

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 671**

21 Número de solicitud: 201730176

51 Int. Cl.:

C08F 32/08 (2006.01)

C07F 5/02 (2006.01)

C07D 231/10 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

14.02.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.08.2018

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID (100.0%)
Ctt. Otri. Casa del Estudiante, C/ Real de Burgos,
s/nº
47001 VALLADOLID ES**

72 Inventor/es:

**ALBÉNIZ JIMÉNEZ, Ana Carmen y
MOLINA DE LA TORRE, Jesús Ángel**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **POLINORBORNENOS DE ADICIÓN VINÍLICA CON GRUPOS TRISPIRAZOLILBORATO**

57 Resumen:

Polinorbornenos de adición vinílica con grupos trispirazolilborato.

La presente invención proporciona nuevos polímeros funcionalizados de fórmula (I), donde ligandos de tipo trispirazolilborato se anclan a la estructura de polinorbornenos vinílicos. De este modo, el nuevo compuesto polimérico puede coordinar metales con actividad catalítica y, tras la reacción, el polímero se puede separar por filtración del producto deseado y volver a reutilizarse. Adicionalmente, la presente invención también proporciona un procedimiento para obtener los polímeros funcionalizados de fórmula (I).

ES 2 678 671 A1

DESCRIPCIÓN**POLINORBORNENOS DE ADICIÓN VINÍLICA CON GRUPOS TRISPIRAZOLILBORATO****5 Sector de la técnica**

La presente invención se encuentra dentro del campo de la funcionalización de polímeros. En particular, constituye un avance en la síntesis de polímeros con ligandos capaces de coordinar metales que den lugar a materiales con propiedades de interés para la industria o, si los metales tienen actividad catalítica, que se puedan usar como soporte de catalizadores. En particular, los polímeros que aquí se describen contienen en su estructura ligandos tridentados de tipo trispirazolilborato. Estos ligandos permiten llevar a cabo reacciones de catálisis con éxito y, su introducción en la estructura del polinorborno de adición vinílica que aquí se describe da lugar a polímeros que pueden utilizarse para obtener catalizadores recuperables y reciclables.

Estado de la técnica

Los llamados ligandos escorpionato son una clase importante de ligandos polidentados que coordinan metales de forma muy eficaz, generalmente ocupando tres posiciones de coordinación adyacentes. Entre ellos, los ligandos de tipo trispirazolilborato (RBpz_3^- , R = H, generalmente; pz = pirazol o pirazol sustituido) han sido ampliamente usados y los complejos metálicos con este ligando se han usado como modelos de los centros activos de ciertas metaloenzimas [M. Sallmann, C. Limberg, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2734–2743] o han dado lugar a propiedades magnéticas de interés para la industria [P. Hamon, J. –Y. Thépot, M. Le Floch, M. –E. Boulon, O. Cador, S. Golhen, L. Ouahab, L. Fadel, J. –Y. Saillard, J.-R. Hamon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8687–8691]. Sin embargo, la aplicación más destacada de los ligandos de tipo trispirazolilborato es la síntesis de complejos de fórmula general RBpz_3ML_n que son catalizadores de un gran número de reacciones de interés para la industria [a) M. M. Díaz-Requejo, A. Caballero, T. R. Belderraín, M. C. Nicasio, S. Trofimenko, P. J. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 978–983. b) N. A. Foley, J. P. Lee, Z. KE, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 585–597]. Entre ellas cabe destacar aquellas que suponen la funcionalización de arenos o alcanos [a) M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3379–3394; b) A. Caballero, E. Despagnet-Ayoub, M. M. Díaz-Requejo, A. Díaz-Rodríguez, M. E. González-

Núñez, R. Mello, B. K. Muñoz, W.-S. Ojo, G. Asensio, M. Etienne, P. J. Pérez, *Science*, **2011**, 332, 835-838; c) A. Caballero, P. J. Pérez, *J. Organomet. Chem.* **2015**, 793, 108-113; d) A. Olmos, B. Noverges, A. Caballero, G. Asensio, P. J. Pérez, solicitud de patente No. WO2015/181415 A1; e) B. A. McKeown, J. P. Lee, J. Mei, T. R. Cundari, T. B. Gunnoe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2296–2311]. La conversión directa de un enlace C-H de un areno o un alcano en un enlace C-X, con un grupo funcional X deseado, es muy exigente desde el punto de vista químico. Sin embargo resulta muy conveniente, pues supone el empleo directo de las materias primas disponibles sin necesidad de transformarlas en otros reactivos intermedios y llevar a cabo varios pasos de reacción, como ocurre en muchos de los procedimientos convencionales empleados.

La actividad y selectividad de los catalizadores que contienen ligandos de tipo trispirazoliborato, RBpz_3^- , se puede modular simplemente variando la naturaleza del grupo R y, sobre todo, los sustituyentes en el fragmento pirazol que lleven a trispirazoliboratos con diferentes características electrónicas y de tamaño. La posibilidad de disponer de una amplia familia de ligandos que permiten un ajuste fino de las características de los complejos metálicos es una ventaja importante de estos derivados.

En la actualidad, uno de los principales retos de la química sintética es conseguir procesos sostenibles para la construcción de moléculas. Para ello es fundamental, entre otros aspectos, conseguir catalizadores más activos y selectivos, así como evitar la generación de residuos tras las reacciones. Una de las estrategias para conseguir este objetivo es el uso de catalizadores soportados en un sólido, de forma que éstos puedan separarse fácilmente de los productos deseados y, adicionalmente, puedan reutilizarse. Al reciclar el catalizador, este proceso evita desecharlo tras cada reacción y permite, de hecho, aumentar la actividad del mismo pues el número total de ciclos catalíticos que proporciona durante su vida útil puede llegar a ser muy alto.

Existen algunos precedentes, que se especifican a continuación, de la síntesis de trispirazoliborato unidos a polímeros. En particular, la literatura recoge varios ejemplos de poliestireno al que está unido un grupo trispirazoliborato mediante un grupo arilo intermedio, es decir, $\text{Pol-C}_6\text{H}_4\text{-BPz}_3^-$ [a) Y. Qin, C. Cui, F. Jäkle, *Macromolecules* **2008**, 41, 2972-2974. b) Y. Qin, P. O. Shipman, F. Jäkle, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 562–567; c) P. J. Desrochers, A. J. Pearce, T. R. Rogers, J. S. Rodman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2465–2473]. Asimismo, también se ha publicado un ejemplo de un análogo al trispirazoliborato

polimérico donde el boro se encuentra unido a un poliestireno, con ramificaciones de polietilenglicol, a través de uno de los sustituyentes heterocíclicos: uno de los grupos pirazol se ha sustituido por un benzotriazol para conseguir Pol-benzotriazolBHpz₂⁻ [P. J. Desrochers, B. M. Besel, A. L. Corken, J. R. Evanov, A. L. Hamilton, D. L. Nutt, R. M. Tarkka, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1931–1941].

