



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Dendrimeros carbosilano funcionalizados en la periferia con una o dos capas metálicas

Inmaculada Angurell Purroy

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE BARCELONA

Departament de Química Inorgànica

**DENDRÍMEROS CARBOSILANO  
FUNCIONALIZADOS EN LA PERIFERIA CON  
UNA O DOS CAPAS METÁLICAS.**

Inmaculada Angurell Purroy

TESIS DOCTORAL

TD ANG

UNIVERSITAT DE BARCELONA

DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÀNICA

Programa de Doctorado de **Química**.

Bienio 1999-2001.

**DENDRÍMEROS CARBOSILANO  
FUNCIONALIZADOS EN LA PERIFERIA CON  
UNA O DOS CAPAS METÁLICAS.**

Memoria presentada por Inmaculada Angurell Purroy  
para optar al Título de Doctor en Química por la  
Universitat de Barcelona.

Barcelona, diciembre de 2005.

0700853855  
BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA

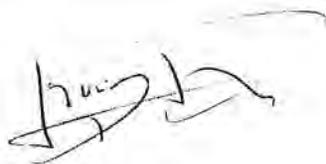


0700853855

ORIOI ROSSELL ALFONSO, Catedrático del  
Departament de Química Inorgànica de la Universitat de  
Barcelona.

CERTIFICA: que el trabajo titulado *Dendrimeros  
carbosilano funcionalizados en la periferia con una o dos  
capas metálicas* presentado por Inmaculada Angurell  
Purroy para aspirar al grado de Doctor en Química, se ha  
realizado bajo su dirección en el Departament de Química  
Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, diciembre de 2005

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Oriol Rossell', with a horizontal line extending to the right.

Dr. Oriol Rossell Alfonso

# Índice

<b>1. Introducción.</b>	<b>1</b>
1.1 Definición, características y propiedades.	3
1.2 Construcción y arquitectura.	4
1.3 Metalodendrimeros.	6
1.4 Aplicaciones.	7
1.5 Objetivos de este trabajo.	9
1.6 Bibliografía.	11
<b>2. Dendrimeros de tipo carbosilano.</b>	<b>15</b>
2.1 Introducción.	17
2.1.1. Definición y métodos de síntesis.	17
2.1.2. Funcionalización y propiedades.	20
2.2 Dendrimeros utilizados en este trabajo.	24
2.3 Bibliografía.	30
<b>3. Metalodendrimeros de rodio e iridio.</b>	<b>35</b>
3.1 Antecedentes bibliográficos.	37
3.2 Síntesis y caracterización de metalodendrimeros de rodio e iridio.	44
3.2.1 Dendrimeros con fragmentos $-MCl(cod)$ en la periferia de <b>1</b> , <b>2</b> , <b>3</b> y <b>4</b> .	46
3.2.2 Dendrimeros con fragmentos $-M(cod)$ en la periferia de <b>2</b> y <b>4</b> .	52
3.3 Estudios catalíticos.	58
3.3.1 Hidrogenación catalítica.	58
3.3.2 Resultados obtenidos.	61
3.4 Bibliografía.	66
<b>4. Metalodendrimeros de rutenio.</b>	<b>69</b>
4.1 Antecedentes bibliográficos.	71
4.2 Síntesis y caracterización de metalodendrimeros de rutenio.	85
4.2.1 Dendrimeros con fragmentos $-RuCl_2(p\text{-cimeno})$ en la periferia de <b>1</b> y <b>3</b> .	87
4.2.2 Dendrimeros con fragmentos $-RuCl_2(p\text{-cimeno})$ en la periferia de <b>2</b> . Reacción con $[AuCl(tht)]$ .	94
4.2.3 Dendrimeros con fragmentos $-RuCl(p\text{-cimeno})$ en la periferia de <b>2</b> .	101
4.2.4 Dendrimeros catiónicos con unidades $-RuXL(p\text{-cimeno})$ en la periferia de <b>1</b> y <b>3</b> .	109
4.2.4.1 Dendrimeros en los que $X= Cl$ y $L= py, 4\text{-CNpy}, 4,4'\text{-bipy}$ .	109

4.2.4.2 Dendrímeros en los que X= Cl y L= 4-pyPPh <sub>2</sub> , 4-pyPPh <sub>2</sub> AuCl.	120
4.2.4.3 Dendrímeros en los que X= OTf y L= 4-pyPPh <sub>2</sub> , 4-pyCHO, 4-pyPPh <sub>2</sub> =NP(S)(O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO) <sub>2</sub> .	124
4.3 Estudios catalíticos.	145
4.3.1 Proceso de transferencia de hidrógeno.	145
4.3.2 Resultados obtenidos.	148
4.4 Bibliografía.	155
<b>5. Dendrímeros con dos capas metálicas.</b>	<b>161</b>
5.1 Antecedentes bibliográficos.	163
5.2 Síntesis y caracterización de un dendrímero bimetalico de Rh y Fe.	168
5.3 Síntesis y caracterización de dendrímeros con dos capas metálicas derivados de I[Ru-bipy] <sub>4</sub> <sup>4+</sup> .	171
5.4 Síntesis y caracterización de dendrímeros con dos capas metálicas derivados de I[Ru(OTf)-pyPPh <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> <sup>4+</sup> .	175
5.4.1 Metalodendrímeros de rutenio y oro.	176
5.4.2 Metalodendrímeros de rutenio y paladio.	188
5.4.3 Metalodendrímeros de rutenio y rodio.	195
5.4.4 Cálculos teóricos.	199
5.5 Bibliografía.	203
<b>6. Dendrímeros de fósforo.</b>	<b>205</b>
6.1 Introducción.	207
6.2 Síntesis de dendrímeros de fósforo de tipo "surface-block".	212
6.2.1 Síntesis y caracterización de un dendrón soluble en agua.	213
6.2.2 Síntesis y caracterización de dendrones funcionalizados con metales de transición.	217
6.2.3 Síntesis y caracterización de "bis-dendrímeros".	223
6.3 Bibliografía.	229
<b>7. Conclusiones.</b>	<b>233</b>
<b>8. Parte experimental.</b>	<b>239</b>
8.1 Condiciones generales de trabajo.	241
8.2 Métodos y técnicas de caracterización.	241
8.3 Síntesis de dendrímeros carbosilano.	243
8.4 Síntesis de metalodendrímeros de rodio e iridio.	244
8.5 Síntesis de metalodendrímeros de rutenio.	250

8.6 Síntesis de dendrímeros con dos capas metálicas.	265
8.7 Síntesis de dendrímeros de fósforo.	273
8.8 Procedimientos en catálisis.	286
8.8.1 Hidrogenación del 1-hexeno.	286
8.8.2 Trasnferencia de hidrógeno.	286
8.9 Cálculos computacionales.	287
8.10 Bibliografía.	288
<b>Anexo.</b>	<b>291</b>
Coordenadas cartesianas de los modelos optimizados	293

# Abreviaturas

CPA	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	PAMAM	poli(amido amina)
Cat. Karstedt	diviniltetrametildisiloxano platino en xileno	DAB	diaminobutano
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametiletildiamina	PPI	poli(propilen imina)
cod	cis,cis-1,5-ciclooctadieno	SEC	size exclusion chromatography
Cp	ciclopentadienilo	FAB MS	Fast Atom Bombardment mass spectrometry
Cp*	pentametilciclopentadienilo	ES MS	electrospray mass spectrometry
acac	acetilacetato	MALDI-TOF MS	matrix-assisted laser-desorption ionization time-of-flight mass spectrometry
<sup>t</sup> BuOK	<i>tert</i> -butóxido de potasio		
<i>p</i> -cimeno	<i>para</i> -isopropilmetilbenceno		
thf	tetrahidrofurano	δ	desplazamiento químico
tht	tetrahidrotiofeno	<sup>o</sup> J(AB)	constante de acoplamiento entre A y B a n enlaces
py	piridina	TOF	Turnover Frequency
4,4'-bipy	4,4'-bipiridina	<i>o</i> -	orto-
4-pyPPh <sub>2</sub>	4-piridildifenilfosfina	<i>m</i> -	meta-
4-CNpy	4-cianopiridina	<i>p</i> -	para-
4-pyCHO	4-piridilcarboxaldehído	<i>i</i> -	carbono cuaternario ipso
dppf	1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno	<i>s</i>	singulete
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano	<i>s</i> <sub>br</sub>	singulete ancho
pyrphos	3,4-bis(difenilfosfino)pirrolidina	<i>d</i>	doblete
Josiphos	1-[2-(difenilfosfino)ferrocenil]etilciclohexilfosfina	<i>t</i>	triplete
BICOL	(±)-9H,9'H-[4,4]bicarbazole-3,3'-diol	<i>q</i>	cuadruplete
Xhanphos	9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)xanthene	<i>sep</i>	septuplete
AgOTf	triflato de plata (AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	<i>dd</i>	doble doblete
<i>t</i> -BOC	<i>tert</i> -butoxicarbonilo	<i>ddd</i>	doblete de doblete de dobletes
IR	Espectroscopia de infrarrojo	<i>m</i>	multiplete
RMN	Resonancia Magnética Nuclear	<i>pt</i>	pseudotriplete
NOE	Nuclear Overhauser Effect		
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy		
ROESY	Rotating frame Overhauser Effect Spectroscopy		
COSY	Correlation Spectroscopy		
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation		
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de protón		
RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia magnética nuclear de carbono-13 desacoplado de protón		
RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	Resonancia magnética nuclear de fósforo-31 desacoplado de protón		
RMN <sup>29</sup> Si{ <sup>1</sup> H}	Resonancia magnética nuclear de silicio-29 desacoplado de protón		
RMN <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}	Resonancia magnética nuclear de flúor-19 desacoplado de protón		

## **1. Introducción.**

## 1.1 DEFINICIÓN, CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES.

Un dendrímero se define como una macromolécula tridimensional, de estructura ramificada, que presenta una arquitectura regular bien definida. Estas moléculas se preparan mediante una secuencia iterativa de reacciones, en la que cada repetición adicional conduce a una generación mayor del compuesto. La monodispersidad y uniformidad de su estructura ramificada, como resultado de una síntesis controlada, son las señas de identidad que diferencian a los dendrímeros de otras estructuras poliméricas<sup>1</sup>.

El término dendrímero hace referencia a su aspecto característico y fue acuñado por Tomalia<sup>2</sup>. Deriva del griego *dendron*, que significa árbol y del sufijo *mer* que, por analogía con los polímeros, indica la unidad estructural más pequeña que se repite. Otros nombres que reciben este tipo de macromoléculas son arboroles o árboles moleculares y moléculas en cascada, que se refiere a las sucesivas etapas que son necesarias para su construcción.

La naturaleza *fractal*<sup>3</sup> de su ordenamiento las asemeja a algunas estructuras de gran simetría y belleza estética que se encuentran en la naturaleza, como son los cristales de hielo, los árboles, los corales, las estrellas de mar y las neuronas.

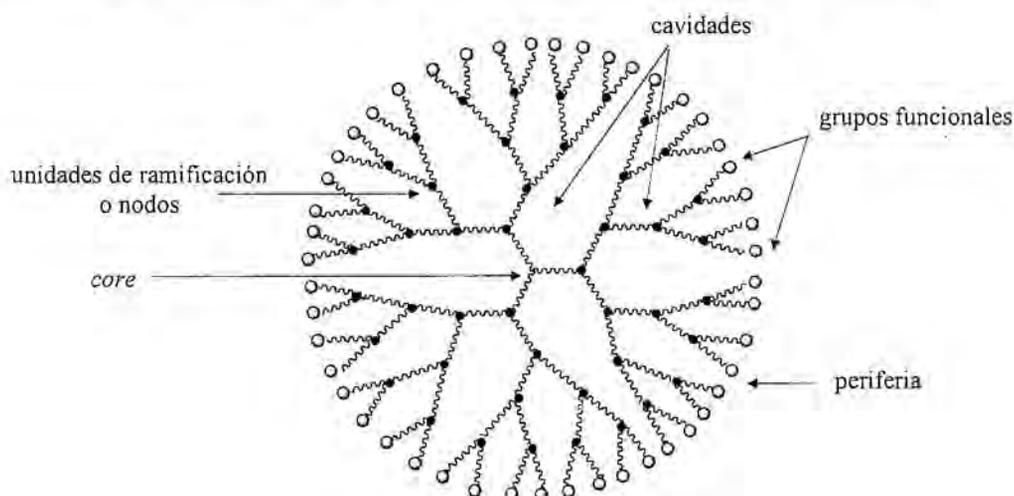


Figura 1.1 Estructura de un dendrímero.

Su estructura consiste en una molécula central llamada *core*, a partir de la cual se produce el crecimiento del dendrímero, capa a capa o generación tras generación, ramificándose en cada una de ellas. En la periferia del dendrímero se localizan los grupos funcionales, que le confieren propiedades específicas (figura 1.1).

Los dendrímeros más grandes adoptan estructuras globulares y pueden alcanzar tamaños nanoscópicos. La disposición globular, dinámica y flexible, puede ser alterada por elementos externos, como el disolvente o la fuerza iónica del medio. Esto daría lugar a una modificación de las características de la macromolécula originando, por ejemplo, descensos en la viscosidad o marcadas diferencias en solubilidad.

