(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 547 311**

(51) Int. CI.:

***C07F 15/00*** (2006.01)
***C07F 1/08*** (2006.01)
***C07C 68/00*** (2006.01)
***C08G 64/36*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2010 E 10792885 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2513126**

(54) Título: **Complejos bimetálicos y su uso en la preparación de carbonato de diarilo**

(30) Prioridad:

**14.12.2009 DE 102009058053**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**05.10.2015**

(73) Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH (100.0%)**
**Alfred-Nobel-Strasse 10**
**40789 Monheim, DE**

(72) Inventor/es:

**GÜRTLER, CHRISTOPH;**
**MÜLLER, THOMAS ERNST;**
**OOMS, PIETER;**
**RECHNER, JOHANN;**
**RISSE, FRIEDHELM;**
**PROKOFIEVA, ANGELINA;**
**DORO, FRANCO;**
**KÖHLER, BURKHARD;**
**LEITNER, WALTER y**
**WOLF, AUREL**

(74) Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Complejos bimetálicos y su uso en la preparación de carbonato de diarilo

La invención se refiere a complejos bimetálicos, conteniendo el ligado una unidad de salofeno, el cobre, manganeso o cobalto complejados y una unidad de fenantrolina que compleja paladio, y ambos sistemas se unen mediante un sistema conjugado. Además la invención se refiere al uso de estos complejos bimetálicos como catalizadores para la carbonilación oxidativa de compuestos hidroxi aromáticos dando carbonatos de diarilo así como a un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo con ayuda del complejo bimetálico como catalizador.

Los carbonatos de diarilo son adecuados para la preparación de policarbonatos según el procedimiento de reacción de masa fundida (véase, por ejemplo, en Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, vol. 9, John Wiley and Sons, Inc., 1964), para la preparación de feniluretanos o son productos precursores de principios activos del sector de la farmacia o fitosanitario.

Se sabe que se pueden obtener carbonatos de diario mediante fosgenación en interfase (reacción de Schotten-Baumann) de compuestos hidroxi aromáticos. Pero este procedimiento tiene desventajas considerables como el uso de fosgeno y disolventes, como cloruro de metileno.

Se pueden preparar también carbonatos de diario mediante carbonilación directa oxidativa de compuestos hidroxi aromáticos en presencia de CO, O2 y de un catalizador de metal precioso (véanse por ejemplo los documentos DE-O S 27 3 8 437 , US-A 4.349.485, US-A 5.231.210, EP-A 667 336, EP-A 858 991, US-A 5.760.272). Como metal precioso se usa preferiblemente paladio. Se pueden usar adicionalmente un cocatalizador (por ejemplo, sales de manganeso o de cobalto), una base, fuentes de bromuro, sales cuaternarias, distintas quinonas o hidroquinonas y agentes desecantes. A este respecto se puede procesar en un disolvente como clorobenceno.

En el estado conocido de la técnica como, por ejemplo, J. Mol. Cat. A: Chem. 2000, 151, 37-45 se usan sales de cobre, manganeso o cobalto en exceso respecto al catalizador de metal precioso, con lo que el catalizador y el cocatalizador solo se pueden usar con baja eficiencia.

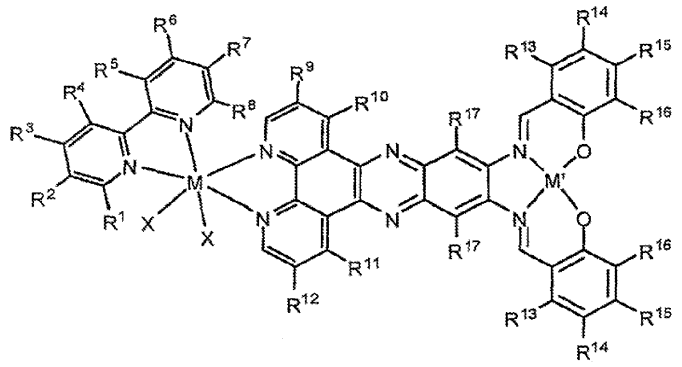
Adicionalmente los procedimientos conocidos no presentan suficiente vida útil del catalizador. De forma particular se llega a la deposición de paladio metálico.

Por tanto partiendo del estado de la técnica conocido se da la necesidad de catalizadores que posibiliten una conducción de reacción sin uso de cantidades adicionales en sales de cobre, manganeso o cobalto como cocatalizador y una eficiencia controlada del catalizador (por ejemplo, Turn Over Number, TON). Además se dio la necesidad de proporcionar catalizadores que presenten una mayor estabilidad.

El problema que se tiene que resolver se resolvió de forma sorprendente mediante un complejo bimetálico, en el que se incorpora el segundo metal estequiométricamente respecto al paladio en el complejo. Este compuesto conduce a que el cocatalizador se pueda usar de forma sinérgica y la vida útil del catalizador bimetálico es relativamente alta respecto al sistema comparativo.

Se han encontrado catalizadores bimetálicos en los que el paladio catalíticamente activo y el cocatalizador activo redox están combinados en una molécula y de este modo es posible una reoxidación acelerada del paladio que conduce a un efecto sinérgico.