En todos los casos, sólo se sintetiza el derivado Pol-Bpz₃⁻, donde pz es pirazol. Esto supone una importante limitación para la aplicación posterior del polímero funcionalizado, ya que no se modifica la naturaleza de los sustituyentes en el fragmento pirazol y, en consecuencia, no es posible ajustar la actividad y selectividad de los catalizadores que contienen ligandos de tipo trispirazolilborato, RBpz₃⁻.

La presente invención proporciona nuevos polímeros funcionalizados de fórmula (I), donde ligandos de tipo trispirazolilborato se anclan a la estructura de polinorbornenos vinílicos. Estos polímeros son capaces de resistir condiciones de reacción tanto suaves como más exigentes. De este modo, el nuevo compuesto polimérico puede coordinar metales con actividad catalítica y, tras la reacción, el polímero se puede separar por filtración del producto deseado y volver a reutilizarse.

El polinorborneno de adición vinílica tiene un esqueleto policíclico completamente alifático, que ha demostrado una estabilidad notable como soporte en otros procesos catalíticos en los que se ha empleado. Así, polinorbornenos de adición vinílica estannilados son reactivos reciclables en reacciones de acoplamiento de Stille catalizadas por paladio [a) A. C. Albéniz, J. C. Casares, P. Espinet, B. Martín-Ruiz, M. M. Villavieja, R. Benavente, solicitud de patente No. ES2237309 A1, **2003**. b) N. Carrera, E. Gutiérrez, R. Benavente, M. M. Villavieja, A. C. Albéniz, P. Espinet, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10141-10148; c) A. C. Albéniz, S. Martínez-Arranz, P. Espinet, solicitud de patente No. WO2012160228 A1/ ES20110030827, **2011**. d) S. Martínez-Arranz, N. Carrera, A. C. Albéniz, P. Espinet, A. Vidal-Moya, *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, *354*, 3551-3560]. También se han empleado polinorbornenos de adición vinílica como soporte de organocatalizadores tipo carbeno o prolina con excelente reciclabilidad [a) J. A. Molina de la Torre, A. C. Albéniz, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 3547-3552; b) I. K. Sagamanova, S. Sayalero, S. Martínez-Arranz, A. C. Albéniz, M. A. Pericàs, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 754-764]. Así mismo, se han utilizado polinorbornenos vinílicos funcionalizados con ligandos carbeno para anclar complejos de paladio, así como la utilización de estos polímeros

funcionalizados como catalizadores en reacciones de formación de enlaces C-C de Suzuki o Negishi [J. A. Molina de la Torre, A. C. Albéniz, *ChemCatChem*, **2016**, *8*, 2241-2248].

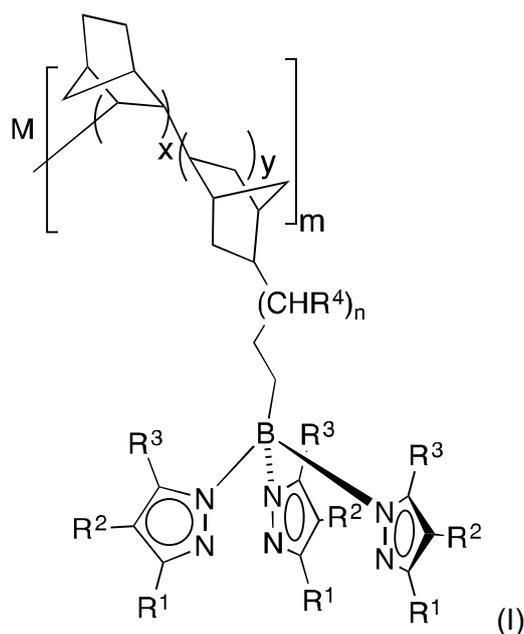
5 Todas las aplicaciones anteriores se basan en la funcionalización de polinorbornenos de adición vinílica que contienen grupos alquilbromo o alquilazido. Sin embargo, estos derivados no son precursores adecuados para la introducción de grupos $-Bpz_3$. Por ello, la presente invención parte de polinorbornenos de adición vinílica (II) que contienen grupos alquenoilo “colgantes” a lo largo de la cadena polimérica. De este modo, el método aquí descrito permite obtener, a partir estos polímeros de fórmula (II), polímeros con grupos $-$
10 Bpz_3 anclados a un polímero completamente alifático, tanto en su esqueleto como en las cadenas que unen los $-Bpz_3$ a dicho esqueleto.

Una importante ventaja del polímero de fórmula (I) que se describe en esta solicitud de patente es que puede obtenerse mediante una síntesis sencilla, y los grupos pirazol
15 presentes en el ligando $Pol-Bpz_3^-$ pueden ser cualquier pirazol, con o sin sustituyentes. Esta versatilidad supone una gran ventaja para su aplicación posterior. Otra ventaja adicional del polímero de fórmula (I) es que la unión entre el grupo $-Bpz_3$ y el polinorborneno vinílico tiene lugar mediante una cadena alquímica, más flexible que los anclajes arílicos usados anteriormente.

20

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un compuesto perteneciente a una nueva familia de polinorbornenos de adición vinílica con grupos trispirazolilborato. En particular, la presente
25 invención se refiere a un polinorborneno vinílico de fórmula (I)



donde

R^1 , R^2 y R^3 son grupos monovalentes iguales o distintos;

R^4 es hidrógeno o hidrocarbilo;

5 M es un metal monovalente;

m toma valores entre 25 y 200;

n toma valores enteros entre 0 y 18; y

la relación x/y toma valores entre 30 y 0.

10 Para cada polímero concreto, m es un valor variable en función de la distribución de pesos moleculares de los distintos polímeros iniciales (M_w , M_n y la relación entre estos valores o polidispersidad). Preferentemente, m toma valores entre 50 y 200 para los copolímeros, es decir, cuando x/y es diferente de 0 y, en particular, cuando la relación x/y tiene un valor entre 1 y 4. En otras realizaciones preferentes, m toma un valor entre 25 y 50 para el

15 homopolímero (es decir, cuando $x/y = 0$).

