPh₂)), 132.85 (d, J = 37.3 Hz, C(PPh₂)), 132.41 (d, J = 2.0 Hz, CH(PPh₂)), 132.30 (d, J = 9.9 Hz, 2C, CH(PPh₂)), 131.80 (d, J = 2.7 Hz, CH(PPh₂)), 131.03 (2C, CH(*p*-Tol)), 130.46 (2C, CH(*p*-Tol)), 130.08 (d, J = 10.3 Hz, 2C, CH(PPh₂)), 129.89 (d, J = 10.9 Hz, 2C, CH(PPh₂)), 128.69 (br, 2C, CH(*p*-Tol)), 122.56 (2C, CH(*p*-Tol)), 102.67

25

(dd, $J = 5.0, 2.5$ Hz, 5C, C_5Me_5), 53.98 (d, $J = 4.2$ Hz, NCH₂), 33.49 (d, $J = 36.8$ Hz, PCH₂), 21.22 (Me(*p*-Tol)), 20.99 (Me(*p*-Tol)), 9.21 (5C, C_5Me_5).

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ (202.46 MHz, THF-*d*₈, 293 K, ppm): $\delta = 40.45$ (d, $J = 147.0$ Hz).

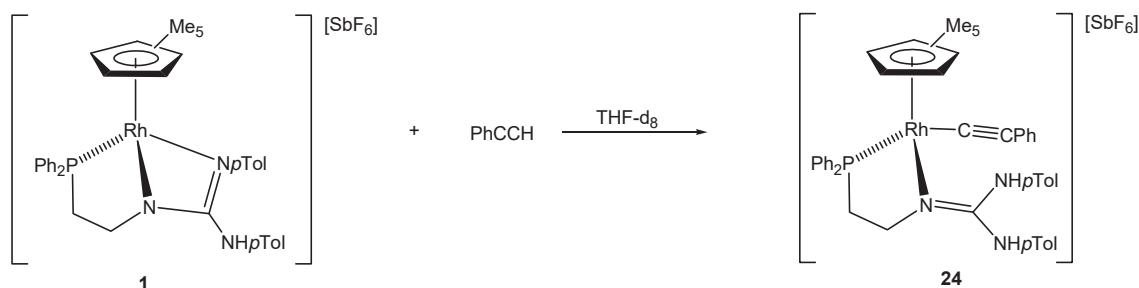
5

Difracción de rayos-X

Ver figura 2

Activación de fenilacetileno

10 La activación de fenilacetileno por el compuesto **1** tiene lugar de acuerdo con la reacción:



15 En un tubo de RMN, se disuelven en THF-*d*₈ 23.2 mg (0.025 mmol) del compuesto **1**, se añaden 7 μ L (0.063 mmol) de fenilacetileno y se sella. Después de 22 horas a temperatura ambiente, la evaporación de las sustancias volátiles deja un residuo sólido amarillo que después de ser lavado tres veces con Et₂O y secado al vacío da lugar al complejo **24** analíticamente puro. Se obtuvieron cristales amarillos adecuados para su estudio por difracción de rayos-X de disoluciones en THF/Et₂O/éter de petróleo a temperatura ambiente. Rendimiento: 16.8 mg, 65 %.

20

Caracterización del compuesto **24**:

Microanálisis

25 Calculado para C₄₇H₅₀F₆N₃PRhSb·H₂O, %: C, 54.04; H, 5.02; N, 4.02. Encontrado, %: C, 54.02; H, 5.30; N, 3.97.

Espectrometría de masas

HRMS (μ -TOF): C₄₇H₅₀F₆N₃PRhSb [M-SbF₆]⁺: calculado 790.2792, encontrado 790.2770.

30

Espectroscopía de infrarrojo

IR (sólido, cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3237, 2916 (w); $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2104 (m); $\nu(\text{N}=\text{C})$ 1606 (m); $\nu(\text{SbF}_6)$ 652 (s).

5

Resonancia magnética nuclear

RMN de ^1H (400.16 MHz, THF- d_8 , 293 K, ppm): δ = 9.19 (s, 1H, NH *cis* a Rh), 8.04 (s, 1H, NH *trans* a Rh), 7.69-6.67 (23H, H(Ar)), 3.97 (ddd, J = 43.3, 12.4, 5.9 Hz, 1H, H₂₂), 3.43 (br, 1H, H₂₁), 2.84 (t, J = 14.1 Hz, 1H, H₁₁), 2.28 (m, 1H, H₁₂), 2.10 (s, 3H, Me(*p*-Tol)), 2.08 (s, 3H, Me(*p*-Tol)), 1.51 (brd, J = 2.6 Hz, 15H, C₅Me₅).