Se describen complejos bimetálicos de fórmula (1) en el documento WO 2008/054024 como fotosensibilizadores para células fotovoltaicas:

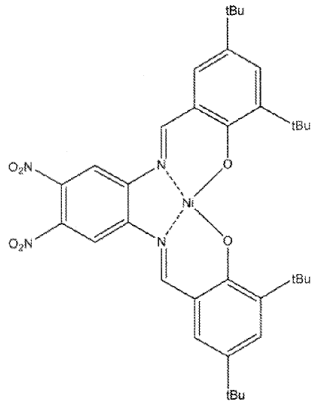


(1)

en la que M = Ru, Os, Fe, Re, Rh y M' = Ni, Co, Zn, Mn, Pt, Pd. El metal unido a la unidad de fenantrolina se compleja adicionalmente con otros ligandos de bipiridina. Como catalizadores para carbonilaciones oxidantes, como la preparación de carbonato de difenilo a partir de fenol, monóxido de carbono y oxígeno, no son adecuados estos

complejos ya que con el bloqueo de sitios de coordinación en el centro metálico M con la unidad de bipiridina ya no se encentran disponibles los sitios de coordinación para la adición de reactantes. Como metal catalíticamente activo para carbonilaciones oxidativas (centro de metal M) se prefiere paladio, que se encuentra en una esfera de coordinación constituida por dos ligados en posición cis y dos ligados coordinados débilmente (J. Mol. Cat. A: Chem. 2000, 151, 37-45).

La síntesis de tales ligandos y complejos se describe adicionalmente en European Journal of Inorganic Chemistry 2003, 10, 1900-1910. A este respecto se aplican dos estrategias, el protocolo que parte de la unidad de fenantrolina y complejación ya tras la síntesis completa del ligando y el protocolo que parte de la unidad de salofeno, seleccionándose un procedimiento de templado en el que la síntesis se lleva a cabo en presencia del ion central, Ni (II). Para ello se necesita como producto intermedio el complejo 3,4-dinitro-salfoneno-Ni (II), fórmula (2), cuya síntesis se describe en Dalton Transactions 2009, 10, 1792-1800 y bibliografía ahí citada.

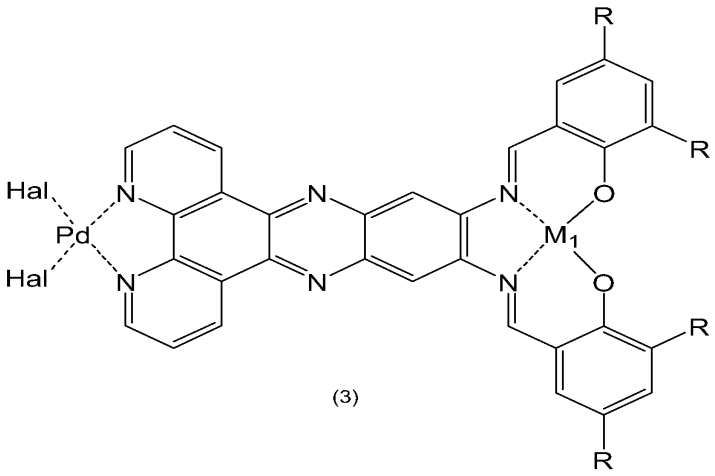



(2)

Para determinadas aplicaciones, de forma particular en la catálisis, son deseables complejos cuyos iones metálicos no se complejan en la unidad de fenantrolina mediante otros ligandos de bipiridina. Además se puede llevar a cabo por la vía del templado de forma más sencilla pero no se describe para cobre como átomo central.

Se ha encontrado ahora que se pueden preparar ligandos a partir de complejos de 3,4-dinitro-salofeno-Cu(II) que contienen adicionalmente una unidad de fenantrolina, que pueden hacerse reaccionar con complejos de halogenuro de paladio dando complejos bimetálicos, en los que el paladio no se estabiliza con otros ligados de bipiridina. A este respecto era de esperar que el paladio se coordine con dos ligandos de fenantrolina, ya que los dos ligandos monodentados Hal son más fáciles de sustituir como quelatos de bipiridina. Sin embargo no tuvo lugar la formación de complejos de paladiobisfenantrolina

Por tanto son objeto de la invención complejos de fórmula general (3),




(3)

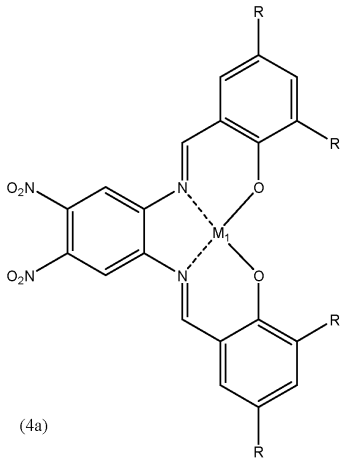
en la que

R representa hidrógeno, flúor, cloro, un grupo nitro o un resto alquilo $C_1$ -$C_{22}$, preferiblemente metilo, isopropilo o butilo terciario, con muy especial preferencia butilo terciario o un resto arilo $C_6$-$C_{22}$, preferiblemente fenilo, tolilo, 2-(1,4-dihidroxi)fenilo

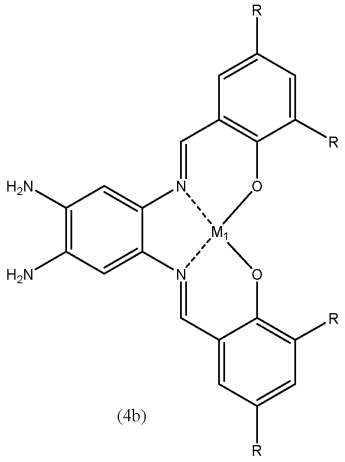
Hal representa cloruro, bromuro o yoduro, preferiblemente cloruro o bromuro, con muy especial preferencia bromuro o un alcoholato, por ejemplo, fenolato o metilato o un anión de coordinación débil como triflato, tosilato, mesilato, tetrafluoroborato, perclorato y hexafluorofosfato y

$M_1$ representa cobre, manganeso o cobalto.