Al aumentar la generación, los grupos funcionales de la periferia cada vez se encuentran más próximos, llegando a una situación extrema conocida con el nombre de congestión superficial. A partir de esta generación, el crecimiento de la especie deja de ser monodisperso debido a que se forman defectos estructurales. La máxima generación que se alcanza recibe el nombre de límite *starburst*.

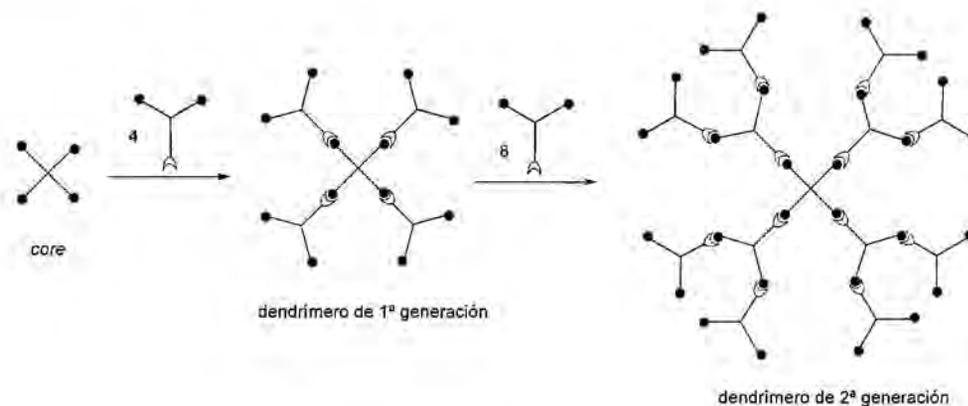
Otra característica de los dendrímeros es que pueden albergar en su interior cavidades internas y canales, que pueden ser modificados con el diseño de la macromolécula y pueden encapsular moléculas en su interior, de forma reversible o irreversible<sup>4</sup>.

## 1.2 CONSTRUCCIÓN Y ARQUITECTURA.

Los dendrímeros se construyen mediante métodos iterativos. La primera estrategia sintética fue propuesta por Vögtle en 1978 y describía la síntesis en cascada de poliaminas ramificadas acíclicas<sup>5</sup>. Aunque el crecimiento del dendrímero topó con algunos problemas, permitió demostrar que era posible crecer polímeros de una manera controlada a partir de la repetición de un ciclo de reacciones. Desde entonces, el interés por la síntesis de este nuevo tipo de macromoléculas ha crecido exponencialmente, como demuestran las numerosas publicaciones que existen en este campo<sup>6-8</sup>.

Básicamente, existen dos estrategias para la síntesis de dendrímeros. En el primer método, denominado **método divergente**, el dendrímero crece, generación a

generación y desde el interior hacia la superficie, a partir de una molécula central o *core* sobre la cual se van adicionando unidades de repetición (esquema 1.1). Este método fue desarrollado, de forma independiente, por los grupos de Denkenwalter<sup>9</sup>, Tomalia<sup>10</sup> y Newkome<sup>11</sup>.

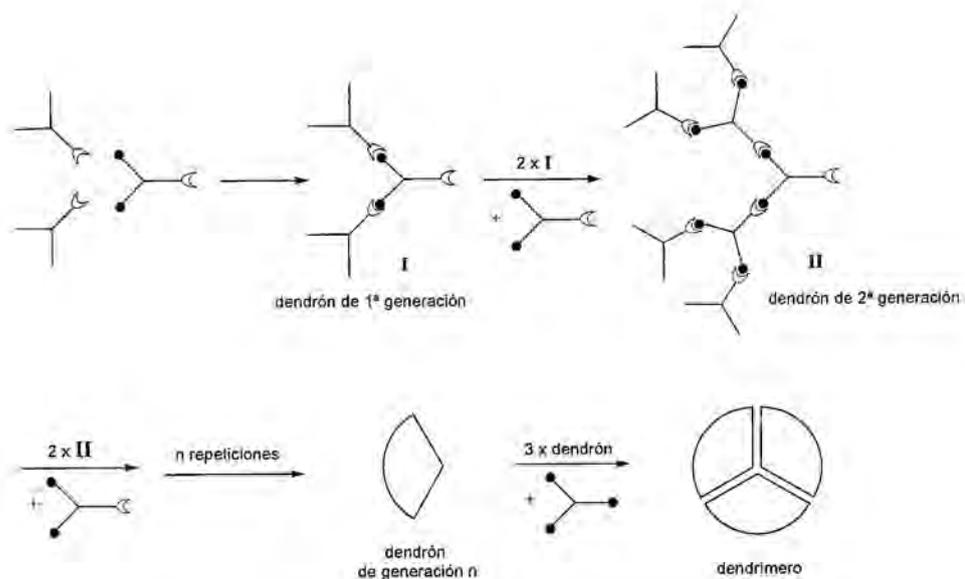


Esquema 1.1 Síntesis de dendrímeros mediante un método divergente.

El principal inconveniente que presenta es que requiere la utilización de un exceso de reactivos con el fin de asegurar la reactividad de todas las posiciones periféricas y conseguir un crecimiento regular. La eliminación posterior de este exceso de reactivo no siempre es fácil. Además, a medida que aumenta el tamaño del dendrímero aumenta el número de grupos funcionales en la periferia, de manera que las ramas se encuentran cada vez más próximas en el espacio y se facilita la formación de defectos estructurales. Para que este método sea eficiente, las reacciones involucradas deben ser cuantitativas y deben proporcionar el menor número posible de subproductos. De este modo, se pueden conseguir polidispersidades pequeñas.

El segundo método, denominado **método convergente**, fue introducido por Fréchet en 1990<sup>12</sup> y la síntesis se realiza desde la periferia hacia el interior. El primer paso consiste en obtener una serie de moléculas hiperramificadas denominadas *dendrones*, que poseen una función reactiva en el punto focal. Estos dendrones pueden aumentar su tamaño hasta una determinada generación *n*. La formación del dendrímero

se completa mediante el ensamblaje de estos dendrones sobre un núcleo central polifuncional, a través de la función focal (esquema 1.2).



Esquema 1.2 Síntesis de dendrímeros mediante un método convergente.

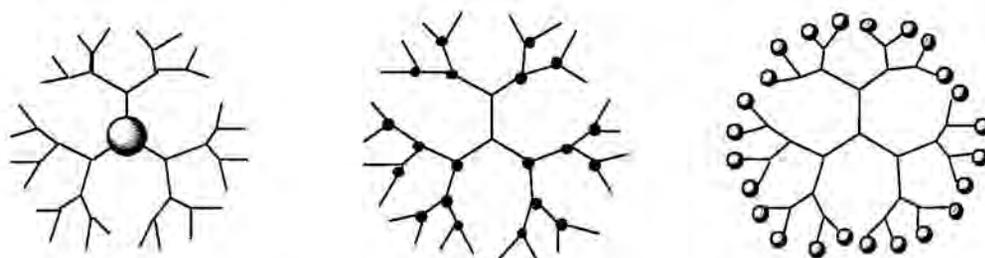
La aplicación de este método permite minimizar los defectos estructurales del dendrímero, evita la utilización de gran exceso de reactivos y facilita la purificación. Sin embargo, si los dendrones son muy voluminosos, el ensamblaje final alrededor de un núcleo central puede estar impedido estéricamente, y el dendrímero dejaría de ser monodisperso.

Se han descrito, además, otras estrategias sintéticas orientadas a minimizar los pasos necesarios para la obtención de dendrímeros de generaciones elevadas. Éstas combinan los principios de los métodos divergente y convergente<sup>13</sup>.

### 1.3 METALODENDRÍMEROS.

Inicialmente, el objetivo de los investigadores era la síntesis de dendrímeros de gran tamaño. Sin embargo, en los últimos años el interés se ha desplazado hacia la síntesis de árboles moleculares con grupos funcionales que puedan servir para obtener nuevos materiales con propiedades específicas. Entre este tipo de árboles moleculares

cabe destacar aquellos que contienen metales, denominados **metalodendrimeros**. En ellos, el centro metálico puede estar situado en el núcleo, puede formar parte del esqueleto dendrítico o puede estar ubicado en la periferia (figura 1.2).



**Figura 1.2** Localización de los centros metálicos en la estructura de un dendrímoro.

La incorporación de centros metálicos a dendrimeros fue iniciada por los grupos de Balzani<sup>14</sup> y Newkome<sup>15</sup> a principios de los años 90, utilizando los metales como puntos de ramificación o introduciéndolos mediante complejación en puntos de unión específicos, respectivamente. Desde entonces, ha habido un interés creciente por estudiar este tipo de moléculas, ya que la incorporación de metales confiere a los dendrimeros novedosas e interesantes propiedades físicas, ópticas, electroquímicas, fotoquímicas, biológicas y catalíticas<sup>16</sup>.

#### 1.4 APLICACIONES.

En los últimos años, los rápidos avances en la síntesis de dendrimeros han conllevado un aumento del interés por la búsqueda de potenciales aplicaciones de estas macromoléculas. Sus propiedades físicas y químicas y la capacidad de modularlas cambiando el número, la naturaleza química y la posición relativa de las unidades funcionales de su estructura ha dado lugar a su utilización en campos diversos, que van desde la biología a la ciencia de materiales<sup>17</sup>.

En el campo de la **medicina**, los dendrimeros se han utilizado para diagnósticos como agentes de imagen por resonancia magnética (MRI) así como en terapia, como sistemas de transporte de fármacos<sup>18</sup>. La capacidad de los dendrimeros de poseer un elevado número de grupos funcionales periféricos hace que se amplifique o multiplique

la actividad de estos compuestos si se compara con las moléculas tradicionales, con un solo grupo funcional. También han sido aprovechados para la encapsulación de moléculas activas de muy diversos tipos, que ha llevado a la obtención de sistemas *host-guest* o de reconocimiento molecular.

La **catálisis** es otro de los campos de aplicación de mayor envergadura de los dendrímeros, ya que combinan las ventajas de los catalizadores homogéneos y heterogéneos<sup>19</sup>. Por una parte, es posible controlar el número y la estructura de los centros activos y, debido a su tamaño nanoscópico, el catalizador puede ser separado fácilmente del medio una vez terminada la reacción mediante técnicas de ultrafiltración o diálisis. Además, son solubles en un amplio rango de disolventes orgánicos. Por otro lado, la localización del centro activo en el *core* del dendrímero permite estudiar el efecto del “aislamiento” del catalizador, mientras que la funcionalización periférica da lugar a una alta densidad local de centros activos, que puede transformarse en un efecto catalítico favorable (*efecto dendrítico*<sup>20</sup>).

Los dendrímeros se utilizan también como plantillas para la síntesis de nanopartículas, así como para su estabilización<sup>21</sup>.

En el campo de la **ciencia de materiales**, el tamaño nanométrico de los dendrímeros permite la elaboración de nanoarquitecturas y dispositivos. La importancia de los dendrímeros en este campo recae en su uso para el desarrollo de nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánico, así como para la modificación, de forma controlada, de superficies inorgánicas<sup>22</sup>. Un ejemplo son los denominados “dendri-chips”<sup>23</sup>.

Una prueba de que la química de los dendrímeros ha empezado una evolución hacia las aplicaciones comerciales es que, actualmente, empresas como *Aldrich*, *DSM*, *Starpharma*, *Dendritic NanoTechnologies Inc. (DNT)* o *Tokio Kasei Co.*, comercializan dendrímeros.

Por ejemplo, *Starpharma Holdings* se centra en el desarrollo y aplicación de nanotecnologías de dendrímeros como fármacos para diferentes tipos de enfermedades, con productos como el VivaGel<sup>TM</sup>, para la prevención del VIH. Por su parte, *Dendritic NanoTechnologies Inc.*, la empresa fundada por D. Tomalia, es el distribuidor líder de polímeros dendríticos<sup>17b</sup>.

Debido a que la síntesis de dendrímeros a escala industrial todavía presenta problemas económicos, algunas empresas están desarrollando nuevos materiales poliméricos hiperramificados, que se diferencian de los dendrímeros en que no son ni monodispersos ni poseen una estructura perfectamente definida, pero que se preparan en un solo paso y en los que no es necesaria una purificación exhaustiva para explotar sus propiedades<sup>24</sup>. Estas sustancias conservan las propiedades de los polímeros no lineales y poseen un alto número de grupos funcionales activos en la periferia. Estos polímeros abren la posibilidad a un uso tecnológico más extendido debido al menor coste de los mismos, mientras que los compuestos monodispersos, sin errores de crecimiento, pueden seguir siendo estudiados como prototipos o utilizados en procesos con alto valor añadido (*high technical applications*).

Por ejemplo, la compañía *DSM* comercializa un producto, denominado *Astramol*<sup>TM</sup>, que es un dendrímero que se utiliza para aplicaciones *high-tech* (materiales electrónicos, diagnosis, transfecciones de DNA, células solares) y otro, denominado *Hybrane*<sup>TM</sup>, que es un polímero hiperramificado, y que, al ser más económico, puede ser aplicado en campos como el de los detergentes, la química del textil y del papel, aditivos para plásticos, pinturas y en la industria del petróleo para evitar la formación de cristales de agua<sup>25</sup>.

## 1.5 OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO.

Nuestro grupo de investigación inició en el año 1997 una línea de trabajo orientada a la obtención de sistemas dendríticos, con esqueleto carbosilano, como precursores de metalodendrímeros. La funcionalización de la periferia con grupos difenilfosfina permitió la coordinación a unidades metálicas, tales como  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  y  $[\text{MCl}_2(\text{cod})]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ )<sup>26</sup>. Los sistemas de paladio resultaron ser precursores catalíticos en el proceso de hidrovilación del estireno, mientras que los metalodendrímeros de oro sirvieron como precursores en la obtención de los primeros dendrímeros decorados en la periferia con clústers metálicos.

