

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 202**

21 Número de solicitud: 201000507

51 Int. Cl.:

C07F 17/00 (2006.01)

C01G 55/00 (2006.01)

C01G 51/00 (2006.01)

C07B 59/00 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **16.04.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **13.12.2011**

Fecha de la concesión: **27.07.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **08.08.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
08.08.2012

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA
OTRI-PABELLON DE BRASIL PASEO DE LAS
DELICIAS S/N
41013 SEVILLA, ES y
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS**

72 Inventor/es:

**CARMONA GUZMAN, ERNESTO;
ESQUEDA OLIVA, ANA CRISTINA y
CAMPOS MANZANO, JESUS**

74 Agente/Representante:

No consta

54 Título: **COMPLEJOS CATIONICOS CON LIGANDOS CICLOPENTADIENILO Y SU USO COMO CATALIZADORES PARA LA PREPARACION DE SILANOS DEUTERADOS Y TRITIADOS.**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a diversos complejos catiónicos de los metales cobalto, rodio e iridio conteniendo ligandos de tipo ciclopentadienilo (Cp) y una fosfina metalada y a su uso como catalizadores en un procedimiento para la preparación de silanos deuterados y tritiados. Las condiciones de reacción son suaves y la naturaleza de la invención es tal que se cumplen los principios fundamentales de la green chemistry o química sostenible.

ES 2 370 202 B1

DESCRIPCIÓN

Complejos catiónicos con ligandos ciclopentadienilo y su uso como catalizadores para la preparación de silanos deuterados y trititados.

5

Estado de la técnica anterior

Los silanos (o hidrosilanos, HSiR_3 , H_2SiR_2 y H_3SiR) son reactivos de gran importancia en síntesis, que se utilizan con mucha frecuencia como agentes reductores (transferencia de hidruro), tanto en procesos estequiométricos como catalíticos (fundamentalmente la reacción de hidrosilación). Su estabilidad térmica, su escasa reactividad frente al oxígeno y el agua, y su falta de toxicidad, los convierten en reactivos muy comunes y facilitan su aplicación en sustitución de los derivados análogos de estaño, que son tóxicos. La metodología sintética habitual hace uso de los silanos en procesos de reducción de alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, haluros, iminas y otros grupos funcionales, destacando los procesos catalíticos de adición de la agrupación Si-H a los dobles enlaces C=C, C=O y C=N, y a los enlaces triples C-C y C-N. En estos procesos el átomo de H se transfiere siempre a uno de carbono.

10

El marcado isotópico de los átomos de carbono de las moléculas orgánicas u organometálicas es un proceso muy importante, que en no pocas ocasiones encierra considerables dificultades experimentales, por ejemplo los documentos US6,794,522, US7,045,642 y US7,057,055 se refieren al marcado isotópico de enlaces C-H utilizando complejos de metales del grupo VIII. Las moléculas marcadas con deuterio (D) o tritio (T) resultan esenciales, no sólo en estudios fundamentales de mecanismos de reacción, sino también en muchos de los ensayos y protocolos que desarrolla a diario la industria químico-farmacéutica, y en estudios biológicos y agroquímicos. En consecuencia, la posibilidad de acceder a ellos mediante métodos sencillos y eficaces de síntesis, utilizando silanos sustituidos isotópicamente, es decir, $\text{R}_3\text{Si-D}$ o $\text{R}_3\text{Si-T}$, es de gran interés tanto en el plano académico como en el de la aplicación práctica.

20

A pesar de lo anterior, no existe ninguna metodología sintética que conduzca a estas sustancias marcadas con altos rendimientos y costes reducidos. Los métodos actualmente descritos en la bibliografía para la síntesis de silanos deuterados incluyen el uso de reactivos muy enérgicos desde el punto de vista químico, cuyo empleo requiere precauciones especiales por razones de seguridad y que son además costosos, como los hidruros de los metales alcalinos (NaH, LiH, KH) junto con agua deuterada (D_2O), o bien el LiD o el LiAlD_4 , como fuente de deuterio. En unos y otros casos el rendimiento de la operación de mareaje no suele ser nunca mayor del 70%. Por otro lado el uso de esa metodología resulta económicamente inviable para los intercambios H-T necesarios para obtener los silanos trititados, Si-T.

25

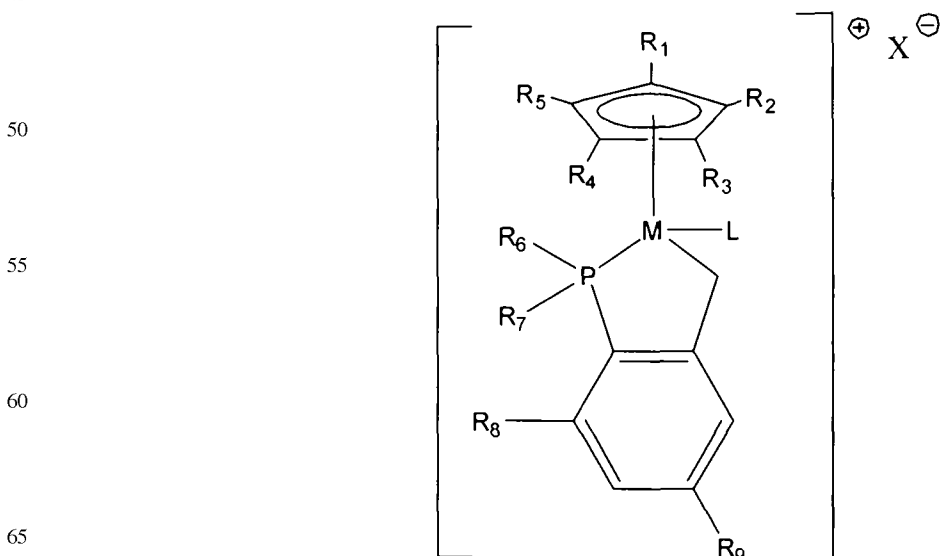
Descripción de la invención

La presente invención describe una familia de complejos de metales (Co, Rh o Ir) con ciclopentadienilo y con una base de Lewis coordinada al metal. Estos compuestos son útiles para la preparación catalítica de silanos deuterados y trititados utilizando D_2 y T_2 como fuente de deuterio y tritio, respectivamente. Esta metodología permite resolver los problemas actuales para el mareaje isotópico de silanos, que son fundamentalmente el bajo rendimiento de todos los procedimientos descritos (no superiores al 70%) y el uso de reactivos muy enérgicos químicamente (LiAlD_4 , LiD...) y costosos desde el punto de vista económico.