Un objeto adicional de la invención son complejos de fórmula general 4a y 4b, que aparecen como productos intermedios en la preparación del complejo bimetálico de acuerdo con la invención.



(4a)

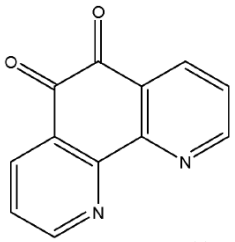


(4b)

en la que R y $M_1$ tienen el significado dado anteriormente.

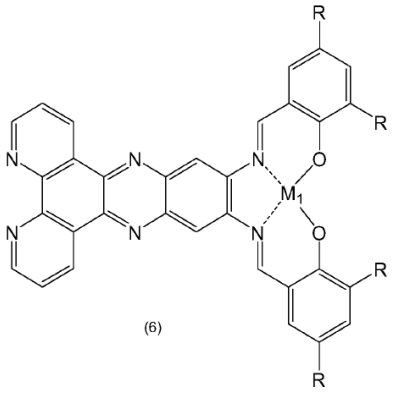
Es también objetivo de la invención el uso de complejos bimetálicos de fórmula 3 como catalizadores para la carbonilación oxidativa de compuestos hidroxi aromáticos dando carbonatos de diario.

La síntesis de compuestos de fórmula 3 se realiza mediante hidrogenación de grupos nitro del compuesto de fórmula 4a dando compuestos de formula 4b, que con reacción subsiguiente con fendiona de fórmula 5



(5)

da ligandos de fórmula 6



(6)

y complejación con un compuesto de fórmula 7,

$$PdHal_2L_2 \qquad (7)$$

en la que Hal tiene el significado dado anteriormente y L representa un ligando disponible opcionalmente como, por ejemplo, acetonitrilo, triarilfosfina, ciclooctadieno o norbornadieno.

La 4,5-dinitro-o-fenilendiamina necesaria para la preparación de complejos según la fórmula 4a se puede preparar, por ejemplo, según la cita bibliográfica de Cheeseman G.W.H. J. Chem.Soc., 1962, 1170. La hidrogenación para dar compuestos de fórmula 4b se realiza mediante hidrogenación de compuestos de fórmula 4a con reactantes que liberan hidrógeno, como H2, hidrazina, ciclohexeno o ácido fórmico en presencia de catalizadores de los metales Ni, Co, Pd, Pt, Ru o Rh, que pueden estar inmovilizados sobre soportes como carbono o sustancias inorgánicas.

La reacción con fendiona se realiza, por ejemplo, mediante calentamiento conjunto con reflujo con cantidades equimolares de compuestos de fórmula 4b en disolventes como metanol, etanol o isopropanol, cloroformo, benceno, tolueno o sus mezclas, pudiendo separarse opcionalmente el agua formada mediante destilación azeotrópica.

La formación de complejos de fórmula 3 se realiza mediante reacción de ligandos de fórmula 6 con compuestos de fórmula 7 en disolventes, como cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, benceno, clorobenceno, DMF, dietiléter, metil-terc-butiléter o THF a temperaturas de 10 ºC hasta el punto de ebullición del disolvente a presión normal.

Los complejos bimetálicos de acuerdo con la invención de fórmula 3 son adecuados para la catálisis de carbonilación oxidativa de compuestos hidroxi aromáticos dando carbonatos de diario.

Compuestos hidroxi aromáticos para el procedimiento de acuerdo con la invención son aquellos de fórmula 8

Ar-OH (8),

en la que

Ar significa fenilo, naftilo, antrilo, fenantrilo, indanilo, tetrahidronaftilo o el resto de un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros con 1 ó 2 heteroátomos del grupo de N, O y S, pudiendo estar sustituidos estos restos isocíclicos o heterocíclicos con 1 ó 2 sustituyentes como alquilo $C_1$-$C_4$ de cadena lineal o ramificada, alcoxi $C_1$-$C_4$ de cadena lineal o ramificada, alcoxi $C_1$-$C_4$-carbonilo de cadena lineal o ramificada, que pueden estar sustituidos con fenilo, ciano y halógeno (por ejemplo, F, Cl, Br) y adicionalmente pueden estar unidos los restos heterocíclicos con un núcleo de benceno condensado.

Ejemplos de compuestos hidroxi aromáticos de fórmula 8 son: fenol, o-, m- y p-cresol, o-, m- y p-isopropilfenol, los halógeno- o alcoxifenoles correspondientes, como p-clorofenol o p-metoxifenol, éster metílico de ácido salicílico, éster etílico de ácido salicílico, además de compuestos monohidroxílicos de naftalina, antraceno y fenantrenos, además de 4-hidroxipiridina e hidroxiquinolina. Preferiblemente se usan fenol y fenoles dado el caso sustituidos, con muy especial preferencia fenol.

La preparación de un carbonato de diarilo mediante carbonilación oxidativa se realiza mediante reacción de un compuesto hidroxi aromático con monóxido de carbono y oxígeno en presencia de un catalizador de acuerdo con la invención de fórmula 3.