Siguiendo esta línea de trabajo en esta memoria nos planteamos como objetivos:

- 1- Síntesis y caracterización de metalodendrimeros con esqueleto carbosilano, con los metales de transición rodio, iridio y rutenio.
- 2- Estudio de las propiedades catalíticas de los nuevos metalodendrimeros en procesos homogéneos.
- 3- Búsqueda de nuevos métodos de síntesis para la obtención de sistemas dendríticos con dos capas metálicas.

Esta memoria se ha dividido en seis capítulos:

En el **capítulo 1** se hace una breve introducción de la química de los dendrimeros.

En el **capítulo 2** se presentan los dendrimeros carbosilano que se han utilizado como precursores en este trabajo.

El **capítulo 3** recoge la síntesis y la caracterización de metalodendrimeros, neutros y catiónicos, de rodio e iridio. Además, se presentan los resultados obtenidos en la aplicación de los mismos como catalizadores en el proceso de hidrogenación del 1-hexeno.

En el **capítulo 4** se describen los metalodendrimeros de rutenio sintetizados, así como los resultados obtenidos en su uso como precursores catalíticos en la transferencia de hidrógeno del 2-propanol a la ciclohexanona.

En el **capítulo 5** se exponen los métodos de síntesis utilizados para la obtención de dendrimeros con dos capas de metales: Rh-Fe, Ru-Rh, Ru-Ru, Ru-Au, Ru-Pd y Ru-Rh.

Por último, en el **capítulo 6** se describe la síntesis de dendrimeros de tipo "surface-block", desarrollado durante una estancia de tres meses en el grupo del Prof. Jean-Pierre Majoral del CNRS de Toulouse.

## 1.6 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] a) A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665. b) H. B. Meikelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1571. c) N. Ardoin, D. Astruc, *Bull. Soc. Chim Fr.* **1995**, *132*, 875.
- [2] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2466.
- [3] D. A. Tomalia, A. M. Taylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138.
- [4] D. Boris, M. Rubinstein, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7251.
- [5] E. W. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155.
- [6] G. R. Newkome, *Advances in Dendritic Macromolecules*, JAI, Greenwich, CT, 1994.
- [7] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, Germany, 1996.
- [8] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2001.
- [9] a) R. G. Denkewalter, J. Kolc, W. J. Lukasavage, US Pat 4, 289, 872 (1981). b) R. G. Denkewalter, J. Kolc, W. J. Lukasavage, US Pat 4, 360, 646, (1982). c) R. G. Denkewalter, J. Kolc, W. J. Lukasavage, US Pat 4, 410, 688, (1983).
- [10] D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Klallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J. (Tokyo)* **1985**, *50*, 2003.
- [11] G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *17*, 117.
- [12] a) C. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010. b) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1991**, 1059. c) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
- [13] a) A. V. Maraval, J. Pyzowsky, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6043. b) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252. c) T. Kawaguchi, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2159. d) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. Fréchet,

- Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 82. e) W. Dehaen, B. Forier, G. L'abbé, *Chem Commun.* **1996**, 2143. f) J. M. J. Fréchet, R. Spindler, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1993**, 913. g) F. Zeng, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5326.
- [14] a) G. Denti, S. Serroni, S. Campagna, V. Ricevuto, V. Balzani, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *182*, 127. b) S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1493. c) S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, M. Ciano, A. Juris, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2982. d) G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944.
- [15] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1176.
- [16] a) G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689. b) C. Gorman, *Adv. Mat.* **1998**, *10*, 295. c) M. Dasgupta, M. B. Peori, A. K. Kakkar, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 223. d) I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 395. e) F. J. Stoddat, T. Welton, *Polyhedron* **1999**, *18*, 3575. f) P. A. Chase, R. J. M. Klein Gevink, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4016. g) P. Ceroni, V. Vicinelli, M. Maestri, V. Balzani, S. Lee, J. van Heyst, M. Gorka, F. Vögtle, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4375.
- [17] a) J. F. Nierengarten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2830. b) B. Halford, *Chemical & Engineering News* **2005**, *83*, 24, 30. c) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 884. d) B. Romagnoli, W. Hayes, *J. Mat. Chem.* **2002**, *12*, 767.
- [18] a) J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van der Berg, E. W. Meijer, *Science*, **1994**, *266*, 1226. b) M. T. Morgan, M. A. Carnahan, C. E. Immoos, A. A. Ribeiro, S. Finkelstein, S. J. Lee, M. W. Grinstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15485. c) C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 715. d) U. Boas, P. M. H. Heegaard, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 43. e) R. Haag, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 327. f) S. E. Stiriba, H. Frey, R. Haag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1329.

- [19] a) D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2991. b) R. van Heerbeek, R. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3717. c) L. J. Twyman, A. S. H. King, I. K. Martin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 69. d) D. Astruc, *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 1101. e) C. Müller, M. G. Nijkamp, D. Vogt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *20*, 3997.
- [20] H. F. Chow, C. F. Leung, G. X. Wang, Y. Y. Yang, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 735.
- [21] Y. Niu, R. M. Crooks, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 1049.
- [22] a) C. Sánchez, G. J. De A. A. Soler-Illia, F. Ribot, D. Groso, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 1131. b) P. H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 1153.
- [23] a) A. M. Caminade, V. Maraval, R. Laurent, C. O. Turrin, P. Sutra, F. Leclaire, L. Griffe, P. Marchand, C. Baudoin-Dehoux, C. Rebout, J. P. Majoral, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 791. b) E. Trevisiol, V. Le Berre-Anton, J. Leclaire, G. Pratviel, A. M. Caminade, J. P. Majoral, J. M. Francois, B. Meunier, *New J. Chem.* **2003**, *27(12)*, 1713. c) A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Mat. Chem.* **2005**, *15*, 3643.
- [24] a) M. Q. Slagt, S. E. Stiriba, H. Kautz, R. J. M. K. Gebbink, H. Frey, G. van Koten, *Organometallics* **2004**, *23*, 1525. b) M. Schlögl, S. Riethmueller, C. Troll, M. Möller, B. Rieger, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4004. c) C. Schlenk, A. W. Kleij, H. Frey, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 19. d) Z. Guan, P. M. Cotts, E. F. McCord, S. J. McLain, *Science* **1999**, *283*, 2059. e) G. Chen, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2662.
- [25] P. Froehling, *J. Polym. Sci. A.* **2004**, *42*, 3110.
- [26] a) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Muller, J. I. Ordinas, M. Font-Bardia, X. Solans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2477. b) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *Organometallics* **1999**, *18*, 5191. c) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 245. d) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, V. Maraval, R. Laurent, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 33.

## **2. Dendrimeros de tipo carbosilano.**

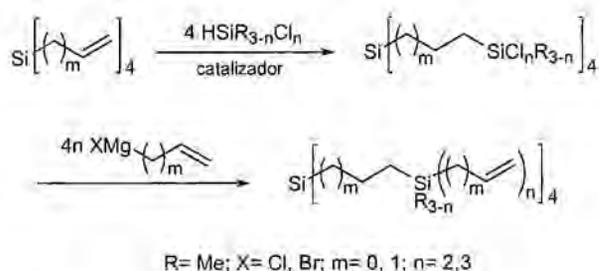
## 2.1 INTRODUCCIÓN.

### 2.1.1 Definición y métodos de síntesis.

Los dendrimeros que contienen silicio se pueden clasificar en tres amplios grupos, de acuerdo con el tipo de enlace que forman los átomos de silicio: los siloxanos, que poseen uniones Si-O, los polisilanos, con uniones del tipo Si-Si y los carbosilanos, con enlaces del tipo Si-C.

De todos ellos, los dendrimeros de tipo carbosilano constituyen el grupo más bien representado debido a que son cinética y termodinámicamente moléculas muy estables gracias a la elevada energía de disociación del enlace Si-C (306 KJ/mol), comparable a la del enlace C-C (345 KJ/mol), que permite la síntesis de dendrimeros de elevada generación. Además, la baja polaridad del enlace Si-C confiere inercia química al esqueleto dendrítico, propiedad muy importante para su posterior funcionalización sin que se vea alterada su estructura<sup>1</sup>.

La química del silicio ofrece reacciones cuantitativas apropiadas para la construcción de dendrimeros sin defectos estructurales<sup>1</sup>. Hasta la fecha, la mayoría de los dendrimeros de tipo carbosilano se han sintetizado siguiendo un método divergente con una secuencia repetitiva de dos etapas: una hidrosililación con clorosilanos catalizada por platino y una alquenilación con reactivos de Grignard (esquema 2.1).



Esquema 2.1 Síntesis divergente de un dendrímoro carbosilano típico.

El éxito de la síntesis de dendrimeros mediante un método divergente reside en conseguir que todas las reacciones llevadas a cabo en las diferentes etapas del proceso tengan conversiones elevadas además de prevenir la formación de defectos

estructurales. El mayor problema asociado a la reacción de hidrosililación radica en el control de la regioselectividad de la adición Si-H sobre la olefina. Por ejemplo, en la adición de un silano de estructura  $R_3SiH$  a una olefina terminal  $R'CH=CH_2$  se pueden formar dos aductos: el aducto  $\alpha$ ,  $R_3SiCH(R')CH_3$  y el aducto  $\beta$ ,  $R_3SiCH_2CH_2R'$ . Para conseguir que la reacción de hidrosililación sea regioselectiva y cuantitativa se debe controlar de manera exhaustiva la temperatura de la reacción y se debe elegir el disolvente apropiado. Por otra parte, la reacción de alqueniación con reactivos de Grignard está condicionada al uso de espaciadores alquílicos cortos ya que los reactivos de Grignard de cadena con mayor longitud dan lugar a reacciones con menores rendimientos<sup>2</sup>.

A pesar de estos inconvenientes, el método de síntesis de dendrímeros carbosilano ofrece una gran flexibilidad y versatilidad. Por ejemplo, en función del agente de hidrosililación escogido ( $HSiMe_2Cl$ ,  $HSiMeCl_2$ ,  $HSiCl_3$ ) se puede controlar el grado de ramificación del dendrímero. También la longitud de la cadena alquílica del espaciador (dos o tres unidades metilénicas) puede ser fácilmente modulada. Por último, las moléculas utilizadas como *core* pueden ser muy diversas<sup>3</sup> aunque las más utilizadas son el tetravinilsilano y el tetraalilsilano.

En 1978 Fetters y colaboradores<sup>4</sup> ya describieron por primera vez la reacción de hidrosililación con diclorometilsilano para obtener polímeros en forma de estrella. Sin embargo, no fue hasta los años 1992 y 1993 cuando los grupos de van Leeuwen<sup>5</sup>, Roovers<sup>6</sup> y Papkov<sup>7</sup>, de manera independiente, describieron la síntesis de dendrímeros con esqueleto carbosilano mediante este método. Van Leeuwen y colaboradores utilizaron como *core* tetraalilsilano, triclorosilano como reactivo de hidrosililación y bromuro de alilmagnesio como agente alquilante. De esta manera obtuvieron dendrímeros hasta la quinta generación. En cambio, Zhou y Roovers iniciaron la síntesis a partir del tetravinilsilano y construyeron dendrímeros de cuarta generación utilizando diclorometilsilano para las etapas de hidrosililación y bromuro de vinilmagnesio para las de alqueniación. De este modo, obtuvieron un dendrímero más abierto y corroboraron la inexistencia de defectos estructurales mediante la técnica de *Size Exclusion Chromatography* (SEC). Por último, Papkov y colaboradores utilizaron

trialilmetsilano como *core*, metildiclorosilano en las etapas de hidrosililación y bromuro de alimagnesio en la vinilación. En la figura 2.1 se muestra la segunda generación de los dendrimeros sintetizados por van Leeuwen (a), Roovers (b) y Papkov (c).

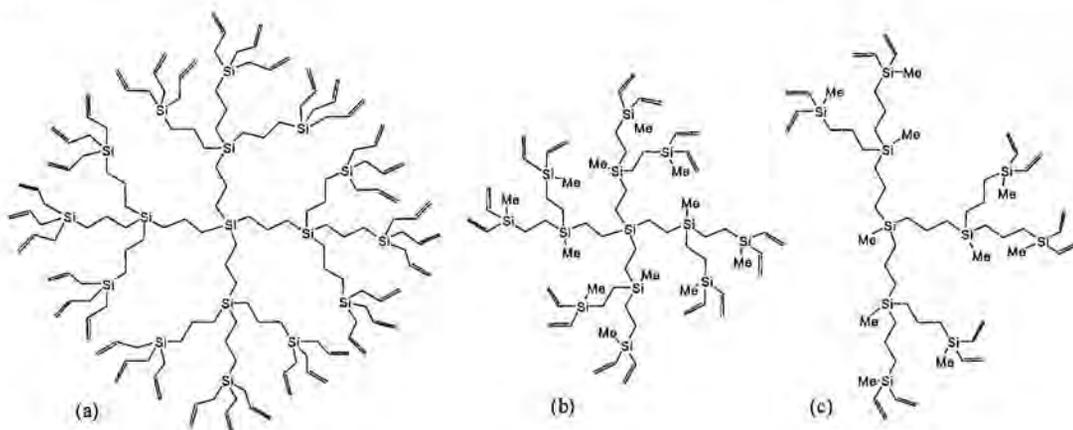


Figura 2.1 Dendrimeros de segunda generación sintetizados por van Leeuwen (a), Roovers (b) y Papkov (c).