30

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula general (I):

35



50

55

60

65

(I)

donde

M se selecciona entre cobalto, rodio o iridio;

5 R₁ a R₅ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, sililo o siloxi;

R₆ a R₉ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi;

L es un ligando dador de electrones que puede estar presente o ausente;

10

X es un monoanión,

o cualquiera de sus isómeros.

15

El término “alquilo” se refiere, en la presente invención, a radicales de cadenas hidrocarbonadas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4, y que se unen al resto de la molécula mediante un enlace sencillo, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo etc. Los grupos alquilo pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como

20

El término “arilo” se refiere en la presente invención a un radical fenilo, naftilo, indenilo, fenantrilo o antracilo. El radical arilo puede estar opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes tales como alquilo, haloalquilo, aminoalquilo, dialquilamino, hidroxilo, alcoxilo, fenilo, mercapto, halógeno, nitro, ciano y alcóxicarbonilo. Preferiblemente, arilo es un xililo o 2,6-dimetilfenilo.

25

El término “ariloxi” se refiere a un radical de fórmula O-Ar donde Ar es un grupo arilo como definido anteriormente.

30

El término “alcoxi” se refiere a un radical de fórmula O-R donde R es un grupo alquilo como definido anteriormente.

El término “sililo” se refiere a un radical de fórmula Si-(R)₃ donde R es hidrógeno o un grupo alquilo como definido anteriormente.

35

El término “siloxi” se refiere a un radical de fórmula Si-(OR)₃ donde R es hidrógeno o un grupo alquilo como definido anteriormente.

En una realización preferida, M es rodio.

40

En otra realización preferida, L se selecciona entre CO, CH₃CN, P(CH₃)₃, NH₃, piridina, CH₂=CH₂, CN-xilil o halógeno, preferiblemente cloro.

En otra realización preferida, X se selecciona entre B(3,5-C₆H₃(CF₃)₂)₄, SbF₆, BF₄, B(C₆F₅)₄.

45

En otra realización preferida, R₁ a R₅ son independientemente alquilo C₁-C₄. En una realización más preferida, R₁ a R₅ son metilo.

50

En otra realización preferida, R₆ y R₈ son independientemente alquilo C₁-C₄. En una realización más preferida, R₆ y R₈ son metilo.

En otra realización preferida, R₇ es un arilo sustituido y más preferiblemente R₇ es xililo.

55

La síntesis de los compuestos de fórmula (I) es sencilla y se obtienen con buenos rendimientos en sólo tres pasos de reacción. El precursor catalítico se prepara a partir de la reacción del dímero del metal (M = Co, Rh o Ir) [M₂Cl₂(C₂H₄)₄] con la fosfina PM(Xyl)₂, a baja temperatura, seguida de la adición del zincoceno, Zn(C₅M₅)₂ y el posterior tratamiento con CH₂Cl₂, a la temperatura ambiente. Se obtiene así el compuesto con la estructura I, con L = Cl (compuesto neutro, no existe por tanto el anión X⁻). Al tratar este derivado de cloro con NaB(3,5-C₆H₃(CF₃)₂)₄ o AgSbF₆, en presencia de L, se obtienen los correspondientes complejos (L = CO, CNMe, etc.) con X⁻ = B(3,5-C₆H₃(CF₃)₂)₄ o SbF₆⁻.

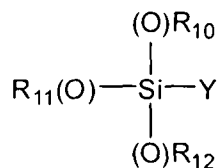
60

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) según descrito anteriormente como catalizador, más preferiblemente para reacciones de deuteración o tritiación de silanos.

65

Los compuestos de fórmula (I) como catalizadores presentan una alta actividad, siendo activos en concentraciones entre 1 y 0.001% (relación molar de catalizador a silano). Son estables al aire y no reaccionan con el oxígeno y el agua atmosféricos. Además, son reciclables y se pueden emplear en numerosos ensayos catalíticos sucesivos sin pérdida apreciable de actividad.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un compuesto de fórmula general (II):



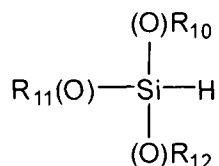
(II)

donde

Y es deuterio o tritio;

R₁₀, R₁₁ y R₁₂ se seccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, arilo o sililo,

que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (III)



(III)

donde

R₁₀, R₁₁ y R₁₂ se seccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, arilo o sililo,

con deuterio (D₂) o tritio (T₂) en presencia de un compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

En una realización preferida, la reacción se realiza en presencia de disolventes orgánicos.

En otra realización preferida, la reacción se realiza en ausencia de disolvente, es decir, utilizando el silano neto.

En otra realización preferida, la reacción se realiza a una temperatura de entre 20 y 50°C.

En otra realización preferida, la reacción se realiza a una presión de entre 0,5 y 1 bar.

El procedimiento de la presente invención constituye el único método catalítico para la síntesis de silanos deuterados y trititados, y también el más económico descrito hasta la fecha.