La carbonilación oxidativa de compuestos hidroxi aromáticos con ayuda de catalizadores de acuerdo con la invención según la fórmula 3 se realiza en fase líquida en presencia o ausencia de disolventes como clorobenceno, diclorobenceno, tolueno, xileno, DMF, dimetilacetamida, tetrahidrofurano, NMP, carbonato de etileno o carbonato de propileno a temperaturas de 25 a 150 ºC, preferiblemente de 60 a 110 ºC en presencia de mezclas de monóxido de carbono-oxígeno en relación de presión parcial de 1:1 a 99:1, preferiblemente de 98:2 a 60:40, dado el caso en presencia de otros gases inertes como nitrógeno, argón o dióxido de carbono, pudiendo ser la relación de presión parcial de gases inertes a gases activos de 98:2 a 2:98, preferiblemente de 95:5 a 50:50 y siendo la presión total de 100 kPa a 10000 kPa (1 bar a 100 bar), preferiblemente de 500 kPa a 2000 kPa (5 bar a 20 bar).

Adicionalmente pueden estar presentes otras sustancias activas redox como quinona, yoduros alcalinos o alcalinotérreos, compuestos de manganeso, cobalto o cobre, en una relación de mezcla del compuesto de paladio a sustancias activa redox de 1:1 a 1:100, preferiblemente de 1:2 a 1:20. Ejemplos de quinona son benzoquinona, naftoquinona y antraquinona, así como sus productos de sustitución. Ejemplos de compuestos de manganeso, cobalto o cobre son sus óxidos, halogenuros, acetilacetonatos o carboxilatos.

Como otros cocatalizadores o coadyuvantes se pueden usar sales de onio como sales de amonio, fosfonio o sulfonio, compuestos de plomo como alquilos u óxidos de plomo, polímeros como polivinilpirrolidona, halogenuros de alquilo como dibrometano, en una relación en peso de compuesto de paladio a cocatalizador o coadyuvante de 1:1 a 1:200, preferiblemente 1:10 a 1:50. Se usan preferiblemente los bromuros o compuestos de amonio o fosfonio en una relación en peso de compuesto de paladio a coadyuvante de 1:1 a 1:200, preferiblemente de 1:10 a 1:50.

Los carbonatos de diario, preparados con los complejos de acuerdo con la invención de fórmula 3 como catalizadores se pueden usar para la preparación de policarbonatos o isocianatos.

Los siguientes ejemplos deben ilustrar la invención pero sin limitar la misma.

**Ejemplos**

Se preparó 4,5-dinitro-o-fenilendiamina según la figura 1 en correspondencia a la cita bibliográfica Cheeseman G. W. H. J. Chem. Soc., 1962, 1170.

**Ejemplo 1**

Preparación de [DN$^t$BuSalCu] (de acuerdo con la invención en correspondencia a la fórmula 4a) según la figura 2.

Se añadió una solución de 0,69 g (3,48 mmol) $Cu(OAc)_2H_20$ en 20 ml de etanol a una mezcla de 0,68 g (3,48 mmol) de 4,5-dinitro-o-fenilendiamina y 1,63 g (6,96 mmol) de 3,5-di-terc-butilsalicalaldehído en 80 ml de etanol. Se hirvió durante 80 min a reflujo. A continuación se filtró el precipitado, se lavó con n-hexano y se secó a vacío.

Rendimiento: 1,27 g (50 %).

Desorción de campo-espectroscopía de masas (DC-EM, D+Tolueno) m/z (%): 691 (100) ($C_{36}H_{44}CuN_4O_6$)

**Ejemplo 2**

Preparación de [DAtBuSalCu] (de acuerdo con la invención en correspondencia con la fórmula 4b) según la fig. 3.

Se aplicó una suspensión de 1,27 g (1,83 mmol) de [DN$^t$BuSalCu] y 0,2 g de Pd/C (10 %) en 100 ml de THF en un autoclave de 250 ml con una presión de hidrógeno de 400 kPa (40 bar), se agitó durante 12 h a temperatura ambiente y a continuación se filtró. Se concentró el filtrado a vacío, se lavó el residuo con hexano y a continuación se secó a vacío

Rendimiento: 1,16 g (100 %)

DC-EM (D+Tolueno) m/z (%): 631 (100) ($C_{36}H_{48}CuN_4O_2$)

**Ejemplo 3**

Preparación de [DNtBuSalCu] (de acuerdo con la invención en correspondencia a la fórmula 4a) según la figura 4.

Se goteó una suspensión de 0,5 g (0,79 mmol) de [DAtBuSalCu] en 30 ml de metanol a una solución de 0,16 g (0,79 mmol) de fendiona en 20 ml de metanol. Luego se hirvió 2 h a reflujo, formándose un precipitado rojo, que se separó por filtración, se lavó con éter de petróleo y se secó a vacío.

Rendimiento: 0,5 g (78 %)

DC-EM (D+Tolueno) m/z (%): 805 (100) ($C_{48}H_{50}CuN_6O_2$)

**Ejemplo 4**

Preparación de [DAtBuSalCu] (de acuerdo con la invención en correspondencia con la fórmula 4b) según la fig. 5.

Se añadió a una solución de 0,05 g (0,06 mmol) de [FenpzSalCu] en 5 ml de cloruro de metileno la solución de 0,01 g (0,06 mmol) [$Pd(CH_3CN)_2Cl_2$] y se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. Los componentes volátiles se eliminaron a vacío y se adicionó hexano al residuo. Luego se separó el producto precipitado por filtración y se secó a vacío.