Una modificación de este proceso consiste en utilizar grupos alquinilo en lugar de grupos vinilo o alilo. Kim y colaboradores<sup>8</sup> partieron de  $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4$  y con reacciones sucesivas de hidrosililación con  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$  y de alquilaciones con  $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{Ph}$  obtuvieron dendrimeros hasta la tercera generación. En la figura 2.2 (a) se muestra la segunda generación de este tipo de dendrimeros.

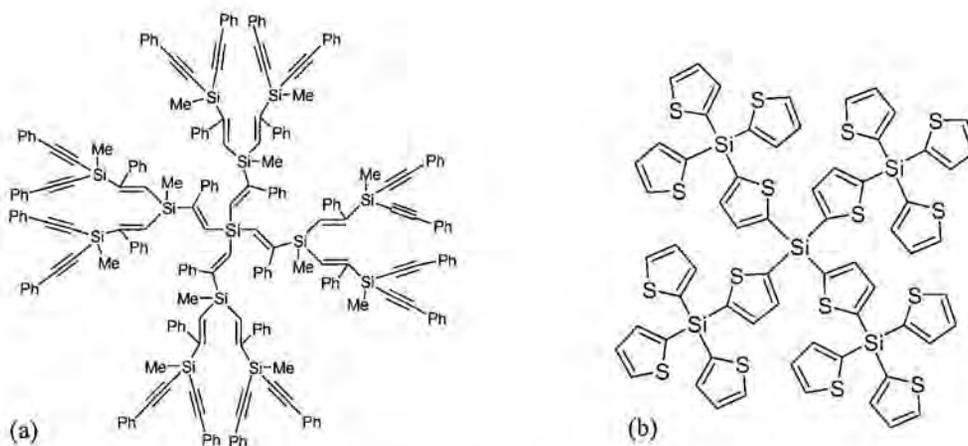


Figura 2.2 Dendrimeros carbosilanos descritos por Kim (a) y Nakayama (b).

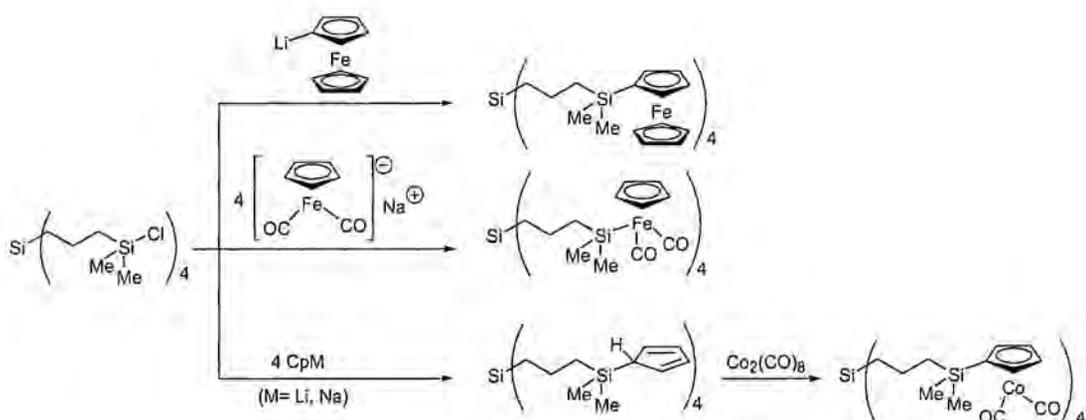
Otro sistema diferente de dendrímeros de tipo carbosilano es el descrito por Nakayama y Lin<sup>9</sup>, que sintetizaron la primera generación de dendrímeros compuestos por dieciséis anillos de tiofeno (figura 2.2 (b)).

### 2.1.2 Funcionalización y propiedades.

En general, los dendrímeros carbosilano presentan estructuras que poseen una gran flexibilidad, que se pone de manifiesto mediante bajas temperaturas de transición vítrea (por debajo de 0°C)<sup>10,11</sup>. Además, la inercia química de su esqueleto hace que se utilicen como soportes de otros grupos funcionales que confieren al dendrímero una aplicación específica en campos muy diversos como son la catálisis<sup>12</sup>, la química *host-guest*<sup>3,13</sup> o la síntesis de cristales líquidos<sup>14</sup>. Por otra parte, en los últimos años se han llevado a cabo diversos estudios estructurales y conformacionales de las arquitecturas dendríticas para intentar predecir sus propiedades<sup>15</sup>.

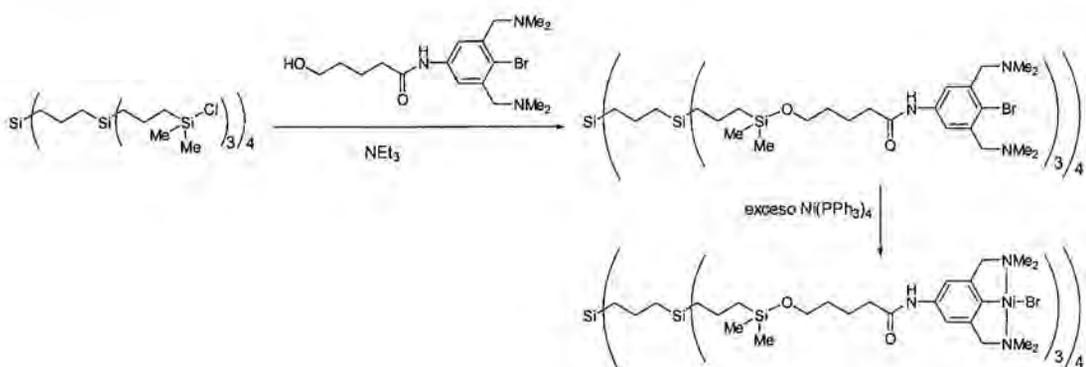
La mayor parte de los dendrímeros de tipo carbosilano poseen átomos de cloro o grupos alilo o vinilo en la periferia por lo que su funcionalización comporta la modificación de estos grupos terminales<sup>3,16</sup>.

Entre las reacciones más usuales sobre el enlace Si-X (X= Cl, Br) se encuentran: a) la utilización de sales de litio, de sodio o de reactivos de Grignard; b) el uso de aminas o de alcoholes y c) las reducciones, que permiten la obtención de enlaces Si-H. La utilización de sales de litio, de sodio o de reactivos de Grignard ha llevado a la formación, o bien de compuestos poliméricos<sup>17</sup> o a la de compuestos organometálicos<sup>17,18</sup>. Por ejemplo, la reacción del ferrocenil litio con la primera y segunda generación de dendrímeros carbosilano con enlaces Si-Cl da lugar a un dendrímero organometálico de hierro<sup>19</sup> (esquema 2.2). Mediante la reacción del mismo tipo de compuestos con Na[CpFe(CO)<sub>2</sub>] se pueden obtener dendrímeros que poseen uniones silicio-hierro<sup>19b,20</sup>. Dendrímeros organometálicos de cobalto análogos se pueden obtener en dos etapas,<sup>19b,20</sup> según se muestra en la esquema 2.2.



**Esquema 2.2** Obtención de dendrímeros organometálicos por funcionalización del enlace Si-Cl con sales de sodio y de litio.

El uso de aminas o de alcoholes también ha llevado a la formación de compuestos organometálicos<sup>18a,19,21</sup>. Por ejemplo, la reacción de las unidades Si-Cl de la periferia de dendrímeros de tipo carbosilano de primera y segunda generación con un grupo alcohol, con unidades terminales diaminoaril y bromuro, en presencia de  $\text{NEt}_3$  y la posterior reacción con el compuesto  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$  llevó al grupo de van Koten a obtener el primer catalizador dendrítico<sup>22</sup> (esquema 2.3).



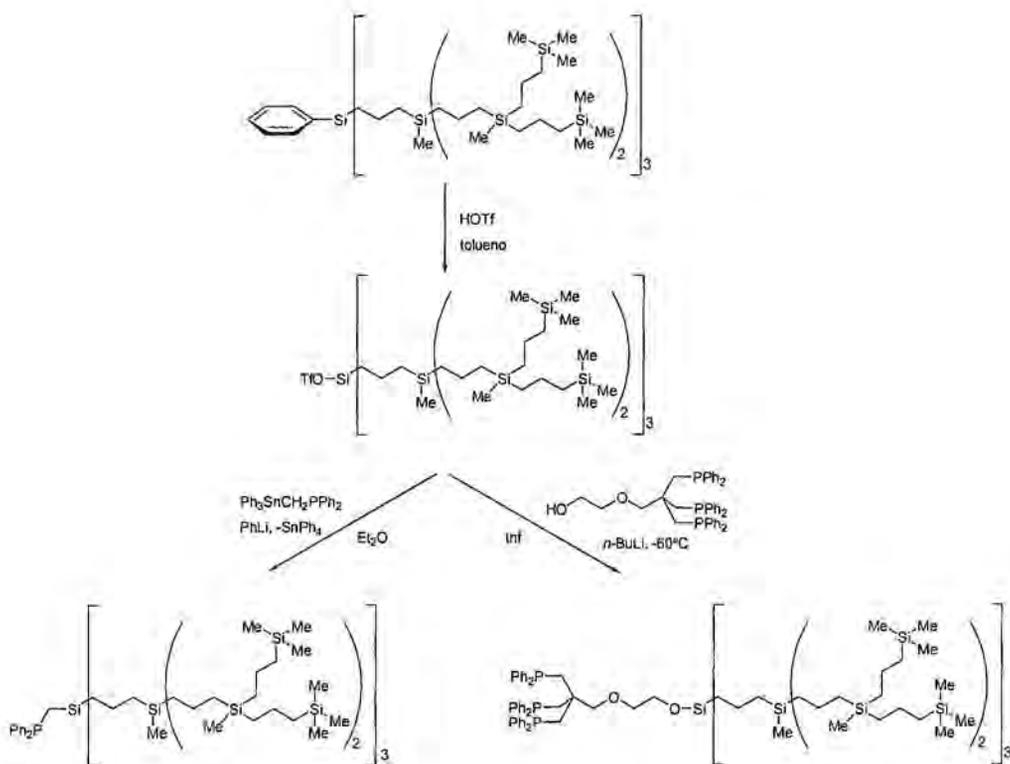
**Esquema 2.3** Síntesis de la segunda generación de un dendrímero carbosilano organometálico de Ni.

Las unidades Si-Cl pueden reducirse a Si-H con el hidruro de aluminio y litio. Estas especies pueden ser precursores de dendrímeros organometálicos<sup>20,23</sup> o pueden utilizarse como reactivos en procesos de hidrosililación<sup>24</sup>.

Todas las reacciones que se han llevado a cabo sobre las funciones silicio-alilo o silicio-vinilo comportan la adición de compuestos con hidrógenos lábiles (silanos, mercaptanos y boranos) sobre el enlace C=C. Mediante reacciones de hidrosililación con compuestos como  $\text{HSi}(\text{Me})_2\text{-OSi}(\text{Me}_2)\text{-(CH}_2)_n\text{-COOR}$  se han obtenido dendrímeros con propiedades de cristales líquidos<sup>15a</sup>. Por otro lado, la reacción con el silano  $\text{HSi}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Cl}$  y la posterior reacción con  $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{X}$  ( $\text{X} = \text{NMe}_2, \text{OH}, \text{SO}_3\text{Na}$ ) ha permitido la obtención de dendrímeros solubles en agua<sup>25</sup>. Otras reacciones llevadas a cabo para funcionalizar este tipo de dendrímeros son la hidrosulfuración<sup>11a,26</sup>, la hidroestannación<sup>27</sup>, la hidrozirconación<sup>28</sup> o la hidroborcación<sup>11b</sup>.

