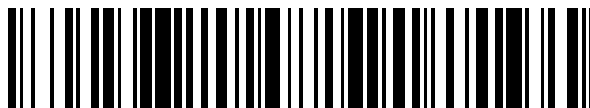


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 683 051**

21 Número de solicitud: 201730226

51 Int. Cl.:

B01J 23/00

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

22.02.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

24.09.2018

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2018/070131

71 Solicitantes:

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (50.0%)

Avda. Blasco Ibañez, 13

46010 Valencia ES;

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

(25.0%) y

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (25.0%)**

72 Inventor/es:

PARDO MARÍN, Emilio José;

LEYVA PÉREZ, Antonio;

FERRANDO SORIA, Jesús y

CORMA CANÓS, Avelino

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

54 Título: **CLÚSTERES METÁLICOS SUBNANOMÉTRICOS CONFINADOS EN REDES METAL-ORGÁNICAS COMO CATALIZADORES PARA LA SÍNTESIS DE CICLOHEPTATRIENOS Y DERIVADOS.**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un material híbrido que comprende un MOF de cobre y níquel con ligandos oxamato $\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{Ni}^{\text{II}}_4[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{Me}_3\text{mpba})_2]_3) \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ni}^{\text{II}}@\text{MOF}$) que contiene clústeres metálicos subnanométricos, preferentemente de menos de 7 átomos, confinados en los canales del MOF, a su procedimiento de obtención y a su uso como catalizador en la formación de compuestos de mayor valor añadido, por ejemplo cicloheptatrienos

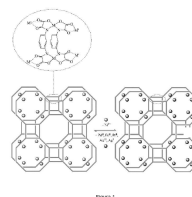


Figura 1

ES 2 683 051 A1

DESCRIPCIÓN

Clústeres metálicos subnanométricos confinados en redes metal-orgánicas como catalizadores para la síntesis de cicloheptatrienos y derivados

Campo de la invención

- 5 La presente invención describe clústeres metálicos sub-nanométricos confinados en los canales de un material metal-orgánico estructurado o MOF (siglas del inglés “Metal-Organic Framework”), su procedimiento de obtención y su uso como catalizador en la formación de cicloheptatrienos y derivados de interés industrial.

Estado de la técnica

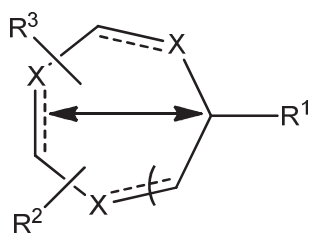
- 10 Recientemente, los clústeres sub-nanométricos de diferentes metales han despertado el interés de la comunidad científica y de la industria química al mostrar una extremada actividad catalítica y muy buena selectividad para diferentes reacciones orgánicas (Argo, A. M., Odzak, J. F., Lai, F. S. & Gates, B. C., *Nature* 415, 623–626 (2002); Oliver-Meseguer, J., Cabrero-Antonino, J. R., Dominguez, I., Leyva-Perez, A. & Corma, A., *Science*. 338, 1452–
15 1455 (2012); Boronat, M., Leyva-Pérez, A. & Corma, A., *Acc. Chem. Res.* 47, 834–844 (2014)). A pesar de los esfuerzos realizados, existe la necesidad de tener métodos de síntesis que nos permitan obtener clústeres con estructura, forma y nuclearidad perfectamente conocidas (Corma, A. et al., *Nat. Chem.* 5, 775–781 (2013); Tyo, E. C. & Vajda, S., *Nat. Nanotechnol.* 10, 577–588 (2015); Liu, L., Díaz, U., Arenal, R., Agostini, G.,
20 Concepción, P. & Corma, A., *Nature Mater.* doi:10.1038/nmat4757 (2016)).

- En este sentido, los MOFs (Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M., *Science* 341, 974 (2013)) han aparecido en los últimos años como materiales muy versátiles para encapsular metales catalíticos dentro de sus canales. Además, estos canales regulares y bien definidos son, teóricamente, entornos químicos perfectos para obtener información
25 acerca de la naturaleza de la especie catalítica metálica mediante cristalografía de rayos X de monocristal. Nanopartículas de 1-2 nm han sido exitosamente confinadas en los canales de ciertos MOFs ((a) Guo, Z. *et al. ACS Catal.* 4, 1340–1348 (2014). (b) Liu, H. *et al. Angew. Chem., Int. Ed.* 55, 5019–5023 (2016). (c) Yang, Q., Xu, Q., Yu, S.-H. & Jiang, H.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* 55, 3685–3689 (2016). (d) Liu, L. *et al. Nanoscale* 8, 1407–1412 (2016). (e)
30 Li, X. *et al. ACS Catal.* 6, 3461–3468 (2016). (f) Coupry, D. E. *et al. Chem. Commun.* 52, 5175–5178 (2016))), pero no se han conseguido obtener y caracterizar sin ambigüedad partículas metálicas sub-nanométricas en sus canales, ya que los MOFs con metales confinados en sus canales obtenidos hasta la fecha no han sido lo suficientemente robustos

y cristalinos como para permitir la determinación de su estructura cristalina por difracción de rayos X.

Por otro lado, los carbenoides metálicos son especies catalíticas intermedias en diferentes procesos en síntesis orgánica, muchos de ellos industriales (Maas, G., *Angew. Chem., Int. Ed.* 48, 8186–8195 (2009)). Normalmente, estos intermedios carbenoides se obtienen exclusivamente con catalizadores de complejos de metales nobles como el rodio (Anciaux, A. J. et al. *J. Org. Chem.* 46, 873–876 (1981)) y el oro (Seidel, G. & Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* 53, 4807–4811 (2014)). Es difícil encontrar catalizadores carbenoides basados en metales más baratos y menos tóxicos (Solé, D., Mariani, F., Bennasar, M.-L. & Fernández, I., *Angew. Chem., Int. Ed.* 55, 6467–6470 (2016)), a pesar del avance que supondría tanto académica como industrialmente. Si, además, el metal se encuentra soportado sobre un sólido y tiene estructura bien definida y sin ligandos, como se ha comentado arriba, el catalizador sería aún más interesante industrialmente (Maestre, L. et al. *Chem. Sci.* 6, 1510–1515 (2015)). Otras transformaciones catalizadas por metales no nobles sin ligandos, fundamentales en síntesis orgánica, tales como hidrogenaciones y acoplamientos carbono-carbono, entre otras (Wu, X.-F., Anbarasan, P., Neumann, H. & Beller, M., *Angew. Chem., Int. Ed.* 49, 9047–9050 (2010)) podrían llevarse a cabo in-situ tras la reacción mediada por carbenoides. De esta manera, tendríamos un catalizador sólido multifuncional para realizar procesos en cascada con reacciones de alto interés. Y este es otro de los objetivos que se consiguen en la presente invención, ya que los MOFs con clústeres metálicos subnanométricos confinados en sus canales obtenidos de acuerdo con la presente invención han demostrado tener una actividad catalítica y selectividad hacia determinadas reacciones de interés muy superior a la de compuestos similares conocidos hasta la fecha.

