



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 357 488**

② Número de solicitud: 200930835

⑤ Int. Cl.:
C07B 35/06 (2006.01)
C07C 1/30 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
B01J 31/28 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **13.10.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **27.04.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
27.04.2011

⑰ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 66 %)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad de Zaragoza (Titular al 34 %)

⑱ Inventor/es: **Buil Juan, María Luisa;**
Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel y
Oliván Esco, Montserrat

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑳ Título: **Procedimiento de deshalogenación e hidrogenación de moléculas aromáticas halogenadas.**

㉑ Resumen:

Procedimiento de deshalogenación e hidrogenación de moléculas aromáticas halogenadas.

Procedimiento de deshalogenación e hidrogenación consecutivos de moléculas aromáticas halogenadas en condiciones suaves de temperatura y de presión en presencia de un catalizador de complejos de rodio con ligandos bis(imino)piridina. Además, la invención se refiere a dichos complejos.

ES 2 357 488 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de deshalogenación e hidrogenación de moléculas aromáticas halogenadas.

5 La presente invención se refiere a complejos de rodio con ligandos bis(imino)piridina para su uso como catalizadores y a un procedimiento de deshalogenación-hidrogenación consecutivos de compuestos aromáticos halogenados en condiciones suaves de temperatura y de presión en presencia de dicho catalizador.

Estado de la técnica anterior

10 Las moléculas orgánicas halogenadas tienen una elevada resistencia a la degradación. Por lo que una de las aplicaciones de deshalogenación química se centra fundamentalmente en la desintoxicación o destrucción de compuestos peligrosos. Uno de los métodos utilizados para ello es la incineración, pero en muchos casos ésta se ha relacionado con la formación de productos químicos nocivos. Otros métodos usados son los químicos, electroquímicos, fotoquímicos, ultrasónicos, térmicos y los basados en el empleo de microorganismos.

15 Se puede clasificar a los compuestos orgánicos, para fines de la deshalogenación, como compuestos halo-alifáticos y halo-aromáticos. Esta clasificación implica que el halógeno (por ejemplo el flúor, cloro o yodo) está enlazado covalentemente a un átomo de carbono alifático o aromático. La naturaleza del enlace químico determina el tipo de compuesto químico requerido para la ruptura del enlace. Las condiciones de reacción empleadas para la deshalogenación de compuestos aromáticos generalmente difieren de las que se utilizan para la deshalogenación de los compuestos alifáticos.

20 La deshalogenación en compuestos halo-aromáticos tradicionalmente se ha efectuado con un metal, en un disolvente prático a alta temperatura y para la hidrogenación del areno correspondiente se efectúa con un metal (Ni, Pd o Pt) a altas presiones.

25 El problema ambiental más conocido es el de los compuestos bifenílicos policlorados (PCBs), sus mezclas y sus dibenzodioxinas policloradas (PCDDs). Los PCBs se utilizaron ampliamente en cambiadores de calor, dieléctricos y en medio hidráulico. Los PCDDs y los compuestos halo-aromáticos relacionados son el resultado de subproductos de varios compuestos químicos, accidentes industriales o incendios de transformadores (PCB).

Con lo referente a la decloración de PCBs, existen varios procesos de tratamiento:

35 Tratamientos térmicos. Se basan en diversos tipos de incineración que se vienen aplicando principalmente en Inglaterra y en Francia. Estos procesos conllevan un elevado riesgo por la emisión de sustancias peligrosas, y en particular porque los PCBs son precursores de dioxinas y furanos en procesos de combustión, sustancias caracterizadas como muy peligrosas para la salud humana. Además, la incineración no representa una solución al problema de PCBs, puesto que no los elimina, sino que únicamente desplaza la peligrosidad a otro medio (al aire a través de las emisiones o al suelo y aguas subterráneas por el almacenamiento de las cenizas y escorias).

Tratamientos químicos. Entre otros se distinguen:

45 - *Proceso de Sun Ohio PCBX*. Se basa en la utilización de compuestos orgánicos de sodio y resulta en cloruro de sodio y residuos de polímeros con tendencia a degradarse. Las unidades móviles se aseguran junto al transformador, haciendo circular el fluido a través de las mismas y descontaminando los PCBs químicamente. Este sistema es de circuito cerrado y evita el transporte de sustancias peligrosas, llegando a descontaminar a concentraciones menores de 2 ppm. Este sistema ya está en uso en algunos países como Canadá y Nueva Zelanda.

50 - *Base Catalyzed Dechlorination (BCD)* (Decloración catalítica básica). La decloración de los productos se produce con la reacción con gas hidrógeno a alta presión en la presencia de un catalizador. Los compuestos clorados se alimentan a un extractor rotatorio que utiliza etanol. El material extraído se conduce a la cámara de reacción al que se añade hidróxido sódico, el cual neutraliza el gas cloruro de hidrógeno que se libera, que podría contaminar el catalizador (níquel o paladio sobre sustrato de carbón) y oxidar el equipo. Al final de la reacción, la mezcla obtenida se somete a una destilación para recuperar el etanol. Los hidrocarburos, materiales clorados parcialmente, sal y agua resultantes se lavan finalmente con agua. Uno de los aspectos más negativos es el riesgo de explosión existente al utilizar hidrógeno a presión, aunque su uso sea utilizado de forma estandarizada en diversos procesos industriales. Los materiales parcialmente clorados que resultan de la reacción representan un problema, por lo que tienen que ser separados y devueltos a la cámara de reacción.

55 - *Degradación biológica*. La tendencia a biodegradarse de los PCBs varía en función del grado de cloración y posición de los átomos de cloro. No obstante, existen numerosas investigaciones que demuestran que los átomos de cloro de las moléculas de PCBs pueden ser eliminados por procesos anaerobios seguidos por la oxidación por bacterias aerobias, resultando en la degradación de la mayoría de las estructuras de PCBs.

60 En general, la mayoría de estos sistemas presentan importantes riesgos. Al tratarse de sustancias peligrosas, cualquier tipo de tratamiento va a tener inconvenientes en mayor o menor grado, e incluso algunas opciones cuyo riesgo es demasiado elevado, como la incineración, deben descartarse directamente. En cualquier caso, el sistema o conjunto de

sistemas que deben aplicarse requieren de un estudio pormenorizado de todas las alternativas con el fin de encontrar la solución que conlleve el menor riesgo para el medio ambiente y la salud humana.

En la solicitud de patente EP1489063 se describe un método de deshalogenación de compuestos aromáticos polihalogenados que comprende la reacción de deshalogenación de compuestos polihalogenados, una solución acuosa básica inorgánica, isopropilalcohol y un catalizador del tipo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (catalizador de Wilkinson), sin embargo no es un proceso limpio, y los tiempos de conversión son altos para unos rendimientos muy favorables.

