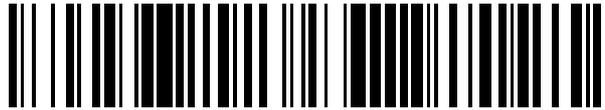


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 697**

21 Número de solicitud: 201232005

51 Int. Cl.:

**C07D 487/14** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**21.12.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**22.07.2014**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2013/070756**

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ (100.0%)  
AVDA. DE VICENT SOS BAYNAT, S/N  
12006 CASTELLO DE LA PLANA (Castellón) ES**

72 Inventor/es:

**PERIS FAJARNÉS, Eduardo Victor;  
POYATOS DE LORENZO, Macarena y  
GONELL GOMEZ, Sergio**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Derivados de trisimidazolio**

57 Resumen:

Derivados de trisimidazolio.  
Derivados de sales de trisimidazolio altamente simétricas de fórmula I que poseen un núcleo central de trifenileno; procedimiento de obtención a partir de hexamina; y uso como ligandos tris-NHC para la obtención de complejos homo- y hetero-trimetálicos en reacciones de catálisis tandem y en la preparación de estructuras metaloorgánicas bidimensionales (MOFs).

**ES 2 478 697 A1**

## DESCRIPCIÓN

Derivados de trisimidazolio

La presente invención se refiere a nuevos derivados de sales de trisimidazolio de fórmula I, a su procedimiento de obtención y a su uso en catálisis. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de la química catalítica.

## 5 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

En los últimos años ha aumentado considerablemente el interés en el diseño de macromoléculas que sean sensibles a estímulos externos, y que estén unidas por enlaces covalentes. El creciente uso de carbenos N-Heterocíclicos (NHC, en sus siglas en inglés), ha abierto un nuevo campo para la fabricación de este tipo de macromoléculas, en las que se ha propuesto la obtención de polímeros conjugados (CPs) y redes metalo-orgánicas (MOFs).

10 La obtención de este tipo de compuestos requiere del diseño de sistemas moleculares sencillos de partida (scaffolds) que permitan la obtención de forma sencilla y controlada del polímero deseado. Sin embargo, a pesar de las evidentes aplicaciones que este tipo de materiales puede derivar, actualmente sólo se conocen sales de bis-imidazolio capaces de proporcionar polímeros lineales monodimensionales (Neilson, B. M.; Tennyson, A. G.; Bielawski, C. W. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 531), cuyas propiedades electrónicas dependen de la naturaleza del scaffold, siendo muy apreciados los sistemas en los que se produzca una deslocalización efectiva de la carga a través del polímero. Normalmente esta deslocalización se consigue a través del diseño de sistemas con una alta deslocalización  $\pi$ .

Así pues, la obtención de NHCs multitópicos o multifuncionales es esencial para el desarrollo de nuevos materiales.

20 Se han descrito en el estado de la técnica sistemas de bis-NHC que pueden ser utilizados para el desarrollo de polímeros, metalopolímeros y catalizadores altamente eficaces en una gran variedad de transformaciones orgánicas (Boydston, A. J.; Williams, K. A.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12496).

El único sistema tris-NHC rígido descrito con simetría  $D_{3h}$  es el descrito por Bielawski, sin embargo, este sistema está electrónicamente desconectado a través de un 'core' central formado por un resto triptéricico.

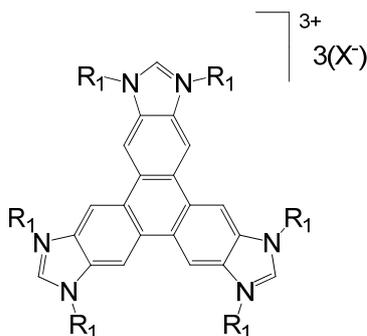
25 Así pues, sería deseable disponer de moléculas heterometálicas basadas en un puente dicarbeno-NHC que proporcionen eficacias catalíticas superiores a las mostradas por los sistemas monometálicos independientes descritos en el estado de la técnica. Es decir, sería deseable disponer de un método de obtención de polímeros bi- y tri-dimensionales con una elevada capacidad para transportar estímulos ópticos y electrónicos.

## DESCRIPCION DE LA INVENCION

30 La presente invención describe la obtención de sistemas tris-NHC con simetría  $D_{3h}$ , en la que los tres NHC están comunicados a través de deslocalización  $\pi$ . La preparación de tris-NHC planos, con una elevada deslocalización  $\pi$ , permite la obtención de una gran variedad de polímeros bi- y tri-dimensionales con una elevada capacidad para conducir estímulos ópticos y electrónicos. Paralelamente, la elevada deslocalización proporciona al sistema propiedades altamente valoradas como absorciones UV/vis muy intensas (típicamente  $\pi \rightarrow \pi^*$ ), potenciales banda-hueco accesibles, y foto- y electro-luminiscencia.

35 Entre las aplicaciones de estos sistemas, cabe mencionar su utilidad en la preparación de redes metalo-orgánicas (MOFs), en el diseño de diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs), como componente de la fase estacionaria en cromatografía de gases, en catálisis homogénea, en la preparación de complejos homo- y hetero-trimetálicos y en sensores para la detección de  $CO_2$ .

Así pues, un aspecto de la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula I:



I

donde:

R<sub>1</sub> representa C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo o fenilo, donde el fenilo está opcionalmente sustituido por uno o más R<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo o -O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo;

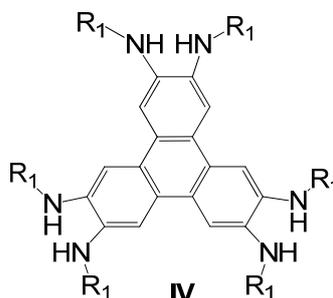
X representa R<sub>2</sub>, B(R<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato o P(R<sub>3</sub>)<sub>6</sub>;

5 R<sub>2</sub> representa F, Cl, Br o I; y

R<sub>3</sub> representa F, Cl, Br o I.

con la condición de que todos los grupos R<sub>1</sub> del compuesto de fórmula I son simultáneamente iguales entre sí.

10 Otro aspecto de la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de un compuesto de fórmula I a partir de un compuesto de fórmula IV en presencia de un trisalquil ortoformiato, preferiblemente HC(OEt)<sub>3</sub>, y un ácido de fórmula HX:



donde:

R<sub>1</sub> representa C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo o fenilo, donde el fenilo está opcionalmente sustituido por uno o más R<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo o -O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo; y

15 R<sub>2</sub> representa F, Cl, Br o I.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula I como precursor de un ligando tris-NHC coordinado a tres metales seleccionados de Rh, Ir, Pd, Ru, Ni, Cu, Ag, Au o Pt, preferiblemente Rh o Pd, para obtener un complejo homo-tri-metálico, para preparar un líquido iónico, un polímero organometálico, un catalizador homogéneo, una red metalo-orgánica (MOF), un sensor electro-óptico, un biosensor o una celda solar.

20 A lo largo de la presente invención el "C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo" se refiere a un grupo alquilo de 1 a 10 carbonos que puede ser lineal o ramificado, preferiblemente se refiere a un grupo terc-C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>alquilo. Ejemplos incluyen entre otros metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, terc-butilo, terc-pentilo e isopropilo.

"C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo" se refiere a un grupo de 1 a 4 carbonos que puede ser lineal o ramificado e incluye los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo.

25 "terc-C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>alquilo" se refiere a un grupo de 1 a 4 carbonos ramificado donde el átomo de carbono que se une al resto de la molécula está sustituido tres grupos alquilo, es decir, es un átomo de carbono cuaternario. Ejemplos incluyen entre otros terc-butilo y terc-pentilo.

"-O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo" se refiere a un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo en el que uno de sus hidrógenos está sustituido por un oxígeno. Ejemplos incluyen metoxilo, etoxilo, propiloxilo, butoxilo, terc-butoxilo y sec-butoxilo.

30 "trisalquil ortoformiato" se refiere a un grupo ortoéster del ácido fórmico. Ejemplos incluyen entre otros HC(OEt)<sub>3</sub> y HC(OMe)<sub>3</sub>.

35 La expresión "opcionalmente sustituido por uno o más" significa la posibilidad de un grupo de estar sustituido por uno o más, preferiblemente por 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes, más preferiblemente por 1, 2 ó 3 sustituyentes y aún más preferiblemente por 1 ó 2 sustituyentes, siempre que dicho grupo disponga de suficientes posiciones disponibles susceptibles de ser sustituidas. Si están presentes, dichos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes y pueden estar situados sobre cualquier posición disponible.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde:

R<sub>1</sub> representa C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo; y

40 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo se selecciona de terc-C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>alquilo.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde R<sub>1</sub> representa terc-pentilo o terc-butilo, preferiblemente terc-butilo.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde R<sub>1</sub> representa etilo.