El compuesto polimérico de fórmula (I) se caracteriza porque la relación de monómeros x/y comprende valores entre 30 y 0, preferentemente la relación x/y tiene un valor entre 1 y 4. La variación de esta relación x/y permite disponer de polímeros con grupos trispirazoliborato

20 más o menos distantes entre sí en la cadena polimérica. De este modo, en el polímero de fórmula (I) se puede favorecer la interacción de un sólo grupo $-Bpz_3$ o dos con un metal de transición con diferentes posibilidades de coordinación e incluso diferentes números de oxidación, lo que puede ser importante en función de la aplicación que se quiera dar al polínorborneno vinílico de fórmula (I).

Estos compuestos de fórmula (I) son muy poco solubles en disolventes orgánicos, tanto menos solubles cuanto mayor es la relación x/y.

5 El polinorborneno vinílico de fórmula (I) se caracteriza porque R^1 , R^2 y R^3 son grupos monovalentes, iguales o distintos. En realizaciones particulares de la presente invención, R^1 , R^2 y R^3 se pueden seleccionar independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, halógeno y pseudohalógeno.

10 En esta solicitud de patente debe entenderse que el término "hidrógeno" también comprende cualquiera de sus isótopos. En particular, R^1 , R^2 y/o R^3 pueden ser deuterio.

Adicionalmente, R^1 , R^2 y/o R^3 pueden ser un halógeno tal como flúor, cloro, bromo o yodo. Preferentemente, uno o varios de los sustituyentes R^1 , R^2 y R^3 son bromo.

15

De acuerdo con el conocimiento general común en este sector de la técnica, por hidrocarbilo se entiende, por ejemplo, un grupo arilo, alquilo, alquenilo, alquinilo o heteroarilo. Preferentemente, el hidrocarbilo que puede estar presente en el compuesto polimérico de fórmula (I) puede ser un grupo arilo, alquilo o heteroarilo.

20

En la presente solicitud de patente se entiende por arilo un anillo aromático formado por átomos de carbono, donde el anillo puede contener uno o más sustituyentes hidrocarbonados o que contengan heteroátomos, en particular grupos no deprotonables tal como ceto, éter, ester, ciano, nitro, sulfonato, amido o tioéter. Preferentemente, R^1 , R^2 y/o R^3 son un arilo C_5-C_{14} , tal como, por ejemplo, 2,4,6-trimetilfenilo.

25

Adicionalmente, por alquilo se entiende una cadena alifática que puede ser lineal, ramificada o cíclica, y puede contener o no heteroátomos, en particular, grupos no deprotonables como ceto, éter, ester, ciano, nitro, sulfonato, amido o tioéter. Preferentemente, R^1 , R^2 y/o R^3 son un alquilo C_1-C_8 tal como, por ejemplo, metilo.

30

En este documento se entiende que un alquenilo es una cadena alifática que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono y puede ser lineal, ramificada o cíclica. Preferentemente, uno o varios de los sustituyentes R^1 , R^2 y R^3 son un alquenilo C_2-C_8 . Más

preferentemente, uno o varios de los sustituyentes R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan entre un grupo vinilo y un grupo alilo C_3-C_8 .

5 De acuerdo con el conocimiento general común en este sector de la técnica, se entiende que un alquinilo es una cadena alifática que contiene al menos un triple enlace carbono-carbono y puede ser lineal, ramificada o cíclica. Preferentemente, uno o varios de los sustituyentes R^1 , R^2 y R^3 son un alquinilo C_2-C_8 .

10 Por heteroarilo se entiende un anillo aromático, preferentemente C_5-C_6 , donde el anillo contiene un heteroátomo que puede ser preferentemente N, S u O.

Asimismo, por pseudohalógeno se entiende cualquier grupo monovalente asimilable a halógeno, por ejemplo, $-CN$ o $-NO_2$.

15 En realizaciones preferentes de la presente invención, los sustituyentes R^1 , R^2 y R^3 se pueden seleccionar independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, 2,4,6-trimetilfenilo y bromo.

20 En el compuesto de fórmula (I) que se describe en este documento, R^4 puede ser hidrógeno o hidrocarbilo. Preferentemente, R^4 es un grupo hidrocarbilo. Más preferentemente, R^4 es un alquilo. En particular, una cadena alifática C_1-C_8 que puede ser lineal, ramificada o cíclica. Grupos alquilo particularmente preferidos son metilo o etilo. De esta forma, el polinorborneno vinílico de fórmula (I) comprende un andamiaje totalmente alifático, de forma que la funcionalización del polímero se concentra en el grupo $-Bpz_3$.

25 En el compuesto de fórmula (I) que se describe en este documento, n es un valor entero entre 0 y 18. Preferentemente, n puede tener un valor entero entre 0 y 4.

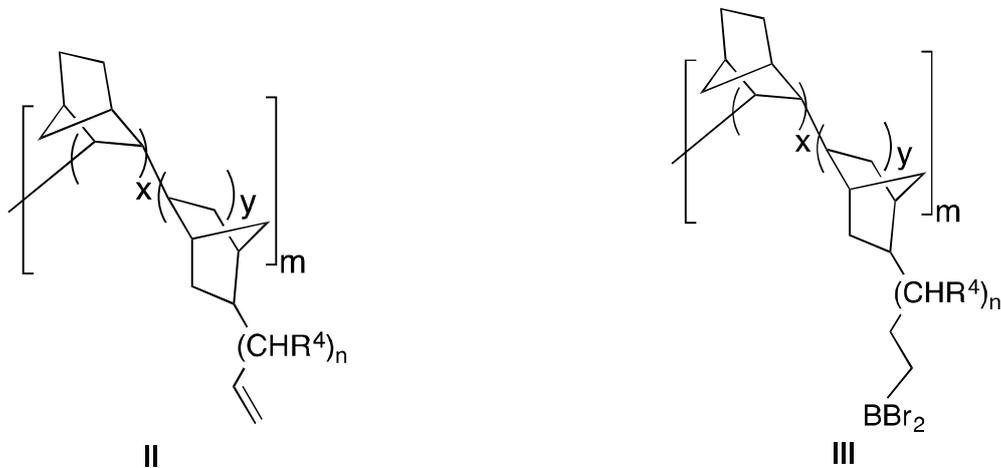
30 En el polinorborneno vinílico de fórmula (I) de la presente invención, M es un metal monovalente. En particular, M se puede seleccionar del grupo que consiste en metal alcalino, metal de transición del grupo 11 (Cu, Ag o Au) y talio. Preferentemente, M se puede seleccionar del grupo que consiste en Li, Cu y Ag.