Rendimiento: 0,025 g (42 %)

DC-EM (D+Tolueno) m/z (%): 981 (10) ($C_{48}H_{50}Cl_2CuN_6O_2Pd$), 805 (100) ($C_{48}H_{50}CuN_6O_2$)

**Ejemplo 5**

Uso de [PdFenpzSalCu] como catalizador para la preparación de carbonato de difenilo

Se lavó tres veces una mezcla de 894 mg (9,5 mmol) de fenol, 8,5 mg (0,0086 mmol) de [PdFenpzSalCu], 32 mg (0,29 mmol) de benzoquinona, 222 mg (0,69 mmol) de bromuro de tetrabutilamonio y 110 mg de tamiz molecular (3 Å) con 1000 kPa (10 bar) de una mezcla de 97 % de CO y 3 % de $O_2$ y luego se aplicó 1800 kPa (18 bar) a esta mezcla de gas. Luego se calentó en agitación con 900 rpm hasta 90 °C. El análisis de la mezcla de reacción con cromatografía de gases tras un tiempo de reacción de 3 h dio un rendimiento de 5,1 mg (0,024 mmol) de carbonato de difenilo en correspondencia a un TON del catalizador referido a paladio de 2,8 y referido al cobre de 2,8.

**Ejemplo 6**

Se lavó tres veces una mezcla de 954 mg (10,1 mmol) de fenol, 9,1 mg (0,0093 mmol) de [PdFenpzSalCu], 43,8 mg (0,39 mmol) de benzoquinona, 212 mg (0.66 mmol) de bromuro de tetrabutilamonio y 110 mg de tamiz molecular (3 Å) con 1000 kPa (10 bar) de una mezcla de 97 % de CO y 3 % de $O_2$ y luego se aplicó 1800 kPa (18 bar) a esta

mezcla de gas. Luego se calentó en agitación con 900 rpm hasta 90 °C. El análisis de la mezcla de reacción con cromatografía de gases tras un tiempo de reacción de 14 h dio un rendimiento de 5,8 mg (0,027 mmol) de carbonato de difenilo en correspondencia a un TON del catalizador referido a paladio de 3,0 y referido al cobre de 3,0.

Los TON referidos al paladio y cobre aumentaron con el tiempo de reacción con uso del compuesto de acuerdo con la invención.

**Ejemplo comparativo 7**

Reajuste en consonancia con la referencia bibliográfica J. Mol. Cat. A: Chem. 2000, 151, 37-45.

Se lavó tres veces una mezcla de 920 mg (9,78 mmol) de fenol, 4,6 mg (0,012 mmol) de [$Pd(Fen)Cl_2$], 20 mg (0,056 mmol) de [$Co(acac)^3$], 31,8 mg (0,29 mmol) de benzoquinona, 219 mg (0,66 mmol) de bromuro de tetrabutilamonio y 110 mg de tamiz molecular (3 Å) con 1000 kPa (10 bar) de una mezcla de 97 % de CO y 3 % de $O_2$ y luego se aplicó 1800 kPa (18 bar) a esta mezcla de gas. Luego se calentó en agitación con 900 rpm hasta 90 °C. El análisis de la mezcla de reacción con cromatografía de gases tras un tiempo de reacción de 3 h dio un rendimiento de 5,8 mg (0,027 mmol) de carbonato de difenilo en correspondencia a un TON del catalizador referido a paladio de 3,4 y referido al cobre de 0,5.

**Ejemplo comparativo 8**

Se lavó tres veces una mezcla de 994 mg (10,6 mmol) de fenol, 4,3 mg (0,011 mmol) de [$Pd(Fen)Cl_2$], 18,2 mg (0,050 mmol) de [$Co(acac)^3$], 36,2 mg (0,33 mmol) de benzoquinona, 203 mg (0,60 mmol) de bromuro de tetrabutilamonio y 110 mg de tamiz molecular (3 Å) con 1000 kPa (10 bar) de una mezcla de 97 % de CO y 3 % de $O_2$ y luego se aplicó 1800 kPa (18 bar) a esta mezcla de gas. Luego se calentó en agitación con 900 rpm hasta 90 °C. El análisis de la mezcla de reacción con cromatografía de gases tras un tiempo de reacción de 14 h dio un rendimiento de 4,7 mg (0,022 mmol) de carbonato de difenilo en correspondencia a un TON del catalizador referido a paladio de 2,7 y referido al cobre de 0,4.

En los ejemplos comparativos es necesario además del catalizador de paladio la adición de una sal de cobalto como cocatalizador. La relación molar de paladio a cocatalizador es de 1:6,5, mientras que el uso del complejo bimetálico según ejemplos 5 y 6 presenta una relación de 1:1.

**Tabla 1**

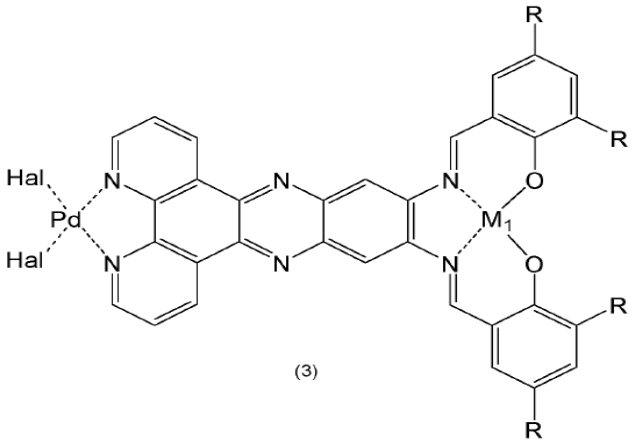
| | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 | Ejemplo comparativo 7 | Ejemplo comparativo 8 |
|---|---|---|---|---|
| TON(Pd) | 2,8 (3h) | 3,0 (14h) | 3,4 (3h) | 2,7 (14h) |
| TON(Cu) | 2,8 (3h) | 3,0 (14h) | - | - |
| TON(Co) | - | - | 0,5 (3h) | 0,4 (14h) |

Los TON referidos a paladio y cobalto disminuyen en los ejemplos comparativos con tiempo de reacción prolongado. Una comparación del catalizador bimetálico según el ejemplo 5 y los ejemplos comparativos correspondientes 7 y 8 confirma una mayor estabilidad del catalizador bimetálico de acuerdo con la invención en comparación con catalizadores del estado de la técnica.