10

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.62 MHz, THF- d_8 , 293 K, ppm): δ = 155.13 (C=N), 138.41 (C(*p*-Tol)), 137.66 (C(*p*-Tol)), 135.05 (d, J = 9.7 Hz, 2C, CH(PPh₂)), 134.57 (d, J = 40.3 Hz, C(PPh₂)), 133.75 (C(*p*-Tol)), 133.36 (C(*p*-Tol)), 132.89 (d, J = 9.1 Hz, 2C, CH(PPh₂)), 132.22 (solapado, 2C, CH(PPh₂)), 131.72 (2C, C*CPh*), 131.69 (dd, J = 60.6, 2.3 Hz, C(PPh₂)), 130.96 (2C, CH(*p*-Tol)), 130.92 (2C, CH(*p*-Tol)), 130.05 (d, J = 10.4 Hz, 2C, CH(PPh₂)), 129.50 (d, J = 11.1 Hz, 2C, CH(PPh₂)), 128.89 (2C, C*CPh*), 128.29 (C*CPh*), 126.90 (C*CPh*), 119.98 (2C, CH(*p*-Tol)), 119.39 (2C, CH(*p*-Tol)), 112.49 (dd, J = 9.6, 1.9 Hz, C*CRh*), 103.42 (dd, J = 52.9, 26.0 Hz, C*Rh*), 102.66 (dd, J = 5.2, 2.6 Hz, 5C, C₅Me₅), 56.12 (brd, J = 1.3 Hz, NCH₂), 35.99 (d, J = 31.5 Hz, PCH₂), 20.87 (solapado, 2C, Me(*p*-Tol)), 9.93 (5C, C₅Me₅).

15

20

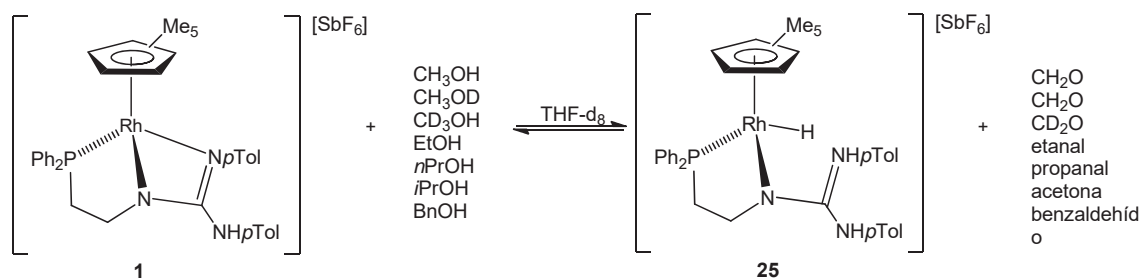
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz, THF- d_8 , 293 K, ppm): δ = 53.93 (d, J = 132.7 Hz).

25 *Difracción de rayos-X*

Ver figura 3

Deshidrogenación de alcoholes

30 El compuesto **1** cataliza reversiblemente la deshidrogenación de alcoholes sin que sea necesaria la adición de ninguna base. Como productos se obtiene el compuesto hidruro **25** y el correspondiente aldehído.



En un tubo de RMN, se disuelve en THF- d_8 el compuesto **1** (0.0084-0.0078 mmol), se
 5 adiciona un exceso (24-37 veces) CH_3OH , CH_3OD , CD_3OH , EtOH , $n\text{PrOH}$, $i\text{PrOH}$ o
 BnOH) y se sella. La reacción se monitoriza por RMN a 333 K y la constante cinética
 observada se determina por medidas de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Determinación de la constante cinética observada para la reacción entre el
 10 **compuesto de rodio 1 y CH_3OH**

Condiciones iniciales: 7.80 mg (0.0084 mmol) del compuesto **1** y 0.283 mmol de
 CH_3OH . Volumen total de la disolución 0.45 mL.

15 $K_{\text{obs}} = 14.3 \pm 0.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Determinación de la constante cinética observada para la reacción entre el
 20 **compuesto de rodio 1 y CH_3OD**

Condiciones iniciales: 7.53 mg (0.0081 mmol) del compuesto **1** y 0.285 mmol de
 CH_3OD . Volumen total de la disolución 0.45 mL.

25 $K_{\text{obs}} = 2.48 \pm 0.03 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Determinación de la constante cinética observada para la reacción entre el
 30 **compuesto de rodio 1 y CD_3OH**

Condiciones iniciales: 7.45 mg (0.0081 mmol) del compuesto **1** y 0.285 mmol de
 CD_3OH . Volumen total de la disolución 0.45 mL.