Los cicloheptatrienos y derivados de fórmula general:



(donde X es C, N, S u O, y R representa cualquier sustituyente orgánico o átomos diferentes a carbono) son compuestos de difícil preparación debido al alto impedimento estérico de los ciclos de 7 miembros, donde los átomos no pueden compactarse espacialmente como en los ciclos de 5 o 6 miembros y donde no tienen la libertad de movimiento como en ciclos mayores o cadenas lineales. Sin embargo, presentan potenciales aplicaciones industriales como compuestos C7 funcionalizados, tanto en sí mismos como fragancias o fármacos, o como precursores de polímeros u otras moléculas de interés industrial. Desafortunadamente, los métodos de preparación hasta la fecha son básicamente dos: uno más directo por desaromatización de anillos aromáticos y otro(s) indirecto(s) mediante secuencias sintéticas en varios pasos (McKervey, M. A., Tuladhar, S. M. & Twohig, M. F., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 129–130 (1984)). En principio, sólo la desaromatización de anillos aromáticos puede tener aplicación industrial, pero hasta la fecha los únicos catalizadores que pueden realizar la transformación eficientemente son compuestos de rodio en disolución (a) Anciaux, A. J. et al. J. Org. Chem. 46, 873–876 (1981), muy caros, tóxicos, y no recuperables.

La dificultad de obtener nuevos catalizadores con una estructura bien definida ha sido puesta de relieve recientemente en publicaciones tales como en Xinle li et al, “Controlling catalytic properties of Pd nanoclusters through their chemical environment at the atomic level using isorecticular metal-organic frameworks”, ACS Catal. 2016, 3461-3468. En este trabajo, en el que se describen nanoclústeres (es decir, clústeres de un tamaño superior al subnanométrico) de Pd soportados en MOFs, se ponen de manifiesto las dificultades técnicas existentes en la actualidad para conseguir controlar las propiedades catalíticas de este tipo de compuestos híbridos y por tanto la dificultad existente en obtener catalizadores eficaces, estables y reutilizables.

En el documento de patente ES 2277531 B2 se describen métodos de obtención de clústeres cuánticos atómicos. Sin embargo, el método utilizado es mediante control cinético, y además los clústeres no son sintetizados en los canales de MOFs.

En la publicación de Barea et al en J. Am. Chem. So. 2005, 127, 18026-18030, se describe la preparación de partículas nanométricas de Co estabilizadas en los nanoporos de matrices moleculares cristalinas tales como zeolitas. También, en Juan-Alcañiz et al, en Journal of Catalysis, 307 (2013) 295-304 se describe la inclusión en MOFs de nuevas funcionalidades metálicas a través del uso de oxamato como agente quelante. En cualquier caso, los catalizadores obtenidos de acuerdo con la invención superan en más de un orden de magnitud en actividad catalítica a los descritos en estas publicaciones.

En el documento de patente CN105664944 A se describen también catalizadores subnanométricos de Cu soportados en estructuras de MOFs; sin embargo a lo largo de ese documento se habla simplemente de “MOFs” en general, y no parece plausible que la invención allí descrita pueda ser aplicable a todos los MOFs conocidos. Tampoco hace
5 referencia al tamaño de los clústeres obtenidos, y además el procedimiento de preparación también es diferente, así como los usos de los catalizadores obtenidos (la eliminación de contaminantes orgánicos en agua).

Finalmente, en la publicación de T. Grancha, J. Ferrando-Soria, H.-C. Zhou, J. Gascon, B. Seoane, J. Pasán, O. Fabelo, M. Julve y E. Pardo, en *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015, 54, 6521–6525 se describen MOFs de estructura similar a la de los utilizados en la presente invención. Sin embargo, tales MOFs no se describen en combinación con clústeres metálicos confinados en los canales de los mismos, ni tampoco los procedimientos de preparación de MOFs con los clústeres metálicos confinados en sus canales, ya que todo ello ha sido desarrollado en la presente invención y por tanto con posterioridad a dicha
10 publicación. Además, la posibilidad de obtener MOFs con clústeres metálicos confinados en sus canales a partir de estos compuestos que sean estables, reutilizables y útiles en la síntesis de cicloheptatrienos y sus derivados en un solo paso no era obvia, ya que la actividad catalítica del material híbrido resultante depende de diversos parámetros no independientes relacionados con tamaño, forma, interacción entre los materiales y efectos
15 cuánticos, cuyo efecto es actualmente muy difícil de predecir. Y además, hasta ahora no se había podido conseguir este tipo de materiales híbridos con una estabilidad frente a agentes reductores suficiente como para permitir el confinamiento en sus canales de clústeres de un pequeño número de átomos metálicos.

En la presente invención se describe la posibilidad de preparar clústeres metálicos subnanométricos confinados en la matriz de los MOFs topológica y electrónicamente perfectamente definidos gracias a que han resultado ser suficientemente robustos y cristalinos tanto para poder ser caracterizados mediante rayos X como para resistir la acción de los agentes reductores necesarios para generar y confinar clústeres atómicos en los canales de dichos compuestos. Así mismo, describimos el uso de estos clústeres metálicos como catalizadores sub-nanométricos soportados en MOFs para una reacción como es la expansión de anillo de Buchner inter- e intra-molecular (McKervey, M. A., Tuladhar, S. M. & Twohig, M. F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 129–130 (1984)), además de reacciones consecutivas a éstas tales como hidrogenaciones y acoplamientos carbono-carbono, catalizadas in-situ por el mismo clúster metálico sub-nanométrico soportado en MOFs, en
25 las que han mostrado una actividad y selectividad muy superior a la de compuestos
30
35

similares. Con esta metodología, se describe la preparación de moléculas cicloheptatrienos y derivados, en un solo paso y en una gran amplitud y variedad, utilizando los clústeres metálicos sub-nanométricos confinados en la estructura MOF. Además, el catalizador sólido puede ser recuperado y reutilizado repetidamente, manteniendo su actividad y selectividad catalítica.

Descripción de la invención

De manera general, la presente invención se refiere a un material híbrido que comprende un MOF de cobre y níquel con ligandos oxamato $\text{Ni}_2^{\text{II}}\{\text{Ni}_4^{\text{II}}[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Me}_3\text{mpba})_2]_3\} \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ni}^{\text{II}}@\text{MOF}$) que contiene clústeres metálicos subnanométricos, preferentemente de menos de 7 átomos, confinados en los canales del MOF, a su procedimiento de obtención y su uso como catalizador en la formación de compuestos de mayor valor añadido, por ejemplo cicloheptatrienos.