Los TON referidos al cocatalizador es en los ejemplos comparativos 7 y 8 menor que con el uso del catalizador bimetálico de acuerdo con la invención según ejemplos 5 y 6.

**REIVINDICACIONES**

**1** Compuesto de fórmula (3)

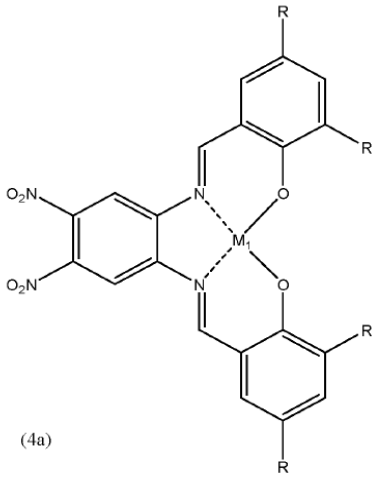


(3)

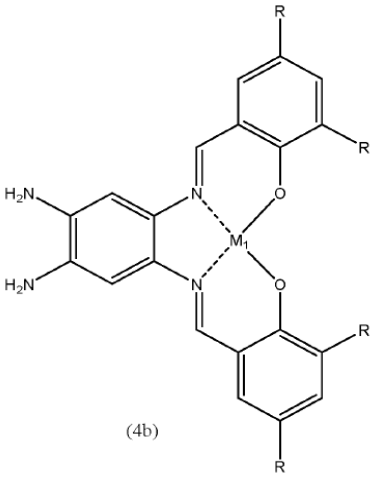
en la que

R representa hidrógeno, flúor, cloro, un grupo nitro, un resto alquilo $C_1$-$C_{22}$ o un resto arilo $C_6$-$C_{22}$ Hal representa cloruro, bromuro o yoduro, un alcoholato, o un anión de coordinación débil, y $M_1$ representa cobre, manganeso o cobalto.

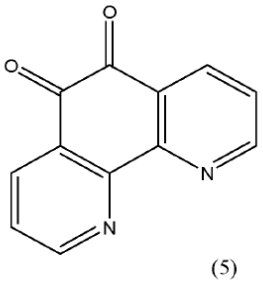
**2** Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula 3 mediante hidrogenación de grupos nitro del compuesto de fórmula 4a dando compuestos de formula 4b, que con reacción subsiguiente con fendiona de fórmula 5



(4a)

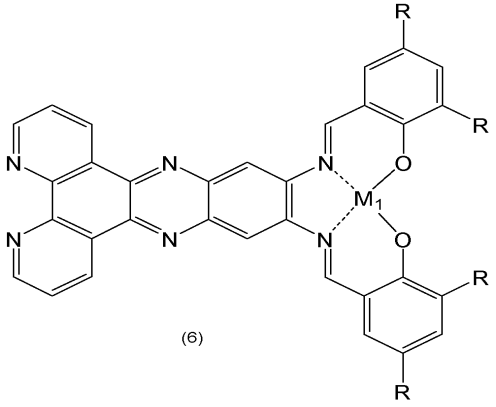


(4b)



(5)

dan ligandos de fórmula 6



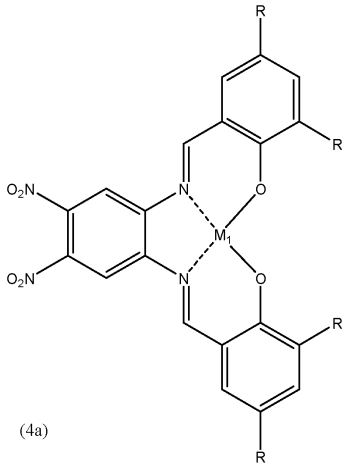
(6)

y complejación con un compuesto de fórmula 7,

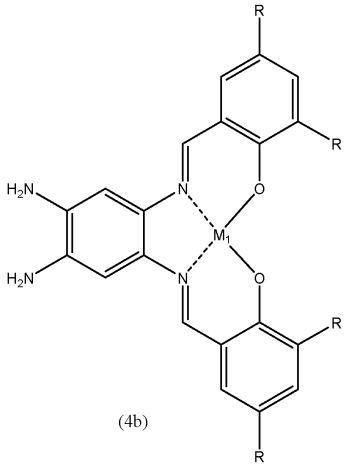
$$PdHal_2L_2 \qquad (7)$$

en la que Hal tiene el significado dado anteriormente y L representa un ligando presente de forma opcional.

**3** Compuestos de fórmula general 4a y 4b,



(4a)



(4b)

en las que R y M1 tienen el significado anteriormente dado.

**4** Uso de uno o varios compuesto(s) bimetálicos de fórmula 3 según la reivindicación 1 como catalizador.

**5** Uso de uno o varios compuesto(s) bimetálicos de fórmula 3 según la reivindicación 1 para la carbonilación oxidativa de compuestos hidroxi aromáticos dando carbonatos de diarilo.

**6** Procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto hidroxi aromático con monóxido de carbono y oxígeno en presencia del catalizador de fórmula 3 según la reivindicación 1.