$K_{\text{obs}} = 1.67 \pm 0.02 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Determinación de la constante cinética observada para la reacción entre el
 35 **compuesto de rodio 1 y $n\text{PrOH}$**

Condiciones iniciales: 7.79 mg (0.0084 mmol) del compuesto **1** y 0.306 mmol de *n*PrOH. Volumen total de la disolución 0.45 mL.

$$k_{\text{obs}} = 7.32 \pm 0.06 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

5

Determinación de la constante cinética observada para la reacción entre el compuesto de rodio **1 y *i*PrOH**

Condiciones iniciales: 7.46 mg (0.0081 mmol) del compuesto **1** y 0.199 mmol de *i*PrOH. Volumen total de la disolución 0.45 mL.

10

$$k_{\text{obs}} = 1.95 \pm 0.06 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Determinación de la constante cinética observada para la reacción entre el compuesto de rodio **1 y BnOH**

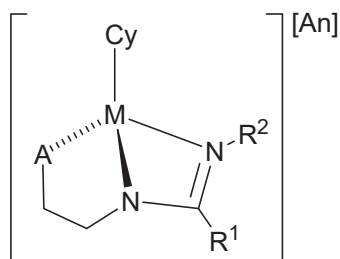
15 Condiciones iniciales: 7.21 mg (0.0078 mmol) del compuesto **1** y 0.206 mmol de BnOH. Volumen total de la disolución 0.45 mL.

$$k_{\text{obs}} = 45.2 \pm 0.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

20

REIVINDICACIONES

1.- Un compuesto de fórmula I:



5

Fórmula I

donde:

M representa un metal de transición seleccionado de Rh, Ir, Ru y Os;

Cy representa un ligando polidentado que formalmente ocupa 3 posiciones de coordinación;

A representa un grupo monodentado con capacidad de coordinación a través de un heteroátomo;

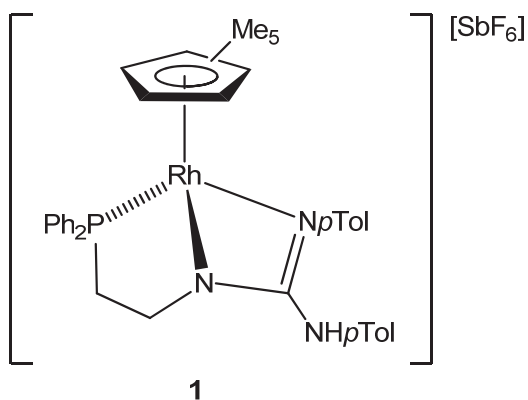
R¹ representa NHR² o R²;

R² representa fenilo, *p*-tolilo, 2,6-dimetil(C₆H₃), 2,6-diisopropil(C₆H₃) o C₁₋₆ alquilo;

o R₁ y R₂ están unidos formando un heteroarilo de 5 o 6 miembros; y

An representa un grupo tetrafluoroborato (BF₄⁻), hexafluorofosfato (PF₆⁻), hexafluoroantimoniato (SbF₆⁻), tetrafenilborato, tetraquis(4-fluorofenil)borato, tetraquis(3,5-bis-fluorofenil)borato, tetraquis(pentafluorofenil)borato, tetraquis(3,5-bis-trifluorometilfenil) borato o [Al{OC(CF₃)₃}₄],

con la condición de que el compuesto **1** está excluido de la definición de la fórmula I.

**1**

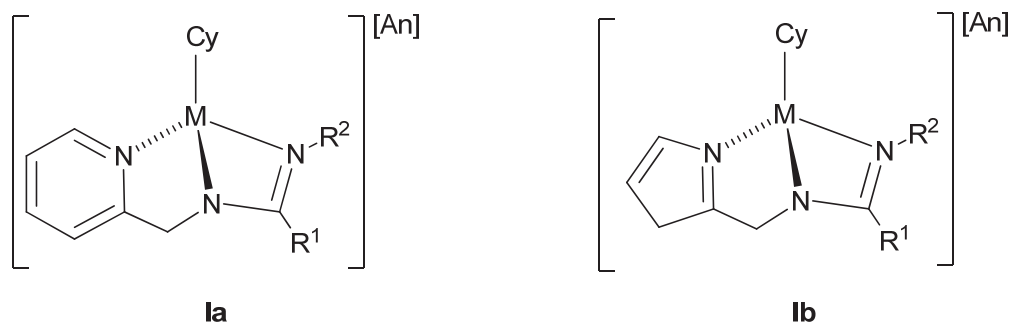
2.- El compuesto según la reivindicación 1, donde:

A se selecciona de $P(R^3)_2$, $N(R^3)_2$, y SR^3 ; y

R^3 representa un grupo C_{1-6} alquilo, o un grupo fenilo, donde el grupo fenilo está opcionalmente sustituido por uno o más grupos *p*-tolilo, mesitilo ($Me_3C_6H_2$), o 3,5-*di*terc-butil- C_6H_3 .