35 El polinorborneno vinílico comprendido en el compuesto de fórmula (I) de la presente invención puede obtenerse mediante polimerización por adición vinílica de norborneno

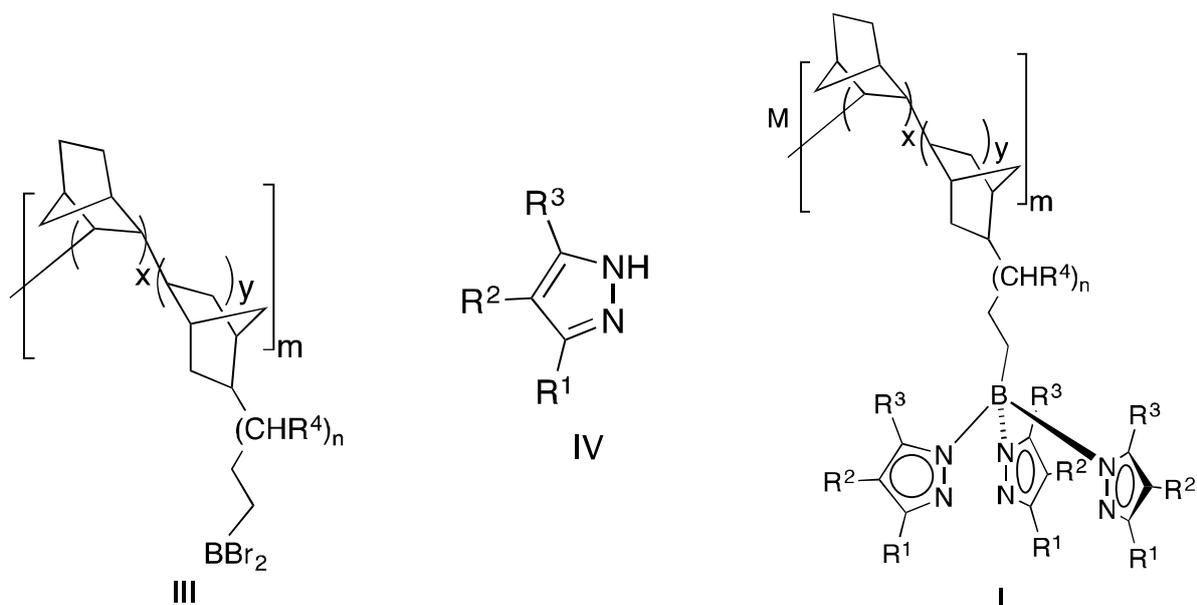
(biciclo[2.2.1]hept-2-eno, NB) o sus derivados, y se caracteriza porque mantiene en su esqueleto las unidades bicíclicas del NB y, por tanto, sus cadenas principales son completamente alifáticas, como demuestran los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{13}C en disolución o en estado sólido (CP-MAS). Al esqueleto principal del polímero se encuentran unidos grupos que contienen trispirazoliilborato de tipo $-(\text{CHR}^4)_n\text{Bpz}_3^-$, donde pz es un fragmento de fórmula $\text{CR}^1\text{-CR}^2\text{-CR}^3\text{-N-N}$, y donde R^1 , R^2 y R^3 son grupos monovalentes iguales o diferentes, preferiblemente hidrógeno, hidrocarbilo, halógeno o pseudohalógeno, R^4 es hidrógeno o hidrocarbilo, y n comprende valores enteros entre 0 y 18. La presencia de los grupos $-\text{Bpz}_3$ en el polinorborneno vinílico de fórmula (I) se evidencia en los registros de resonancia magnética nuclear de ^{11}B .

Adicionalmente, esta solicitud de patente describe un procedimiento de síntesis de los polímeros de fórmula (I) de la presente invención, caracterizado porque el procedimiento comprende:

a) hidrobioración de un polinorborneno vinílico de fórmula (II) para obtener un compuesto polimérico de fórmula (III); y



b) reacción del compuesto polimérico de fórmula (III) obtenido en la etapa anterior con un derivado de pirazol (IV), seguido de un compuesto básico que comprenda el metal monovalente M para obtener el polinorborneno vinílico de fórmula (I);



donde

5 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , M, m, n y la relación x/y mantienen el significado indicado en este documento respecto al polinorborneno vinílico de fórmula (I).

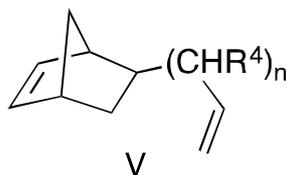
10 El procedimiento que se describe en este documento permite utilizar casi cualquier pirazol (IV). Teniendo en cuenta la gran variedad de pirazoles sustituidos disponibles, este procedimiento de síntesis ofrece una gran versatilidad, ya que permite obtener polinorbornenos vinílicos de fórmula (I) con una amplia gama de grupos trispirazolilborato.

15 En particular, la etapa a) de hidroboración tiene lugar mediante reacción de polinorbornenos vinílicos de fórmula (II) con un agente de hidroboración tal como, por ejemplo, $BHBr_2 \cdot SME_2$, en un disolvente orgánico tal como diclorometano a reflujo.

20 A diferencia de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, el procedimiento descrito en la presente solicitud de patente permite el anclaje del grupo trispirazolilborato a un polímero a través de un grupo alquilo $-(CHR^4)_nCH_2-CH_2-$, más flexible que los anclajes arílicos hasta ahora usados. Además, este procedimiento permite la síntesis versátil de trispirazolilboratos con diferentes sustituyentes (R^1 , R^2 , R^3) soportados en el polímero, lo que no limita la obtención de una amplia familia de trispirazolilboratos poliméricos.

De acuerdo con un modo de realización preferente, los polímeros de fórmula (II) se pueden sintetizar por copolimerización de norborneno y un alqueniinorborneno (V), donde R^4 es

hidrógeno o hidrocarbilo, y n toma valores enteros entre 0 y 18, mediante el uso de un catalizador de Ni(II) o de Pd(II).



- 5 La relación x/y en el polímero (II) se puede modificar variando las proporciones relativas de norborneno y de alquienilnorborneno (V) en la mezcla inicial que se somete a copolimerización.

10 Sobre dicho polímero (II) se lleva a cabo la hidrobioración, preferentemente con $\text{BHBr}_2 \cdot \text{SMe}_2$ en diclorometano como disolvente, a reflujo. A este polímero derivado de la hidrobioración (III) se añade pirazol o un derivado de pirazol de fórmula general (IV) $\overline{\text{CR}^1\text{-CR}^2\text{-CR}^3\text{-N-N}}$, donde R^1 , R^2 y R^3 tienen el mismo significado que en el compuesto de fórmula (I). Posteriormente, se añade un compuesto básico que comprende el metal M, preferiblemente LDA (di-isopropilamiduro de litio), lo que conduce al polinorborneno con grupos

15 trispirazolilborato de fórmula (I).

El procedimiento que se describe en este documento puede llevarse a cabo sin necesidad de aislar los intermedios obtenidos en las diferentes etapas del procedimiento, o aislando únicamente uno de estos intermedios.