**7** Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se usan compuestos hidroxi aromáticos de fórmula 8.

$$Ar\text{-}OH \qquad (8),$$

en la que

Ar significa fenilo, naftilo, antrilo, fenantrilo, indanilo, tetrahidronaftilo o el resto de un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros con 1 ó 2 heteroátomos del grupo de N, O y S, pudiendo estar sustituidos estos restos isocíclicos o heterocíclicos con 1 ó 2 sustituyentes como alquilo $C_1$-$C_4$ de cadena lineal o ramificada, alcoxi $C_1$-$C_4$ de cadena lineal o ramificada, alcoxi $C_1$-$C_4$-carbonilo de cadena lineal o ramificada, que pueden estar sustituidos con fenilo, ciano y halógeno (por ejemplo, F, Cl, Br) y adicionalmente pudiendo estar unidos los restos heterocíclicos con un núcleo de benceno condensado.

**8** Procedimiento según las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque se usan otras sustancias activas redox.

**9** Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque se usan cocatalizadores o coadyuvantes adicionales.

**10** Procedimiento según reivindicación 9, caracterizado porque se usan sales de onio, compuestos de plomo, polímeros, halogenuros de alquilo.

**Figura 1**

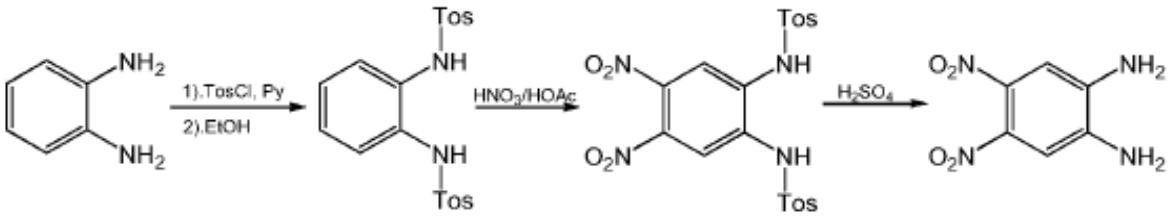
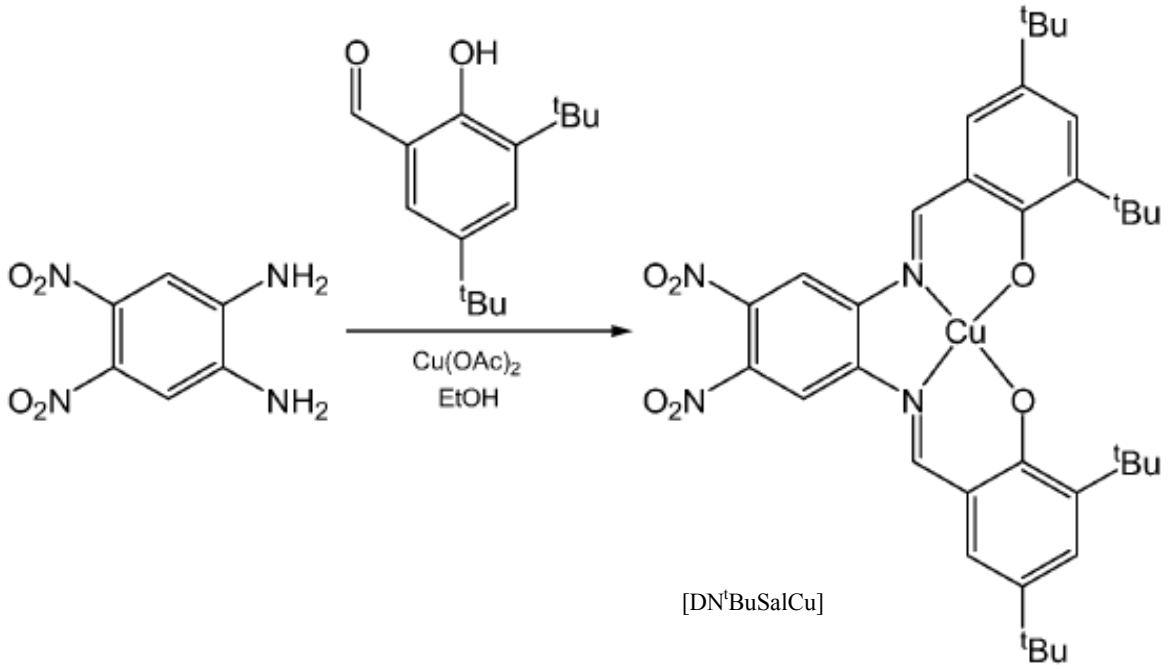



**Figura 2**




[DN$^{t}$BuSalCu]