En la patente EP0719572 se describe un proceso para eliminar policlorobifenilos (PCBs) de aceites minerales que se lleva a cabo en un reactor a temperaturas entre 10 y 150°C y menos de 5 atm de presión, sin embargo este procedimiento es tan solo de uso para los PCBs.

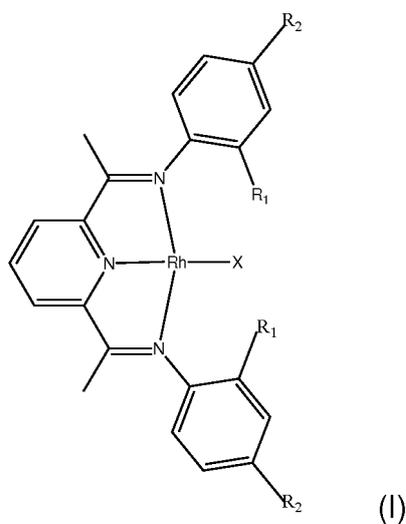
Aunque los procesos anteriores son únicamente de deshalogenación, existen otros documentos que describen como se deshalogenan y posteriormente se hidrogenan compuestos aromáticos de cloro y flúor, con RhCl_3 atrapado en un sol-gel que cataliza la reacción a 80°C y a 16 atm de H_2 . Sin embargo, no en todos los casos se alcanza el 100% de conversión al cicloalquilo correspondiente y además se necesitan altas presiones de H_2 para llevar a cabo la reacción (cfr. Jochanan Blum *et al.*, Journal of Molecular Catalysis, 1999, 146, 117-122).

Por lo tanto, sería conveniente utilizar un procedimiento rápido y eficaz, a la vez que seguro y respetuoso con el medio ambiente para la deshalogenación-hidrogenación de compuestos aromáticos policlorados.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona compuestos de rodio con ligandos bis(imino)piridina para su uso como catalizadores en un procedimiento de deshalogenación-hidrogenación consecutivos de compuestos aromáticos halogenados en condiciones suaves de temperatura y de presión en presencia de dicho catalizador.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a compuestos de fórmula general (I):



donde:

R_1 se selecciona entre hidrógeno (H) o un grupo alquilo de C_1 - C_{20} ,

R_2 se selecciona entre hidrógeno (H), un grupo alquilo C_1 - C_{20} , sustituido o no sustituido, y

X es un halógeno, preferiblemente se selecciona entre F, Cl, Br o I, más preferiblemente el halógeno es Cl.

En una realización preferida R_1 es H o un alquilo (C_1 - C_5).

En otra realización preferida R_2 es H o un alquilo (C_1 - C_3), sustituido o no sustituido, donde en una realización más preferida el alquilo es un metilo. Y en una realización aún más preferida el alquilo está sustituido por al menos un halógeno, siendo este grupo alquilo halogenado en una realización aún más preferida CF_3 .

Por "alquilo" se entiende en la presente invención a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 20 átomos de carbonos, más preferiblemente tienen de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, tert-butilo, sec-butilo, n-pentilo, etc.

ES 2 357 488 A1

Cuando el alquilo se refiere a R_1 , más preferiblemente tiene entre 1 y 5 átomos de carbono, y más preferiblemente es un metilo, etilo, i-propilo o tert-butilo.

5 Cuando el alquilo se refiere a R_2 , este alquilo puede estar no sustituido o sustituido, preferiblemente por al menos un halógeno, preferiblemente flúor, y más preferiblemente tiene entre 1 y 3 átomos de carbono, más preferiblemente aún es un metilo.

En una realización preferida cuando R_1 o R_2 es un grupo alquilo, R_2 o R_1 , respectivamente, es hidrógeno.

10 Por “halógeno” se entiende en la presente invención a un átomo de bromo, cloro, yodo o flúor.

En otra realización preferida, el compuesto de fórmula general (I) se selecciona de una lista que comprende:

- 15 $RhCl[2,6-bis-\{1-(fenil)iminoetil\}piridina]$,
 $RhCl[2,6-bis-\{1-(2-metilfenil)iminoetil\}piridina]$,
 $RhCl[2,6-bis-\{1-(2-etilfenil)iminoetil\}piridina]$,
20 $RhCl[2,6-bis-\{1-(2-isopropilfenil)iminoetil\}piridina]$,
 $RhCl[2,6-bis-\{1-(2-t-butilfenil)iminoetil\}piridina]$,
 $RhCl[2,6-bis-\{1-(4-metilfenil)iminoetil\}piridina]$ o
25 $RhCl[2,6-bis-\{1-(4-trifluorometilfenil)iminoetil\}piridina]$.

30 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al uso del compuesto de fórmula general (I) como catalizador, donde R_1 y X está descrito anteriormente y R_2 se selecciona entre hidrógeno (H), un grupo alcoxilo o un grupo alquilo C_1-C_{20} , sustituido o no sustituido.

35 Por “alcoxilo” se entiende en la presente invención a un grupo alquilo descrito anteriormente unido a un oxígeno y pueden ser por ejemplo: metoxilo, etoxilo o propiloxilo. Más preferiblemente el alcoxilo es metoxilo.

En una realización preferida los compuestos utilizados como catalizadores se seleccionan de la lista que comprende:

- 40 $RhCl[2,6-bis-\{1-(fenil)iminoetil\}piridina]$,
 $RhCl[2,6-bis-\{1-(2-metilfenil)iminoetil\}piridina]$,
 $RhCl[2,6-bis-\{1-(2-etilfenil)iminoetil\}piridina]$,
45 $RhCl[2,6-bis-\{1-(2-isopropilfenil)iminoetil\}piridina]$,
 $RhCl[2,6-bis-\{1-(2-t-butilfenil)iminoetil\}piridina]$,
 $RhCl[2,6-bis-\{1-(4-metoxifenil)iminoetil\}piridina]$
50 $RhCl[2,6-bis-\{1-(4-metilfenil)iminoetil\}piridina]$ o
 $RhCl[2,6-bis-\{1-(4-trifluorometilfenil)iminoetil\}piridina]$.

55 En otra realización preferida, el catalizador se utiliza en reacciones de hidrogenación y/o deshalogenación de compuestos halogenados y más preferiblemente estos compuestos halogenados son aromáticos.

60 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de deshalogenación e hidrogenación consecutiva de un compuesto aromático halogenado, que comprende hacer reaccionar dicho compuesto con una base en presencia del catalizador de fórmula (I) descrito anteriormente, en atmósfera hidrogenante.