20 La naturaleza del metal M que contiene el polímero se puede variar bien modificando la base usada en la etapa b) del procedimiento, o bien incluyendo una etapa c) posterior, donde tiene lugar la reacción del polímero (I) obtenido en la etapa b), preferentemente M es Li, con una sal de otro metal monovalente (M'), preferentemente una sal de Cu o Ag.

25 De acuerdo con un modo de realización particularmente preferente, el procedimiento que se describe en esta solicitud de patente comprende una etapa c), donde el polímero de fórmula (I) donde M es igual a Li reacciona con una sal de cobre(I), preferiblemente CuI en acetonitrilo, o plata(I), preferiblemente AgBF_4 en tetrahidrofurano, dando lugar a los

30 polímeros (I), donde M es Cu o Ag, respectivamente.

La solubilidad de los polinorbornenos de adición vinílica con grupos trispirazolilborato es muy baja en un gran número de disolventes orgánicos convencionales. Esto es una ventaja para obtener catalizadores soportados en ligandos poliméricos, pues permite su fácil separación de las mezclas de reacción por simple filtración y su reciclado.

5

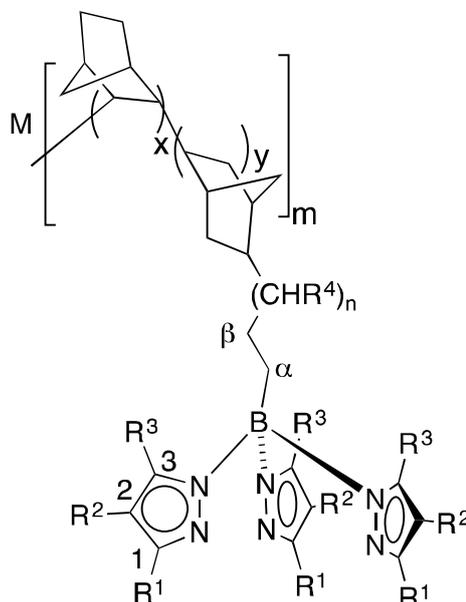
Ejemplos

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no deben considerarse limitativos de la misma. La notación empleada para los datos de caracterización estructural se muestra en la figura.

10

15

20



25 **Ejemplo 1. Síntesis de VA-PNB-NB-(CH₂)₂B(3,5-diMepz)₃Li (3,5-diMepz = 3,5-dimetilpirazol) con x/y = 1,25.**

Se disuelve el polinorborneno vinílico de fórmula VA-PNB-NBCH=CH₂, correspondiente al compuesto de fórmula (II) donde n es cero, x/y = 1,25, Mw= 45663 Daltons, Mw/Mn = 2,36, 30 m = 80-190 (5 g, 21,02 mmol de -CH=CH₂) en CH₂Cl₂ (350 mL) bajo nitrógeno. Sobre esta disolución se añade gota a gota el aducto dibromoborano-dimetil sulfuro (21 mL de una disolución 1,0 M en CH₂Cl₂, 21 mmol) y la mezcla se mantiene a reflujo durante 5 horas. Se enfría entonces a una temperatura entre 20-25 °C y se añade 3,5-dimetilpirazol (8,083 g, 81,08 mmol). Tras agitar durante 16 horas a una temperatura entre 20-25 °C, la mezcla se 35 enfría a -78 °C y sobre ella se añade gota a gota una disolución recién preparada de

diisopropilamido de litio (63,06 mmol) en una mezcla de THF y hexano. La disolución de diisopropilamido de litio se obtiene previamente mediante la mezcla de LiⁿBu (39,4 mL de una disolución 1,6 M en hexano, 63,04 mmol) y NHⁱPr₂ (9 mL, 63,03 mmol) en THF (50 mL) at -78 °C. La mezcla de reacción que contiene el polímero se agita durante 16 horas mientras alcanza lentamente la una temperatura entre 20-25 °C. Transcurrido este tiempo se evapora a sequedad y el residuo se lava repetidas veces con acetonitrilo (6 x 50 mL). El sólido resultante se filtra bajo nitrógeno, se lava con acetonitrilo (6 x 30 mL) y se seca a vacío. El polímero se obtiene como un sólido naranja (10,62 g, rendimiento: 93%). ¹³C CP-MAS RMN (100,61 MHz): 157-145 (a, C¹, C³), 117-110 (a, C²), 72-25 (a, C^α, C^β, poliNB), 25-15 (a, Me³, Me¹). ¹¹B MAS RMN (128,38 MHz): 0,9 (a). IR (neto, cm⁻¹): 1541, 1415, 1344, 1165, 1034, 781.

Ejemplo 2. Síntesis de VA-PNB-NB-(CH₂)₂B(3,5-diMepz)₃Li (3,5-diMepz = 3,5-dimetilpirazol) con x/y = 27,4.

Este polímero se prepara del mismo modo descrito en el ejemplo 1, pero partiendo de un polinorborneno vinílico de fórmula VA-PNB-NBCH=CH₂ con una relación x/y = 27,4. Dicho polímero se sintetiza por copolimerización de norborneno y 5-vinil-2-norborneno con una relación inicial entre ellos 10:1.

Ejemplo 3. Síntesis de VA-PNB-NB-(CH₂)₂B(3,5-diMe,4-Brpz)₃Li (3,5-diMe,4-Brpz = 3,5-dimetil,4-bromopirazol) con x/y = 1,25.

Se disuelve el mismo polinorborneno vinílico de fórmula VA-PNB-NBCH=CH₂ utilizado en el Ejemplo 1 (x/y = 1,25, 5 g, 21,02 mmol de -CH=CH₂) en CH₂Cl₂ (350 mL) bajo nitrógeno. Sobre esta disolución se añade gota a gota el aducto dibromoborano-dimetil sulfuro (21 mL de una disolución 1,0 M en CH₂Cl₂, 21 mmol) y la mezcla se mantiene a reflujo durante 5 horas. Se enfría entonces a una temperatura entre 20-25 °C y se añade 3,5-dimetil-4-bromopirazol (18,4 g, 105,1 mmol). Tras agitar durante 48 horas a reflujo, la mezcla amarillenta se enfría a -78 °C y sobre ella se añade gota a gota una disolución recién preparada de diisopropilamido de litio (63,06 mmol) en una mezcla de THF y hexano. La disolución de diisopropilamido de litio se obtiene previamente mediante la mezcla de LiⁿBu (39,4 mL de una disolución 1,6 M en hexano, 63,04 mmol) y NHⁱPr₂ (9 mL, 63,03 mmol) en THF (50 mL) a -78 °C. La mezcla de reacción que contiene el polímero se agita durante 16 horas mientras alcanza lentamente la una temperatura entre 20-25 °C. Transcurrido este

tiempo se evapora a sequedad y el residuo se lava repetidas veces con acetonitrilo (6 x 50 mL). El sólido resultante se filtra bajo nitrógeno, se lava con acetonitrilo (6 x 30 mL) y se seca a vacío. El polímero se obtiene como un sólido marrón claro (15,69 g, rendimiento: 96%). ^{13}C CP-MAS RMN (100,61 MHz): 158-145 (a, C^1 , C^3), 106-98 (a, C^2), 70-25 (a, C^α , C^β , poliNB), 25-15 (a, Me^3 , Me^1). ^{11}B MAS NMR (128,38 MHz): 2.1 (a). IR (neto, cm^{-1}): 1526, 1416, 1339, 1160, 1082, 1036, 836, 760, 508.