Para llevar a cabo la reacción no es imprescindible el uso de disolventes y no se obtienen subproductos, por lo tanto la purificación del producto deseado es muy sencilla. Cumple así con los principios más importantes de la *Green Chemistry (Química Sostenible)*.

El procedimiento es aplicable para los trialquilsilanos (R₃SiH), los dialquilsilanos (R₂SiH₂) y los monoalquilsilanos (RSiH₃), así como para sus alcoxiderivados, (RO)₃SiH, (RO)₂SiH₂ y (RO)SiH₃. Es también aplicable al SiH₄, cuyo derivado deuterado, SiD₄, tiene gran interés en la industria electrónica, para la producción de Si muy puro. Permite además obtener silanos deuterados no descritos hasta la fecha y difícilmente accesibles mediante las metodologías actuales, como el *polimetilhidrosiloxano (PMHS)*, reductor ecológico muy económico, fácil de emplear y con numerosas aplicaciones en síntesis.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad de los compuestos de fórmula (I).

5

A. Síntesis de compuestos de fórmula (I)

Todos los experimentos se han realizado bajo atmósfera inerte utilizando las técnicas convencionales de Schlenk. Todos los disolventes empleados se secaron previamente mediante los métodos convencionales y se destilaron bajo nitrógeno. Los compuestos de partida $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$, $\text{PMe}(\text{Xyl})_2$ y ZnCp_2^* , que se utilizan a continuación se han sintetizado mediante los procedimientos descritos en la bibliografía ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{Xyl} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$).

10

Compuestos de tipo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{Rh}(\text{Cl})\{\text{PMe}(2,6\text{-CH}_2(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_3)(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}]$

15

El procedimiento general de síntesis se describe a continuación para el complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{Cl})\{\text{PMe}(2,6\text{-CH}_2(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_3)(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}]$ (compuesto 1):

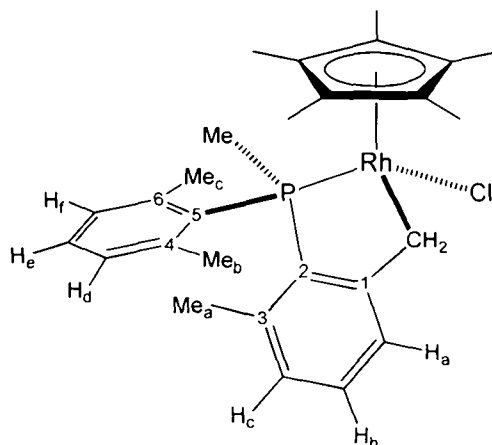
20

Sobre una disolución del complejo $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ (100 mg, 0.25 mmol) en tetrahidrofurano (THF; 3 mL), enfriada a -40°C , se añade PMeXyl_2 (131 mg, 0.5 mmol) en THF (2 mL) y se agita la mezcla durante 3 horas a esta temperatura. Posteriormente se adiciona una disolución del complejo ZnCp_2^* (84 mg, 0.25 mmol) en THF (1 mL) y se permite que la temperatura aumente lentamente hasta -25°C (5 horas). Los residuos volátiles se evaporan, el producto se extrae con éter dietílico y el disolvente se evapora de nuevo bajo presión reducida. El sólido resultante se redissuelve en 5 mL de CH_2Cl_2 , se agita durante 3 horas a la temperatura ambiente y tras este período de tiempo, el disolvente se evapora bajo vacío y se lava con pentano para dar un sólido de color anaranjado. El complejo deseado cristaliza desde éter dietílico mediante evaporación a la temperatura ambiente como microcristales de color anaranjado (110 mg, 83%).

25

Compuesto 1

30



35

40

45

Datos espectroscopios:

50

^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , 25°C) δ : 7.43 (d, 1 H, H_a), 7.04 (td, 1 H, $^5J_{\text{HP}} = 2.2$ Hz, H_b), 6.92 (td, 1 H, $^5J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz, H_c), 6.84, 6.64 (m, 1 H cada, H_d , H_f), 6.73 (m, 1 H, H_e), 4.11 (dt, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 12.9$, $^2J_{\text{HRh}} = ^3J_{\text{HP}} = 2.5$ Hz, RhCHH), 3.56 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HRh}} = 3.5$ Hz, RhCHH), 2.32, 1.48 (s, 3 H cada, Me_b , Me_c), 2.22 (d, 3 H, $^2J_{\text{HP}} = 10.5$ Hz, PMe), 1.85 (s, 3 H, Me_a), 1.30 (d, 15 H, $^4J_{\text{HP}} = 2.5$ Hz, C_5Me_5). Todas las $^3J_{\text{HH}}$ aromáticas ≈ 7.5 Hz.

55

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100 MHz, C_6D_6 , 25°C) δ : 157.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 33$ Hz, C_1), 142.0, 140.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8$ Hz, C_4 , C_6), 139.4 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 53$, $^2J_{\text{CRh}} = 3$ Hz, C_2), 139.3 (C_3), 132.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 32$ Hz, C_5), 130.4, 129.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7$ Hz, CH_d , CH_f), 129.8 (CH_b), 129.4 (CH_e), 127.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 17$ Hz, CH_a), 127.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7$ Hz, CH_c), 98.2 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = ^2J_{\text{CP}} = 3$ Hz, C_5Me_5), 34.4 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 24$, $^2J_{\text{CP}} = 7$ Hz, RhCH_2), 25.8, 23.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5$, $^3J_{\text{CP}} = 8$ Hz, resp., Me_b , Me_c), 20.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3$ Hz, Me_a), 20.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 34$ Hz, PMe), 8.7 (C_5Me_5).

60

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, C_6D_6 , 25°C) δ : 47.6 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 156$ Hz).