65 Preferiblemente el compuesto aromático es un arilo que se selecciona de la lista que comprende fenilo, polifenilo, naftilo, indenilo, fenantrilo y antracilo y más preferiblemente fenilo o bifenilo.

El compuesto aromático está preferiblemente sustituido por al menos un halógeno seleccionado de la lista que comprende flúor, cloro, bromo y yodo, y más preferiblemente se selecciona entre Cl o F.

Por "arilo" se entiende en la presente invención a una cadena carbocíclica aromática, que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, pueden ser de anillo único ó múltiple, separado y/o condensado. Los grupos arilo típicos contienen de 1 a 3 anillos separados o condensados y desde 6 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono de anillo, tales como radicales fenilo, naftilo, indenilo, fenantrilo o antracilo.

En una realización preferida la base es una base fuerte que se selecciona de una lista que comprende: diisopropilamido de litio (LDA), litio dietilamida (LDEA), sec-butil-litio (sec-BuLi), terc-butil-litio (terc-BuLi), hidruro sódico (NaH), hidruro potásico (KH), terc-butoxidopotásico (K^tBuO), Butóxido sódico (NaBuO), isopropóxido sódico (NaⁱPrO) y alquil litio C₄ a C₁₀. Y dicha base fuerte en una realización más preferida es K^tBuO.

Además este procedimiento se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente orgánico, siendo más preferiblemente un alcohol, el cual se selecciona aún más preferiblemente de una lista que comprende: etanol, n-propanol, iso-propanol, butanol o sus mezclas.

Preferiblemente la relación molar catalizador/compuesto aromático halogenado a tratar es de entre 1/50 y 1/1000, más preferiblemente 1/50 y la relación molar compuesto aromático halogenado a tratar/base es igual o mayor a 1/X (siendo X el número de átomos de halógeno del compuesto aromático halogenado a tratar), más preferiblemente es igual a 1/X.

En una realización preferida las condiciones de operación del procedimiento de la presente invención se llevan a cabo en un intervalo de temperaturas entre 40 y 100°C y a una presión de entre 0.5 y 10 atmósferas de H₂, más preferiblemente a presión atmosférica (1 atm.). Al estar a presión atmosférica una de las principales ventajas de este procedimiento es que se minimizan los riesgos de explosión.

Las ventajas que presenta este procedimiento frente a los ya existentes es que además de producirse la deshalogenación de la molécula orgánica, ésta se hidrogena posteriormente al correspondiente alcano que además tienen una combustión limpia y sin riesgo por la emisión de sustancias peligrosas.

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 se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

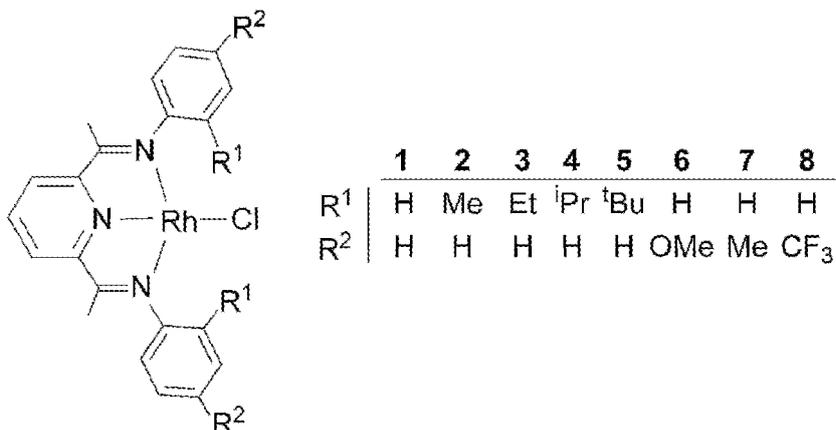
Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento en la deshalogenación-hidrogenación consecutivos de un compuesto aromático halogenado mediante el uso de un catalizador de rodio bis(imino)piridina.

Ejemplos de síntesis del catalizador de rodio

Todas las reacciones se llevaron a cabo o en caja seca o bajo argón empleando técnicas de Schlenk. Los disolventes fueron secados mediante procedimientos conocidos y destilados bajo argón antes de su uso. Los análisis elementales de C, H y N se realizaron en un analizador Perkin-Elmer 2400 CHNS/O. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} se registraron en espectrómetros Varian Gemini 2000, Bruker ARX 300 o Bruker Avance 400. Los desplazamientos químicos están referenciados con respecto a los picos residuales del disolvente. Las constantes de acoplamiento están dadas en hertzios. Todos los picos en los espectros de RMN de ¹³C{¹H} NMR son singletes, a no ser que se indique lo contrario. Los espectros de masas se llevaron a cabo en un aparato VG Auto Spec.

Se sintetizaron 8 complejos variando los radicales R₁ y R₂ según se observa en siguiente esquema:



ES 2 357 488 A1

El complejo $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]_2$ se sintetizó de acuerdo con el método descrito en Cramer, R. *Inorg. Synth.* 1990, 28, 86; y los ligandos bis(imino)piridina se sintetizaron de acuerdo con métodos previamente descritos en Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Méndez, L.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* 2003, 22, 395.

5 Ejemplo 1

Preparación de RhCl[2,6-bis-{1-(fenil)iminoetil}piridina] (Complejo 1)

10 Se añadió 2,6-bis-{1-(fenil)iminoetil}piridina (241 mg, 0.77 mmol) a una disolución de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (150 mg, 0.38 mmol) en tolueno, dando una suspensión verde oscura. Tras agitar durante 6 horas a temperatura ambiente se evaporó el disolvente y se añadió pentano, lo que condujo a la formación de un sólido verde oscuro, que fue lavado repetidamente con pentano y secado a vacío. Rendimiento: 314 mg (90%). Análisis calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClN}_3\text{Rh}$: C, 55.83; H, 4.24; N, 9.30. Encontrado: C, 55.55; H, 4.12; N, 9.18. RMN de ^1H (C_6D_6 , 300 MHz): δ 7.75 (t, $J_{\text{HH}} = 7.9$, 1H, 4-py), 7.42 (d, $J_{\text{HH}} = 7.3$, 4H, *o*-Ph), 7.18 (t, $J_{\text{HH}} = 7.3$, 4H, *m*-Ph), 7.05 (t, $J_{\text{HH}} = 7.3$, 2H, *p*-Ph), 15 6.76 (d, $J_{\text{HH}} = 7.9$, 2H, 3-py), 0.99 (s, 6H, N=C-CH₃). El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ no pudo ser registrado debido a la baja solubilidad del compuesto en benceno-*d*₆. Espectro de masas (FAB⁺): *m/z* 416 (M⁺ - Cl).