5

3.- El compuesto según la reivindicación 1, seleccionado de un compuesto de fórmula **la** o **lb**:



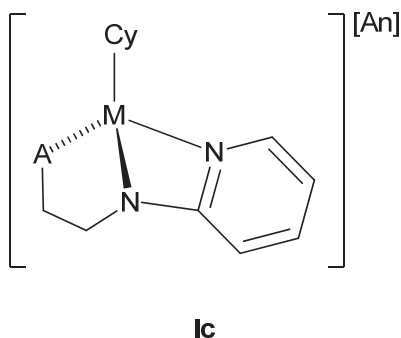
donde:

10 M, Cy, R^1 , R^2 y An en las fórmulas **la**, y **lb** tienen el mismo significado que en la fórmula I.

4.- El compuesto según la reivindicación 3, donde el compuesto de fórmula I es un compuesto de fórmula **la**.

15

5.- El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el compuesto de fórmula I es un compuesto de fórmula **lc**:



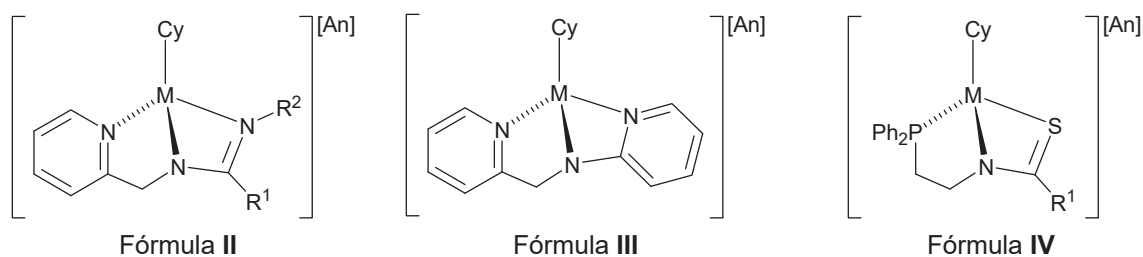
donde:

20 M, Cy, R^1 , R^2 y An en la fórmula **lc**, tienen el mismo significado que en la fórmula I.

6.- El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 5, donde Cy se selecciona de ciclopentadienilo ($C_5H_5^-$), pentametilciclopentadienilo ($C_5Me_5^-$), benceno

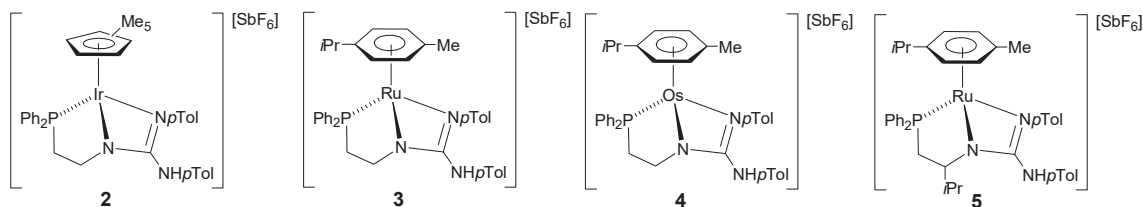
(C₆H₆), *p*-cimeno (MeC₆H₄*i*Pr), mesitileno (Me₃C₆H₃), dureno (Me₄C₆H₂), hexametil benceno (C₆Me₆), indenilo (C₉H₇), naftaleno (C₁₀H₈), antraceno (C₁₄H₁₀) y fenantreno (C₁₄H₁₀).

- 5 7.- El compuesto según la reivindicación 1, seleccionado de un compuesto de fórmula II, III ó IV que se muestran a continuación:



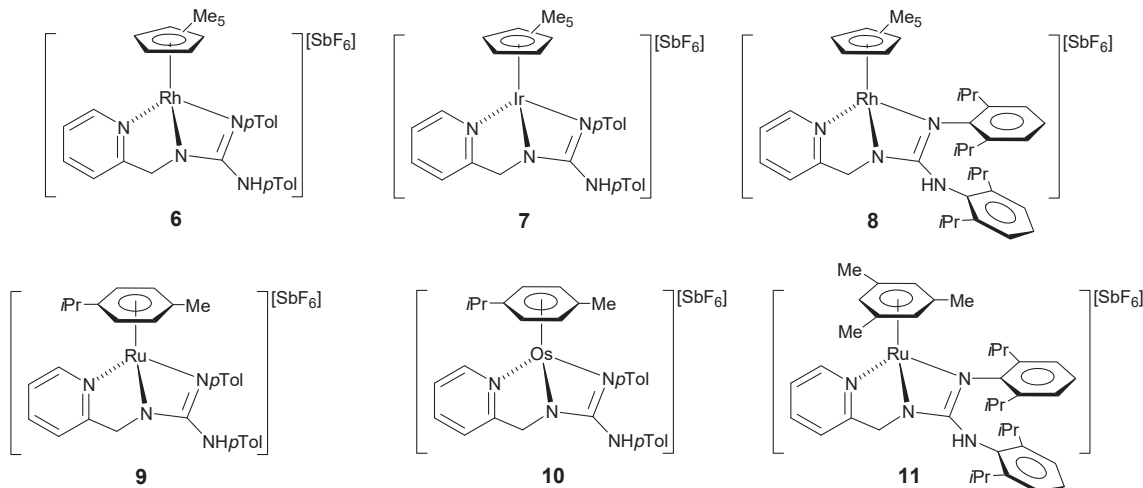
- 10 donde M, Cy, R¹, R² y An en las fórmulas II, III, y IV tienen el mismo significado que en la fórmula I.

- 8.- El compuesto de fórmula I según la reivindicación 1, seleccionado de:



15

- 9.- El compuesto de fórmula I según la reivindicación 7, donde el compuesto de fórmula II se selecciona de:

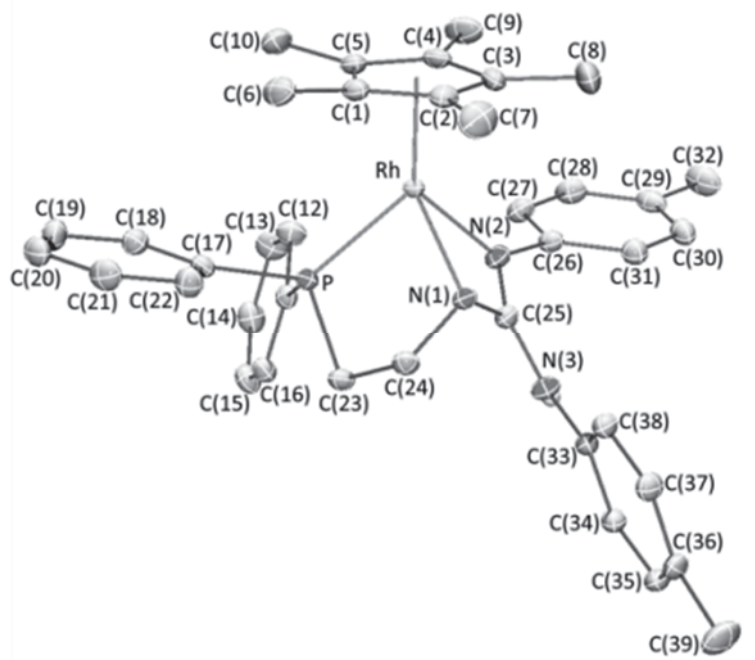


An representa un grupo tetrafluoroborato (BF_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), hexafluoroantimoniato (SbF_6^-), tetrafenilborato, tetraquis(4-fluorofenilborato), tetraquis(3,5-bis-fluorofenil)borato, tetraquis(pentafluorofenil)borato, tetraquis(3,5-bis-trifluorometilfenil) borato o $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$,

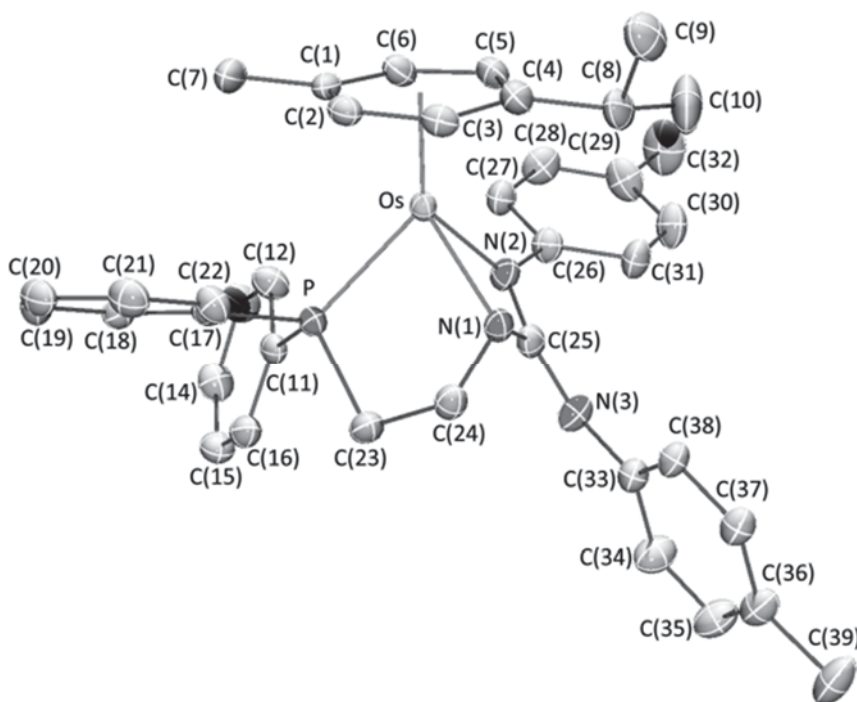
5 para la activación reversible de amoniaco y aminas primarias, de monóxido de carbono y de fenilacetileno o para la deshidrogenación reversible de alcoholes.