Así, en un primer aspecto, la presente invención se dirige a un material híbrido caracterizado porque comprende un material metal-orgánico estructurado (MOF) de cobre y níquel con ligandos oxamato de fórmula $\text{Ni}_2^{\text{II}}\{\text{Ni}_4^{\text{II}}[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Me}_3\text{mpba})_2]_3\} \cdot 54\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ni}^{\text{II}}@\text{MOF}$) que contiene canales porosos, y clústeres metálicos subnanométricos de menos de 7 átomos confinados en dichos canales.

A este particular, por “confinados” se entiende en el presente documento que los clústeres se encuentran sustancialmente dentro del poro del MOF y no simplemente posados sobre alguna de sus superficies exteriores. Por otro lado, por “soportados” se pretende indicar que el MOF actúa como soporte de los clústeres y, por tanto, los clústeres se encuentran adheridos a cualquiera de las paredes de los poros del MOF. Por tanto, los clústeres aquí descritos puede decirse que se encuentran al mismo tiempo “confinados” en los poros del MOF y “soportados” en el MOF.

Los MOFs utilizados en la presente invención han demostrado tener las siguientes propiedades ventajosas:

- Son lo suficientemente robustos para aguantar la adición de un reductor sin descomponerse y de ese modo, en el proceso de reducción sólo se obtengan clústeres con un número reducido de átomos metálicos confinados en los poros, en lugar de nanopartículas con muchos átomos metálicos; y

- Son lo suficientemente cristalinos y resistentes para permitir la determinación por rayos-X de la estructura de estos clústeres y así poder caracterizarlos sin ambigüedades.

Los metales de los que están compuestos los clústeres metálicos mencionados, se seleccionan preferentemente de entre paladio, hierro, níquel, cobre, cobalto, oro, platino, rodio, plata y combinaciones de los mismos, y más preferentemente entre paladio, hierro, oro, platino y combinaciones de los mismos. Dicho metal está presente preferentemente en un porcentaje en peso respecto al MOF entre 0.01 y 15%, y más preferentemente entre 1 y 5%.

En un segundo aspecto, la presente invención también se refiere al procedimiento de obtención del material híbrido que comprende, al menos, las siguientes etapas:

- adsorción de al menos un metal en los canales porosos un material metal-orgánico estructurado (MOF) de cobre y níquel con ligandos oxamato de fórmula $Ni_2^{II}\{Ni_4^{II}[Cu_2^{II}(Me_3mpba)_2]_3\} \cdot 54H_2O$ ($Ni^{II}@MOF$); y
- reducción del metal adsorbido en los canales porosos del MOF mediante al menos un agente reductor,

formando así clústeres metálicos subnanométricos de menos de 7 átomos confinados en los canales del MOF.

Por último, en un tercer aspecto, la presente invención se refiere también al uso de estos materiales híbridos como catalizadores en reacciones de transformación catalítica de compuestos aromáticos. Sorprendentemente, estos catalizadores han demostrado ser estables, reutilizables y poseer una elevada actividad catalítica en diversas reacciones de transformación catalítica de compuestos aromáticos, tales como la síntesis de cicloheptatrienos y sus derivados en un solo paso.

El metal adsorbido en la primera etapa del procedimiento de obtención se selecciona preferentemente entre paladio, hierro, níquel, cobre, cobalto, oro, platino, rodio o plata y combinaciones de los mismos, y más preferentemente entre paladio, hierro, oro, platino y combinaciones de los mismos. Además, dicho metal se puede en los canales del MOF en forma de cualquier sal soluble en agua, como por ejemplo haluro, acetato y nitrato entre otras (figura 1).

Según este procedimiento, el metal se deposita en los canales del MOF en forma de sal soluble y en cantidades preferentemente entre 0.01 y 15%, y más preferentemente entre 1 y 5%, en tanto por ciento en peso de metal sobre el peso del MOF, o bien entre 0.01 y 20% en peso, más preferentemente entre 1 y 10%, en tanto por ciento en peso de la sal metálica soluble sobre el peso del MOF.

Según una realización particular de la presente invención, en el procedimiento de obtención que estamos describiendo se utiliza un agente reductor seleccionado preferentemente entre borohidruro sódico, hidracina, hidrógeno gas, y combinaciones de los mismos, y más preferentemente es borohidruro sódico. Dicho agente reductor se puede utilizar, por ejemplo, a temperatura ambiente, en agua, metanol o combinaciones de los mismos, tal y como se puede apreciar en la figura 2. Además, la etapa de reducción puede llevarse a cabo a continuación de la etapa de adsorción del metal en los canales del MOF, o bien puede realizarse en un momento posterior, por ejemplo como una etapa previa a la reacción de catálisis cuando el material híbrido va a ser utilizado como catalizador.

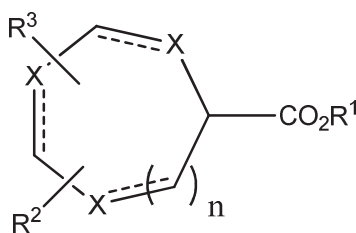
- La cantidad de agente reductor utilizado se encuentra preferentemente entre 1 y 20 equivalentes, y más preferentemente entre 1 y 5 equivalentes.

Según una realización particular de la presente invención, en el procedimiento de obtención del material híbrido descrito anteriormente se utiliza preferentemente borohidruro sódico como agente reductor a una concentración entre 1 y 5 equivalentes.

- Además, la presente invención también se refiere al uso del material híbrido obtenido según el procedimiento de obtención descrito anteriormente como catalizador en diferentes reacciones.

Según una realización general de la presente invención, el uso como catalizador de los clústeres metálicos soportados en el MOF se produce tras poner en contacto el catalizador sólido con un compuesto aromático, seleccionado preferentemente entre benceno, tolueno, xilenos, anisoles, halobencenos, y combinaciones de los mismos. Algunos ejemplos concretos que no pretenden ser limitantes incluyen monocíclicos (benceno y sus derivados, furano y sus derivados, pirrol, piridina y sus derivados, y tiofeno y sus derivados) y policíclicos (antraceno y sus derivados, indol y sus derivados), en cantidades preferentemente menores del 10% mol de metal catalítico respecto al compuesto aromático.

Según una realización preferida, el material descrito en la presente invención se utiliza en procesos de obtención de productos con la fórmula general:



donde los enlaces con líneas discontinuas representan enlaces sencillos o dobles; X puede ser C, N, O y S; n puede variar entre 0 y 1; R¹ es un alquilo seleccionado entre metilo, etilo, tert-butilo y bencilo; R² y R³ son sustituyentes tales como alquilos, éteres, halógenos, ésteres, anillos aromáticos y anillos fusionados, o combinaciones de éstos.

La puesta en contacto del material híbrido como catalizador con el compuesto aromático se puede llevar a cabo en un sistema de reacción discontinuo o en reactor continuo tipo CSTR o de lecho fijo.