Ejemplo 4. Síntesis de VA-PNB-NB-(CH_2)₂B(3-Mespz)₃Li (3-Mespz = 3-(2,4,6-trimetilfenil)pirazol) con x/y = 1,15.

Se disuelve el polinorborneno vinílico de fórmula VA-PNB-NBCH=CH₂ correspondiente al compuesto de fórmula (II) donde n es cero, x/y = 1,15, Mw= 40727 Daltons, Mw/Mn = 4, m = 40-180 (0,3 g, 1,31 mmol de -CH=CH₂) en CH₂Cl₂ (30 mL) bajo nitrógeno. Sobre esta disolución se añade gota a gota el aducto dibromoborano-dimetil sulfuro (1,3 mL de una disolución 1,0 M en CH₂Cl₂, 1,3 mmol) y la mezcla se mantiene a reflujo durante 5 horas. Se enfría entonces a una temperatura entre 20-25 °C y se añade 3-(2,4,6-trimetilfenil)pirazol (0,976 g, 5,24 mmol). Tras agitar durante 40 horas a reflujo, la mezcla se enfría a -78 °C y sobre ella se añade gota a gota una disolución recién preparada de diisopropilamido de litio (3,93 mmol) en una mezcla de THF y hexano. La disolución de diisopropilamido de litio se obtiene previamente mediante la mezcla de LiⁿBu (2,46 mL de una disolución 1,6 M en hexano, 3,93 mmol) y NHⁱPr₂ (0,56 mL, 3,93 mmol) en THF (7 mL) a -78 °C. La mezcla de reacción que contiene el polímero se agita durante 30 min a -78 °C y 90 min a una temperatura entre 20-25 °C. Transcurrido este tiempo se evapora a sequedad y el residuo se trata con acetonitrilo (20 mL). El sólido resultante se filtra bajo nitrógeno, se lava con acetonitrilo (5 x 10 mL) y se seca a vacío. El polímero se obtiene como un sólido amarillento (0,7025 g, rendimiento: 67%). ^{13}C CP-MAS RMN (100,61 MHz): 154-148 (a, C^1), 145-136 (a, C^3 , C_{orto} , C_{para}), 136-132 (a, C_{ipso}), 132-124 (a, C_{meta}), 112-100 (a, C^2), 65-25 (a, C^α , C^β , poliNB), 25-17 (a, Ar-Me). ^{11}B MAS RMN (128,38 MHz): 3 (br). IR (neto, cm^{-1}): 1449s, 1100s, 849s, 770s, 441m.

Ejemplo 5. Síntesis de VA-PNB-NB-(CH_2)₄B(3,5-diMepz)₃Li (3,5-diMepz = 3,5-dimetilpirazol) con x/y = 2,12.

Este polímero se prepara por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 pero usando como polímero de partida el derivado VA-PNB-NBCH₂CH₂CH=CH₂, correspondiente al compuesto

de fórmula (II) donde n es igual a 2 y R⁴ es hidrógeno, x/y = 2,12, (2,87 mmol de –CH=CH₂ /g polímero) y Mw= 34261 Daltons, Mw/Mn = 1,77, m = 55-98, sintetizado por copolimerización de norborneno y 5-(4-but-1-enilo)-2-norborneno y usando como catalizador [Ni(C₆F₅)₂(SbPh₃)₂] con una relación inicial entre ellos 50:50:1. Rendimiento: 95%. ¹³C CP-MAS RMN (100,61 MHz): 160-150 (a, C¹, C³), 118-110 (a, C²), 70-25 (a, C^α, C^β, CH₂-CH₂, poliNB), 25-15 (a, Me³, Me¹). ¹¹B MAS NMR (128,38 MHz): 3 (a). IR (neto, cm⁻¹): 1539s, 1416s, 1344s, 1166m, 1034s, 774s, 646m, 452m.

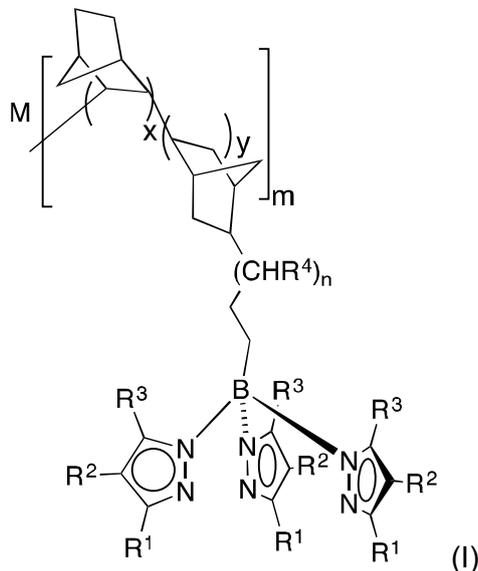
10 **Ejemplo 6. Síntesis de VA-PNB-NB-(CH₂)₂B(3,5-diMepz)₃Cu(NCMe) (3,5-diMepz = 3,5-dimetilpirazol).**

15 Sobre una suspensión de VA-PNB-NB(CH₂)₂B(pz^{Me₂})₃Li preparado según el Ejemplo 1 (10,2401 g, 18,9 mmol) en acetonitrilo (40 mL) en atmósfera de nitrógeno se añade una disolución de CuI (3,6 g, 18,9 mmol) en acetonitrilo (120 mL). La mezcla se agita durante 3 horas a una temperatura entre 20-25 °C. El sólido se filtra bajo nitrógeno, se lava con acetonitrilo desoxigenado (6 x 50 mL) y se seca a vacío. Se obtienen 11,7324 g, rendimiento: 97%. ICP-MS Cu: 90,485 mg Cu/g polímero. ¹³C CP-MAS RMN (100,61 MHz): 155-145 (a, C¹, C³), 117 (br, NCMe), 114-100 (a, C²), 65-19 (a, C^α, C^β, poliNB), 19-9 (a, Me³, Me¹), 2 (NCMe). ¹¹B MAS NMR (128,38 MHz): -1.5 (a).