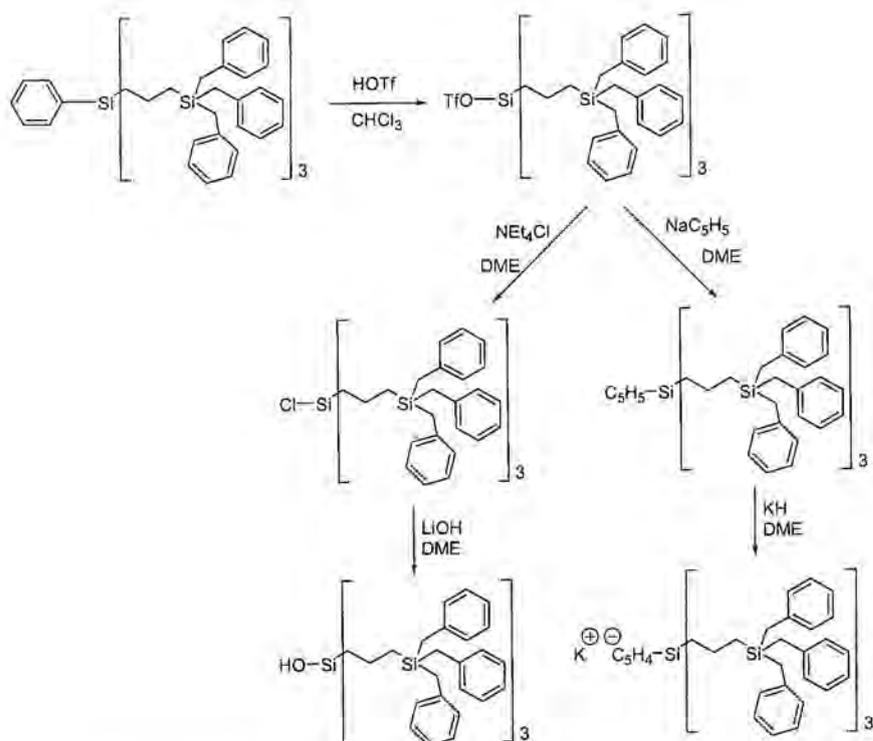
Es interesante resaltar la funcionalización de dendrímeros de tipo carbosilano con fosfinas por su facilidad para coordinar metales de transición en estados de oxidación bajos<sup>29</sup>. La principal aplicación de estos dendrímeros, una vez metalados, ha sido la catálisis homogénea. Concretamente, en nuestro grupo de investigación se han sintetizado dendrímeros de tipo carbosilano hasta la tercera generación funcionalizados con grupos difenilfosfina, siguiendo la estrategia utilizada por Schore<sup>30</sup> para la formación de compuestos del tipo  $\text{SiXYZCH}_2\text{PPh}_2$ , donde X, Y, Z = H, Me, Ph o Cl. El proceso consiste en la síntesis previa del organolítico de la fosfina terciaria, en este caso  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2\cdot\text{TMEDA}$ <sup>31</sup>, y su posterior reacción con el dendrímero con enlaces Si-Cl de la periferia<sup>32</sup>. Estos dendrímeros funcionalizados con fosfinas se han utilizado como precursores de metalodendrímeros de paladio<sup>33</sup>, de platino<sup>33</sup> o de oro<sup>34</sup> e incluso han permitido decorar la periferia del dendrímero con clusters metálicos<sup>34,35</sup>. Los metalodendrímeros de paladio han resultado ser activos en el proceso catalítico de hidroviniación del estireno. Otros grupos de investigación (van Leeuwen<sup>36</sup> y Vogt<sup>37</sup>) han descrito la síntesis de dendrímeros carbosilano funcionalizados con grupos fosfina siguiendo la misma metodología.

Recientemente, Gade y colaboradores han descrito un grupo de dendrímeros carbosilano con unidades fenilo los cuales son fácilmente sustituidos, mediante acidólisis, por grupos triflato (OTf). Este grupo, muy reactivo, puede ser desplazado por un nucleófilo<sup>38</sup> (esquema 2.4).



Esquema 2.4 Funcionalización de dendrimeros carbosilano de tercera generación con grupos fosfina.

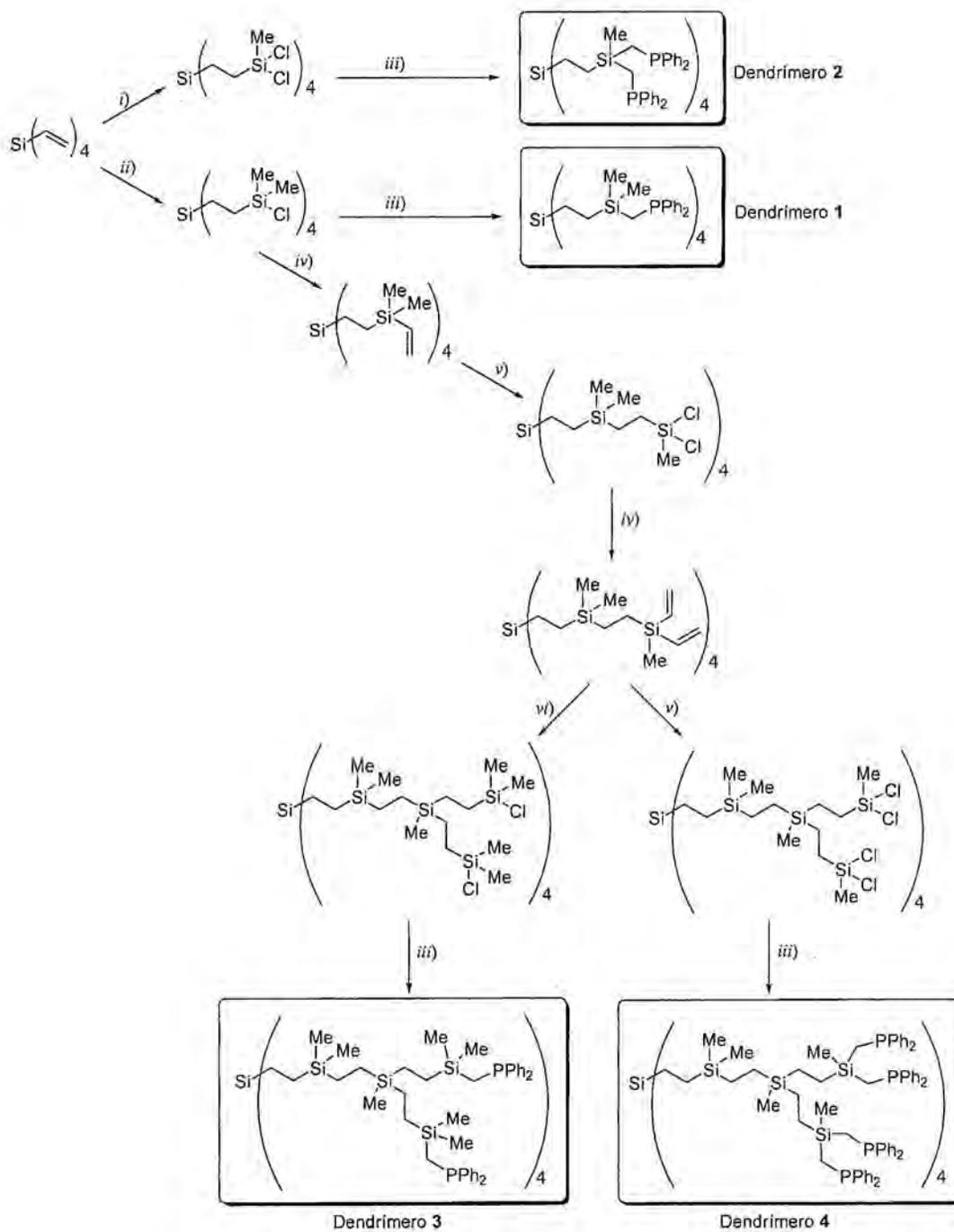
Siguiendo idéntico procedimiento, E. de Jesús y colaboradores<sup>39</sup> han conseguido introducir grupos más reactivos, como son el ciclopentadieno, el cloro o el hidroxilo (esquema 2.5).



Esquema 2.5 Funcionalización del *core* de dendrones carbosilano de primera generación.

## 2.2 DENDRÍMEROS UTILIZADOS EN ESTE TRABAJO.

La estrategia que se ha seguido para la síntesis de los dendrímeros de tipo carbosilano utilizados en este trabajo ha sido la descrita por los grupos de Roovers<sup>10</sup> y Seyferth<sup>23a</sup>. Se han sintetizado los dendrímeros denominados **1**, **2**, **3** y **4** que poseen esqueleto de tipo carbosilano y la superficie funcionalizada con grupos difenilfosfina. Los dendrímeros **1**, **2** y **3** ya habían sido descritos con anterioridad<sup>32</sup> pero el dendrímero **4** se describe por primera vez en este trabajo. En el esquema 2.6 se muestra la síntesis de estos dendrímeros.



**Reactivos y condiciones de reacción:** i)  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$ , CPA, THF, 50°C, 4h. ii)  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$ , CPA, THF, 50°C, 4h. iii)  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2$ , TMEDA, THF, -10°C, 4h. iv)  $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$ , THF, T amb, 1 noche. v)  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$ , cat. Karstedt, THF, 50°C, 4h. CPA =  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**Esquema 2.6** Síntesis de los dendrímeros 1, 2, 3 y 4.

Se parte del tetravinilsilano como molécula *core*. La primera etapa consiste en una reacción de hidrosililación sobre el tetravinilsilano con  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$  (*ii*) o  $\text{HSiMeCl}_2$  (*i*) para incorporar un espaciador o bien para aumentar la ramificación del dendrímero. Como ya se ha mencionado en la introducción, en esta etapa el control de la temperatura y la elección del disolvente es muy importante para que no se den reacciones secundarias. En particular, se ha utilizado tetrahidrofurano como disolvente, una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  y un tiempo de reacción de cuatro horas. Además, es necesaria la presencia de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (CPA) que actúa de catalizador. Los derivados *cloro* formados se obtienen como aceites incoloros que se pueden funcionalizar con el fragmento  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$  o bien vinilar para obtener una nueva generación del dendrímero.

Si se funcionalizan los derivados cloro mediante la reacción con  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2 \cdot \text{TMEDA}$  (*iii*) en tetrahidrofurano a una temperatura de  $-10^\circ\text{C}$ , tras una purificación mediante cromatografía en columna de gel de sílice se obtienen los dendrímeros **1** y **2** que poseen grupos difenilfosfina en la periferia, con rendimientos moderados.

Para obtener dendrímeros de una generación mayor es necesaria una nueva etapa de vinilación de los grupos  $\text{Si-Cl}$ . En estudios teóricos realizados con anterioridad en nuestro grupo de investigación se refleja que, si se parte de la especie  $\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})\text{Cl}_2]_4$ , el crecimiento da lugar a dendrímeros congestionados estéricamente<sup>35a</sup>. Por esta razón, se optó por continuar el crecimiento partiendo únicamente de la especie  $\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{Cl}]_4$  en la que no se aumenta la ramificación del dendrímero en una primera etapa sino, simplemente, se introduce un espaciador para obtener dendrímeros más abiertos y menos congestionados. Por otra parte el espaciador  $\text{SiMe}_2$  incrementa la solubilidad de las especies resultantes.

La reacción de vinilación sobre este compuesto,  $\text{Si}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{Cl}]_4$ , con el bromuro de vinilmagnesio como reactivo (*iv*) da lugar al derivado con cuatro grupos  $\text{Si-CH=CH}_2$  en la periferia. Una nueva etapa de hidrosililación pero ahora utilizando el reactivo  $\text{HSiMeCl}_2$  (*v*) conlleva un aumento de la generación del dendrímero. La reacción de vinilación de los grupos cloro con bromuro de vinilmagnesio (*iv*) y una nueva etapa de hidrosililación con  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$  (*vi*) o  $\text{HSiMeCl}_2$  (*v*) permite obtener nuevos compuestos cloro precursores. Los dendrímeros **3** y **4** se obtienen mediante la

reacción de estos precursores con el compuesto  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2 \cdot \text{TMEDA}$  (iii) en las mismas condiciones que para la síntesis de los dendrimeros **1** y **2**.

La caracterización del nuevo dendrimerio **4** se realizó mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ .

El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **4** muestra una única señal a un desplazamiento químico de  $-21,4$  ppm, lo que concuerda con los datos descritos en la bibliografía<sup>40</sup>.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  aparecen cuatro señales (figura 2.3). La señal que se observa a campos mayores ( $\delta = 4,4$  ppm) se desdobra en forma de triplete y corresponde a los ocho átomos de silicio equivalentes más externos ( $\text{Si}^3$ ) al acoplarse cada uno de ellos a los dos átomos de fósforo de los grupos difenilfosfina próximos, con una constante de acoplamiento  $^2J(\text{SiP}) = 14,0$  Hz. La señal pequeña que se observa a campos más débiles se asigna al silicio del *core* ( $\text{Si}^0$ ) y las dos señales en forma de singuletes que aparecen a desplazamientos químicos de 8,3 y 5,9 ppm se asignan a los  $\text{Si}^2$  y  $\text{Si}^1$ , respectivamente. La presencia de una única señal para cada tipo de átomos de silicio indica la ausencia de defectos en su estructura.

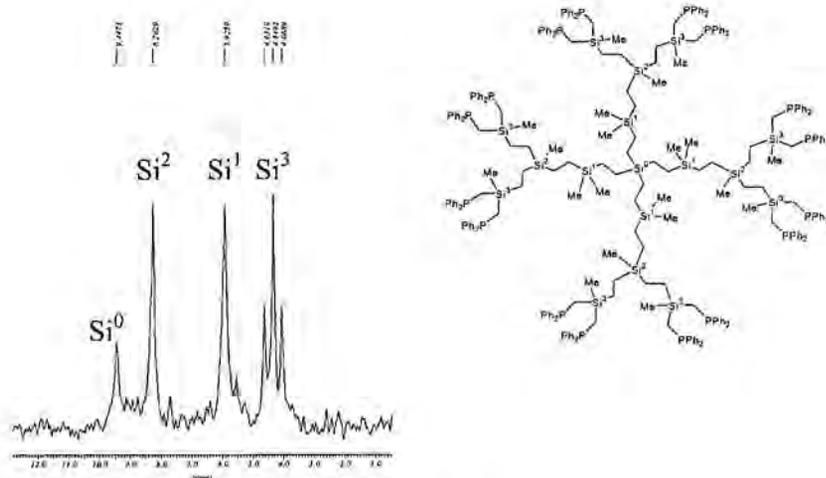


Figura 2.3 Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  del dendrimerio **4**.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del dendrímero **4** en cloroformo deuterado se observan dos zonas bien diferenciadas (figura 2.4). A campos bajos aparecen las señales de los grupos aromáticos del dendrímero ( $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ) en forma de multiplete. A campos altos aparece otro grupo de señales que se asignan a los protones del esqueleto carbosilano, es decir, a los grupos  $\text{CH}_2\text{Si}$  y  $\text{CH}_3\text{Si}$ . El grupo metilénico unido directamente al grupo difenilfosfina aparece como un singulete a un desplazamiento químico de 1,26 ppm.