En los procedimientos en los que se usa el material de la presente invención como catalizador, se puede adicionar a la mezcla de reacción, al menos, un diazocompuesto, adición que se puede llevar a cabo en su forma pura o disuelto en el compuesto aromático a reaccionar, en volúmenes preferentemente de 1:1 a 1:200, y más preferentemente de 1:100, y a una velocidad de adición adecuada para no superar una concentración 0.02 M en ningún momento. La reacción se puede llevar a cabo bien en discontinuo o continuo, en cantidades de 10000 a 10 equivalentes de diazocompuesto respecto al metal catalítico, preferentemente de 1000 a 100 equivalentes.

Dicha reacción catalítica se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción fijada entre 25 °C y 150 °C, preferentemente entre 70 °C y 120 °C. Además, el tiempo de reacción es de entre 0.5 a 48 h, preferentemente entre 1 y 24 h, que se refiere a reacciones en discontinuo (batch).

Según una realización particular de la presente invención, tras la reacción se pueden utilizar otros reactivos para realizar una reacción en cascada, bien H₂ gas, o reactivos orgánicos para el acoplamiento carbono-carbono.

Según una realización particular de la presente invención, la reacción en discontinuo se puede llevar a cabo en una suspensión del catalizador MOF sólido, que contiene el metal catalítico, disperso en el compuesto aromático, y se añade controladamente el diazocompuesto.

Según otra realización particular de la presente invención, la reacción puede llevarse a cabo en un reactor continuo de lecho fijo, donde el compuesto aromático pasa continuamente a través del catalizador a la temperatura de reacción y donde se añade controladamente el diazocompuesto.

Según una realización particular, una vez que la reacción mediada por carbenoides ha terminado, se puede llevar a cabo una segunda reacción bajo atmósfera de H_2 y en las mismas condiciones experimentales que la formación del cicloheptatrieno, para dar lugar a los correspondientes cicloheptanos saturados.

- 5 Según otra realización particular, una vez que la reacción mediada por carbenoides ha terminado, se puede llevar a cabo una segunda reacción con haluros aromáticos, en las mismas condiciones experimentales que la formación del cicloheptatrieno, para dar lugar a los correspondientes cicloheptatrieno sustituidos (Reacción de Heck).

10 Es importante resaltar que el material híbrido de la presente invención utilizado como catalizador sólido puede ser recuperado y reutilizado repetidamente, manteniendo sustancialmente su actividad y selectividad catalítica.

15 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" no pretende excluir la presencia de 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.

Figuras

Breve descripción de las figuras

20 Figura 1: Estructura del MOF, donde se observan las posiciones de los cationes Ni^{II} para intercambiar con los metales incorporados. La unidad básica ligando oxamato-metal está ampliada para su mejor visualización.

Figura 2: Estructura del MOF tras la reducción de los cationes intercambiados, y formación de los clústeres.

Ejemplos

A continuación se detallan ejemplos no limitantes de la presente invención:

- 25 Ejemplo 1: Procedimiento de síntesis de Pd^{II} adsorbido en el MOF.

30 $[Pd^{II}(NH_3)_4][Pd^{II}_2(NH_3)_7]_{0.5}\{Ni^{II}_4[Cu^{II}_2(Me_3mpba)_2]_3\} \cdot 52H_2O$ fue preparado en forma de polvo tras poner en contacto 20 g (5.8 mmol) del correspondiente MOF de Ni^{II} (T. Grancha, J. Ferrando-Soria, H.-C. Zhou, J. Gascon, B. Seoane, J. Pasán, O. Fabelo, M. Julve, E. Pardo, Angew. Chem., Int. Ed. 2015, 54, 6521–6525) con 1 L de una disolución en agua de $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ (14 mmol). Al final del intercambio, la muestra se filtró y se lavó con la misma disolución a temperatura ambiente. Prismas verdes adecuados para difracción de rayos X

de monocristal se obtienen tras poner en contacto 5 mg (0.0015 mmol) del correspondiente MOF de Ni^{II} con 5 mL de una disolución en agua de [Pd(NH₃)₄]Cl₂ (0.004 mmol). Anal.: calc (%) para Cu₆Ni₄Pd₂C₇₈H_{186.5}N_{19.5}O₈₈ (3634.8): C, 25.71; H, 5.20; N, 7.69. Encontrado: C, 25.78; H, 5.13; N, 7.65. IR (KBr): ν = 3014, 2951 and 2913 cm⁻¹ (C-H), 1607 cm⁻¹ (C=O).

5 Ejemplo 2: Procedimiento de síntesis de clústeres de Pd confinados en el MOF.

Pd₂@Na₃{Ni^{II}₄[Cu^{II}₂(Me₃mpba)₂]₃}·56H₂O fue preparado en forma de polvo usando el compuesto del ejemplo 1 (10 g) suspendido en una mezcla H₂O/CH₃OH (1:2), a la cual se añade un exceso de NaBH₄ dividido en varias fracciones, y adicionado progresivamente durante 24 h. Tras este tiempo, la muestra se filtró y se lavó con la misma disolución a temperatura ambiente. Anal.: calc (%) para Cu₆Ni₄Pd₂Na₃C₇₈H₁₇₂N₁₂O₉₂ (3648.1): C, 25.68; H, 4.75; N, 4.61. Encontrado: C, 25.68; H, 4.63; N, 4.65. IR (KBr): ν = 3013, 2964 and 2914 cm⁻¹ (C-H), 1603 cm⁻¹ (C=O).

15 Ejemplo 3: Procedimiento de preparación de ciclohepta-2,4,6-trienocarboxilato de etilo (3 dobles enlaces, X=C, n=1, R¹= etilo, R²=R³= hidrógeno) en discontinuo mediante catálisis con clústeres de Pd confinados en el MOF.

Se añade Pd₄@MOF (10 mg, 0.5 mol%) en un matraz de 50 mL de fondo redondo con doble boca, equipado con un agitador magnético y un reflujo. Se añade benceno (30 mL) y la mezcla se coloca en un baño de aceite pre-calentado a 80 °C. Bajo agitación magnética, se añade una disolución de diazoacetato de etilo (0.75 mmol) en benceno (10 mL) durante 5 h mediante bomba de jeringa, y tras este tiempo la mezcla se deja reaccionar 3 h adicionales. Tras enfriar, el sólido se recupera por filtración o decantación, se lava con diclorometano, y se reutiliza. La fase orgánica recuperada por filtración y lavado se concentra en un rotavapor y se seca en bomba de vacío para dar el producto final como un aceite amarillento (91%). IR (ν , cm⁻¹): 2981, 1737. ¹H NMR (δ , ppm; *J*, Hz): 6.58 (2xCH, 2H, t, *J*= 3.0), 6.19 (2xCH, 2H, d, *J*= 8.9), 5.36 (2xCH, 2H, dd, *J*= 8.9, 5.6), 4.19 (CH₂, 2H, q, *J*= 7.0), 2.46 (CH, 1H, t, *J*= 5.6), 1.24 (CH₃, 3H, t, *J*= 7.1). ¹³C NMR (δ , ppm): 173.1 (C), 130.9 (2xCH), 125.6 (2xCH), 117.2 (2xCH), 61.0 (CH₂), 44.1 (CH), 14.2 (CH₃).