- 5 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde R<sub>1</sub> representa fenilo sustituido por uno o más grupos CH<sub>3</sub>.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde:

R<sub>1</sub> representa fenilo, donde el fenilo está opcionalmente sustituido por uno o más R<sub>2</sub>; y

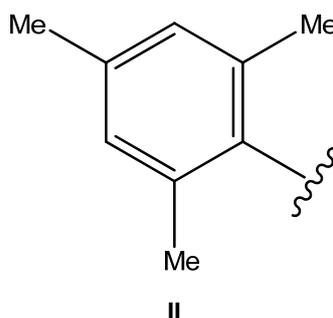
- 10 R<sub>2</sub> representa Cl.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde:

R<sub>1</sub> representa fenilo, donde el fenilo está opcionalmente sustituido por uno o más R<sub>2</sub>; y

R<sub>2</sub> representa -OCH<sub>3</sub>.

- 15 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde R<sub>1</sub> representa un grupo de fórmula II:



- 20 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde:

X representa Cl, I, B(R<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, o P(R<sub>2</sub>)<sub>6</sub>; y

R<sub>2</sub> representa F.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde:

- 25 X representa B(R<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, o P(R<sub>3</sub>)<sub>6</sub>; y

R<sub>3</sub> representa F.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde:

R<sub>1</sub> representa terc-butilo;

- 30 X representa Cl, I, B(R<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, o P(R<sub>3</sub>)<sub>6</sub>; y

R<sub>3</sub> representa F.

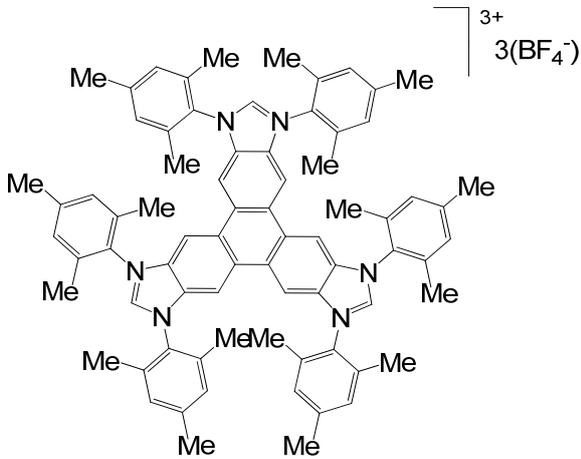
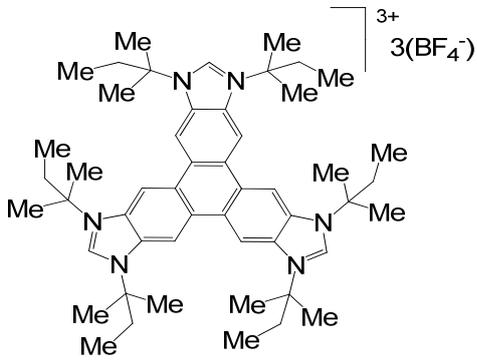
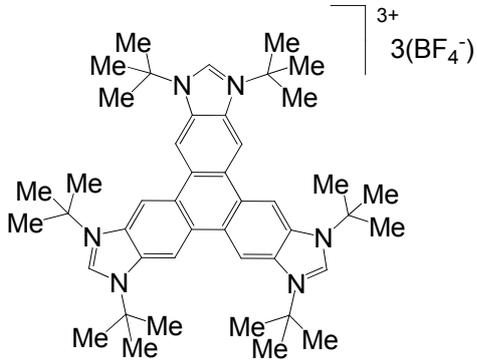
En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde:

R<sub>1</sub> representa terc-butilo;

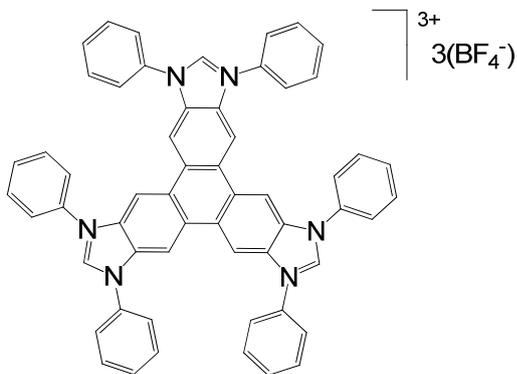
- 35 X representa B(R<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, o P(R<sub>3</sub>)<sub>6</sub>; y

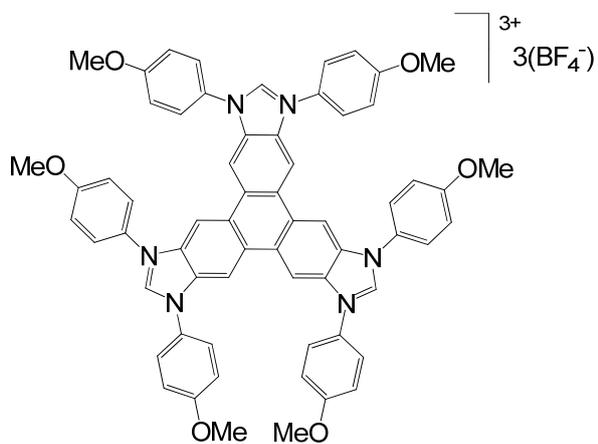
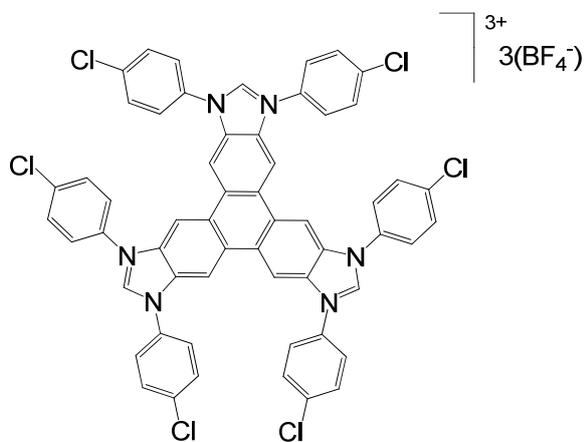
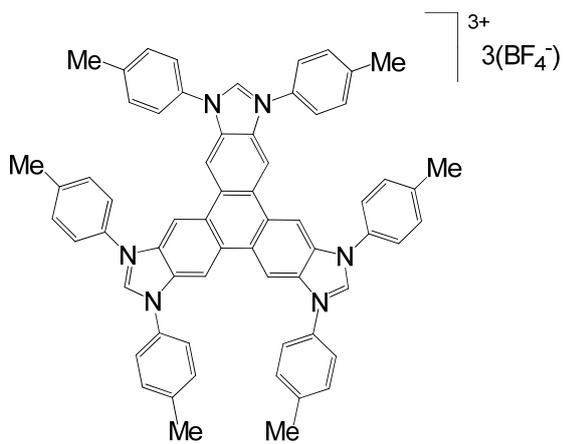
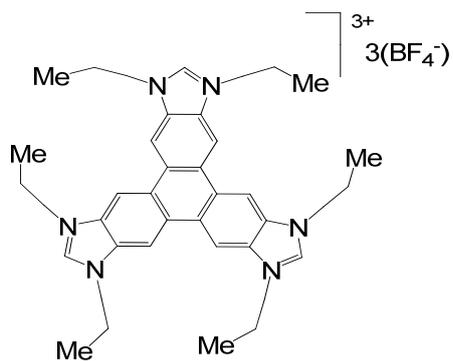
R<sub>3</sub> representa F.

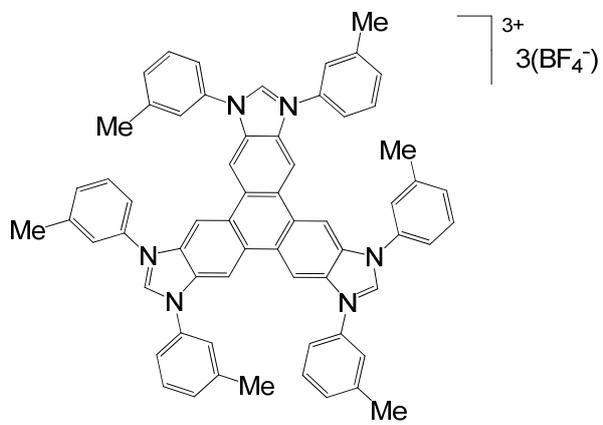
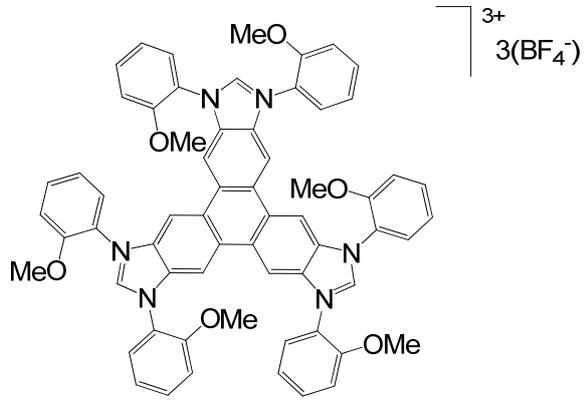
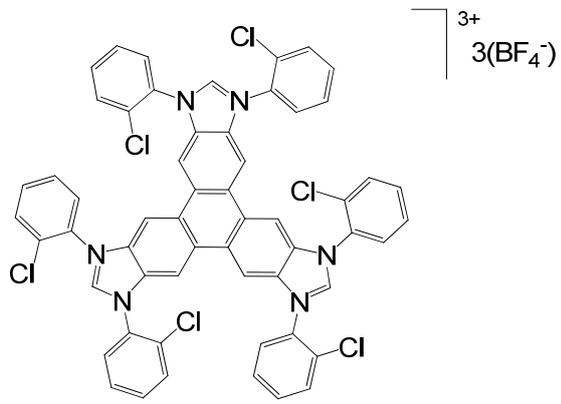
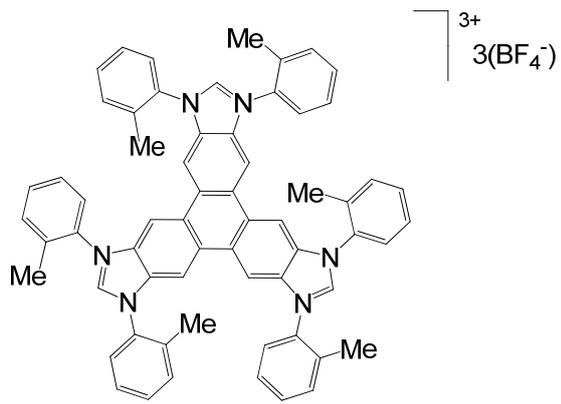
En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente seleccionado de:

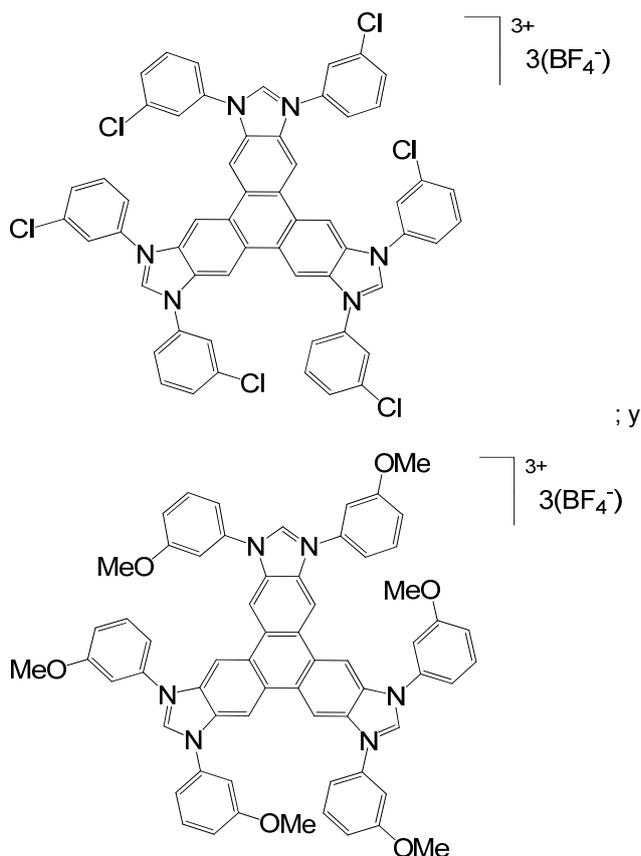


5





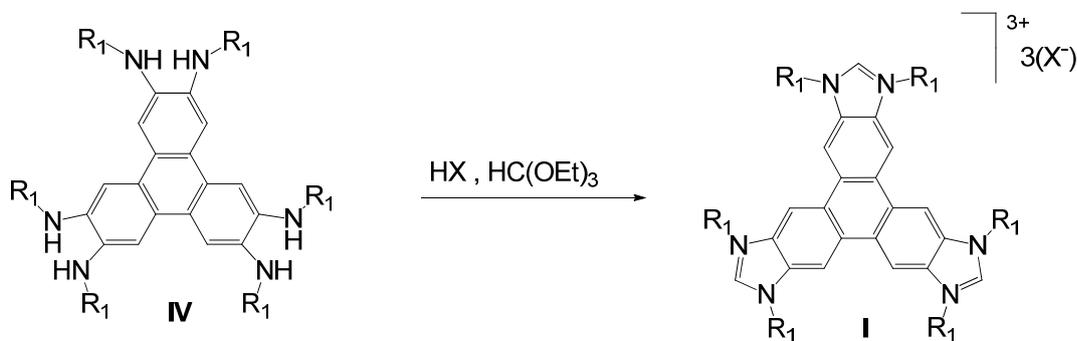




Los compuestos de fórmula I pueden obtenerse siguiendo los procedimientos descritos a continuación. Como será evidente para un experto en la materia, el método preciso utilizado para la preparación de un compuesto dado puede variar en función de su estructura química. Asimismo, en alguno de los procedimientos que se detallan a continuación puede ser necesario o conveniente proteger los grupos reactivos o lábiles mediante grupos protectores convencionales. Tanto la naturaleza de dichos grupos protectores como los procedimientos para su introducción y eliminación son bien conocidos y forman parte del estado de la técnica (véase por ejemplo Greene T.W. y Wuts P.G.M, "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley & Sons, 4ª edición, 2006). Siempre que esté presente algún grupo protector, será necesaria una posterior etapa de desprotección, que se realiza en las condiciones habituales en síntesis orgánica, como las descritas en la referencia mencionada más arriba.

Excepto que se indique lo contrario, en los métodos que se describen a continuación los significados de los distintos sustituyentes son los significados descritos anteriormente en relación con un compuesto de fórmula I.

En general, los compuestos de fórmula I se pueden obtener por el método descrito en el esquema 1:



Esquema 1

La ruta sintética para la preparación de I se realiza en un solo paso a través de la hexamina IV. La síntesis de la hexamina IV consta de dos pasos. El primer paso, descrito en la bibliografía (Yatabe, T.; Harbison, M. A.; Brand, J. D.; Wagner, M.; Mullen, K.; Samori, P.; Rabe, J. P. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1519) consiste en la bromación de trifenileno. En un segundo paso, la hexamina IV se obtiene a partir del compuesto bromado mediante

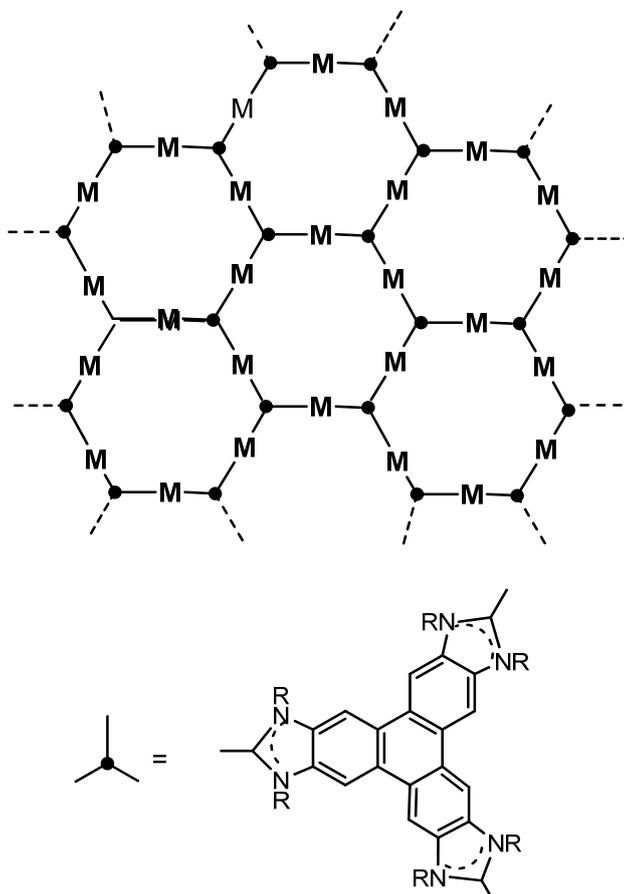
- una reacción de aminación de Buchwald-Hartwig. La sencillez del procedimiento sintético facilita que el compuesto **I** se pueda obtener en escalas de multigramos. La ciclación de **IV** se realiza empleando trietil ortoformiato ( $\text{HC}(\text{OEt})_3$ ) en medio ácido. Así pues, **IV** se disuelve en  $\text{HC}(\text{OEt})_3$  y se hace reaccionar con tres equivalentes de ácido tetrafluorobórico. La reacción se calienta, por ejemplo a  $110^\circ\text{C}$  durante un tiempo, por ejemplo durante 16 h. Una vez a temperatura ambiente, la sal de tris-imidazolio **I** precipita como un sólido beige al añadir dietil éter. El compuesto **I** se obtiene con un rendimiento superior al 95%.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- Como se ha mencionado anteriormente, los compuestos de fórmula **I** tienen forma de estrella de tres puntas (simetría  $D_{3h}$ ), poseyendo, por tanto, un eje de simetría  $C_3$ , que puede ser empleado para la preparación de moléculas discretas (complejos trimetálicos) o estructuras metalo-orgánicas bidimensionales (conocidas como MOFs) dependiendo de las estrategias sintéticas empleadas.