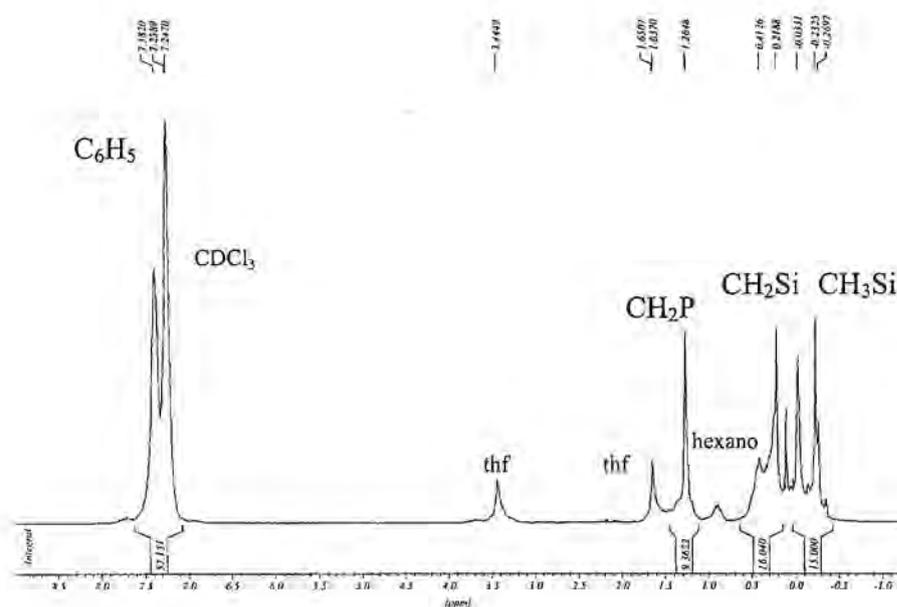


Figura 2.4 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del dendrímero **4** en  $\text{CDCl}_3$ .

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del dendrímero **4** (figura 2.5) muestra, a campos altos, tres señales ( $\delta = -6,5$  ppm,  $-4,1$  ppm y  $-2,8$  ppm) que corresponden a los carbonos metílicos unidos a los átomos de silicio de cada generación. Entre 1,2 y 8,2 ppm aparecen otro grupo de señales que se asignan a los grupos  $-\text{CH}_2\text{Si}$  del esqueleto carbosilano.

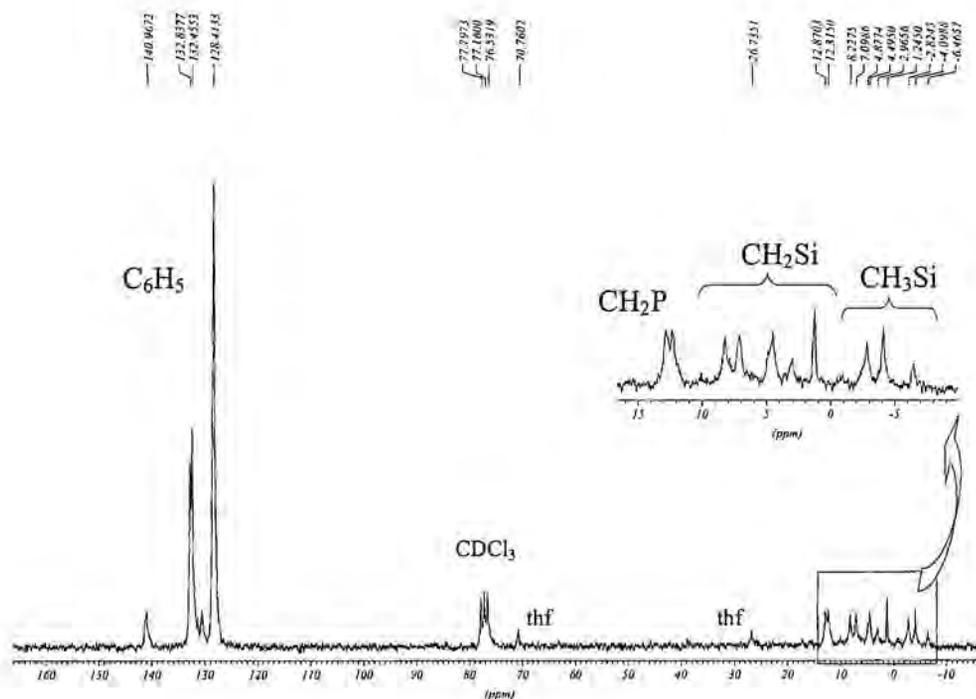


Figura 2.5 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  del dendrímtero 4.

Sin duda, la señal más característica de este espectro es la que aparece a un desplazamiento químico de 12,6 ppm, en forma de doblete, y que se asigna al carbono metilénico del grupo  $\text{CH}_2\text{P}$  al acoplarse al átomo de fósforo con una constante  $^1J(\text{CP})=28$  Hz. El grupo de señales más desapantalladas del espectro se atribuye a los carbonos aromáticos de los grupos difenilfosfina.

Una vez caracterizados los dendrímteros con esqueleto carbosilano funcionalizados con grupos difenilfosfina nos planteamos investigar la reactividad de los mismos frente a metales de transición, tales como el rodio, el iridio o el rutenio con objeto de obtener metalodendrímteros que pudieran utilizarse como catalizadores en diversos procesos sintéticos.

### 2.3 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] H. Frey, C. Schlenk, *Top. Curr. Chem.* **2000**, *210*, 69.
- [2] P. J. Lennon, D. P. Mack, Q. E. Thompson, *Organometallics* **1989**, *8*, 1121.
- [3] C. Schlenk, H. Frey, *Monatshefte für Chemie* **1999**, *130*, 3.
- [4] N. Hadjichristidis, A. Guyot, L. J. Fetters, *Macromolecules* **1978**, *11*, 668.
- [5] a) A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1400. b) A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, J. C. de Wilde, R. A. C. Brandes, *Adv. Mat.* **1993**, *5*, 466.
- [6] a) J. Roovers, P. M. Toporowski, L. L. Zhou, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33*, 182. b) L. L. Zhou, P. M. Toporowski, J. Roovers, N. Hadjichristidis, *Rubber Chem. Technol.* **1992**, *65*, 303.
- [7] A. V. Muzafarov, O. B. Gorbatshevich, E. A. Rebrov, G. M. Ignat'eva, T. B. Chenskaya, V. D. Myakushev, A. F. Bulkin, V. S. Papkov, *Polym. Sci.* **1993**, *35*, 1575.
- [8] a) C. Kim, M. Kim, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 43. b) C. Kim, I. Jung, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 208. c) C. Kim, B. W. Koo, S. B. Lee, C. K. Song, *Macromol. Res.* **2002**, *10*, 178. d) C. Kim, K. I. Lim, C. G. Song, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3278.
- [9] J. Nakayama, J. S. Lin, *Tetrahecon Lett.* **1997**, *38*, 6043.
- [10] L. L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules* **1993**, *26*, 963.
- [11] a) K. Lorenz, H. Frey, B. Stühn, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6860. b) K. Lorenz, R. Mülhaupt, H. Frey, U. Rapp, F. J. Mayer-Posner, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6657.
- [12] a) C. Müller, L. J. Ackerman, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. M. N. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14960. b) J. Le Nôtre, J. J. Firet, L. A. J. M. Sliedregt, B. J. van Steen, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 363. c) R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3717. d) J. N. H. Reek, D. de Groot, G. E. Oosterom, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 1061.

- [13] a) W. Ong, M. Gómez-Kaifer, A. E. Kaifer, *Chem. Commun.* **2004**, *15*, 1677. b) C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 715.
- [14] a) S. A. Ponomarenko, E. A. Rebrov, A. Y. Bobrovsky, N. I. Boiko, A. M. Muzafarov, V. P. Shibaev, *Liquid Crystals* **1996**, *21*, 1. b) G. Dantlgraber, U. Baumeister, S. Diele, H. Kresse, B. Lühmann, H. Lang, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14852.
- [15] a) K. T. Welch, S. Arévalo, J. F. C. Turner, R. Gómez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1217. b) M. A. Mazo, M. Y. Shamaev, N. K. Balabaev, A. A. Darinskii, I. M. Neelov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1285.
- [16] J. P. Majoral, A. M. Caminade, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 845.
- [17] J. W. Kriesel, S. König, M. A. Freitas, A. G. Marshall, J. A. Leary, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12207.
- [18] a) P. A. Chase, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4016. b) D. Seyferth, T. Kugita, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1995**, *14*, 5362. c) G. van Koten, J. T. B. H. Jarstrzebski, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **1997**, *77*, 75. d) E. B. Eggeling, N. J. Hovestad, J. T. B. H. Jarstrzebski, D. Vogt, G. van Koten, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8857. e) A. W. Kleij, R. J. M. K. Gebbink, P. Q. J. van der Nieuwenhuijzen, H. Kooijman, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **2001**, *20*, 634. f) N. G. Vasilenko, A. M. Muzafarov, B. Esswein, B. Striegel, M. Moller, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 889. g) J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 258. h) R. Andrés, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2281. i) S. Harder, R. Meijboom, J. R. Moss, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1095.
- [19] a) B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2575. b) I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, C. M. Casado, C. Pascual, B. Alonso, F. Lobete, *Advances in Dendritic Macromolecules*, JAI Press: Greenwich CT, **1996**, Vol. 3, 151.
- [20] I. Cuadrado, M. Morán, C. Moya, C. M. Casado, M. Barranco, B. Alonso, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 5.

- [21] a) C. Kim, S. K. Choi, *Main Group Met. Chem.* **1997**, *20*, 143. b) C. Kim, S. K. Choi, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 9. c) C. Kim, J. Park, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *629*, 194. d) G. van Koten, D. M. Grove, *Plym. Mat. Sci. Eng.* **1995**, *73*, 228. e) J. B. Lambert, E. Basso, N. Ping, S. H. Lim, J. L. Pflug, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *117*, 4195. f) J. M. Benito, S. Arévalo, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *610*, 42. g) A. Sánchez-Méndez, G. F. Silvestri, E. de Jesús F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3287. h) R. Andrés, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 939.
- [22] J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, *372*, 659.
- [23] a) D. Seyferth, D. Y. Son, A. L. Rheingold, R. L. Ostrander, *Organometallics* **1994**, *13*, 2682. b) F. Lobote, I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 109.
- [24] a) J. Losada, I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, M. Barranco, *Anal. Chim. Acta* **1997**, *338*, 191. b) I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, V. Belsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7613. c) S. Arévalo, J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *602*, 208. d) S. Arévalo, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Organometallics* **2001**, *20*, 2583. e) S. Arévalo, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, M. P. Gómez-Sal, P. Ortega, S. Vigo, *Organometallics* **2003**, *22*, 5109. f) R. Buschbeck, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 696. g) R. Buschbeck, H. Lang, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 1213. h) C. Kim, H. Kim, *C. R. Chimie* **2004**, *7*, 503.
- [25] S. W. Krska, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3604.
- [26] J. A. Camerano, M. A. Casado, M. A. Cirano, C. Tejel, L. A. Oro, *Dalton Trans.* **2005**, *18*, 3092.
- [27] H. Schumann, B. C. Wassermann, M. Frackowiak, B. Omotowa, S. Schutte, J. Velder, S. H. Mühle, W. Krause, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 189.
- [28] R. Meijboom, J. R. Moss, A. T. Hutton, T. A. Makaluza, S. F. Mapolie, F. Waggie, M. R. Domingo, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1876.

- [29] a) A. M. Caminade, R. Laurent, B. Chaudret, J. P. Majoral, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 793. b) O. Rossell, M. Seco, I. Angurell, *C. R. Chimie* **2003**, 6, 803.
- [30] N. E. Schore, L. S. Benner, B. E. Labelle, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3200.
- [31] D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 199.
- [32] M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 291, 247.
- [33] M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Muller, J. I. Ordinas, M. Font-Bardia, X. Solans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2477.
- [34] M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *Organometallics* **1999**, 18, 5191.
- [35] a) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 619, 245. b) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, V. Maraval, R. Laurent, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 622, 33.
- [36] a) D. de Groot, E. B. Eggeling, J. C. de Wilde, H. Kooijman, R. J. van Haaren, A. W. van der Made, A. L. Spek, D. Vogt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1623. b) G. E. Oosterom, R. J. van Haarem, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 1119. c) D. de Goot, B. R. M. de Waal, J. N. H. Reek, A. P. H. J. Schenning, P. C. J. Kamer, E. W. Meijer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8453.
- [37] N. J. Hovestad, E. B. Eggeling, H. J. Heidbüchel, J. T. B. H. Jastrzebski, U. Kragl, W. Keim, D. Vogt, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1655.
- [38] a) A. Tuchbreiter, H. Werner, L. H. Gade, *Dalton Trans.* **2005**, 1394. b) M. B. Meder, I. Haller, L. H. Gade, *Dalton Trans.* **2005**, 1403.
- [39] R. Andrés, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3742.
- [40] a) S. Herold, A. Mezzeti, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, T. Gerfin, V. Gramlich, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 235, 215. b) E. C. Alevea, R. P. Shakya, A. E. Vougioukas, *Transition Met. Chem.* **1985**, 10, 435.