20

REIVINDICACIONES

1.- Un polinorborneno vinílico de fórmula (I),



5

donde

R^1 , R^2 y R^3 son grupos monovalentes iguales o distintos;

R^4 es hidrógeno o hidrocarbilo;

M es un metal monovalente;

10 m toma valores entre 25 y 200;

n toma valores enteros entre 0 y 18; y

la relación x/y toma valores entre 30 y 0.

2.- El polinorborneno vinílico según la reivindicación 1, donde R^4 es hidrocarbilo.

15

3.- Un polinorborneno vinílico con grupos trispirazolinilborato según la reivindicación 2, donde R^4 es alquilo.

4.- El polinorborneno vinílico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, halógeno y pseudohalógeno.

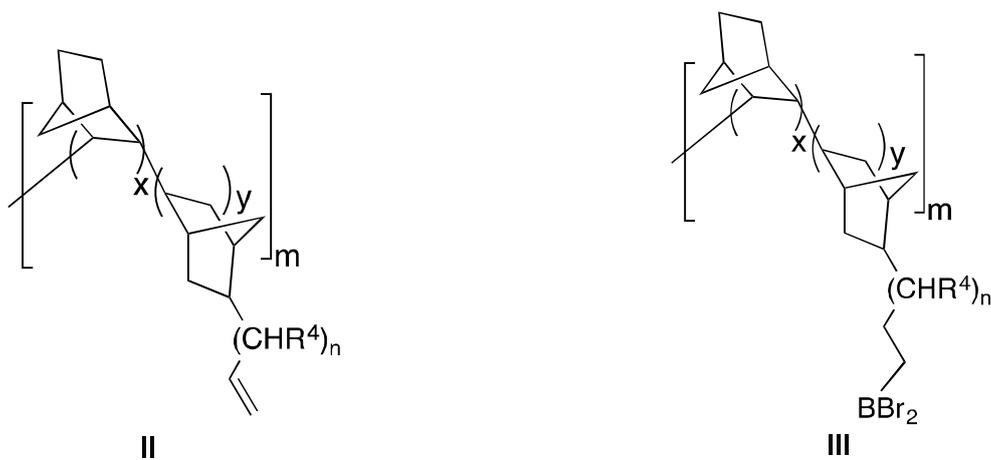
20

5.- El polinorborneno vinílico según la reivindicación 4, donde el hidrocarbilo se selecciona del grupo que consiste en alquilo, arilo y heteroarilo.

6- El polinorborneno vinílico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde M se selecciona del grupo que consiste en metal alcalino, metal de transición del grupo 11 y talio.

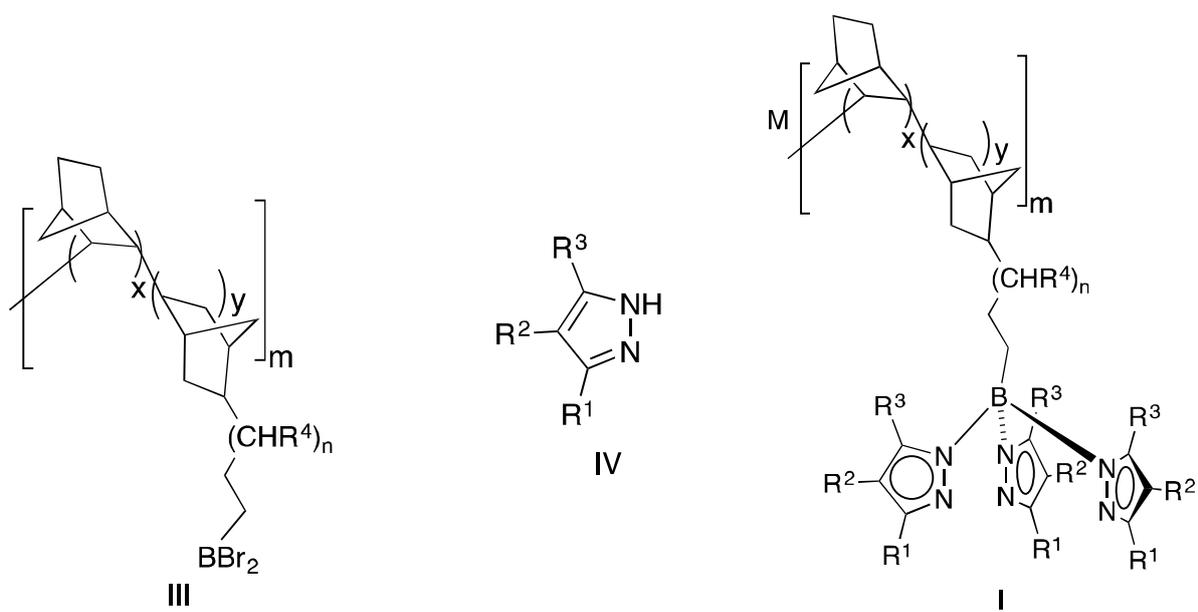
5 7- Procedimiento de obtención de un polinorborneno vinílico (I) tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el procedimiento comprende:

a) hidroborcación de un polinorborneno vinílico de fórmula (II) para obtener un compuesto polimérico de fórmula (III); y



10

b) reacción del compuesto polimérico de fórmula (III) obtenido en la etapa anterior con un derivado de pirazol (IV) seguido de un compuesto básico que comprenda el metal monovalente M para obtener el polinorborneno vinílico de fórmula (I);



15

donde

R^1 , R^2 y R^3 son grupos monovalentes iguales o distintos;

R^4 es hidrógeno o hidrocarbilo;

M es un metal monovalente;

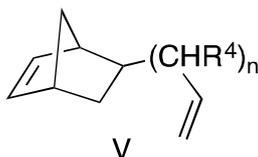
5 m toma valores entre 25 y 200;

n toma valores enteros entre 0 y 18; y

la relación x/y toma valores entre 30 y 0.

8.- El procedimiento de obtención de un polinorborneno vinílico de fórmula (I) según la
10 reivindicación 7, donde el intermedio obtenido en la etapa a) no se aísla.

9.- El procedimiento de obtención de un polinorborneno vinílico de fórmula (I) según
cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, donde el polinorborneno vinílico de fórmula (II) se
obtiene por copolimerización de norborneno y un alqueniinorborneno (V) en presencia de un
15 catalizador de Ni(II) o Pd(II),



donde

R^4 es hidrógeno o hidrocarbilo, y

n toma valores enteros entre 0 y 18.