30 Ejemplo 4: Procedimiento de preparación de ciclohepta-2,4,6-trienocarboxilato de etilo (3 dobles enlaces, X=C, n=1, R¹= etilo, R²=R³= hidrógeno) en continuo mediante catálisis con clústeres de Pd confinados en el MOF.

Un cartucho de papel con catalizador Pd₄@MOF (100 mg) fue colocado en un aparato de Soxhlet de 25 mL conectado en la parte superior con un condensador. Se añade benceno (100 mL) en un matraz de 250 mL de fondo redondo de dos bocas equipado con un agitador

magnético y conectado al aparato de Soxhlet por la parte inferior. Este matraz se colocó en un baño de aceite pre-calentado a 80 °C. De esta manera, el benceno recircula todo el tiempo a través del catalizador. Entonces, se añade diazoacetato de etilo (10 mmol) con una bomba de jeringa, bajo reflujo, continuamente durante 24 horas. De esta manera, se obtiene una disolución de ~1 gramo de cicloheptatrieno en 100 mL de benceno (~0.1 M, 90% de rendimiento). El catalizador sólido fue recuperado y lavado con diclorometano para ser reutilizado de nuevo.

Ejemplo 5: Procedimiento de preparación de metilciclohepta-2,4,6-trienocarboxilato de etilo (3 dobles enlaces, X=C, n=1, R¹= etilo, R²= metilo, R³= hidrógeno) en discontinuo mediante catálisis con clústeres de Pd confinados en el MOF.

Se añade Pd₄@MOF (10 mg, 0.5 mol%) en un matraz de 50 mL de fondo redondo con doble boca, equipado con un agitador magnético y un reflujo. Se añade tolueno (30 mL) y la mezcla se coloca en un baño de aceite pre-calentado a 80 °C. Bajo agitación magnética, se añade una disolución de diazoacetato de etilo (0.75 mmol) en benceno (10 mL) durante 5 h mediante bomba de jeringa, y tras este tiempo la mezcla se deja reaccionar 3 h adicionales. Tras enfriar, el sólido se recupera por filtración o decantación, se lava con diclorometano, y se reutiliza. La fase orgánica recuperada por filtración y lavado se concentra en un rotavapor y se seca en bomba de vacío para dar el producto final como un aceite amarillento (57%, 2-*metil*/3-*metil* /4-*metil* <5:42:53). IR (u, cm⁻¹): 2927, 1743. ¹H NMR (δ, ppm; J, Hz; señales diagnósticas subrayadas): 2-*metil*: 6.48-5.55 (5xCH, 5H), 4.20 (CH₂, 2H, q, J= 7.0), 2.75 (CH, 1H, d, J= 6.7), 2.19 (CH₃, 3H, s), 1.26 (CH₃, 3H, t, J= 7.0); 3-*metil*: 6.39-5.98 (3xCH, 3H), 4.95-4.65 (2xCH, 2H), 4.14 (CH₂, 2H, q, J= 7.0), 2.15 (CH, 1H, t, J= 5.0), 1.86 (CH₃, 3H, s), 1.21 (CH₃, 3H, t, J= 7.0); 4-*metil*: 6.39-5.98 (2xCH, 2H), 5.35 (3xCH, 3H, mult), 4.15 (CH₂, 2H, q, J= 7.0), 2.47 (CH, 1H, t, J= 5.3), 1.98 (CH₃, 3H, s), 1.22 (CH₃, 3H, t, J= 7.0). ¹³C NMR (δ, ppm; si no se indica, los valores son comunes para los tres isómeros): 173.9-169.7 (C), 139.8 (2xC 2-*methyl*), 131.2-113.8 (CH), 68.1-60.7 (CH₂), 48.9-39.7 (CH), 24.0-20.7 (CH₃), 14.2-14.0 (CH₃).

Ejemplo 6: Procedimiento de preparación de dimetilciclohepta-2,4,6-trienocarboxilato de etilo (3 dobles enlaces, X=C, n=1, R¹= etilo, R²= metilo, R³= metilo) en discontinuo mediante catálisis con clústeres de Pd confinados en el MOF.

Se añade Pd₄@MOF (10 mg, 0.5 mol%) en un matraz de 50 mL de fondo redondo con doble boca, equipado con un agitador magnético y un reflujo. Se añade *p*-xileno (30 mL) y la mezcla se coloca en un baño de aceite pre-calentado a 80 °C. Bajo agitación magnética, se añade una disolución de diazoacetato de etilo (0.75 mmol) en benceno (10 mL) durante 5 h

mediante bomba de jeringa, y tras este tiempo la mezcla se deja reaccionar 3 h adicionales. Tras enfriar, el sólido se recupera por filtración o decantación, se lava con diclorometano, y se reutiliza. La fase orgánica recuperada por filtración y lavado se concentra en un rotavapor y se seca en bomba de vacío para dar el producto final como un aceite amarillento (64%,
 5 *1,4-dimetil/2,5-dimetil/3,6-dimetil* <5:26:69). IR (ν , cm^{-1}): 2983, 2931, 1741. ^1H NMR (δ , ppm; J , Hz; señales diagnósticas subrayadas): *2,5-dimetil*: 6.14-5.59 (2xCH, 2H), 4.71-4.18 (2xCH, 2H), 4.24 (CH₂, 2H, q, J = 7.0), 2.79 (CH, 1H, d, J = 7.0), 1.96 (CH₃, 3H, s), 1.87 (CH₃, 3H, s), 1.20 (CH₃, 3H, t, J = 7.0); *3,6-dimetil*: 7.17-7.02 (2xCH, 2H), 5.99-5.92 (2xCH, 2H), 4.20 (CH₂, 2H, q, J = 7.0), 2.24 (CH, 1H, t, J = 10.0), 1.88 (2xCH₃, 6H, s), 1.21 (CH₃, 3H, t, J = 7.0). ^{13}C NMR (δ , ppm; los valores son comunes para los tres isómeros): 178.7-171.0 (C), 132.8 (2xC), 128.7-119.2 (CH), 63.6-60.6 (CH₂), 51.5-47.2 (CH), 23.8-20.4 (CH₃), 14.2-13.8 (CH₃).

Ejemplo 7: Procedimiento de preparación de metoxiciclohepta-2,4,6-trienocarboxilato de etilo (3 dobles enlaces, X=C, $n=1$, R¹= etilo, R²= metoxi, R³= hidrógeno) en discontinuo mediante catálisis con clústeres de Pd confinados en el MOF.