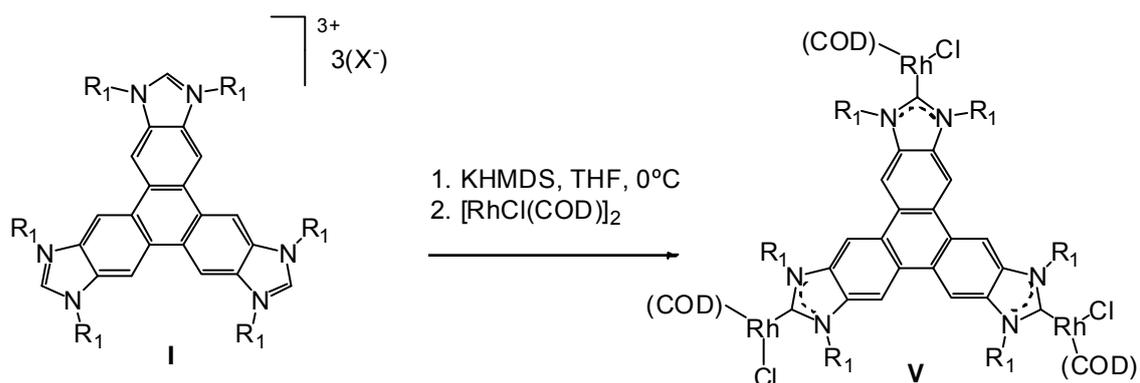
- Por una parte, la coordinación de **I** como ligando tris-NHC puede dar lugar a compuestos trimetálicos (homo- y hetero-trimetálicos) en los que cada metal se coloca en los vértices de un triángulo equilátero. Los compuestos hetero-trimetálicos son de especial interés puesto que pueden ser aplicados en reacciones catalíticas tándem, en las que cada fragmento metálico podría promover una reacción mecanísticamente distinta.

Por otra parte, tal y como se muestra en el esquema 2, este mismo ligando posee un elevado potencial como material de partida para construir redes bidimensionales metalo-orgánicas o MOFs.



Esquema 2

- El procedimiento empleado para la activación de los compuestos de fórmula **I** y su coordinación a  $\text{Rh}(\text{I})$ , empleando como precursor metálico el dímero  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  ( $\text{cod} = 1,5\text{-ciclooctadieno}$ ) se detalla en el esquema 3. Como se ha mencionado anteriormente, la coordinación a otros metales tales como Pd, Ni, Ru, Au, Ir, Cu, Ag y Pt se puede hacer empleando un procedimiento similar pero con los precursores metálicos correspondientes.



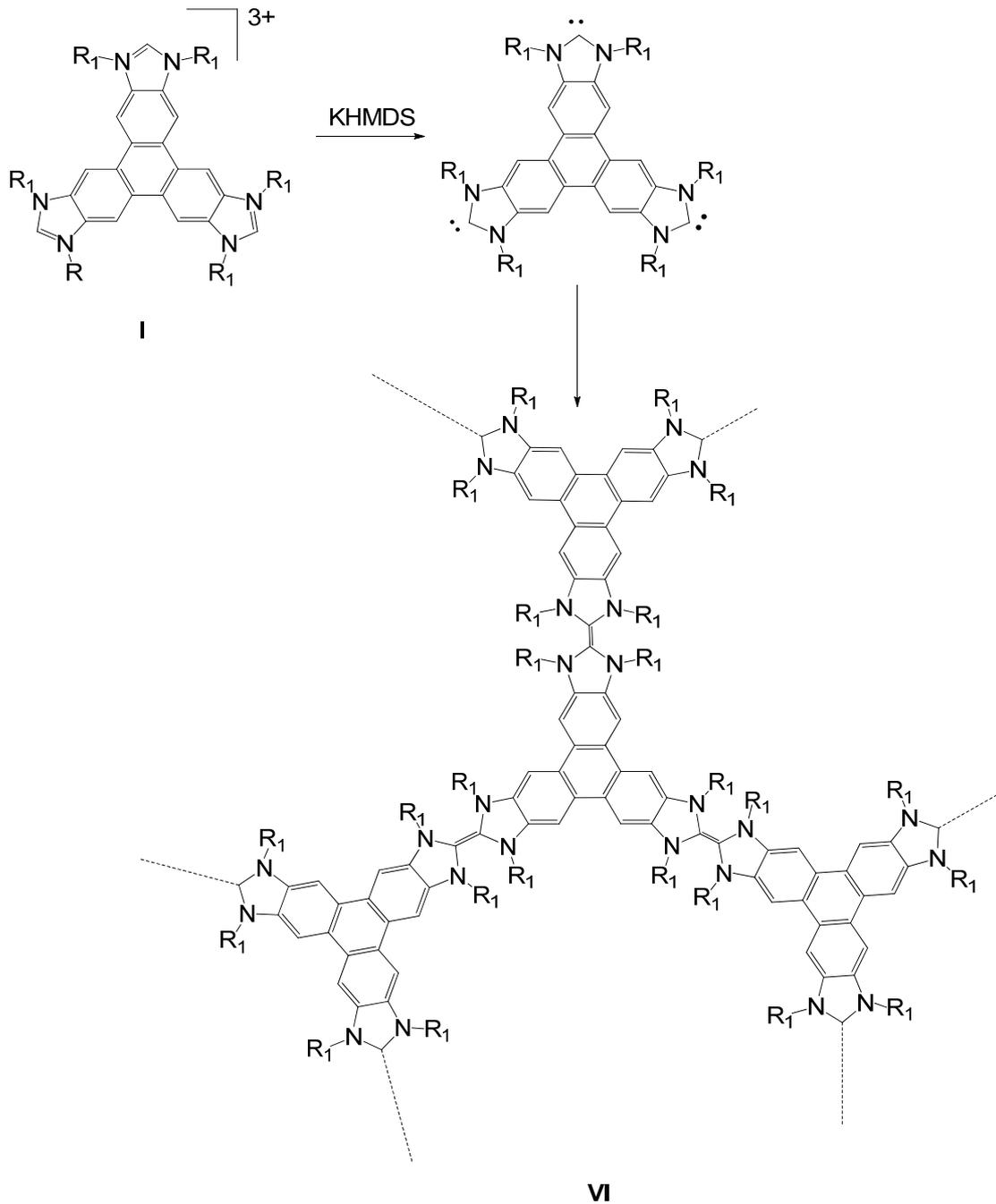
Esquema 3

Así pues, el esquema 3 muestra el procedimiento empleado para la coordinación del ligando tris-NHC derivado de I a Rh(I). Tal y como ilustra el esquema, la síntesis consta de dos etapas. En el primer paso de la reacción, la sal I se suspende en THF seco y se hace reaccionar con bis(trimetilsilil)amida de potasio (KHMDS) a 0°C durante 10 minutos. Empleando esta base, en disolución se genera el ligando tris-NHC libre. El ligando libre se hace reaccionar *in situ* con el precursor metálico, en este caso [RhCl(cod)]<sub>2</sub>. La disolución resultante se agita durante 1.5 horas a temperatura ambiente. La purificación se lleva a cabo mediante cromatografía por columna.

Como puede apreciarse en el esquema 3, el complejo V es homo-trimetálico. Cada una de las tres unidades NHC está coordinada a un fragmento de Rh(I). Como consecuencia de la topología del ligando, los fragmentos metálicos se colocan en los vértices de un triángulo equilátero.

Como se ha mencionado anteriormente, el mismo procedimiento sintético puede utilizarse para la coordinación de I a otros sustratos metálicos (Ni, Ru, Au, Ir, Cu, Ag, Pt y Pd). Los compuestos obtenidos presentan propiedades catalíticas sensiblemente mejores que las que presentan los compuestos análogos monometálicos, lo cual supone una gran ventaja a nivel económico (menos consumo de metal para una mayor eficacia catalítica), así como un evidente beneficio medioambiental (menor generación de residuos).

Asimismo, la reacción de la sal de trisazolio I con bases fuertes (i.e.: KHMDS) permite la generación del tris-NHC libre, que puede polimerizar para generar el homopolímero bidimensional de fórmula VI que se muestra en el esquema 4. La deslocalización de carga bidimensional de este polímero se podría aprovechar en la fabricación de fotosensibilizadores, filtros electro-ópticos y materiales con propiedades eléctricas avanzadas.

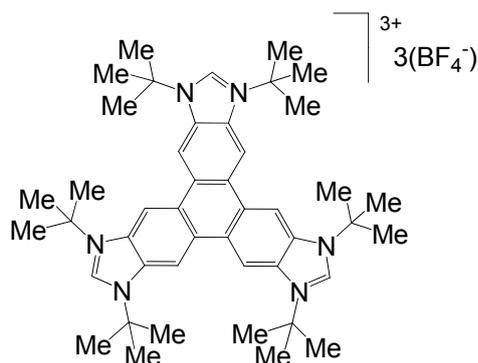


Esquema 4

5 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.