### **3. Metalodendrimeros de rodio e iridio.**

### 3.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

Los metalodendrimeros constituyen un grupo muy importante de macromoléculas que, debido a sus características estructurales, muestran aplicaciones en campos tan diversos como el de catálisis, electroquímica o fotoquímica. Se conocen metalodendrimeros de prácticamente todos los metales de transición<sup>1</sup>. En este capítulo se tratarán los dendrimeros funcionalizados con rodio e iridio.

La mayoría de los metalodendrimeros de Rh e Ir se obtienen por complejación directa de dendrimeros funcionalizados con fosfinas, aunque se encuentran también descritos dendrimeros con uniones Rh-C, Rh-S o Rh-N. El centro metálico pueden estar localizado en el *core*, en la periferia o puede formar parte de su esqueleto. A continuación se mencionarán algunos de los ejemplos más relevantes.

Reetz y colaboradores<sup>2</sup> describieron en 1997 la síntesis de dendrimeros obtenidos a partir del diaminobutano (DAB) funcionalizados con grupos difenilfosfina en la periferia que, tras su reacción con  $[M(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$  ( $M=\text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$ ), daban lugar a compuestos catiónicos. Los nuevos metalodendrimeros de rodio se mostraron activos en la reacción catalítica de hidroformilación del 1-octeno.

Ese mismo año, Majoral y colaboradores<sup>3</sup> sintetizaron dendrimeros de fósforo con grupos mono y difosfinas en la superficie decorados con diferentes metales de transición. Concretamente, para la síntesis de los metalodendrimeros de rodio se utilizaron como reactivos de funcionalización los compuestos  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{cod})]$ ,  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  y  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  (figura 3.1).

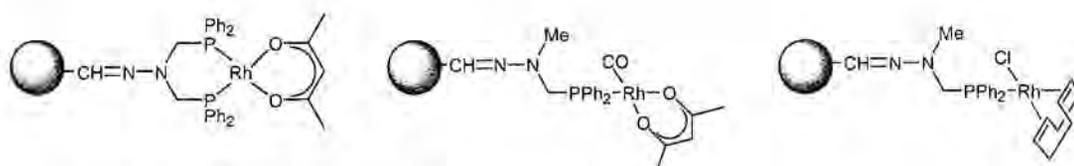


Figura 3.1 Dendrimeros de fósforo con fosfinas en la periferia funcionalizadas con compuestos de Rh.

La misma estrategia sintética fue utilizada por Reek y van Leeuwen<sup>4</sup> en la síntesis de dendrimeros carbosilano funcionalizados con grupos  $\text{-PPh}_2$  para la obtención de catalizadores de rodio activos en procesos de hidroformilación de olefinas. El catalizador se obtuvo *in situ* por reacción directa del dendrímico,  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  y bajo presión de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ .

Otro ejemplo interesante es el descrito por Cole-Hamilton<sup>5</sup> que optó por utilizar un *core* de tipo poliédrico rígido que permitía el crecimiento del dendrímico en las tres dimensiones del espacio. De este modo, se obtuvo un dendrímico con estructura globular y se consiguió la segunda generación con 72 grupos fosfina terminales (figura 3.2). La funcionalización de estos dendrimeros con compuestos de metales de transición como  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  o  $[\text{Rh}_2(\text{acac})_4]$  dio lugar a dendrimeros activos en procesos de hidroformilación de alquenos. Se observó, además, un efecto dendrímico positivo, es decir, un aumento de la selectividad al incrementar la generación del dendrímico.

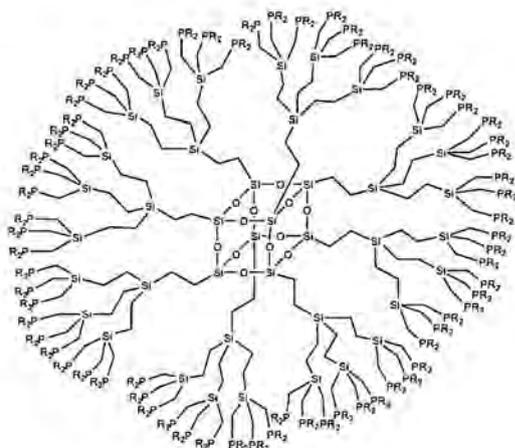


Figura 3.2 Dendrímico de segunda generación funcionalizado con 72 grupos fosfina.

Estudios más recientes son los llevados a cabo por Gade<sup>6</sup> y colaboradores. En ellos se describen dendrimeros carbosilano funcionalizados con fosfinas tripodales capaces de coordinar el fragmento  $\{\text{Rh}(\text{cod})\}$  para dar lugar a catalizadores activos en el proceso de hidrogenación del estireno y del 1-hexeno (figura 3.3).

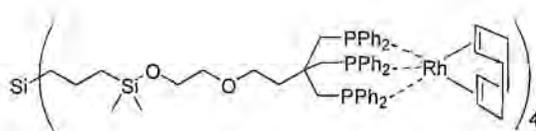


Figura 3.3 Dendrímico carbosilano con fosfinas tripodales.

Alper y colaboradores<sup>7</sup> sintetizaron ramas poli(amido amina) (PAMAM) funcionalizadas con fosfinas terminales y las anclaron en la superficie de sílice. Posteriormente, la reacción con  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  permitió la obtención de catalizadores inmovilizados sobre un soporte sólido (figura 3.4), de fácil recuperación y reutilización, que probaron en procesos de hidroformilación de alquenos.

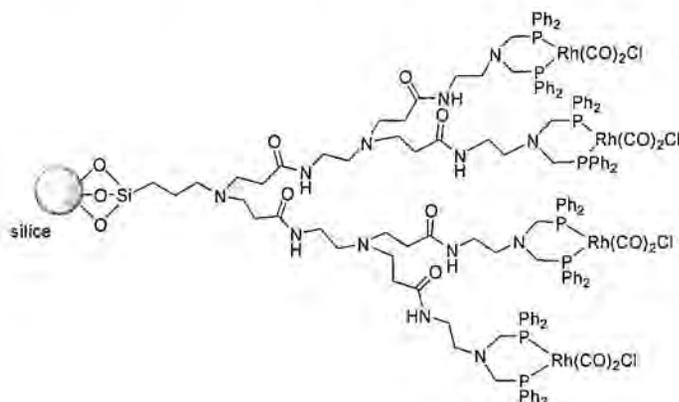
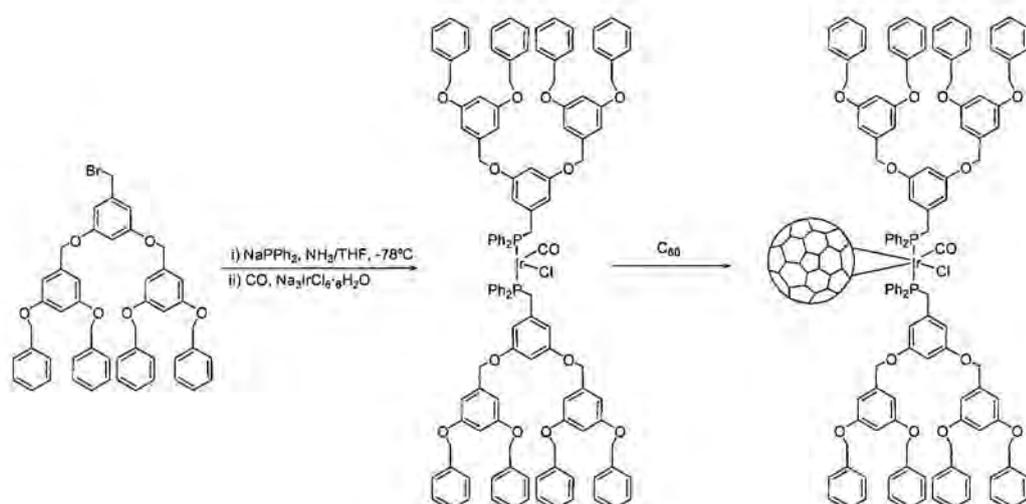


Figura 3.4 Metalodendrímico de Rh inmovilizado sobre sílice.

Uno de los pocos ejemplos de metalodendrimeros de iridio fue sintetizado por V. J. Catalano y colaboradores<sup>8</sup> mediante la unión de dos dendrones sustituidos con fosfinas y un complejo de iridio para dar lugar a compuestos del tipo Vaska: *trans*- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{-D})_2]$ , siendo D un dendrón de tipo Fréchet. La adición del fullereno  $\text{C}_{60}$  a una solución del dendrímico provoca la adición oxidante del mismo sobre el compuesto de iridio de manera reversible (esquema 3.1).



Esquema 3.1 Síntesis de un metalodendrímtero de iridio.

Como se ha visto hasta ahora, la síntesis y el diseño de metalodendrimeros de rodio están muy ligados a su uso en procesos catalíticos. Es por esta razón que muchos grupos de investigación se plantearon la necesidad de incorporar unidades quirales a los dendrimeros.

El primer intento de llevar a cabo catálisis asimétrica utilizando metalodendrimeros fue descrita por Brunner y colaboradores<sup>9</sup>. Diseñaron catalizadores dendríticos que llamaron “dendrízimas” por su esperada similitud con las enzimas, cuya estructura poseía una difosfina en el *core* y ramas dendríticas con información quiral (figura 3.5). Este ligando fue coordinado a un centro de Rh(I) mediante la reacción con el compuesto  $[\text{RhCl}_2(\text{cod})]_2$  y ensayado como catalizador en la reacción de hidrogenación asimétrica del ácido acetamidocinámico.

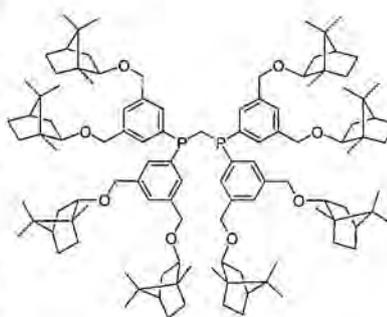
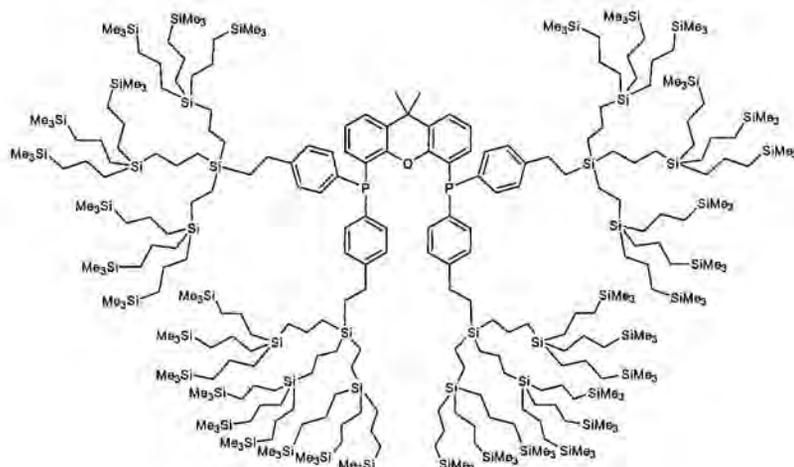


Figura 3.5

Posteriormente, otros autores<sup>9-12</sup> han descrito dendrimeros que poseen una fosfina quiral en el *core* derivada de la xantphos (9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)xanthene) (figura 3.6) o BICOL. Estos dendrimeros se han ensayado

como catalizadores en procesos de hidrogenación e hidroformilación tras su coordinación a compuestos de rodio como  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  y  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ .



**Figura 3.6** Dendrimero funcionalizado en el *core* con una fosfina derivada de xantphos.

El primer ejemplo de hidrogenación asimétrica de olefinas proquirales con un catalizador dendrimérico de rodio fue descrito por Togni y colaboradores<sup>13</sup>. Inmovilizaron difosfinas ferrocenil quirales (*Josiphos*) en la superficie de dendrimeros (figura 3.7) y, tras la reacción con  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ , obtuvieron sistemas con 24 centros metálicos quirales periféricos. Posteriormente, Gade<sup>14</sup> y colaboradores describieron dendrimeros poli(propilen imina) (PPI) funcionalizados en la periferia con fosfinas quirales derivadas del ligando *pyrphos* (3,4-bis(difenilfosfino)pirrolidina) que coordinaron a rodio para obtener metalodendrimeros catiónicos que contenían hasta 32 centros metálicos quirales en la cuarta generación. La aplicación de estos metalodendrimeros en la hidrogenación asimétrica de sustratos proquirales dio lugar a un efecto dendrimerico negativo, es decir, a una disminución tanto de la actividad como de la selectividad de la reacción al aumentar la generación del dendrimerico.