**Figura 3**

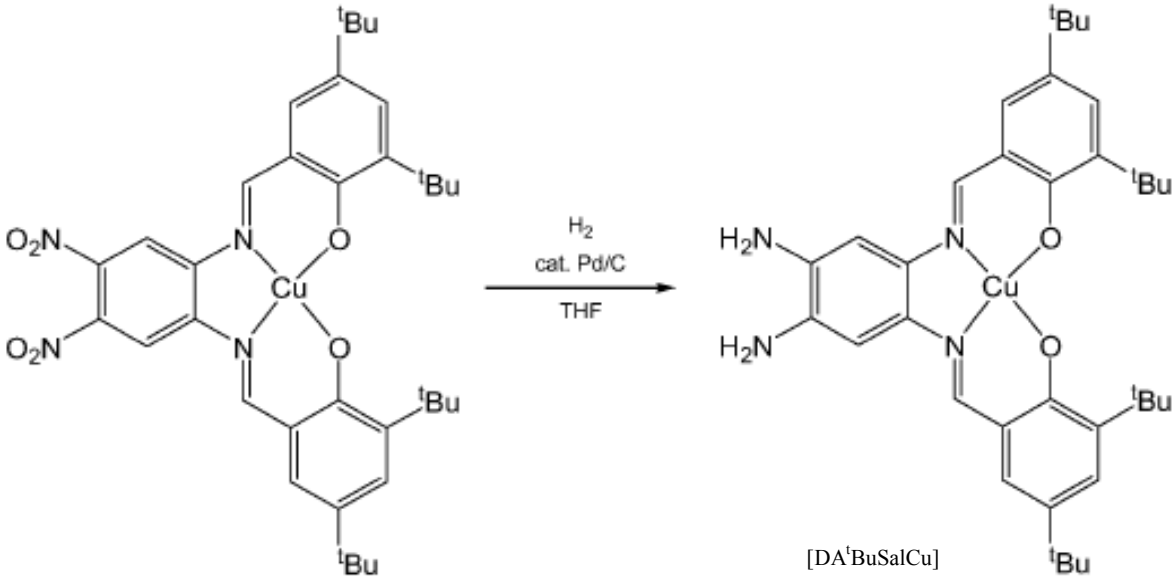



**Figura 4**

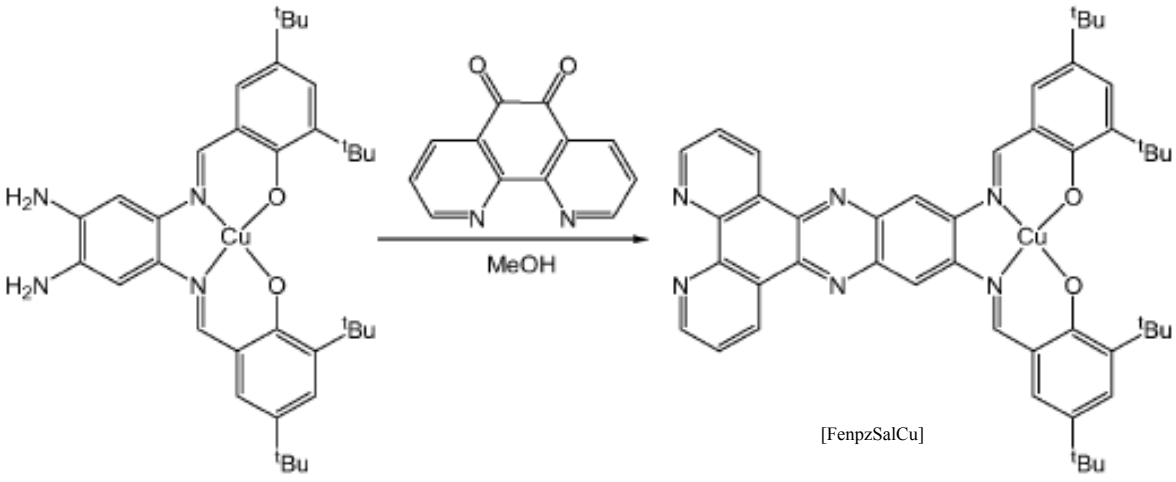
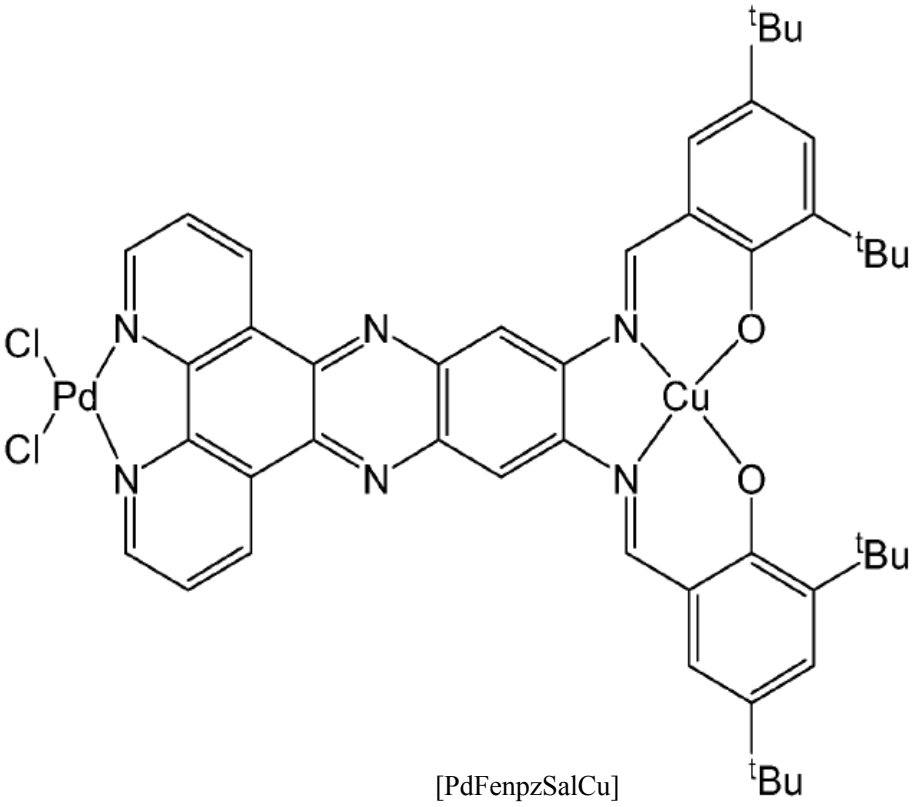


**Figura 5**




[PdFenpzSalCu]