13.- El uso según la reivindicación 12, para la activación de amoniaco y aminas primarias.

10

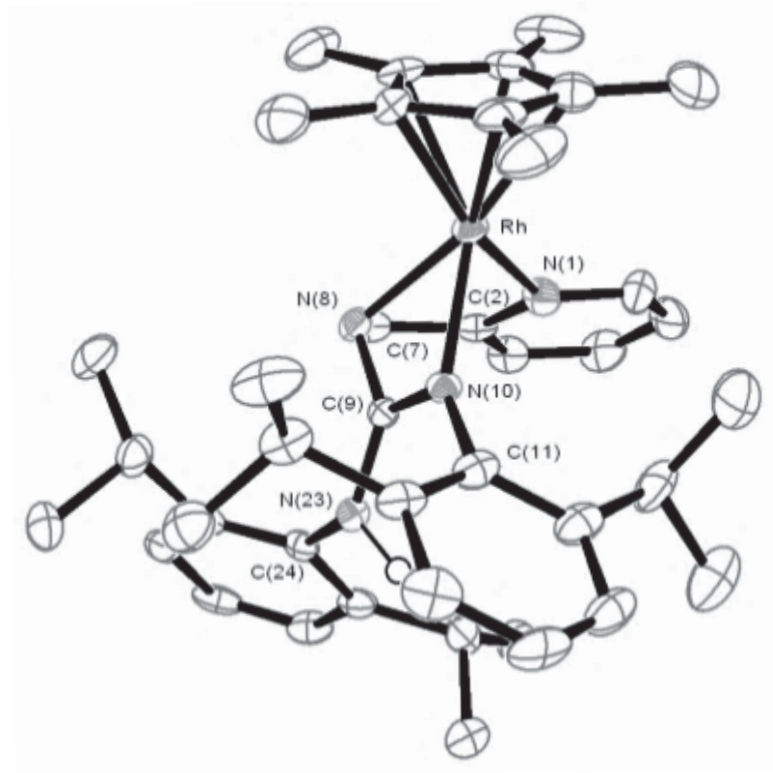


1

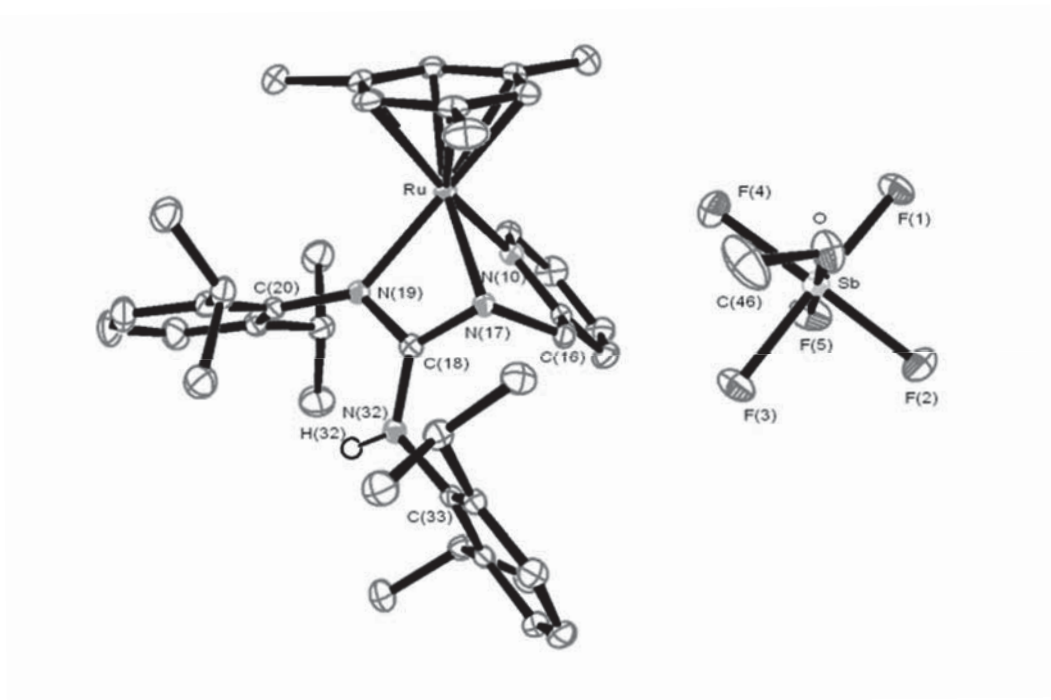


3

Fig. 1

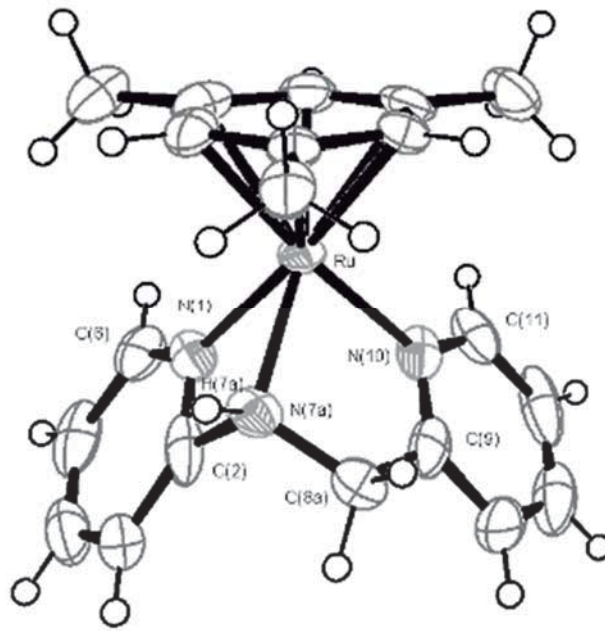


7

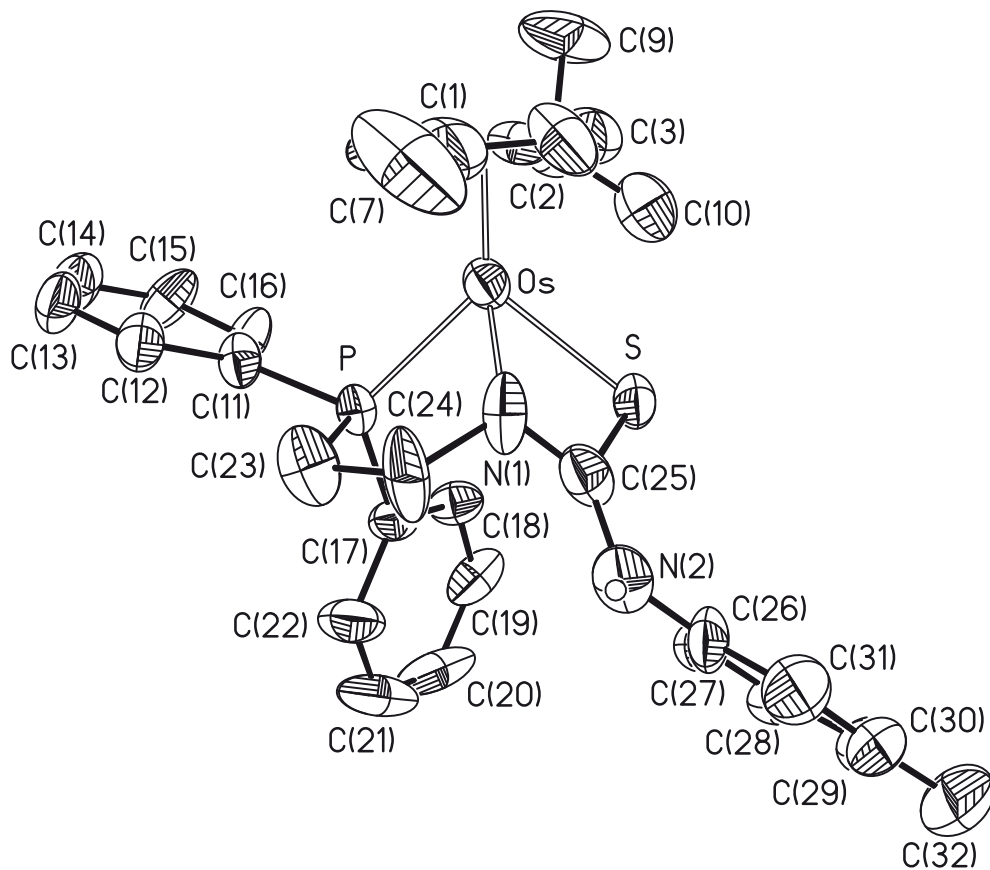


10

Fig. 2

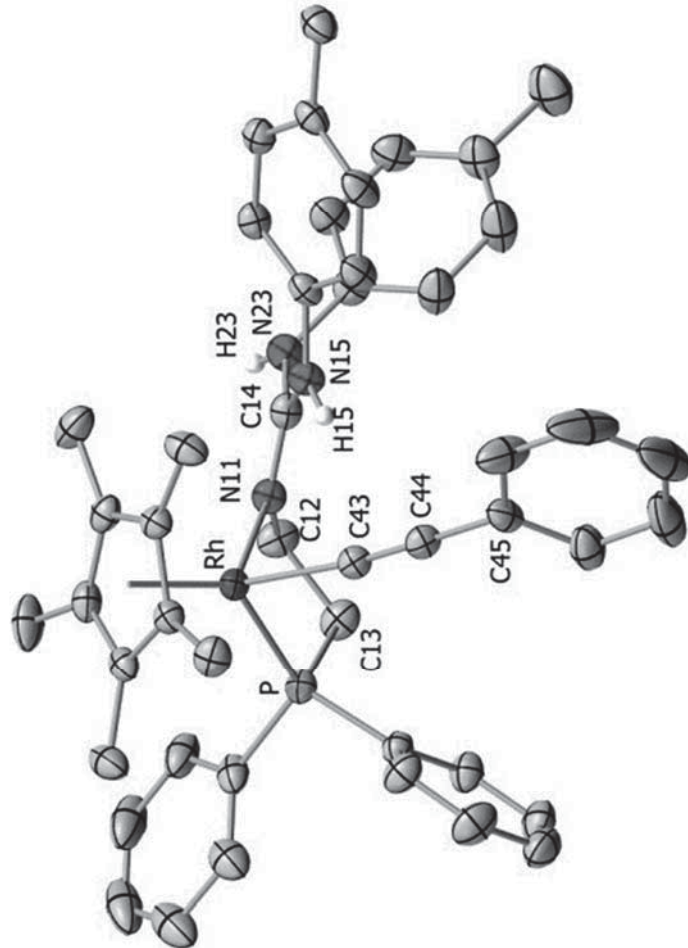


12



15

Fig. 3



24

Fig. 5



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 202030069

②² Fecha de presentación de la solicitud: 29.01.2020

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CARMONA, D. et al. "Reversible Activation of Water by an Air and Moisture Stable Frustrated Rhodium Nitrogen Lewis Pair". Chemistry - A European Journal 2019, Volumen 25, Número 60, páginas 13665-13670. DOI: 10.1002/chem.201902452. ISSN: 0947-6539; 1521-3765 (en línea). [Disponible en línea el 28.07.2019]. Ver página 13666, resumen, columna 2, párrafo 3 y cuadro 1; página 13667, columna 1, párrafo 2.	1, 2, 6