Se añade Pd₄@MOF (10 mg, 0.5 mol%) en un matraz de 50 mL de fondo redondo con doble boca, equipado con un agitador magnético y un reflujo. Se añade anisol (30 mL) y la mezcla se coloca en un baño de aceite pre-calentado a 80 °C. Bajo agitación magnética, se añade una disolución de diazoacetato de etilo (0.75 mmol) en benceno (10 mL) durante 5 h
 20 mediante bomba de jeringa, y tras este tiempo la mezcla se deja reaccionar 3 h adicionales. Tras enfriar, el sólido se recupera por filtración o decantación, se lava con diclorometano, y se reutiliza. La fase orgánica recuperada por filtración y lavado se concentra en un rotavapor y se seca en bomba de vacío para dar el producto final como un aceite amarillento (92%, *2-metoxi/3-metoxi/4-metoxi* 27:<5:68). IR (ν , cm^{-1}): 2984, 1738. ^1H NMR (δ , ppm; J , Hz; señales diagnósticas subrayadas): *2-metoxi*: 6.42-6.16 (3xCH, 3H), 5.48-5.40 (2xCH, 2H), 4.11 (CH₂, 2H, q, J = 7.0), 3.56 (CH₃, 3H, s), 3.23 (CH, 1H, d, J = 7.3), 1.18 (CH₃, 3H, t, J = 7.1); *4-metoxi*: 6.13 (CH, 1H, ddd, J = 8.0, 6.7, 1.1), 6.00 (CH, 1H, dt, J = 9.9, 3.3), 5.79 (CH, 1H, dd, J = 6.6, 1.7), 5.54 (CH, 1H, quintd, J = 5.6, 1.7), 5.19 (CH, 1H, ddd, J = 8.8, 5.2, 0.7), 4.18 (CH₂, 2H, q, J = 7.0), 3.58 (CH₃, 3H, s), 2.62 (CH, 1H, t, J = 5.0), 1.23 (CH₃, 3H, t, J = 7.1). ^{13}C NMR (δ , ppm): *2-metoxi*: 170.1 (C), 149.1 (C), 128.0 (CH), 126.9 (CH), 124.5 (CH), 117.8 (CH), 97.3 (CH), 60.9 (CH₂), 56.6 (CH₃), 48.9 (CH), 14.3 (CH₃); *4-metoxi*: 172.9 (C), 160.0 (C), 124.8 (CH), 122.1 (CH), 119.9 (CH), 117.1 (CH), 104.8 (CH), 61.0 (CH₂), 54.7 (CH₃), 44.0 (CH), 14.2 (CH₃).

Ejemplo 8: Procedimiento de preparación de ciclohepta-2,4,6-trienocarboxilato de tert-butilo (3 dobles enlaces, $X=C$, $n=1$, $R^1=$ tert-butilo, $R^2=R^3=$ hidrógeno) en discontinuo mediante catálisis con clústeres de Pd confinados en el MOF.

Se añade $Pd_4@MOF$ (10 mg, 0.5 mol%) en un matraz de 50 mL de fondo redondo con doble boca, equipado con un agitador magnético y un reflujo. Se añade benceno (30 mL) y la mezcla se coloca en un baño de aceite pre-calentado a 80 °C. Bajo agitación magnética, se añade una disolución de diazoacetato de tert-butilo (0.75 mmol) en benceno (10 mL) durante 5 h mediante bomba de jeringa, y tras este tiempo la mezcla se deja reaccionar 3 h adicionales. Tras enfriar, el sólido se recupera por filtración o decantación, se lava con diclorometano, y se reutiliza. La fase orgánica recuperada por filtración y lavado se concentra en un rotavapor y se seca en bomba de vacío para dar el producto final como un aceite amarillento (32%). IR (ν , cm^{-1}): 2926, 1732. 1H NMR (δ , ppm; J , Hz): 6.56 (2xCH, 2H, t, $J=4.0$), 6.16 (2xCH, 2H, d, $J=8.9$), 5.34 (2xCH, 2H, dd, $J=8.9, 5.6$), 2.38 (CH, 1H, t, $J=5.6$), 1.48 (3xCH₃, 9H, s). ^{13}C NMR (δ , ppm): 172.2 (C), 134.5 (2xCH), 128.3 (2xCH), 118.4 (2xCH), 45.1 (CH), 27.9 (3xCH₃).

Ejemplo 9: Procedimiento de preparación de ciclohepta-2,4,6-trienocarboxilato de bencilo (3 dobles enlaces, $X=C$, $n=1$, $R^1=$ bencilo, $R^2=R^3=$ hidrógeno) en discontinuo mediante catálisis con clústeres de Pd confinados en el MOF.

Se añade $Pd_4@MOF$ (10 mg, 0.5 mol%) en un matraz de 50 mL de fondo redondo con doble boca, equipado con un agitador magnético y un reflujo. Se añade benceno (30 mL) y la mezcla se coloca en un baño de aceite pre-calentado a 80 °C. Bajo agitación magnética, se añade una disolución de diazoacetato de bencilo (0.75 mmol) en benceno (10 mL) durante 5 h mediante bomba de jeringa, y tras este tiempo la mezcla se deja reaccionar 3 h adicionales. Tras enfriar, el sólido se recupera por filtración o decantación, se lava con diclorometano, y se reutiliza. La fase orgánica recuperada por filtración y lavado se concentra en un rotavapor y se seca en bomba de vacío para dar el producto final como un aceite amarillento (73%). IR (ν , cm^{-1}): 2985, 1738. 1H NMR (δ , ppm; J , Hz): 7.43-7.34 (5xCH, 5H), 6.69 (2xCH, 2H, t, $J=3.1$), 6.30 (2xCH, 2H, d, $J=8.8$), 5.50 (2xCH, 2H, dd, $J=8.8, 5.6$), 5.29 (CH₂, 2H, s), 2.67 (CH, 1H, t, $J=5.6$). ^{13}C NMR (δ , ppm): 172.9 (C), 135.9 (C), 130.9 (2xCH), 128.5 (2xCH), 128.4 (CH), 128.2 (2xCH), 125.7 (2xCH), 116.7 (2xCH), 66.8 (CH₂), 44.0 (CH).

Ejemplo 10: Procedimiento de preparación de cicloheptacarboxilato de etilo (ningún doble enlace, $X=C$, $n=1$, $R^1=$ etilo, $R^2=R^3=$ hidrógeno) en discontinuo mediante catálisis con clústeres de Pd confinados en el MOF.