20 Ejemplo 2

Preparación de RhCl[2,6-bis-{1-(2-metilfenil)iminoetil}piridina] (complejo 2)

25 Este compuesto fue preparado de modo análogo al descrito para complejo 1 partiendo de 2,6-bis-{1-(2-metilfenil)iminoetil}piridina (263 mg, 0.77 mmol) y $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (150 mg, 0.38 mmol). Rendimiento: 340 mg (91.9%). Análisis calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{Rh}$: C, 57.57; H, 4.83; N, 8.76. Encontrado: C, 57.18; H, 4.68; N, 8.58. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran la presencia de dos isómeros (relación 1:1). RMN de ^1H (C_6D_6 , 300 MHz): δ 7.80 y 7.75 (ambos t, $J_{\text{HH}} = 7.9$, 1H, 4-py), 7.19-6.98 (m, 8H, Ph), 6.85 y 6.83 (ambos d, $J_{\text{HH}} = 7.9$, 2H, 3,5-py), 2.25 y 2.23 (s, 6H, -CH₃), 0.97 (s, 6H, N=C-CH₃). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 75.4 MHz): δ 166.6, 166.5 (C=N), 30 156.4 y 156.3 (2-py), 150.7, 131.0, 130.9, 130.8, 129.3, 126.2, 126.1, 125.6, 124.5, 122.9, 121.9 (Ph y py), 19.1 y 18.9 (-CH₃), 17.0 (N=C-CH₃). MS (FAB⁺): *m/z* 444 (M⁺ - Cl).

Ejemplo 3

35 *Preparación de RhCl[2,6-bis-{1-(2-etilfenil)iminoetil}piridina] (complejo 3)*

Este compuesto fue preparado de modo análogo al descrito para el complejo 1 partiendo de 2,6-bis-{1-(2-etilfenil)iminoetil}piridina (284 mg, 0.77 mmol) y $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (150 mg, 0.38 mmol). Rendimiento: 372 mg (95%). Análisis calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{ClN}_3\text{Rh}$: C, 59.12; H, 5.36; N, 8.27. Encontrado: C, 59.31; H, 5.08; N, 8.16. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran la presencia de dos isómeros (relación 1:0.9). Isómero mayoritario: RMN de ^1H (C_6D_6 , 300 MHz): δ 7.85 (t, $J_{\text{HH}} = 7.9$, 1H, 4-py), 7.20-7.06 (m, 8H, Ph), 6.91 (d, $J_{\text{HH}} = 7.9$, 2H, 3,5-py), 2.86-2.70 (m, 4H, -CH₂-), 1.05 (s, 6H, N=C-CH₃), 1.04 (t, $J_{\text{HH}} = 7.5$, 6H, -CH₃). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 75.4 MHz): δ 166.8 (d, $J_{\text{RfC}} = 2$, C=N), 156.4 (2-py), 149.9, 137.0, 128.8, 126.3, 126.0, 124.8, 123.0, 122.4 (Ph y py), 25.3 (-CH₂-), 45 17.4 (N=C-CH₃), 14.1 (-CH₃). Isómero minoritario: RMN de ^1H (C_6D_6 , 300 MHz): δ 7.86 (t, $J_{\text{HH}} = 7.9$, 1H, 4-py), 7.20-7.06 (m, 8H, Ph), 6.94 (d, $J_{\text{HH}} = 7.9$, 2H, 3,5-py), 2.86-2.70 (m, 4H, -CH₂-), 1.11 (t, $J_{\text{HH}} = 7.5$, 6H, -CH₃), 1.05 (s, 6H, N=C-CH₃). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 75.4 MHz): δ 166.7 (d, $J_{\text{RfC}} = 2$, C=N), 156.2 (2-py), 149.9, 136.8, 128.8, 126.3, 126.1, 124.8, 123.0, 122.4 (Ph y py), 25.2 (-CH₂-), 17.4 (N=C-CH₃), 14.2 (-CH₃). MS (FAB⁺): *m/z* 472 (M⁺ - Cl).

50

Ejemplo 4

Preparación de RhCl[2,6-bis-{1-(2-isopropilfenil)iminoetil}piridina] (complejo 4)

55 Este compuesto fue preparado de modo análogo al descrito para complejo 1 partiendo de 2,6-bis-{1-(2-isopropilfenil)iminoetil}piridina (305 mg, 0.77 mmol) y $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (150 mg, 0.38 mmol). Rendimiento: 362 mg (87.7%). Análisis Calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{ClN}_3\text{Rh}$: C, 60.51; H, 6.25; N, 7.84. Encontrado: C, 60.05; H, 6.47; N, 8.04. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran la presencia de dos isómeros (relación 1:0.3). Isómero mayoritario: RMN de ^1H (C_6D_6 , 300 MHz): δ 7.87 (t, $J_{\text{HH}} = 7.5$, 1H, 4-py), 7.40-7.09 (m, 8H, Ph), 6.95 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5$, 2H, 3,5-py), 3.59 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.50 (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$, 6H, CH(CH₃)₂), 1.14 (s, 6H, N=C-CH₃), 1.08 (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$, 6H, CH(CH₃)₂). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 75.4 MHz): δ 166.5 (C=N), 156.4 (2-py), 149.0, 141.8, 126.7, 126.3, 125.9, 124.6, 122.9, 122.2 (Ph y py), 28.5 (CH, ⁱPr), 24.2, 23.0 (CH₃, ⁱPr), 17.4 (N=C-CH₃). Isómero minoritario: RMN de ^1H (C_6D_6 , 300 MHz): δ 7.86 (t, $J_{\text{HH}} = 7.5$, 1H, 4-py), 7.40-7.09 (m, 8H, Ph), 6.92 (d, $J_{\text{HH}} = 7.5$, 2H, 3,5-py), 3.59 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 1.40 (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$, 6H, CH(CH₃)₂), 1.14 (s, 6H, N=C-CH₃), 1.04 (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$, 6H, CH(CH₃)₂). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 75.4 MHz): δ 166.7 (C=N), 156.4 (2-py), 149.1, 141.9, 126.6, 126.3, 125.8, 124.7, 123.1, 122.1 (Ph y py), 28.6 (CH, ⁱPr), 24.1, 23.0 (CH₃, ⁱPr), 17.6 (N=C-CH₃). MS (FAB⁺): *m/z* 535 (M⁺), 500 (M⁺ - Cl).