X	WO 20097094262 A1 (PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.) 30.07.2009, párrafos [0001], [0058]-[0062].	1, 2, 6
A	XU, Z. et al. "Hydrogenation/Hydrolytic Ring Opening of 5-HMF by Cp*-Iridium(III) Half-Sandwich Complexes for Bioketones Synthesis". ACS Catalysis 2015, Volumen 5, Número 2, páginas 788-792. DOI: 10.1021/cs501874v. ISSN: 2155-5435. [Disponible en línea el 31.12.2014]. Ver página 788, resumen y esquema 1; página 790, columna 1, párrafos 2-3; esquema 3.	1-13
A	BINGÖL, M. & TURAN, N. "Schiff base and metal(II) complexes containing thiophene-3-carboxylate: Synthesis, characterization and antioxidant activities". Journal of Molecular Structure 2020, Volumen 1205, 127542. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127542. ISSN: 0022-2860. [Disponible en línea el 07.12.2019]. Ver página 1, resumen; página 3, figura 2; página 5, tabla 1, compuesto 4.	1-13
A	GUNANATHAN, C. & MILSTEIN, C. "Bond Activation and Catalysis by Ruthenium Pincer Complexes". Chemical Reviews 2014, Número 24, Volumen 114, 12024-12087. DOI: 10.1021/cr5002782. ISSN: 0009-2665; 1520-6890 (en línea). [Disponible en línea el 14.11.2014]. Ver apartados 3 y 4.	1-13

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
30.06.2020

Examinador
G. Esteban García

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07F17/02 (2006.01)

B01J31/16 (2006.01)

B01J23/46 (2006.01)

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

C07F, B01J

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, PATENW, REGISTRY, CAPLUS, XPESP, BIOSIS, EMBASE, GOOGLE SCHOLAR, GOOGLE PATENTS, PUBCHEM (NCBI)