Se añade Pd₄@MOF (10 mg, 0.5 mol%) en un matraz de 50 mL de fondo redondo con doble boca, equipado con un agitador magnético y un reflujo. Se añade benceno (30 mL) y la mezcla se coloca en un baño de aceite pre-calentado a 80 °C. Bajo agitación magnética, se
 5 añade una disolución de diazoacetato de etilo (0.75 mmol) en benceno (10 mL) durante 5 h mediante bomba de jeringa, y tras este tiempo la mezcla se deja reaccionar 3 h adicionales. Tras enfriar, el líquido se concentra y se coloca una atmósfera de hidrógeno. El matraz se coloca de nuevo en el baño pre-calentado a 80 °C y se hace reaccionar hasta que todos los
 10 dobles enlace se hidrogenan. El sólido se recupera por filtración o decantación y se lava con diclorometano. La fase orgánica recuperada por filtración y lavado se concentra en un rotavapor y se seca en bomba de vacío para dar el producto final.

Ejemplo 11: Procedimiento de preparación de fenilciclohepta-2,4,6-trienocarboxilato de etilo(3 dobles enlaces, X=C, n=1, R¹= etilo, R²= benceno, R³= hidrógeno) en discontinuo mediante catálisis con clústeres de Pd confinados en el MOF.

Se añade Pd₄@MOF (10 mg, 0.5 mol%) en un matraz de 50 mL de fondo redondo con doble
 15 boca, equipado con un agitador magnético y un reflujo. Se añade benceno (30 mL) y la mezcla se coloca en un baño de aceite pre-calentado a 80 °C. Bajo agitación magnética, se añade una disolución de diazoacetato de etilo (0.75 mmol) en benceno (10 mL) durante 5 h mediante bomba de jeringa, y tras este tiempo la mezcla se deja reaccionar 3 h adicionales. Tras enfriar, el líquido se concentra y se añade yodobenceno (1 mmol), acetato de potasio
 20 (2 mmol) y *N*-metil pirrolidona (5 mL). La mezcla de reacción se coloca de nuevo en el baño pre-calentado, a 130 °C esta vez, y se hace reaccionar hasta que todos los dobles enlace se hidrogenan. Los sólidos se recuperan por filtración. La fase orgánica recuperada por filtración y lavado se lava con agua, se seca y se concentra en un rotavapor para dar el producto final.

25 Ejemplo 12: Preparación de clústeres subnanométricos de Fe, Pt, Ag y Au.

Siguiendo un procedimiento idéntico al descrito para el Pd (ejemplos 1 y 2), se han sintetizado materiales híbridos y los correspondientes clústeres subnanométricos de Fe, Pt, Ag y Au, además de sus mezclas bimetalicas. El procedimiento ha consistido en: 1. inserción de la sal correspondiente: (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O, [Pt(NH₃)₄]Cl₂, AgNO₃ y AuCl₃
 30 (como se ha descrito en el ejemplo 1). 2. Reducción usando cualquiera de los reductores descritos con anterioridad (tal y como se ha descrito en el ejemplo 2). Todas estas especies han mostrado actividad catalítica en la síntesis de cicloheptatrienos y derivados (ejemplos 3-11).

De manera similar, los inventores son de la convicción de que la invención aquí descrita puede ser igualmente aplicable a otros metales, tales como Ni, Cu, Co o Rh, por decir algunos ejemplos ilustrativos.

REIVINDICACIONES

1. Material híbrido caracterizado porque comprende un material metal-orgánico estructurado (MOF) de cobre y níquel con ligandos oxamato de fórmula $Ni_2^{II}\{Ni^{II}_4[Cu^{II}_2(Me_3mpba)_2]_3\} \cdot 54H_2O$ ($Ni^{II}@MOF$) que contiene canales porosos, y clústeres metálicos subnanométricos de menos de 7 átomos confinados en dichos canales.
2. Material híbrido según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal de los clústeres metálicos subnanométricos se selecciona del grupo que consiste en paladio, hierro, níquel, cobre, cobalto, oro, platino, rodio o plata y combinaciones de los mismos.
3. Material híbrido según la reivindicación 2, caracterizado porque el metal de los clústeres metálicos subnanométricos se selecciona del grupo que consiste en paladio, hierro, oro, platino y combinaciones de los mismos.
4. Material híbrido según la reivindicación 3, caracterizado porque el metal de los clústeres metálicos subnanométricos es el paladio.
5. Material híbrido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, caracterizado porque el metal de los clústeres metálicos subnanométricos está en un porcentaje en peso con respecto al MOF de entre 0.01 y 15%.
6. Material híbrido según la reivindicación 5, caracterizado porque el metal de los clústeres metálicos subnanométricos está en un porcentaje en peso con respecto al MOF de entre 1 y 5%.
7. Procedimiento de obtención de un material híbrido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores caracterizado porque comprende las etapas de:
 - adsorción de al menos un metal en los canales porosos un material metal-orgánico estructurado (MOF) de cobre y níquel con ligandos oxamato de fórmula $Ni_2^{II}\{Ni^{II}_4[Cu^{II}_2(Me_3mpba)_2]_3\} \cdot 54H_2O$ ($Ni^{II}@MOF$); y
 - reducción del metal adsorbido en los canales porosos del MOF mediante al menos un agente reductor,
 formando así clústeres metálicos subnanométricos de menos de 7 átomos confinados en los canales del MOF.
8. Procedimiento de obtención de un material híbrido según la reivindicación 7, caracterizado porque el al menos un metal adsorbido en los canales porosos del MOF se selecciona del

grupo que consiste en paladio, hierro, níquel, cobre, cobalto, oro, platino, rodio o plata y combinaciones de los mismos.

5 9. Procedimiento de obtención de un material híbrido según la reivindicación 8, caracterizado porque el al menos un metal adsorbido en los canales porosos del MOF se selecciona del grupo que consiste en paladio, hierro, oro, platino, y combinaciones de los mismos.

10. Procedimiento de obtención de un material híbrido según la reivindicación 9, caracterizado porque el metal adsorbido en los canales del MOF es el paladio.

10 11. Procedimiento de obtención de un material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque el metal adsorbido en los canales del MOF se añade al MOF en forma de cualquier sal soluble en agua del metal.

12. Procedimiento de obtención de un material híbrido según la reivindicación 11, caracterizado porque la sal soluble en agua del metal es un haluro, acetato o nitrato del metal.

15 13. Procedimiento de obtención de un material híbrido según las reivindicaciones 11 o 12, caracterizado porque la sal soluble en agua del metal se añade al MOF en un porcentaje en peso de sal con respecto al MOF de entre 0.01 y 20%.

14. Procedimiento de obtención de un material híbrido según la reivindicación 13, caracterizado porque la sal soluble en agua del metal se añade al MOF en un porcentaje en peso de sal con respecto al MOF de entre 1 y 10%.

20 15. Procedimiento de obtención de un material híbrido según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14, caracterizado porque el agente reductor se selecciona del grupo que consiste en borohidruro sódico, hidracina, hidrógeno gas, y combinaciones de los mismos.

16. Procedimiento de obtención de un material híbrido según la reivindicación 15, caracterizado porque el agente reductor es el borohidruro sódico.