10 EJEMPLOS

**Ejemplo 1.** Obtención de I ( $R_1 = \text{tert-butilo}$ )



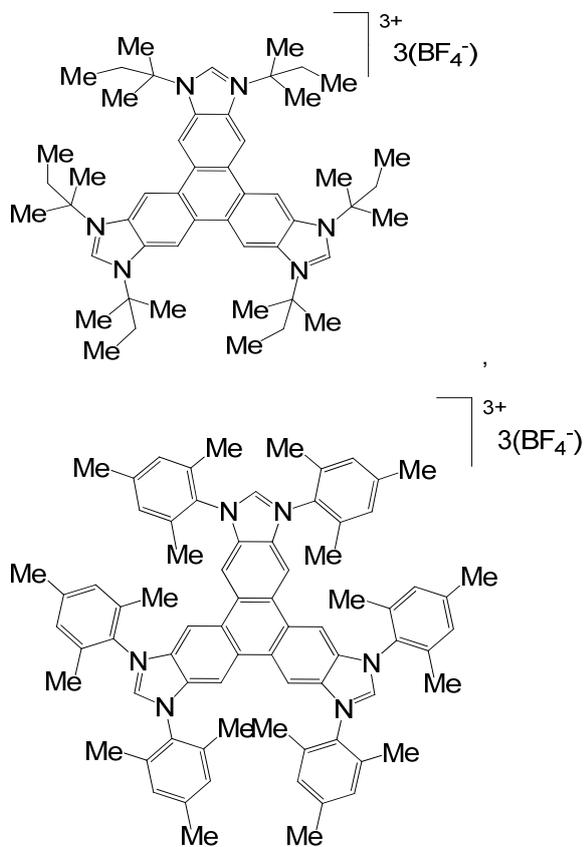
- 5 En un matraz de fondo redondo se disuelve la hexaamina **IV** (R = *tert*-butilo) (590 mg, 0,902 mmol) en 40 mL de HC(OEt)<sub>3</sub>. Seguidamente se añade ácido tetrafluorobórico (solución etérea al 54 %; 0,36 mL, 2,977 mmol) y se deja agitando a 110°C durante 16 horas. A continuación, se añaden 100 mL de dietil éter. La sal formada se separa mediante filtración. Tras precipitar con acetonitrilo/dietil éter, el compuesto **I** se obtiene puro como un sólido beige. Rendimiento: 820 mg, 95 %.

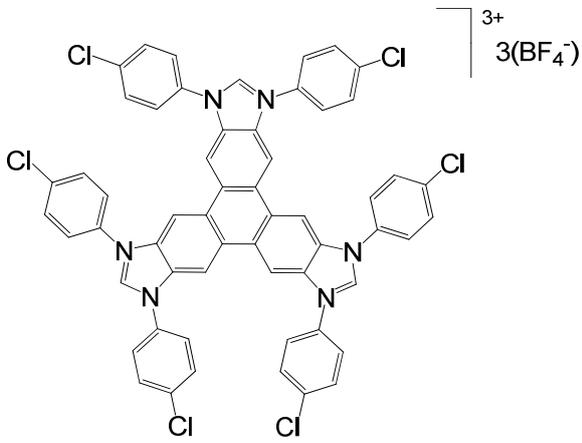
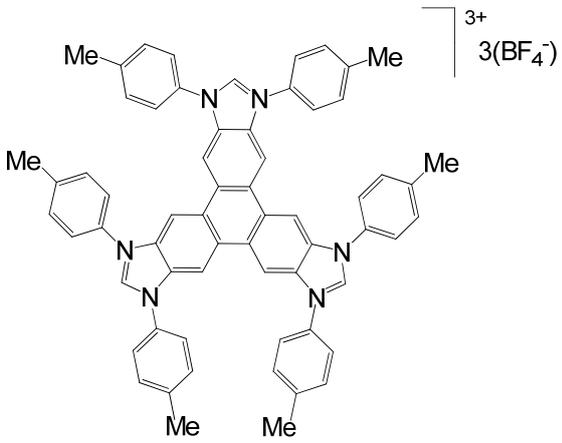
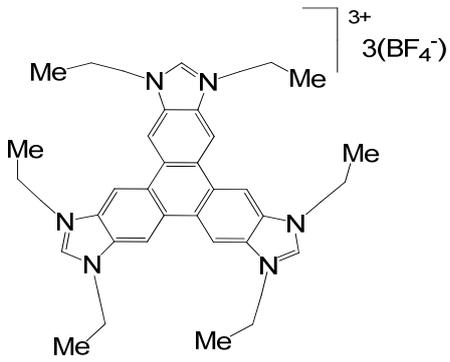
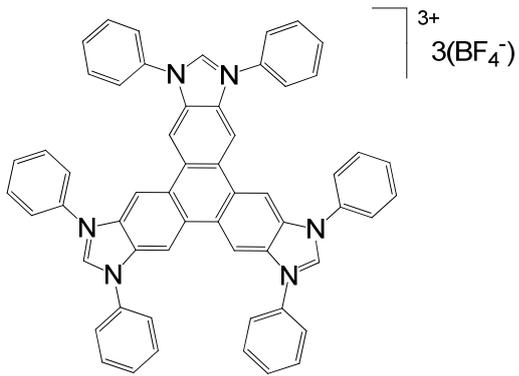
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 303 K): δ 9,19 (s, 6H, CH<sub>arom</sub>), 9,16 (s, 3H, NCHN), 2,04 (s, 54H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

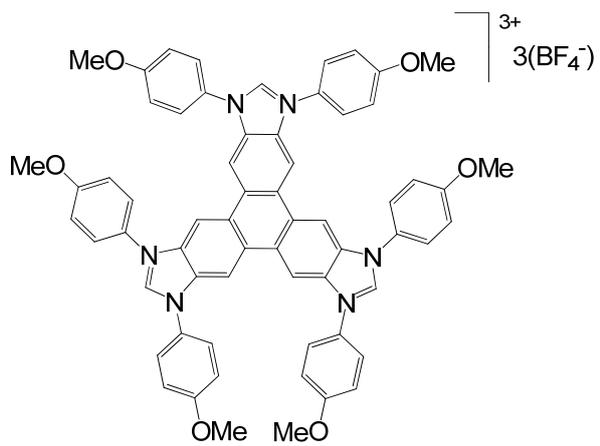
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 303 K): 143,1 (NCHN), 131,8 (CH<sub>arom</sub>), 127,2 (C<sub>q</sub> arom), 112,5 (C<sub>q</sub> arom), 62,4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29,0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

- 10 Electrospray MS (20V, m/z): 387,2 [M]<sup>2+</sup>.

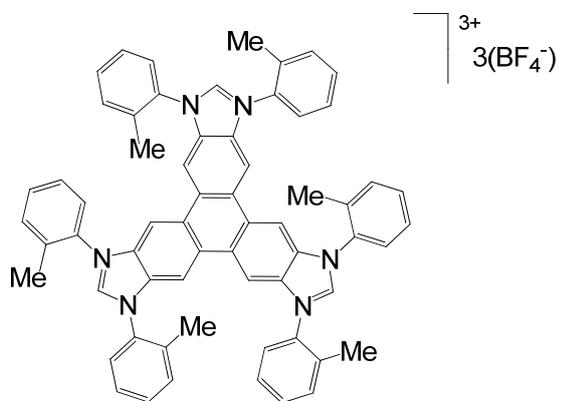
Mediante un procedimiento análogo al descrito anteriormente para la obtención del compuesto del ejemplo 1, se pueden preparar los siguientes compuestos de fórmula **I** con los compuestos de partida correspondientes:



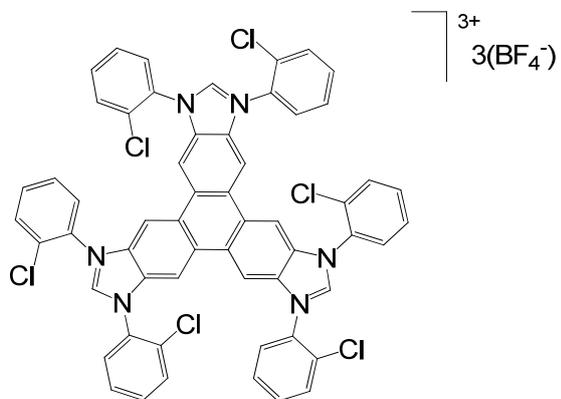




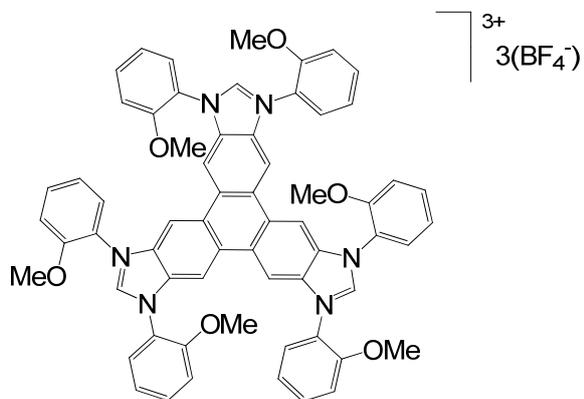
;