65

ES 2 357 488 A1

Ejemplo 5

Preparación de $RhCl[2,6-bis\{1-(2-t-butilfenil)iminoetil\}piridina]$ (Complejo 5)

5 Este compuesto fue preparado de modo análogo al descrito para complejo 1 partiendo de 2,6-bis-{1-(2-*t*-butilfenil)iminoetil}piridina (328 mg, 0.77 mmol) y $[Rh(\mu-Cl)(\eta^2-C_2H_4)_2]_2$ (150 mg, 0.38 mmol). Rendimiento: 374 mg (86%). Análisis calculado para $C_{29}H_{35}ClN_3Rh$: C, 61.76; H, 6.25; N, 7.45. Encontrado: C, 61.46; H, 5.76; N, 7.44. Los espectros de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ muestran la presencia de dos isómeros (relación 1:1). RMN de 1H (C_6D_6 , 300 MHz): δ 7.77 y 7.79 (ambos t, $J_{HH} = 7.9$, 1H, 4-py), 7.38-7.46 (m, 2H, Ph), 7.16-6.97 (m, 6H, Ph), 6.78 y 6.82 (ambos d, $J_{HH} = 7.9$, 2H, 3,5-py), 1.40 y 1.43 (ambos s, 18H, $-tBu$), 1.03 y 1.04 (ambos s, 6H, $N=C-CH_3$). RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6 , 75.4 MHz): δ 166.3, 166.2 (ambas d, $J_{Rh-P} = 2.8$, $C=N$), 156.2 y 156.1 (ambas d, $J_{Rh-P} = 2.8$, 2-py), 150.3, 150.1, 140.9, 129.3, 129.1, 128.6, 128.5, 126.3, 126.2, 125.1, 124.8, 124.7, 121.4 (Ph y py), 19.1 y 18.9 ($-CH_3$), 36.6 ($-C(CH_3)_3$), 33.0 y 32.8 ($-C(CH_3)_3$), 18.4 y 18.3 (ambas s, $N=C-CH_3$). MS (FAB⁺): m/z 528 ($M^+ - Cl$).

15 Ejemplo 6

Preparación de $RhCl[2,6-bis\{1-(4-metoxifenil)iminoetil\}piridina]$ (Complejo 6)

20 Este compuesto fue preparado de modo análogo al descrito para complejo 1 partiendo de 2,6-bis-{1-(4-metoxifenil)iminoetil}piridina (288 mg, 0.77 mmol) y $[Rh(\mu-Cl)(\eta^2-C_2H_4)_2]_2$ (150 mg, 0.38 mmol). Rendimiento: 315 mg (80%). Análisis calculado para $C_{23}H_{23}ClN_3O_2Rh$: C, 53.97; H, 4.53; N, 8.21. Encontrado: C, 54.23; H, 4.68; N, 7.97. RMN de 1H (benceno- d_6 , 300 MHz): δ 7.85 (t, $J_{H-H} = 7.6$, 1H, 4-py), 7.44 (d, $J_{H-H} = 8.7$, 4H, Ph), 6.80 (d, $J_{H-H} = 8.7$, 4H, Ph), 6.79 (d, $J_{H-H} = 7.6$, 2H, 3,5-py), 3.26 (s, 6H, OMe), 1.08 (s, 6H, $N=C-CH_3$). MS (FAB⁺): m/z 476 ($M^+ - Cl$).

Ejemplo 7

Preparación de $RhCl[2,6-bis\{1-(4-metilfenil)iminoetil\}piridina]$ (Complejo 7)

30 Este compuesto fue preparado de modo análogo al descrito para complejo 1 partiendo de 2,6-bis-{1-(4-metilfenil)iminoetil}piridina (263 mg, 0.77 mmol) y $[Rh(\mu-Cl)(\eta^2-C_2H_4)_2]_2$ (150 mg, 0.38 mmol). Rendimiento: 332 mg (89.8%). Análisis calculado para $C_{23}H_{23}ClN_3Rh$: C, 57.57; H, 4.83; N, 8.76. Encontrado: C, 57.46; H, 4.46; N, 8.48. RMN de 1H (C_6D_6 , 300 MHz): δ 7.79 (t, $J_{HH} = 7.9$, 1H, 4-py), 7.39 (d, $J_{HH} = 8$, 4H, Ph), 7.00 (d, $J_{HH} = 8$, 4H, Ph), 6.81 (d, $J_{HH} = 7.9$, 2H, 3,5-py), 2.07 (s, 6H, $-CH_3$), 1.08 (s, 6H, $N=C-CH_3$). El espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ no pudo ser registrado debido a la baja solubilidad del compuesto en benceno- d_6 . MS (FAB⁺): m/z 444 ($M^+ - Cl$).

Ejemplo 8

Preparación de $RhCl[2,6-bis\{1-(4-trifluorometilfenil)iminoetil\}piridina]$ (Complejo 8)

40 Este compuesto fue preparado de modo análogo al descrito para complejo 1 partiendo de 2,6-bis-{1-(4-trifluorometilfenil)iminoetil}piridina (346 mg, 0.77 mmol) y $[Rh(\mu-Cl)(\eta^2-C_2H_4)_2]_2$ (150 mg, 0.38 mmol). Rendimiento: 323 mg (71%). Análisis calculado para $C_{23}H_{17}ClF_6N_3Rh$: C, 47.00; H, 2.91; N, 2.38. Encontrado: C, 46.64; H, 3.08; N, 2.50. RMN de 1H (acetona- d_6 , 300 MHz): δ 8.63 (t, $J_{HH} = 8$, 1H, 4-py), 8.02 (d, $J_{HH} = 8$, 2H, 3,5-py), 7.75 (d, $J_{HH} = 8.4$, 4H, Ph), 7.58 (d, $J_{HH} = 8.4$, 4H, Ph), 1.85 (s, 6H, $N=C-CH_3$). El espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ no pudo ser registrado debido a la baja solubilidad del compuesto en acetona- d_6 . MS (FAB⁺): m/z 587 (M^+), 552 ($M^+ - Cl$).