25 17. Procedimiento de obtención de un material híbrido según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 16, caracterizado porque el agente reductor se añade en la etapa de reducción en una concentración de entre 1 y 20 equivalentes.

30 18. Procedimiento de obtención de un material híbrido según la reivindicación 17, caracterizado porque el agente reductor se añade en la etapa de reducción en una concentración de entre 1 y 5 equivalentes.

19. Procedimiento de obtención de un material híbrido según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 18 caracterizado porque la etapa de reducción del metal se lleva a cabo a continuación de la etapa de adsorción del metal en los canales del MOF.

5 20. Procedimiento de obtención de un material híbrido según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 18 caracterizado porque la etapa de reducción del metal se lleva a cabo con posterioridad a la etapa de adsorción del metal y como etapa previa antes del uso del material híbrido como catalizador.

21. Uso de un material híbrido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como catalizador.

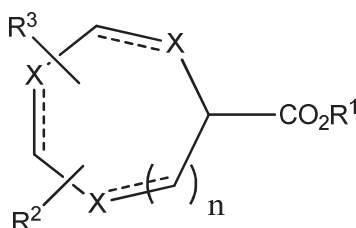
10 22. Uso de un material híbrido según la reivindicación 21 como catalizador en reacciones de transformación catalítica de un compuesto aromático.

23. Uso de un material híbrido según las reivindicaciones 21 o 22 en el que la reacción de transformación catalítica de un compuesto aromático se realiza en continuo.

15 24. Uso de un material híbrido según las reivindicaciones 21 o 22 en el que la reacción de transformación catalítica de un compuesto aromático se realiza en discontinuo.

25. Uso de un material híbrido según una cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, caracterizado porque el compuesto aromático que se transforma se selecciona de benceno y sus derivados, tolueno y sus derivados, xilenos, anisoles, halobencenos, y combinaciones de los mismos.

20 26. Uso de un material híbrido según la reivindicación 25 en la obtención mediante catálisis de productos con la fórmula general:



25 donde los enlaces con líneas discontinuas representan enlaces sencillos o dobles; X puede ser C, N, O y S; n puede variar entre 0 y 1; R^1 es un alquilo seleccionado entre metilo, etilo, tert-butilo y bencilo; R^2 y R^3 son sustituyentes seleccionado entre alquilos, éteres, halógenos, ésteres, anillos aromáticos y anillos fusionados, o combinaciones de éstos.

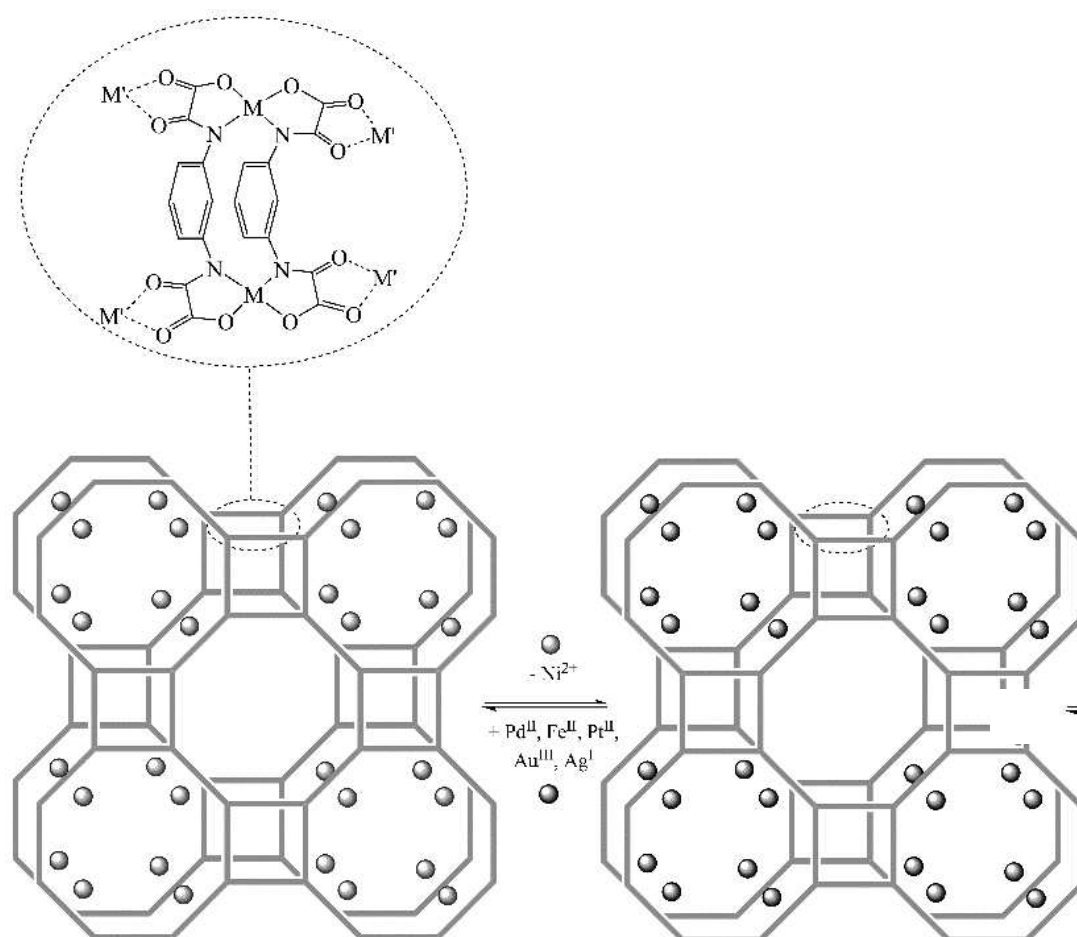


Figura 1

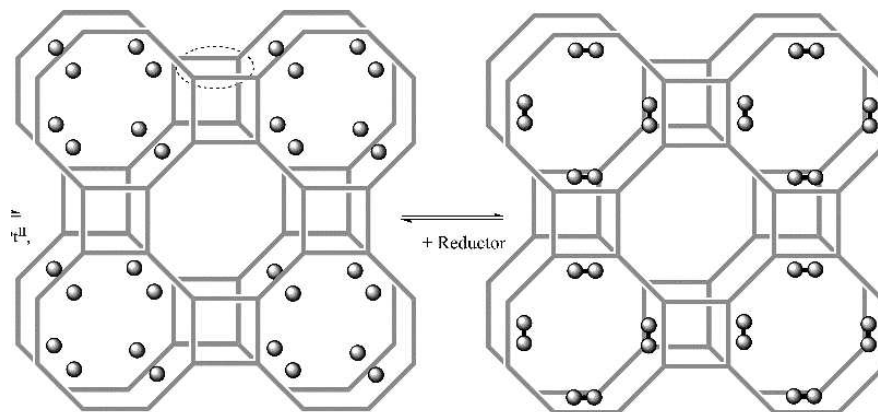


Figura 2