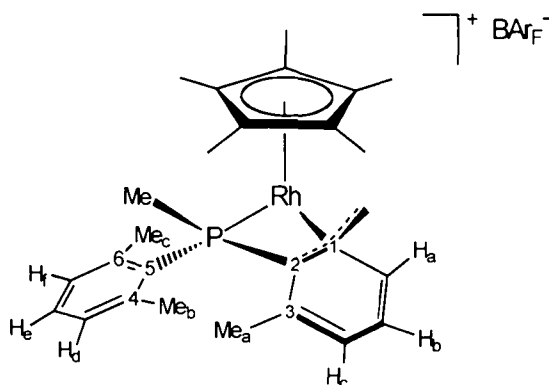
Compuestos de tipo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{Rh}\{\text{PMe}(2,6\text{-CH}_2(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_3)(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}]^+ \text{X}^-$ ($\text{R} = \text{Me}$, ^tBu , $3,5\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{X} = \text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$, SbF_6)

65

El procedimiento general de síntesis se describe a continuación para el complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}\{\text{PMe}(2,6\text{-CH}_2(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_3)(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}]^+ \text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4^-$ (compuesto 2):

El compuesto de cloro (150 mg, 0.28 mmol) y la sal NaB(3,5-C₆H₃(CF₃)₂)₄ (252 mg, 0.28 mmol) se mezclan sólidos, se añaden 20 mL de CH₂Cl₂ y la mezcla de reacción se agita durante 10 min a la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la disolución se filtra para eliminar las sales de sodio y se evapora bajo presión reducida quedando un sólido microcristalino de color anaranjado (360 mg, 95%). El compuesto se puede recrystalizar desde una mezcla CH₂Cl₂:pentano (1:1) a -23°C. La sal de SbF₆⁻ se obtiene mediante el mismo procedimiento, pero usando AgSbF₆ en lugar de Na B(3,5-C₆H₃(CF₃)₂)₄.

Compuesto 2



Datos espectroscópicos:

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ: 7.54 (m, 1 H, H_c), 7.47 (t, 1 H, H_b), 7.29 (td, 1 H, ⁵J_{HRh} = ³J_{HP} = 1.5 Hz, H_e), 7.13, 7.00 (m, 1 H cada, H_d, H_f), 6.88 (dd, 1 H, ⁴J_{HP} = 3.5 Hz, H_a), 3.04 (dt, 1 H, ²J_{HH} = 4.5, ²J_{HRh} = ³J_{HP} = 1.5 Hz, RhCHH), 2.63, 2.06 (s, 3 H cada, Me_b, Me_c), 2.55 (s, 3 H, Me_a), 2.22 (d, 3 H, ²J_{HP} = 13.0 Hz, PMe), 1.71 (d, 15 H, ⁴J_{HP} = 2.5 Hz, C₅Me₅), 1.34 (ddd, 1 H, ³J_{HP} = 10.0, ²J_{RhH} = 1.5 Hz, RhCHH). Todas las ³J_{HH} aromáticas ≈ 7.5 Hz.

¹³C{¹H} RMN (100 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ: 142.7, 141.8 (s, d, ²J_{CP} = 19 Hz, resp., C₄, C₆), 137.9 (C₃), 133.1 (CH_b), 132.7 (CH_e), 132.5 (d, ³J_{CP} = 6 Hz, CH_c), 129.9, 129.7 (d, ³J_{CP} = 8 Hz, CH_d, CH_f), 127.8 (d, ³J_{CP} = 8 Hz, CH_a), 120.8 (d, ¹J_{CP} = 54 Hz, C₅), 104.3 (dd, ²J_{CP} = 13, ¹J_{CRh} = 4 Hz, C₁), 99.5 (dd, ¹J_{CRh} = 5, ²J_{CP} = 3 Hz, C₅Me₅), 77.4 (dd, ¹J_{CP} = 24, ¹J_{CRh} = 3 Hz, C₂), 42.1 (dd, ¹J_{CRh} = 15, ²J_{CP} = 2 Hz, RhCH₂), 23.1 (Me_a), 22.4, 21.8 (d, s, ³J_{CP} = 17 Hz, Me_b, Me_c), 13.3 (d, ¹J_{CP} = 32 Hz, PMe), 9.3 (C₅Me₅).

³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ: -14.7 (d, ¹J_{PRh} = 138 Hz).

Compuestos de tipo [(η⁵-C₅Me₄R)Rh(L){PMe(2,6-CH₂(Me)C₆H₃)(2,6-Me₂C₆H₃)}]⁺ B(3,5-C₆H₃(CF₃)₂)₄⁻ (L = CO, MeCN, NH₃, PMe₃, C₂H₄, CNXyl)

El procedimiento general de síntesis se describe a continuación para el complejo [(η⁵-C₅Me₅)Rh(CO){PMe(2,6-CH₂(Me)C₆H₃)(2,6-Me₂C₆H₃)}]⁺ B(3,5-C₆H₃(CF₃)₂)₄⁻ (compuesto 3):

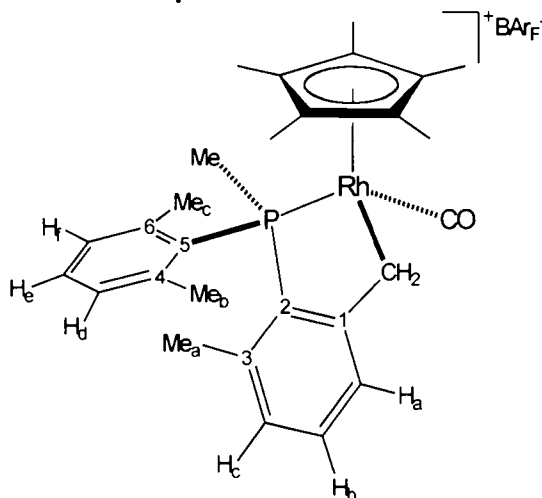
Método A:

El compuesto de cloro (45 mg, 0.08 mmol) y la sal NaB(3,5-C₆H₃(CF₃)₂)₄ (75 mg, 0.08 mmol) se mezclan sólidos en un tubo de presión, se añaden 10 mL de CH₂Cl₂, se presuriza con 2 atm de CO y la mezcla de reacción se agita durante 30 min a la temperatura ambiente. Tras este periodo de tiempo, la disolución se filtra para eliminar las sales de sodio y se evapora bajo presión reducida quedando un sólido de color amarillo claro (112 mg, 95%). El compuesto se puede recrystalizar desde una mezcla CH₂Cl₂:pentano (1:1) a -23°C.