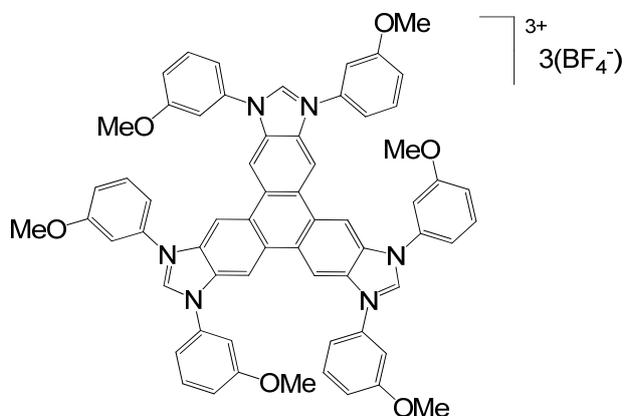
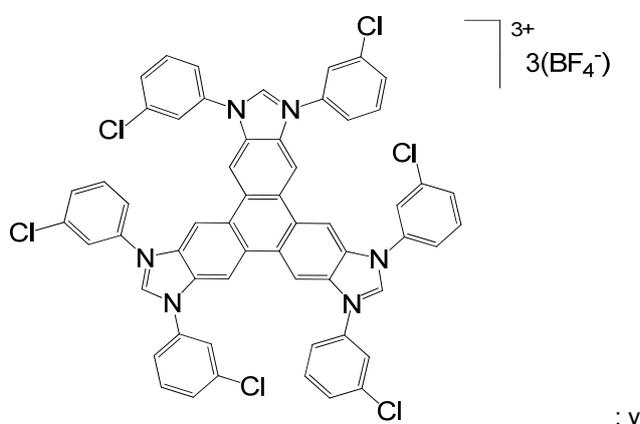
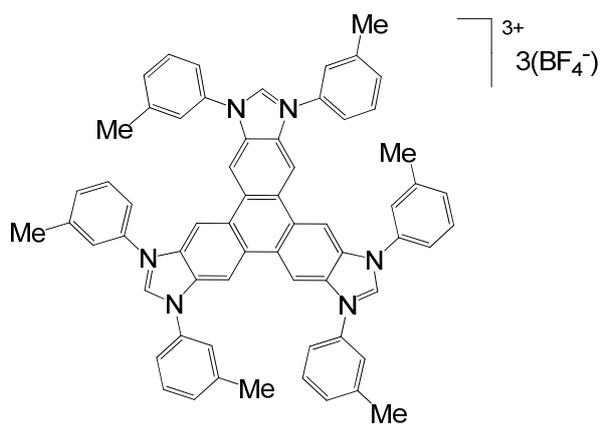
;



;



;



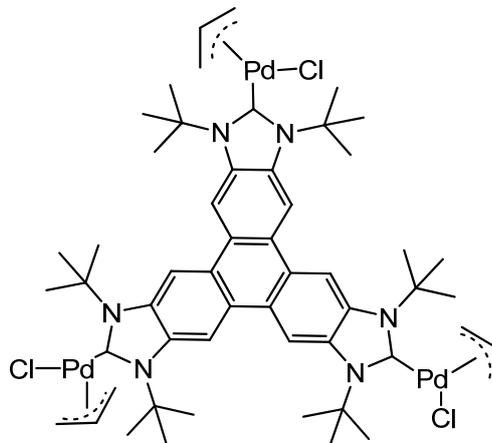
**Ejemplo 2:** Obtención de **V** (R<sub>1</sub> = *tert*-butilo)

- 5 En un Schlenk se introduce **I** (116,6 mg, 0,123 mmol) y se añaden 10 mL de THF seco. La suspensión se enfría en baño hielo y se añade gota a gota KHMDS (0,5 M solución en tolueno, 0,81 mL, 0,406 mmol). Se deja agitando durante 10 minutos a 0 °C. Durante este tiempo, la disolución adquiere una tonalidad roja oscura. En un segundo Schlenk, se introduce [RhCl(cod)]<sub>2</sub> (100 mg, 0,203 mmol), y se añade 5 mL de THF seco. La segunda disolución se añade sobre la primera con ayuda de una cánula. La mezcla resultante se agita durante 30 minutos a 0 °C y 1,5 horas a 50 °C. El disolvente se elimina a presión reducida. El crudo de la reacción se purifica mediante
- 10 cromatografía por columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria. Al eliminar el disolvente a presión reducida, el compuesto **V** se obtiene como un sólido amarillo cristalino. Rendimiento: 76,4 mg, 44 %.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 303 K): δ 8,74 (s, 6H, CH<sub>arom</sub>), 5,11 (br s, 6H, CH<sub>cod</sub>), 3,08 (br s, 6H, CH<sub>cod</sub>), 2,58 (s, 54H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2,42 (m, 12H, CH<sub>2 cod</sub>), 2,12 (m, 12H, CH<sub>2 cod</sub>).

- 15 <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 303 K): δ 200,7 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh-C</sub> = 46,9 Hz, C-Rh), 135,4 (CH<sub>arom</sub>), 123,8 (C<sub>q arom</sub>), 107,7 (C<sub>q arom</sub>), 94,2 (CH<sub>cod</sub>), 67,8 (CH<sub>cod</sub>), 60,8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32,4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32,2 (CH<sub>2 cod</sub>), 28,6 (CH<sub>2 cod</sub>).

Electrospray MS (20V, *m/z*): 676,5 [M-2Cl]<sup>2+</sup>.

**Ejemplo 3:** Obtención del compuesto **VI**.**VI**

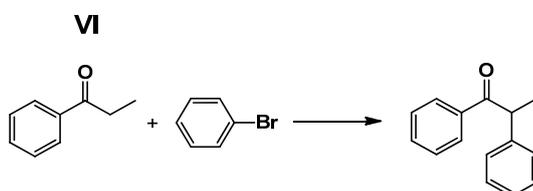
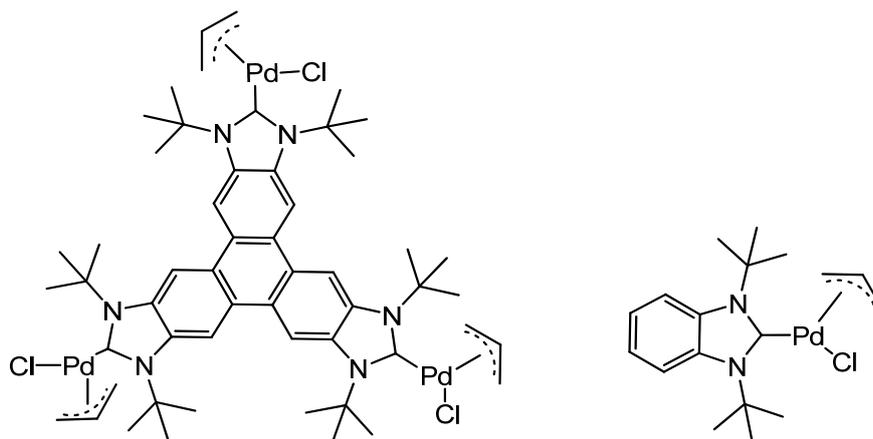
En un Schlenk se introduce **I** (172,4 mg, 0,182 mmol) y se añaden 10 mL de THF seco. La suspensión se enfría en baño hielo y se añade gota a gota KHMDS (0,5 M solución en tolueno, 1,2 mL, 0,6 mmol). Se deja agitando durante 10 minutos a 0 °C. Durante este tiempo, la disolución adquiere una tonalidad roja oscura. En un segundo Schlenk, se introduce  $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-alilo})]_2$  (100 mg, 0,2734 mmol) y se añade 5 mL de THF seco. La segunda disolución se añade sobre la primera con ayuda de una cánula. La mezcla resultante se agita durante 30 minutos a 0°C y 2 horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina a presión reducida. El crudo de la reacción se purifica mediante cromatografía por columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria. Al eliminar el disolvente a presión reducida, el compuesto **VI** se obtiene como un sólido amarillo cristalino. Rendimiento: 80 mg, 36 %.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 303 K):  $\delta$  8,86 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 5,34 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{alilo}}$ ), 4,25 (m, 3H,  $\text{CH}_2_{\text{alilo}}$ ), 3,42 (m, 3H,  $\text{CH}_2_{\text{alilo}}$ ), 2,38 (s, 27H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2,20 (s, 27H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2,16 (m, 3H,  $\text{CH}_2_{\text{alilo}}$ ), 1,59 (m, 3H,  $\text{CH}_2_{\text{alilo}}$ ).