50 *Medidas físicas.* Las reacciones catalíticas fueron seguidas, a presión constante, midiendo el consumo de hidrógeno en función del tiempo en una bureta de gases (Afora 516256) conectada a un reservorio de hidrógeno. El análisis de los productos de las reacciones catalíticas se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases HP5890 II con detector de ionización a la llama, usando una columna del 100% de metilsilicona entrecruzada (25 m x 0.32 mm, con un grosor de película de 0.17 μm) y *n*-octano como patrón interno. Las condiciones del horno fueron las siguientes: 35°C (durante 6 minutos), de 35°C hasta 280°C a 25°C/min, y 280°C durante 4 min. Los productos de reacción se identificaron por comparación de sus tiempos de retención con los observados en muestras puras y por experimentos de GC-MS llevados a cabo en un detector de masas Agilent 5973 conectado a un cromatógrafo de gases Agilent 6890. Las muestras se inyectaron en una columna HP-5MS (Agilent) del 5% de fenil metil siloxano (30 m x 250 μm con un grosor de película de 0.17 μm). En el horno del cromatógrafo de gases se empleó el siguiente programa de temperaturas: 35°C durante 6 min, de 35°C a 280°C a 25°C/min, y 280°C durante 4 minutos. El gas portador fue helio con un flujo de 1 ml/min.

65

ES 2 357 488 A1

Ejemplos del procedimiento de deshalogenación-hidrogenación

Ejemplo 1

5 Bajo presión atmosférica de hidrógeno constante se añadió clorobenceno (1.2 mmol) a una disolución del complejo
8 (0.024 mmol) y de tert-butóxido potásico (1.2 mmol) en 2-propanol (5 ml) colocada en un matraz de 25 mL conectado
a una bureta de gases. El matraz se sumergió en un baño termostatzado a 60°C y la mezcla se agitó durante el
experimento a 500 rpm. Al cabo de 15 minutos el 100% de clorobenceno había sido deshalogenado a benceno. Al
cabo de 400 minutos el 100% del benceno había sido hidrogenado a ciclohexano.

10

Ejemplo 2

15 Bajo presión atmosférica de hidrógeno constante se añadió clorobenceno (1.2 mmol) a una disolución del complejo
5 (0.024 mmol) y de tert-butóxido potásico (1.2 mmol) en 2-propanol (5 ml) colocada en un matraz de 25 ml conectado
a una bureta de gases. El matraz se sumergió en un baño termostatzado a 60°C y la mezcla se agitó durante el
experimento a 500 rpm. Al cabo de 25 minutos el 100% de clorobenceno había sido deshalogenado a benceno. Al
cabo de 700 minutos el 100% del benceno había sido hidrogenado a ciclohexano.

20

Ejemplo 3

25 Bajo presión atmosférica de hidrógeno constante se añadió clorobenceno (1.2 mmol) a una disolución del complejo
7 (0.024 mmol) y de tert-butóxido potásico (1.2 mmol) en 2-propanol (5 ml) colocada en un matraz de 25 ml conectado
a una bureta de gases. El matraz se sumergió en un baño termostatzado a 60°C y la mezcla se agitó durante el
experimento a 500 rpm. Al cabo de 30 minutos el 100% de clorobenceno había sido deshalogenado a benceno. Al
cabo de 800 minutos el 100% del benceno había sido hidrogenado a ciclohexano.

30 Ejemplo 4

35 Bajo presión atmosférica de hidrógeno constante se añadió 1,2-diclorobenceno (1.2 mmol) a una disolución del
complejo 8 (0.024 mmol) y de tert-butóxido potásico (2.4 mmol) en 2-propanol (5 ml) colocada en un matraz de 25
ml conectado a una bureta de gases. El matraz se sumergió en un baño termostatzado a 60°C y la mezcla se agitó
durante el experimento a 500 rpm. Al cabo de 30 minutos el 100% del 1,2-diclorobenceno había sido deshalogenado
a benceno. Al cabo de 500 minutos el 100% del benceno había sido hidrogenado a ciclohexano.

40 Ejemplo 5

45 Bajo presión atmosférica de hidrógeno constante se añadió 1,3-diclorobenceno (1.2 mmol) a una disolución del
complejo 8 (0.024 mmol) y de tert-butóxido potásico (2.4 mmol) en 2-propanol (5 ml) colocada en un matraz de 25
mL conectado a una bureta de gases. El matraz se sumergió en un baño termostatzado a 60°C y la mezcla se agitó
durante el experimento a 500 rpm. Al cabo de 30 minutos el 100% del 1,3-diclorobenceno había sido deshalogenado
a benceno. Al cabo de 500 minutos el 100% del benceno había sido hidrogenado a ciclohexano.

Ejemplo 6

50 Bajo presión atmosférica de hidrógeno constante se añadió 1,4-diclorobenceno (1.2 mmol) a una disolución del
complejo 8 (0.024 mmol) y de tert-butóxido potásico (2.4 mmol) en 2-propanol (5 ml) colocada en un matraz de 25
ml conectado a una bureta de gases. El matraz se sumergió en un baño termostatzado a 60°C y la mezcla se agitó
durante el experimento a 500 rpm. Al cabo de 70 minutos el 100% de 1,4-diclorobenceno había sido deshalogenado a
benceno. Al cabo de 500 minutos el 100% del benceno había sido hidrogenado a ciclohexano.

55

Ejemplo 7

60 Bajo presión atmosférica de hidrógeno constante se añadió 1,2,4-triclorobenceno (1.2 mmol) a una disolución del
complejo 8 (0.024 mmol) y de tert-butóxido potásico (3.6 mmol) en 2-propanol (5 ml) colocada en un matraz de 25
ml conectado a una bureta de gases. El matraz se sumergió en un baño termostatzado a 60°C y la mezcla se agitó
durante el experimento a 500 rpm. Al cabo de 60 minutos el 100% de 1,4-diclorobenceno había sido deshalogenado a
benceno. Al cabo de 500 minutos el 100% del benceno había sido hidrogenado a ciclohexano.

65

ES 2 357 488 A1

Ejemplo 8

Bajo presión atmosférica de hidrógeno constante se añadió 2-clorobifenilo (0.6 mmol) a una disolución del complejo 8 (0.012 mmol) y de tert-butóxido potásico (0.6 mmol) en 2-propanol (2.5 ml) colocada en un matraz de 25 mL conectado a una bureta de gases. El matraz se sumergió en un baño termostatzado a 60°C y la mezcla se agitó durante el experimento a 500 rpm. Al cabo de 100 minutos el 100% del 2-clorobifenilo había sido deshalogenado a bifenilo. Al cabo de 400 minutos el 20% del bifenilo había sido hidrogenado a ciclohexilbenceno. Después de 3 días se había formado el 100% de ciclohexilciclohexano.

10

Ejemplo 9

Operando en las mismas condiciones que en el ejemplo 8, pero empleando 3-clorobifenilo (0.6 mmol) al cabo de 115 minutos el 100% de 3-clorobifenilo había sido deshalogenado a bifenilo. Al cabo de 400 minutos el 20% del bifenilo había sido hidrogenado a ciclohexilbenceno. Después de 3 días se había formado el 100% de ciclohexilciclohexano.