Método B:

Una disolución del complejo 2 (135 mg, 0.1 mmol) en CH₂Cl₂ (5 mL) se coloca en un tubo de presión, se carga con 2 atm de CO y se agita a la temperatura ambiente durante 15 min. Transcurrido este tiempo, se despresuriza, y se evapora el disolvente bajo presión reducida, quedando un sólido cristalino de color amarillo. El rendimiento es cuantitativo.

Compuesto 3



Datos espectroscópicos:

IR (Nujol): $\nu(\text{C-O})$ 2055 cm^{-1} .

^1H RMN (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ : 7.38, 7.33, (td, 1 H cada, $^5J_{\text{HP}} = 2.2$ Hz, H_b , H_e), 7.35 (d, 1 H, H_a), 7.28, 7.09, 7.07 (m, 1 H cada, H_c , H_d , H_f), 3.59 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 12.7$, $^2J_{\text{HRh}} = 1.8$ Hz, RhCHH), 3.45 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HRh}} = 4.0$ Hz, RhCHH), 2.54, 1.53 (s, 3 H cada, Me_β , Me_γ), 2.36 (d, 3 H, $^2J_{\text{HP}} = 10.5$ Hz, PMe), 2.06 (s, 3 H, Me_α), 1.68 (d, 15 H, $^4J_{\text{HP}} = 2.5$ Hz, C_5Me_5). Todas las $^3J_{\text{HH}}$ aromáticas ≈ 7.5 Hz.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ : 188.8 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 75$, $^2J_{\text{CP}} = 20$ Hz, CO), 152.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 33$ Hz, C_1), 142.4, 140.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9$ Hz, C_4 , C_6), 140.5 (C_3), 135.9 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 60$, $^2J_{\text{CRh}} = 2$ Hz, C_2), 132.4, 132.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 7$ Hz, CH_b , CH_c), 131.5, 131.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8$ Hz, CH_d , CH_f), 130.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8$ Hz, CH_e), 126.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 17$ Hz, CH_a), 125.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 40$ Hz, C_5), 106.6 (sa, C_5Me_5), 28.9 (da, $^1J_{\text{CRh}} = 20$, RhCH_2), 25.9 23.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5$, $^3J_{\text{CP}} = 7$ Hz, resp., Me_β , Me_γ), 25.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 40$ Hz, PMe), 20.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4$ Hz, Me_α), 8.9 (C_5Me_5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ : 37.8 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 128$ Hz).

El procedimiento de síntesis se describe a continuación para el complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{MeCN})\{\text{PMe}(2,6\text{-CH}_2(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_3)(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}]^+ \text{B}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4^-$ (compuesto 4):

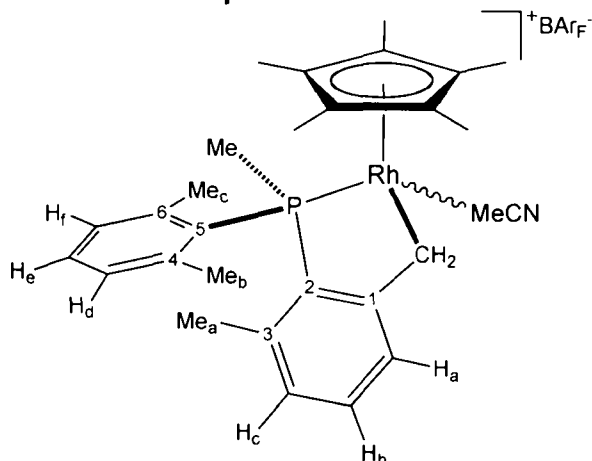
Método A:

El compuesto de cloro (165 mg, 0.3 mmol) y la sal $\text{NaB}(3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4^-$ (274 mg, 0.3 mmol) se mezclan sólidos, se añaden 20 mL de CH_2Cl_2 y 100 μl de MeCN, y a continuación la mezcla de reacción se agita 30 min a la temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la disolución se filtra para eliminar las sales de sodio y se evapora bajo presión reducida, quedando un sólido de color amarillo (400 mg, 95%), como mezcla de isómeros syn y anti (82:18). El compuesto se puede recrystalizar desde una mezcla CH_2Cl_2 :pentano (1:1) a -23°C .

Método B:

A una disolución del complejo 2 (135 mg, 0.1 mmol) en CH_2Cl_2 (5 mL) se le añaden 100 μl de MeCN, y la mezcla de reacción se agita a la temperatura ambiente durante 15 min. Transcurrido este tiempo el disolvente se evapora bajo presión reducida, quedando un sólido cristalino de color amarillo. El rendimiento es prácticamente cuantitativo.