$^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 303 K):  $\delta$  193,8 (C-Pd), 135,3 ( $\text{C}_{\text{q}}$  arom), 124,4 ( $\text{C}_{\text{q}}$  arom), 112,8 ( $\text{CH}_{\text{alilo}}$ ), 108,5 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 69,0 ( $\text{CH}_2_{\text{alilo}}$ ), 60,20 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 60,18 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 51,6 ( $\text{CH}_2_{\text{alilo}}$ ), 31,8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31,7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

15 Electrospray MS (20V,  $m/z$ ): 1197 [M-Cl] $^+$ .

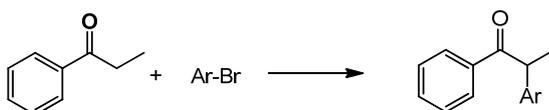
**Ejemplo 4:** Mejora en la actividad catalítica del compuesto **VI** frente al correspondiente compuesto monometálico **VII**, en  $\alpha$ -arilación de cetonas.



Entrada	Catalizador	Carga Cat (% mmol)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
1	<b>VI</b>	0,333	1	99
2	<b>VI</b>	0,333	0,25	62
3	<b>VII</b>	1	1	75

Condiciones de reacción: T=120 °C, 0,5 mmol propiofenona, 0,55 mmol bromobenceno, 0,65 mmol NaOtBu, 2 mL de tolueno. Rendimientos obtenidos mediante GC utilizando anisol como referencia interna.

5

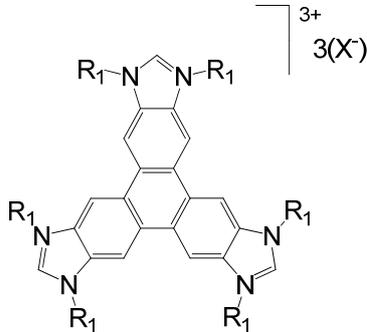


Entrada	Ar-Br	Producto	Tiempo (h)	Cat	Carga Cat (% mol)	Rendimiento %
1			1	<b>VI</b>	0,333	99
2			1	<b>VII</b>	1	65
3			1	<b>VI</b>	0,333	99
4			1	<b>VII</b>	1	60
5			1	<b>VI</b>	0,333	99
6			1	<b>VII</b>	1	69

Condiciones de reacción: T=120 °C, 0,5 mmol propiofenona, 0,55 mmol bromoareno, 0,65 mmol NaOtBu, 2 mL de tolueno. Rendimientos obtenidos mediante GC utilizando anisol como referencia interna.

REIVINDICACIONES

1.- Compuesto de fórmula I:



I

5 donde:

R<sub>1</sub> representa C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo o fenilo, donde el fenilo está opcionalmente sustituido por uno o más R<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo o –O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo;

X representa R<sub>2</sub>, B(R<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, tetrakis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato o P(R<sub>3</sub>)<sub>6</sub>;

R<sub>2</sub> representa F, Cl, Br o I; y

10 R<sub>3</sub> representa F, Cl, Br o I.

con la condición de que todos los grupos R<sub>1</sub> del compuesto de fórmula I son simultáneamente iguales entre sí.

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

R<sub>1</sub> representa C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo; y

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo se selecciona de terc-C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>alquilo.

15 3.- El compuesto según la reivindicación 2, donde R<sub>1</sub> representa terc-pentilo o terc-butilo.

4.- El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde R<sub>1</sub> representa terc-butilo.

5.- El compuesto según la reivindicación 1, donde R<sub>1</sub> representa etilo.

6.- El compuesto según la reivindicación 1, donde R<sub>1</sub> representa fenilo sustituido por uno o más grupos CH<sub>3</sub>.

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

20 R<sub>1</sub> representa fenilo, donde el fenilo está opcionalmente sustituido por uno o más R<sub>2</sub>; y

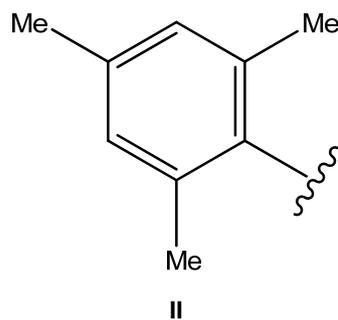
R<sub>2</sub> representa Cl.

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

R<sub>1</sub> representa fenilo, donde el fenilo está opcionalmente sustituido por uno o más R<sub>2</sub>; y

R<sub>2</sub> representa –OCH<sub>3</sub>.

25 9.- El compuesto según la reivindicación 1, donde R<sub>1</sub> representa un grupo de fórmula II:



10.- El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde:

X representa Cl, I, B(R<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, o P(R<sub>2</sub>)<sub>6</sub>; y

5 R<sub>2</sub> representa F.

11.- El compuesto según la reivindicación 10, donde:

X representa B(R<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, o P(R<sub>3</sub>)<sub>6</sub>; y

R<sub>3</sub> representa F.

12.- El compuesto de fórmula I según la reivindicación 1, donde:

10 R<sub>1</sub> representa terc-butilo;

X representa Cl, I, B(R<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, o P(R<sub>3</sub>)<sub>6</sub>; y

R<sub>3</sub> representa F.

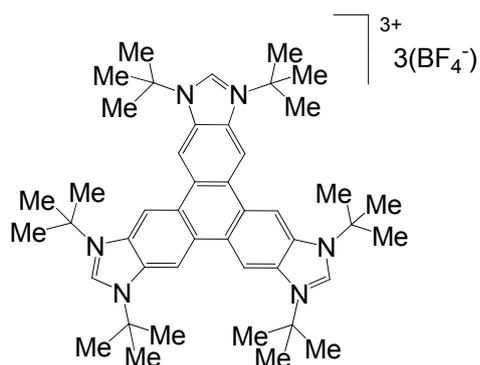
13.- El compuesto de fórmula I según la reivindicación 12 donde:

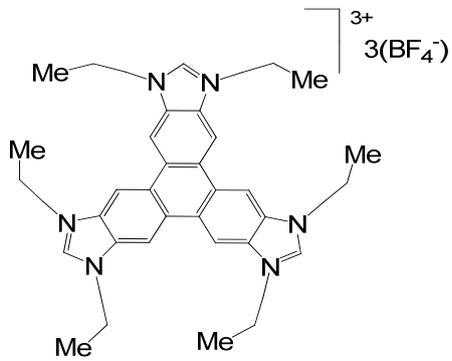
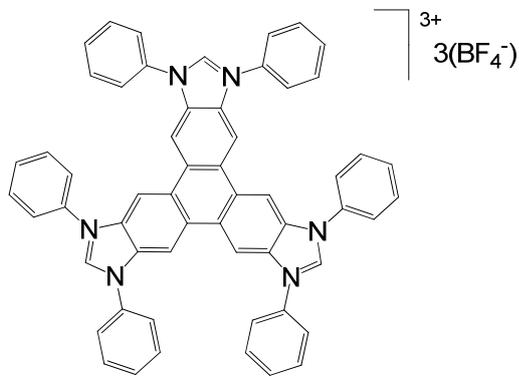
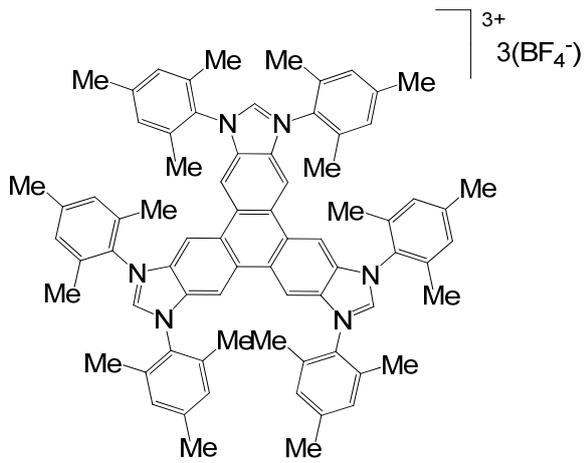
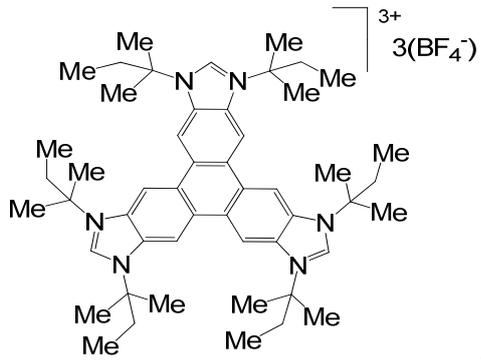
R<sub>1</sub> representa terc-butilo;

15 X representa B(R<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, o P(R<sub>3</sub>)<sub>6</sub>; y

R<sub>3</sub> representa F.