20

10.- El procedimiento de obtención de un polinorborneno vinílico de fórmula (I) según
cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde el procedimiento comprende la reacción de
un polinorborneno vinílico de fórmula (I) donde M es un metal monovalente, con una sal de
un segundo metal monovalente M' , donde M' es un metal monovalente diferente a M, para
25 obtener un segundo polímero de fórmula (I), donde el metal monovalente es M' .

11. El procedimiento de obtención de un polinorborneno vinílico de fórmula (I) según la
reivindicación 10, donde el procedimiento comprende la reacción de un polinorborneno
vinílico de fórmula (I) donde M es litio, con una sal de un segundo metal monovalente M' ,
30 donde M' se selecciona del grupo que consiste en Cu y Ag.



②① N.º solicitud: 201730176

②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.02.2017

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	MOLINA DE LA TORRE, J.A. et. "Vinyllic Addition Polynorbornene as Support for N-Heterocyclic Carbene Palladium Complexes: Use as Reservoir of Active Homogeneous Catalytic Species in C-C Cross-Coupling Reactions". ChemCatChem 2016, Volumen 8, Número 13, páginas 2241-2248. ISSN en línea: 1867-3899. <DOI: 10.1002/cctc.201600194>. [Disponible en línea el 30.05.2016]. Ver página 2241, resumen; página 2242, esquema 1.	1-11
A	QIN, Y. et al. "Self-Assembly of Borane End-Functionalized Polystyrene Through Tris(1-pyrazolyl)borate (Tp) Iron(II) Linkages". Macromolecular Rapid Communications 2012, Volumen 33, Números 6-7, páginas 562-567. ISSN en línea: 1521-3927. <DOI: 10.1002/marc.201100628>. [Disponible en línea el 08.02.2012]. Ver página 562, resumen; página 564, esquema 1, compuesto 4.	1-11
A	CAMERANO, J.A. et al. "Tris(pyrazolyl)borate carbosilane dendrimers and metal dendrimers". Dalton Transactions 2006, Número 44, páginas 5287-5293. ISSN en línea: 1477-9234. <DOI: 10.1039/b608558j>. [Disponible en línea el 16.10.2006]. Ver página 5287, resumen e introducción; página 5289, esquema 4.	1-11
A	MARTÍNEZ-ARRANZ, S. et al. "p-Bromoaryl- and ω-bromoalkyl-VA-PNBs: suitable starting materials for the functionalization of vinyllic addition polynorbornenes via palladium-catalyzed cross-coupling reactions". RCS Advances 2016, Volumen 6, Número 107, páginas 105878-105887. ISSN en línea: 2046-2069. <DOI: 10.1039/c6ra23123c>. [Disponible en línea el 31.10.2016]. Ver página 105878, resumen; página 105882, esquema 4.	1-11
A	EP 2314369 A1 (HAMILTON SUNDSTRAND CORPORATION) 27.04.2011, párrafo [0013]; figura 5.	1-11

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
15.11.2017

Examinador
G. Esteban García

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08F32/08 (2006.01)

C07F5/02 (2006.01)

C07D231/10 (2006.01)

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

C08F, C07F, C07D

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, REGISTRY, HCAPLUS, BIOSIS, MEDLINE, EMBASE, XPESP, NPL, PUBCHEM, GOOGLE SCHOLAR

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.11.2017

Declaración

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

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	MOLINA DE LA TORRE, J.A. et al. ChemCatChem, 2006, Vol. 8, Nº 13, pp. 2241-2248	30.05.2016
D02	QIN, Y. et al. Macromolecular Rapid Communications, 2012, Vol. 33, Nº 6-7, pp. 562-567	08.02.2012
D03	CAMERANO, J.A. et al. Dalton Transactions, 2006, Nº 44, pp. 5287-5293	16.10.2006

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

El objeto de la solicitud se refiere a un **polinorborneno** vinílico de fórmula (I) que comprende un ligando tridentado de tipo **trispirazolilborato** y un procedimiento para su obtención.

El documento D01 divulga un polinorborneno vinílico de adición funcionalizado con grupos imidazolio, que se encuentran unidos al polinorborneno por medio de un grupo espaciador (CH₂)₄ (ver página 2242, esquema 1, fórmula I). Estas estructuras pueden utilizarse como soporte para sintetizar complejos carbeno N-heterociclo de paladio, que tienen aplicación como precatalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki y Negishi (ver página 2241, resumen).

Los polinorbornenos divulgados en el documento D01 se diferencian de los polinorbornenos objeto de la solicitud en que estos últimos poseen un ligando trispirazolilborato unido al núcleo de polinorborneno a través de un espaciador, en lugar del grupo imidazolio presente en los polinorbornenos divulgados en D01.

El documento D02 divulga polímeros de estireno funcionalizados con uno o dos grupos tris(1-pirazolil)borato unidos a la cadena polimérica a través de un anillo bencénico de ésta, y un procedimiento para su obtención a partir de los correspondientes polímeros que poseen uno o dos grupos dibromoborilo terminales (página 563, esquema 1, compuesto 4). Estos polímeros son capaces de coordinarse con metales de transición (ver página 562, resumen).

Los polímeros divulgados en el documento D02 comparten con los polímeros objeto de la solicitud los grupos tris(1-pirazolil)borato terminales, pero, a diferencia de éstos, se basan en un esqueleto de poliestireno en lugar de polinorborneno.

El documento D03 divulga dendrímeros polianiónicos que contienen ligandos tris(pirazolilborato) modificados, que presentan una estructura adecuada para soportar centros metálicos (ver página 5287, resumen; página 5289, esquema 4) y que, debido a la presencia de ligandos de estructura tipo escorpionato, tienen potenciales aplicaciones catalíticas (ver página 5287, introducción).

En los compuestos divulgados en el documento D03 los grupos escorpionato se encuentran unidos a un núcleo con estructura de dendrímero, en lugar de a un polinorborneno, como ocurre en los compuestos objeto de la solicitud.

Los documentos citados muestran solo el estado de la técnica del campo al que pertenece la invención. Ninguno de ellos, tomado solo o en combinación con los otros, divulga ni contiene sugerencia alguna que pudiera dirigir al experto en la materia hacia los polinorbornenos vinílicos de la invención, que comprende un ligando tridentado de tipo trispirazolilborato (reivindicación independiente 1), y, por tanto, tampoco hacia un procedimiento para su obtención (reivindicación independiente 7).

Por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-11 reúne los requisitos de patentabilidad (novedad, actividad inventiva y aplicación industrial) establecidos en el Artículo 4.1 de la Ley de Patentes 11/1986.