Compuesto 4



Datos espectroscópicos:

Isómero syn

$^1\text{H RMN}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ : 7.34 (d, 1 H, H_a), 7.32, 7.22 (td, 1 H cada, $^3J_{\text{HP}} = 2.2$ Hz, H_b , H_c), 7.25, 7.01, 6.98 (m, 1 H cada, H_c , H_d , H_f), 3.50 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$, $^2J_{\text{HRh}} = 3.3$ Hz, RhCHH), 3.37 (dt, 1 H, $^2J_{\text{HRh}} = ^3J_{\text{HP}} = 2.5$ Hz, RhCHH), 2.62, 1.50 (s, 3 H cada, Me_β , Me_γ), 2.21 (s, 3 H, MeCN), 2.10 (d, 3 H, $^2J_{\text{HP}} = 9.5$ Hz, PMe), 2.03 (s, 3 H, Me_α), 1.46 (d, 15 H, $^4J_{\text{HP}} = 2.5$ Hz, C_5Me_5). Todas las $^3J_{\text{HH}}$ aromáticas ≈ 7.5 Hz.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125 MHz, C_6D_6 , 25°C) δ : 154.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 33$ Hz, C_1), 141.1, 140.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9$ Hz, C_4 , C_6), 139.7 (C_3), 137.0 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 54$, $^2J_{\text{CRh}} = 2$ Hz, C_2), 130.9, 130.6 (CH_b , CH_e), 130.7, 130.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8$ Hz, CH_d , CH_f), 128.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7$ Hz, CH_c), 127.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 40$ Hz, C_5), 126.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 17$ Hz, CH_a), 124.5 (d, $^2J_{\text{CRh}} = 17$, MeCN), 100.3 (sa, C_5Me_5), 33.2 (dd, $^1J_{\text{CRh}} = 23$, $^3J_{\text{CP}} = 5$ Hz, RhCH $_2$), 25.5, 23.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5$, $^3J_{\text{CP}} = 8$ Hz, resp., Me_β , Me_γ), 20.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 36$ Hz, PMe), 20.1 (Me_α), 8.2 (C_5Me_5), 3.6 (MeCN).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ : 42.7 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 148$ Hz).

Isómero anti

$^1\text{H RMN}$ (500 MHz, C_6D_6 , 25°C) δ : 3.50 (dd, 1 H, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$, $^2J_{\text{HRh}} = 3.3$ Hz, RhCHH), 3.11 (dt, 1 H, $^2J_{\text{HRh}} = ^3J_{\text{HP}} = 2.5$ Hz, RhCHH), 2.68, 1.55 (s, 3 H cada, Me_β , Me_γ), 2.34 (s, 3 H, MeCN), 2.19 (d, 3 H, $^2J_{\text{HP}} = 9.5$ Hz, PMe), 1.79 (s, 3 H, Me_α), 1.62 (d, 15 H, $^4J_{\text{HP}} = 2.5$ Hz, C_5Me_5). Todas las $^3J_{\text{HH}}$ aromáticas ≈ 7.5 Hz.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C) δ : 37.7 (d, $^1J_{\text{PRh}} = 146$ Hz).

B. Procedimiento de deuteración de silanos

El método general de deuteración de silanos se ilustra a continuación para el caso del trietilsilano:

Método A:

Se disuelve el catalizador 2 (8.5 mg, $6.3 \cdot 10^{-3}$ mmol) en CH_2Cl_2 (300 μL) en un tubo de presión (volumen 220 mL). Se añade el trietilsilano (1 mL, 6.26 mmol) bajo nitrógeno. Se enfría la disolución a 0°C y se somete a un ligero vacío (aproximadamente 0.1-0.2 bar). Se carga con D_2 (0.5 bar) y se agita a 50°C durante 4 horas. Para conseguir la deuteración del silano superior al 99% el proceso de enfriamiento-vacío-carga con D_2 se repitió dos veces más. La disolución resultante se trasvasó a una ampolla provista de llave de conexión a la línea de vacío (volumen 10 mL), se enfrió a -20°C y se evaporó a vacío el CH_2Cl_2 . El silano se destiló trampa-trampa para obtenerlo como líquido incoloro (670 mg, 92%, >99% incorporación de D).

Método B:

Para evitar el uso del disolvente se sigue el mismo procedimiento que en A pero reduciendo la cantidad de catalizador. Se añade el trietilsilano (1 mL, 6.26 mmol) bajo argón en un tubo de presión (volumen 220 mL) conteniendo el catalizador 2 (0.85 mg, $6.3 \cdot 10^{-4}$ mmol). Se enfría la disolución a 0°C y se le aplica el vacío. Se carga con D_2 (0.5

bar) y se agita a 50°C durante 24 horas. Para conseguir la deuteración del silano superior al 99% el proceso de enfriamiento-vacío-carga con D₂ se repitió dos veces más. La disolución resultante se trasvasó a una ampolla provista de llave (volumen 10 mL) y el silano se destiló trampa-trampa para obtenerlo como líquido incoloro (689 mg, 95%, >99% incorporación de D).

5

Datos espectroscópicos:

IR (Nujol): $\nu(\text{Si-D})$ 1530 cm^{-1} .

10

¹H RMN (500 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) δ : 1.02, (t, 9 H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, CH₃), 0.71 (q, 6 H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, CH₂).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula general (I):

5

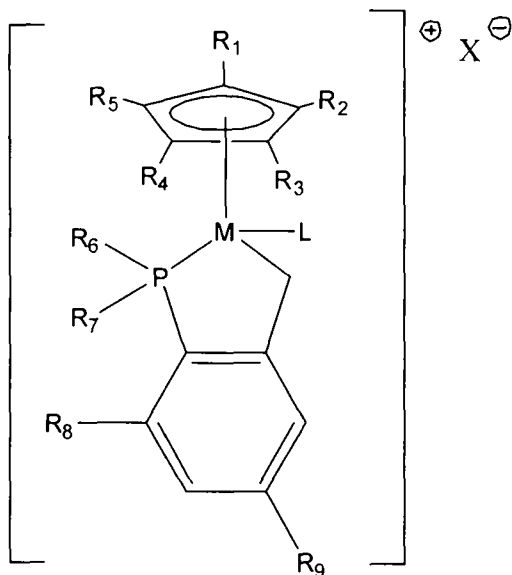
10

15

20

25

30



(I)

donde

35

M se selecciona entre cobalto, rodio o iridio;

R₁ a R₅ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, arilo, sililo, alcoxi, ariloxi o siloxi;

R₆ a R₉ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi;

40

L es un ligando dador de electrones que puede estar presente o ausente;

X es un monoanión,

o cualquiera de sus isómeros.