15

Ejemplo 10

Operando en las mismas condiciones que en el ejemplo 8, pero empleando 4-clorobifenilo (0.6 mmol) al cabo de 55 minutos el 100% de 4-clorobifenilo había sido deshalogenado a bifenilo. Al cabo de 400 minutos el 20% del bifenilo había sido hidrogenado a ciclohexilbenceno. Después de 3 días se había formado el 100% de ciclohexilciclohexano.

20

25

Ejemplo 11

Bajo presión atmosférica de hidrógeno constante se añadió fluorobenceno (1.2 mmol) a una disolución del complejo 8 (0.024 mmol) y de tert-butóxido potásico (1.2 mmol) en 2-propanol (5 ml) colocada en un matraz de 25 ml conectado a una bureta de gases. El matraz se sumergió en un baño termostatzado a 60°C y la mezcla se agitó durante el experimento a 500 rpm. Al cabo de 45 minutos el 100% de fluorobenceno había sido deshalogenado a benceno. Al cabo de 450 minutos el 100% del benceno había sido hidrogenado a ciclohexano.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Uso del compuesto de fórmula general (I) como catalizador:

5

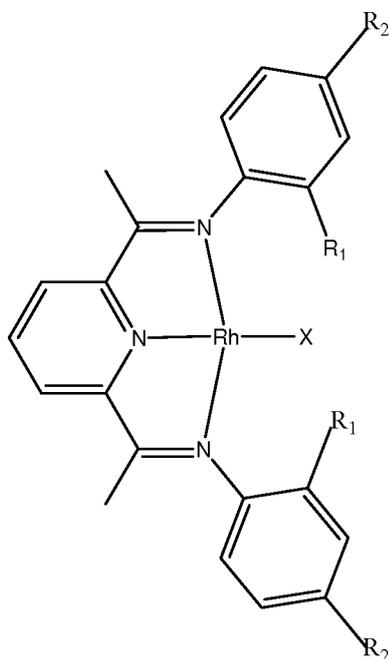
10

15

20

25

30



(I)

35

donde:

R_1 se selecciona entre hidrógeno (H) o un grupo alquilo de C_1-C_{20} ,

R_2 se selecciona entre hidrógeno (H), un grupo alquilo C_1-C_{20} , sustituido o no sustituido, o un grupo alcóxido, y

40

X es un halógeno.

2. Uso del compuesto según la reivindicación 1, donde R_1 es H o un alquilo (C_1-C_5).

45

3. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde R_2 es hidrógeno.

4. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde R_2 es un metóxido.

50

5. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde R_2 es alquilo (C_1-C_3), sustituido o no sustituido.

6. Uso del compuesto según la reivindicación 5, donde R_2 es un metilo.

55

7. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, donde R_2 es un alquilo sustituido por al menos un halógeno.

8. Uso del compuesto según la reivindicación 7, donde R_2 es un grupo CF_3 .

60

9. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 donde X se selecciona de entre F, Cl, Br o I.

10. Uso del compuesto según la reivindicación 9, donde X es Cl.

11. Uso del compuesto según la reivindicación 1, seleccionado de la lista que comprende:

65

$RhCl[2,6-bis-\{1-(fenil)iminoetil\}piridina]$,

$RhCl[2,6-bis-\{1-(2-metilfenil)iminoetil\}piridina]$,

ES 2 357 488 A1

RhCl[2,6-bis-{ 1-(2-etilfenil)iminoetil}piridina],

RhCl[2,6-bis-{ 1-(2-isopropilfenil)iminoetil}piridina],

5 RhCl[2,6-bis-{ 1-(2-*t*-butilfenil)iminoetil}piridina],

RhCl[2,6-bis-{ 1-(4-metilfenil)iminoetil}piridina] o

10 RhCl[2,6-bis-{ 1-(4-trifluorometilfenil)iminoetil}piridina].

12. Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, como catalizador en reacciones de hidrogenación y/o deshalogenación de compuestos.

15 13. Uso del compuesto según la reivindicación 12, donde los compuestos son aromáticos.

14. Compuesto de fórmula general (I):

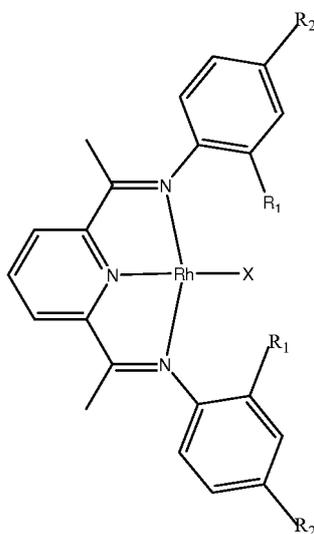
20

25

30

35

40



(I)

45 donde:

R₁ se selecciona entre hidrógeno (H) o un grupo alquilo de C₁-C₂₀.

50 R₂ se selecciona entre hidrógeno (H), un grupo alquilo C₁-C₂₀, sustituido o no sustituido, y

X es un halógeno.

55

15. Compuesto según la reivindicación 14, donde R₁ es H o un alquilo (C₁-C₅).

16. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, donde R₂ es hidrógeno.

60

17. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, donde R₂ es alquilo (C₁-C₃), sustituido o no sustituido.

18. Compuesto según la reivindicación 17, donde R₂ es un metilo.

65

19. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 17 o 18, donde R₂ es un alquilo sustituido por al menos un halógeno.

20. Compuesto según la reivindicación 19, donde R₂ es un grupo CF₃.

21. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20 donde X se selecciona de entre F, Cl, Br o I.

ES 2 357 488 A1

22. Compuesto según la reivindicación 21, donde X es Cl.

23. Compuesto según la reivindicación 14, seleccionado de la lista que comprende:

5 RhCl[2,6-bis-{1-(fenil)iminoetil}piridina],

RhCl[2,6-bis-{1-(2-metilfenil)iminoetil}piridina],

RhCl[2,6-bis-{1-(2-etilfenil)iminoetil}piridina],

10 RhCl[2,6-bis-{1-(2-isopropilfenil)iminoetil}piridina],

RhCl[2,6-bis-{1-(2-*t*-butilfenil)iminoetil}piridina],

15 RhCl[2,6-bis-{1-(4-metoxifenil)iminoetil}piridina]

RhCl[2,6-bis-{1-(4-metilfenil)iminoetil}piridina] o

20 RhCl[2,6-bis-{1-(4-trifluorometilfenil)iminoetil}piridina].

24. Procedimiento de deshalogenación e hidrogenación de un compuesto aromático halogenado, que comprende:

25 a. hace reaccionar dicho compuesto con una base en presencia de un catalizador de fórmula (I), según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en atmósfera hidrogenante.