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

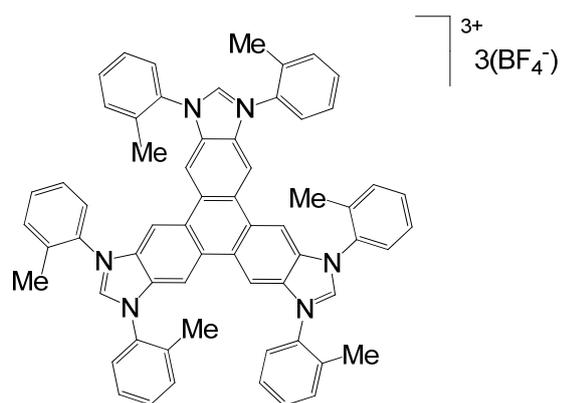
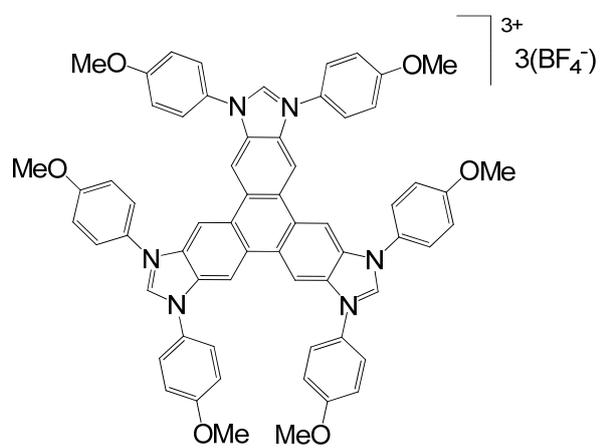
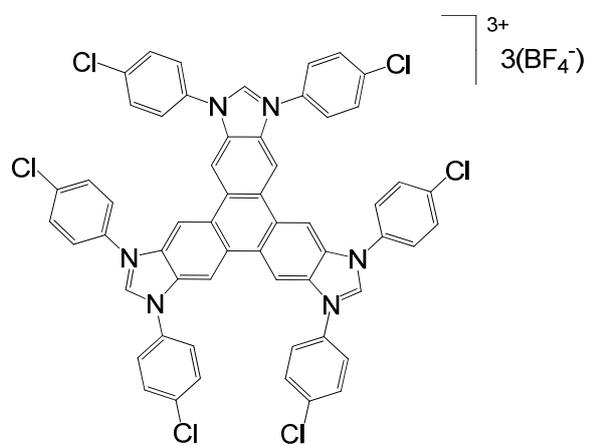
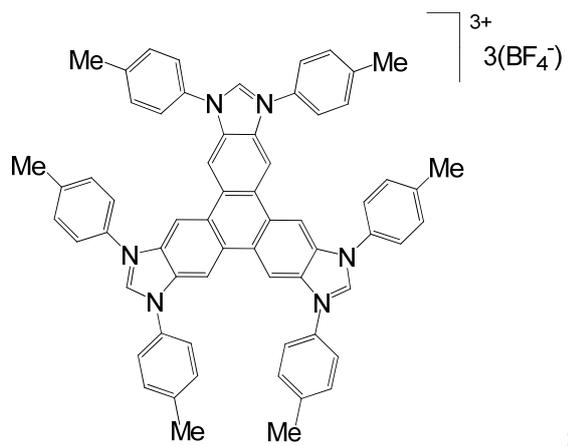


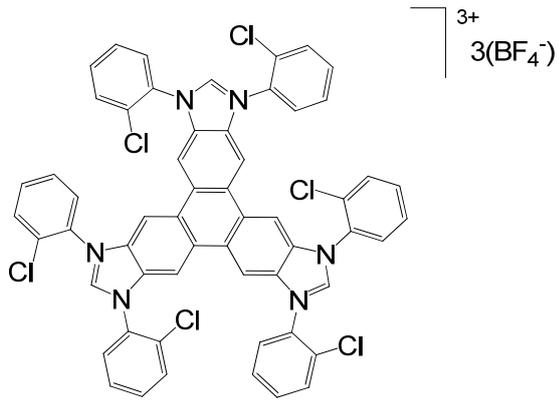


;

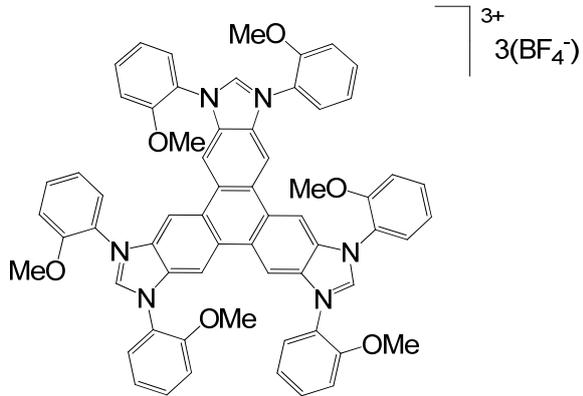
;

;

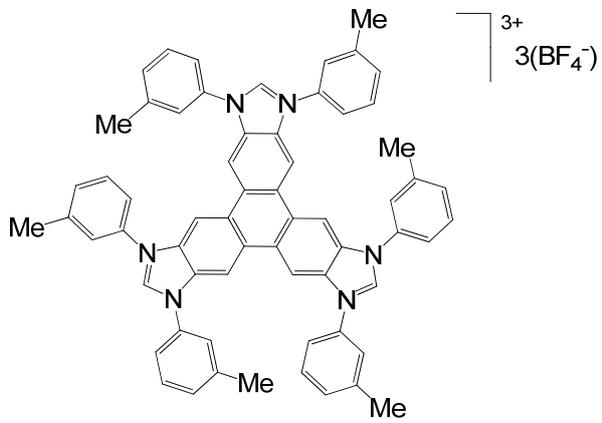




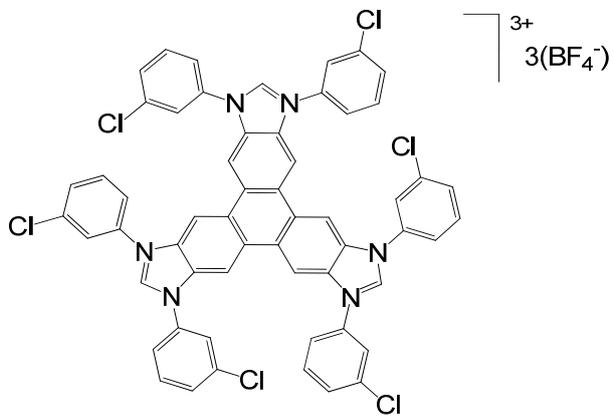
;



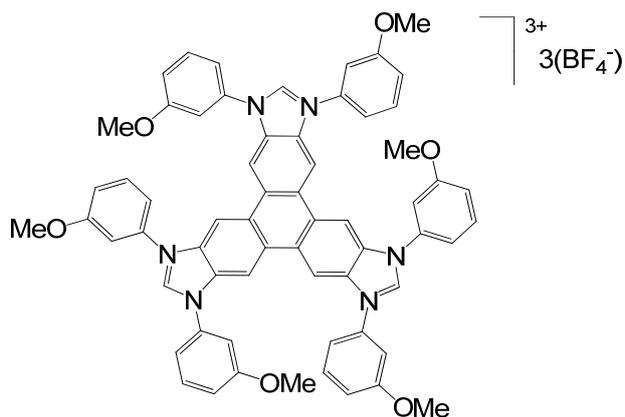
;



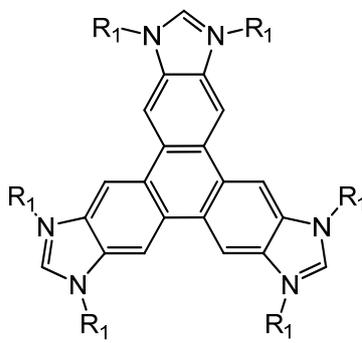
;



; y



15.- Procedimiento de obtención de un compuesto de fórmula I a partir de un compuesto fórmula IV en presencia de un trisalquil ortoformiato y un ácido de fórmula HX:



IV

5 donde:

R<sub>1</sub> representa C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>alquilo o fenilo, donde el fenilo está opcionalmente sustituido por uno o más R<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo o -O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alquilo; y

R<sub>2</sub> representa F, Cl, Br o I.

16.- El procedimiento según la reivindicación 15, donde el trisalquil ortoformiato es HC(OEt)<sub>3</sub>.

10 17.-Uso de un compuesto de fórmula I como precursor de un ligando tris-NHC coordinado a tres metales seleccionados de Rh, Ir, Pd, Ru, Ni, Ag, Au o Pt para obtener un complejo homo-tri-metálico.

18.- El uso de un compuesto de fórmula I según la reivindicación 17, donde el metal se selecciona de Rh o Pd.

15 19.- El uso según cualquiera de las reivindicaciones 17 ó 18, para obtener un complejo homo-tri-metálico, para preparar un líquido iónico, un polímero organometálico, un catalizador homogéneo, una red metalo-orgánica (MOF), un sensor electro-óptico, un biosensor o una celda solar.