45

2. Compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 donde M es rodio.

50

3. Compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2 donde L se selecciona entre CO, CH₃CN, P(CH₃)₃, NH₃, piridina, CH₂=CH₂, CN-xilil o halógeno.

4. Compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde X se selecciona entre B(3,5-C₆H₃(CF₃)₂)₄, SbF₆, BF₄, B(C₆F₅)₄.

55

5. Compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde R₁ a R₅ son independientemente alquilo C₁-C₄.

6. Compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 5 donde R₁ a R₅ son metilo.

60

7. Compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde R₆ y R₈ son independientemente alquilo C₁-C₄.

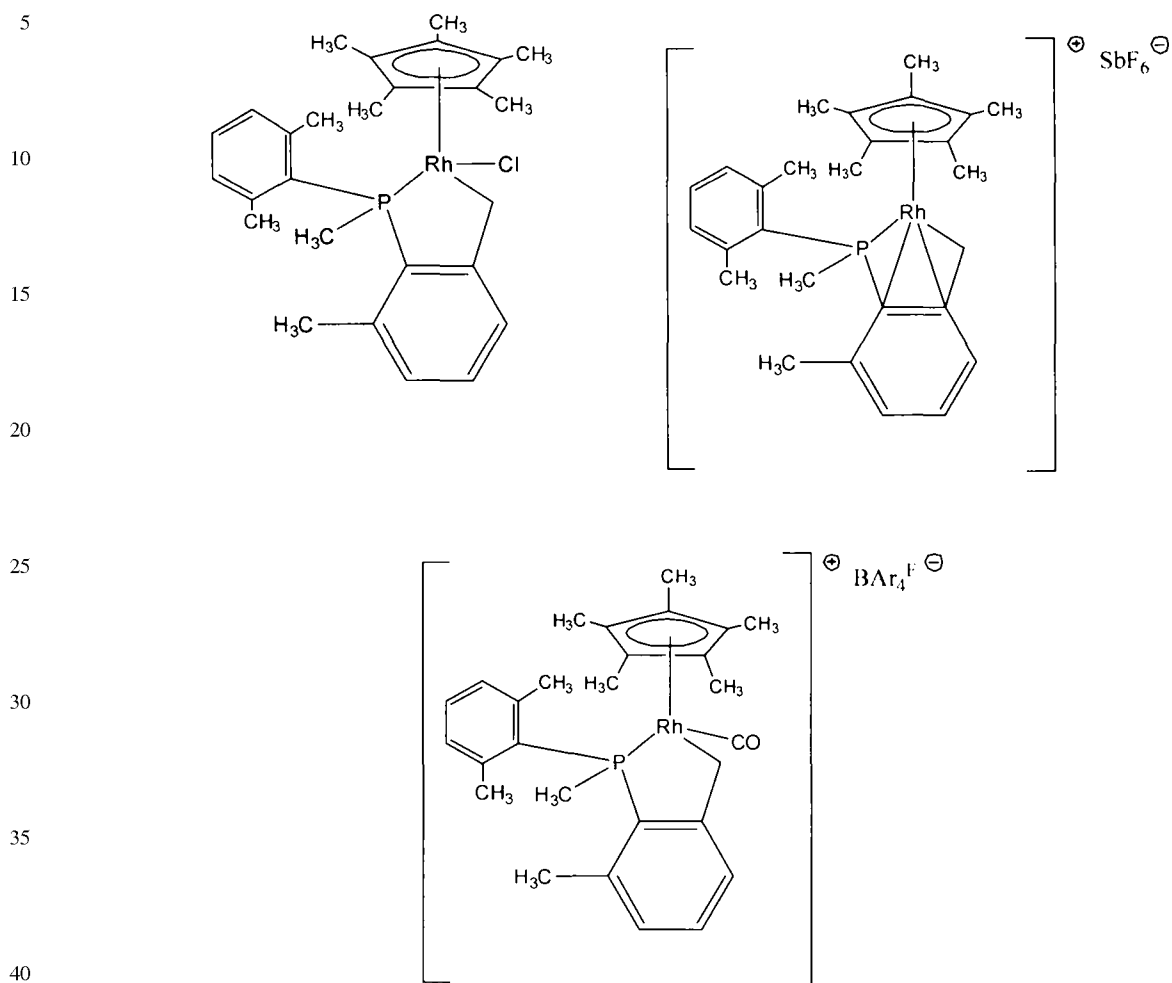
8. Compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 7 donde R₆ y R₈ son metilo.