25 25. Procedimiento según de la reivindicación 24, donde el compuesto aromático es un arilo que se selecciona de la lista que comprende fenilo, polifenilo, naftilo, indenilo, fenantrilo y antracilo.

30 26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 o 25, donde el compuesto aromático es fenilo o bifenilo.

35 27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, donde el compuesto aromático está sustituido por al menos un halógeno seleccionado de la lista que comprende flúor, cloro, bromo y yodo.

28. Procedimiento según la reivindicación 27, donde el halógeno es Cl o F.

40 29. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 28, donde la base es una base fuerte que se selecciona de una lista que comprende: LDA, LDEA, sec-BuLi, terc-BuLi, NaH, KH, K^tBuO, NaBuO, NaⁱPrO y alquil litio (C₄-C₁₀).

30. Procedimiento según la reivindicación 29, donde la base fuerte es K^tBuO.

45 31. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 30, donde la reacción además se lleva a cabo en un disolvente orgánico.

32. Procedimiento según la reivindicación 31, donde el disolvente orgánico es un alcohol.

50 33. Procedimiento según la reivindicación 32, donde el alcohol se selecciona de una lista que comprende etanol, n-propanol, iso-propanol, butanol o sus mezclas.

55 34. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 33, donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre 40 y 100°C y a una presión de entre 0.5 y 10 atm.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200930835

②② Fecha de presentación de la solicitud: 13.10.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	S. NÜCKEL et al., "Transition metal complexes with sterically demanding ligands, 3. Synthetic access to square-planar terdentate pyridine-diimine Rhodium (I) and Iridium (I) methyl complexes: Successful detour via reactive triflate and methoxide complexes", Organometallics, 2001, vol. 20, nº 21, páginas 4345-4359, ver compuestos 4,5,6, esquema 2.	14-23
X	H. F. HAARMAN et al., "Oxidative addition of carbon-chloride bonds to Rhodium (I) complexes containing terdentate nitrogen ligands. X-Ray analyses of Rhodium (I) chloride and Rhodium(III) chloromethyl complexes", Organometallics, 1997, vol. 16, nº 5, páginas 887-900, ver compuestos 7-12, esquema 1.	14-23
X	V. C. GIBSON et al., "Bis(imino)pyridines: Surprisingly reactive ligands and a gateway to new families of catalysts", Chem. Rev., 2007, vol. 107, nº 5, páginas 1745-1776, ver compuesto 59, página 1755.	14-23
X	Q. KNIJNENBURG et al., "Olefin hydrogenation using diimine pyridine complexes of Co and Rh", J. Mol. Catal. A: Chemical, 2005, vol. 232, páginas 151-159, ver Apartado 3.5.	1-12
A	EP 1942087 A1 (DAIICHI SANKYO) 09.07.2008, todo el documento.	1-34
A	M. A. ESTERUELAS et al., "Dehalogenation of polychloroarenes with HSiEt ₃ catalyzed by an homogeneous Rhodium-triphenylphosphine system", Organometallics, 1999, vol. 18, nº 6, páginas 1110-1112.	1-34

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
08.03.2011

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07B35/06 (01.01.2006)

C07C1/30 (01.01.2006)

B01J31/22 (01.01.2006)

B01J31/28 (01.01.2006)

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

C07B, C07C, 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, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 08.03.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 13,24-34	SI
	Reivindicaciones 1-12,14-23	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 13,24-34	SI
	Reivindicaciones 1-12,14-23	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	S. NÜCKEL et al., Organometallics, 2001, vol. 20, nº 21, páginas 4345-4359.	
D02	H. F. HAARMAN et al., Organometallics, 1997, vol. 16, nº 5, páginas 887-900.	
D03	V. C. GIBSON et al., Chem. Rev., 2007, vol. 107, nº 5, páginas 1745-1776.	
D04	Q. KNIJNENBURG et al., J. Mol. Catal. A: Chemical, 2005, vol. 232, páginas 151-159.	

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 invención se refiere a complejos de Rh con ligandos bis(imino)piridinas de fórmula general I, a su uso como catalizadores en procesos de deshalogenación-hidrogenación consecutivos de compuestos aromáticos halogenados, y al procedimiento de deshalogenación e hidrogenación en el que se utiliza dicho catalizador.

El documento D01 divulga unos complejos de metales de transición con ligandos estéricamente impedidos, en concreto, complejos terdentados piridina-diimina aril sustituidos de Rh (I) e Ir (I). Los compuestos 4, 5 y 6 donde M=Rh son estructuralmente idénticos a los recogidos en la fórmula general I de la invención (ver página 4346, Esquema 2).

El documento D02 divulga también unos complejos de Rh (I) que contienen ligandos nitrogenados terdentados y que están sustituidos con cloro o clorometilo. En concreto, se divulgan los compuestos 7-12 donde R¹= H, Me, i-Pr y R²= i-Pr, t-Bu, ciclohexilo, 4-metoxifenilo, siendo en particular los compuestos 10 y 11 (R²= 4-metoxifenilo) estructuralmente idénticos a los recogidos en la fórmula I de la invención (ver página 894, Esquema 1).

El documento D03 divulga complejos de metales de transición con ligandos bis(imino)piridina con aplicación como catalizadores de polimerización. Entre otros muchos, se divulga el compuesto 59 [2,6-(ArN=CMe)₂C₅H₃N]MCl siendo M=Rh (ver página 1755, columna izquierda) que se corresponde exactamente con la fórmula estructural I de la invención.

El documento D04 divulga un procedimiento de hidrogenación de olefinas utilizando complejos de Co y Rh con ligandos diimino piridina. En particular se divulga el complejo L^{diP}Rh-Cl (L=2,6-[RN=CMe]₂C₅H₃N, R=2,6-(i-Pr)₂C₆H₃) como catalizador para la hidrogenación del 7-metil-1,6-octadieno (ver página 155, Apartado 3.5 y resumen).

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-12 y 14-23 no presentan novedad ni actividad inventiva con respecto a lo divulgado en los documentos D01, D02, D03 y D04 (Artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986).

Ninguno de los documentos citados en el Informe de Búsqueda o cualquier combinación relevante de los mismos menciona un proceso de deshalogenación e hidrogenación de compuestos aromáticos halogenados en el que se utilice como catalizador un complejo de Rh (I) con ligandos bis(imino)piridina sustituidos y halógeno que se correspondan con la fórmula general I tal como se especifica en la solicitud. En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 13 y 24-34 se considera nueva, con actividad inventiva y aplicación industrial (Artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986).