65

9. Compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 donde R₇ es un arilo sustituido.

10. Compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 9 donde R₇ es xililo.

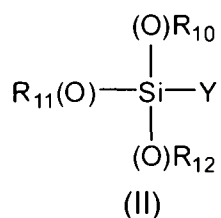
11. Compuesto de fórmula (I) que se selecciona del siguiente grupo:



12. Uso de un compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como catalizador.

13. Uso según la reivindicación 12 en reacciones de deuteración o tritización de silanos.

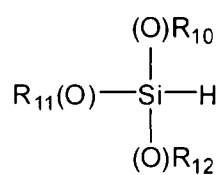
14. Procedimiento de obtención de un compuesto de fórmula general (II)



60 donde

Y es deuterio o tritio;

65 R_{10} , R_{11} y R_{12} se seccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, arilo o sililo, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (III)



10 (III)

donde

- 15 R_{10} , R_{11} y R_{12} se seccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo, arilo o sililo,
con deuterio o tritio en presencia de un compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 20 15. Procedimiento según la reivindicación 14 donde la reacción se realiza en presencia de un disolvente orgánico
que se selecciona entre CH_2Cl_2 , 1,2-dicloroetano, THF ó dietil éter.
- 25 16. Procedimiento según la reivindicación 14 donde la reacción se realiza en ausencia de disolvente.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 donde la reacción se realiza a una temperatura
de entre 20 y 50°C.
- 30 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17 donde la reacción se realiza a una presión de
entre 0,5 y 1 bar.

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 201000507

22 Fecha de presentación de la solicitud: 16.04.2010

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

51 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	J. CAMPOS et al., "Cyclometallation and hydrogen/deuterium exchange reactions of an arylphosphine ligand upon coordination to {Ir(η^5 -C ₅ Me ₅)}", Chemistry-A European Journal, 2010 [publicado el 11-01.2010, accesible en línea el 10-12-2009], vol. 16, nº 2, páginas 419-422	1,3-10,12
Y		2,11,13-18
Y	F. L. TAW et al., "Silicon-Hydrogen bond activation and formation of silane complexes using cationic Rhodium (III) complex", Organometallics, 2004, vol. 23, nº 4, páginas 886-890	2,11,13-18
A	M. B. SKADDAN et al., "Stoichiometric and catalytic deuterium and tritium labeling of "unactivated" organic substrates with cationic Ir(III) complexes", Organic Letters, 2004, vol. 6, nº 1, páginas 11-13	1-18
A	C. M. YUNG et al., "Stoichiometric and catalytic H/D incorporation by cationic Iridium complexes: A common monohydrido-iridium intermediate", J. Am. Chem. Soc., 2004, vol. 126, nº 40, páginas 13033-13043	1-18
A	S. R. KLEI et al., "Iridium (III) and Rhodium (III) complexes bearing chelating cyclopentadienyl-phosphine ligands as C-H activation catalysts for the deuteration of hydrocarbons in D ₂ O", Organometallics, 2002, vol. 21, nº 23, páginas 4905-4911	1-18

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
14.11.2011

Examinador
E. Davila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07F17/00 (2006.01)

C01G55/00 (2006.01)

C01G51/00 (2006.01)

C07B59/00 (2006.01)

C07F7/08 (2006.01)

B01J23/46 (2006.01)

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

C07F, C01G, C07B, B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, XPESP, WPI, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.11.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2,11, 13-18	SI
	Reivindicaciones 1,3-10,12	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-18	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	J. CAMPOS et al., Chemistry-A European Journal, 2010 [publicado el 11-01.2010, accesible en línea el 10-12-2009], vol. 16, nº 2, páginas 419-422	
D02	F. L. TAW et al., Organometallics, 2004, vol. 23, nº 4, páginas 886-890	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a complejos catiónicos de rodio, cobalto e iridio de fórmula general I que contienen ligandos de tipo ciclopentadienilo y una fosfina metalada. La invención también se refiere al uso de estos complejos como catalizadores en reacciones de deuteración y trititación de silanos, así como al procedimiento de obtención de silanos marcados isotópicamente de fórmula general II utilizando dichos complejos como catalizadores.

El documento D01, considerado el más próximo al objeto de la búsqueda, divulga complejos de Ir de tipo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{PR}_3)]$ obtenidos mediante ciclometalación de una bis(aril)fosfina $\text{PMe}(\text{Xyl})_2$ (siendo $\text{Xyl}=\text{2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) con el metaloceno $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}_2]$ y consiguiente funcionalización para obtener los compuestos 1, 2 y 4 (ver página 419). Estos complejos presentan actividad catalítica en procesos de intercambio de H/D y activación de enlaces C-H en general (ver página 421).

Las características de la invención recogidas en las reivindicaciones 1,3-10 y 12 ya son conocidas a la vista de lo divulgado en D01. Por lo tanto, esas reivindicaciones no se consideran nuevas ni con actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.

El problema técnico que plantea la solicitud radica en formular unos complejos de metales del grupo VIII capaces de ser utilizados como catalizadores en procesos de preparación de silanos sustituidos isotópicamente en condiciones suaves. La solución propuesta en la solicitud supone utilizar unos complejos catiónicos de Rh, Ir o Co con ligandos de tipo ciclopentadienilo y una fosfina metalada coordinada al metal y que se corresponden con la fórmula I, como queda recogido en las reivindicaciones 1, 12 y 14.

El documento D02 divulga complejos catiónicos de Rh (III) de fórmula $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)\text{Rh}(\text{Me})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)][\text{BAR}^*_4]$ que se utilizan para activar enlaces Si-H de compuestos triarilsilanos y trialquilsilanos en una solución de CD_2Cl_2 a bajas temperaturas (ver esquema 2, página 887).

Resulta obvio para un experto en la materia, sobre todo cuando se va a obtener el mismo resultado (como es la sustitución isotópica de silanos) emplear un catalizador que contenga Rh con ligandos ciclopentadienilo sustituidos y una bis(aril)fosfina metalada como el descrito en la invención, como catalizador alternativo al descrito en el documento D02. Por otra parte, y aunque no se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica anterior de manera específica el complejo de fórmula I donde el metal sea Rh, a la vista de lo descrito en D01 ésta sería una mera variación estructural de los complejos catiónicos de Ir descritos en D01.

En consecuencia, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 2,11,13-18 se considera que no implica actividad inventiva y no satisfacen el criterio establecido en el artículo 8.1 LP 11/1986.