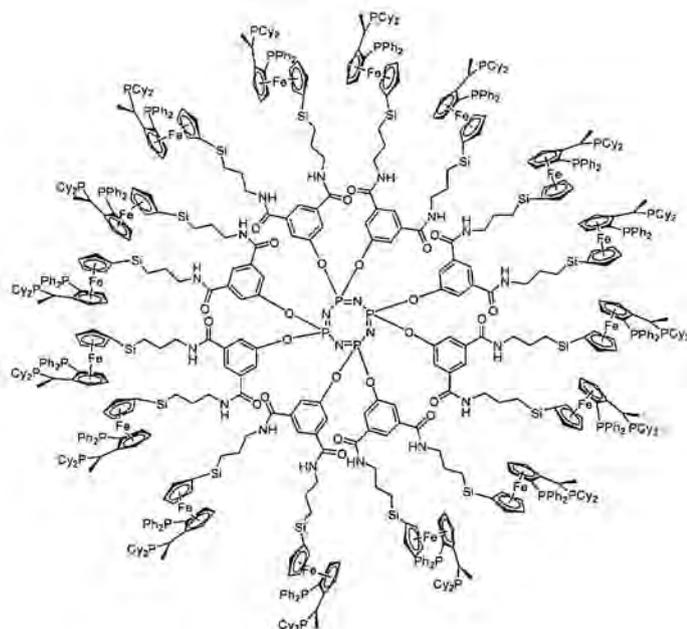
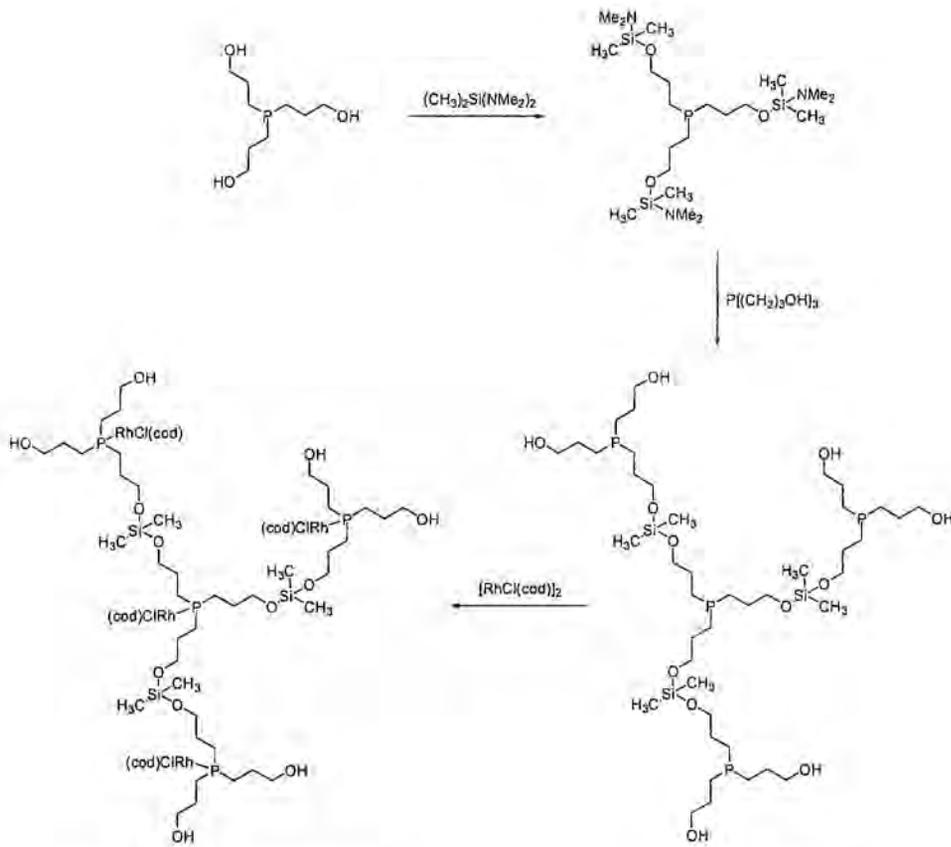


Figura 3.7 Dendrmero funcionalizado con difosfinas quirales.

Existen otros sistemas dendríticos que contienen rodio en las diferentes generaciones del dendrmero. Fueron descritos por Kakkar<sup>15</sup> y el método sintético utilizado sigue una estrategia divergente partiendo de la tri(hidroxiopropil)fosfina. Cuando ésta reacciona con bis(dimetilamino)dimetilsilano se genera la sililamina correspondiente, que, tras su adición sobre una solución de tri(hidroxiopropil)fosfina, da lugar a la primera generación de este tipo de dendrmeros (esquema 3.2). Éstos poseen átomos donadores de fósforo distribuidos por todo el esqueleto del dendrmero. Los grupos hidroxilo de la periferia permiten continuar el crecimiento del dendrmero mediante una secuencia de reacciones consecutivas de  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{NMe}_2)_2$  y  $\text{P}[(\text{CH}_2)_3\text{OH}]_3$ . Los dendrmeros de fósforo resultantes se coordinan fácilmente a centros de Rh(I) dando lugar a dendrmeros en los que cada fosfina está enlazada a un centro metálico. Estos dendrmeros resultaron ser activos en la reacción de hidrogenación catalítica de olefinas.



Esquema 3.2 Síntesis de metalodendrimeros de rodio con átomos de fósforo en el esqueleto.

Existen ejemplos en la literatura en los que el centro metálico de rodio no está unido al dendrímoro a través de un grupo fosfina<sup>16,17</sup>. Tal es el caso de los dendrimeros organometálicos descritos por Busetto y colaboradores<sup>18</sup> basados en un *core* flexible de poli(propileno imina) y funcionalizados con complejos alcoxycarbonilciclopentadienilo de Rh(I) (figura 3.8).

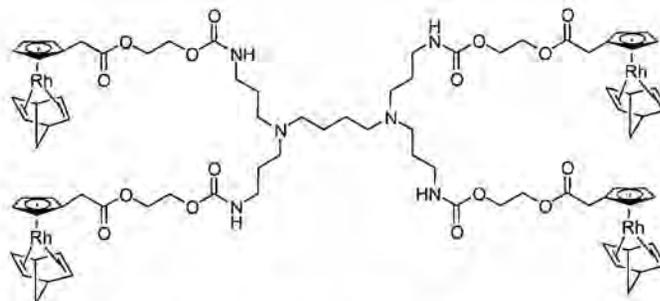


Figura 3.8 Dendrímoro organometálico de rodio.

Recientemente, se ha descrito la síntesis de un dendrímtero carbosilano funcionalizado con grupos ditiol en la periferia capaces de coordinar compuestos de rodio como  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{cod})]$ ,  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  y  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  (figura 3.9)<sup>19</sup>.

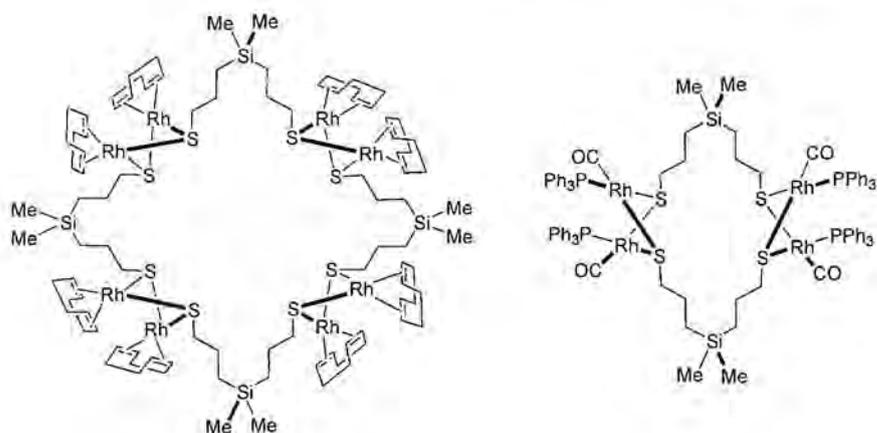


Figura 3.9 Dendrimeros carbosilano con grupos tiol enlazados a compuestos de rodio.

Dada la importancia de los metalodendrimeros de rodio e iridio en procesos catalíticos nos pareció interesante abordar la síntesis de nuevos metalodendrimeros que poseyeran estos metales.

## 3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALODENDRÍMEROS DE RODIO E IRIDIO.

Para este propósito se utilizaron los dendrimeros carbosilano funcionalizados **1**, **2**, **3** y **4**, descritos anteriormente (figura 3.10) y los compuestos metálicos  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  e  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ .

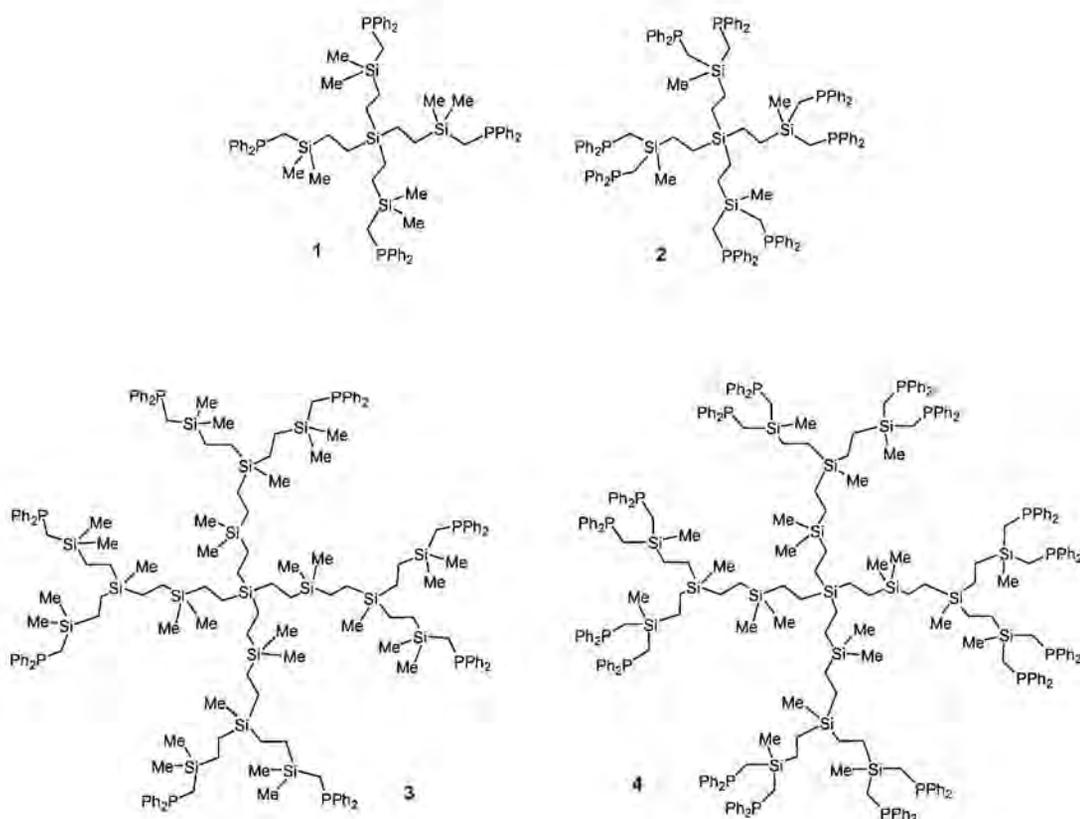
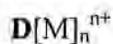


Figura 3.10 Dendrimeros carborilano utilizados para la síntesis de metalodendrimeros de Rh e Ir.

La gran variedad de dendrimeros existentes en la literatura hace prácticamente imposible utilizar una nomenclatura común para todos ellos. En esta memoria se ha optado por un sistema sencillo que responde a la fórmula general:

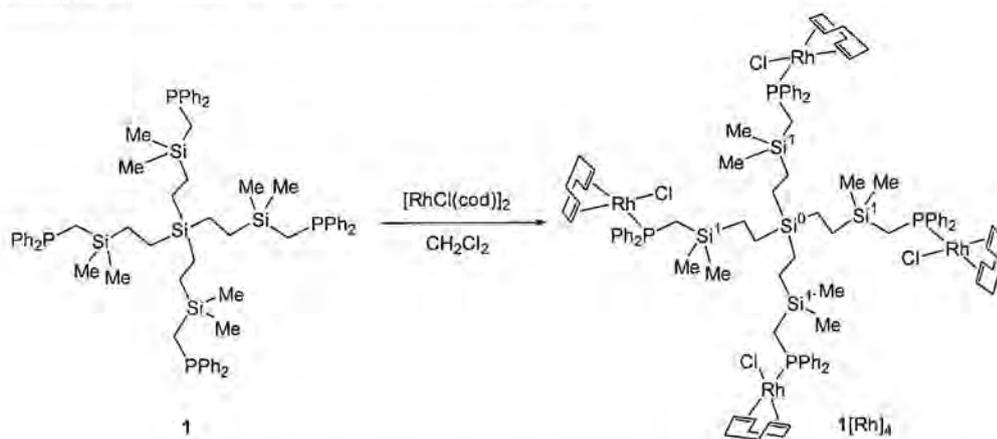


donde:

- **D**: se refiere al dendrimer carborilano que forma parte del metalodendrimer, es decir, **1**, **2**, **3** o **4**.
- **M**: indica el metal que forma parte del metalodendrimer: Rh, Ir.
- **n**: hace referencia al número de fragmentos metálicos presentes en la periferia del dendrimer.
- **n+**: indica la carga del metalodendrimer en el caso de los compuestos catiónicos. El contraíón se ha obviado para simplificar la nomenclatura.

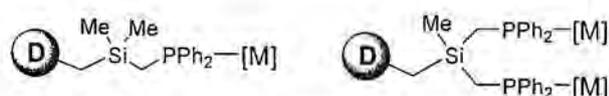
### 3.2.1 Dendrimeros con fragmentos $-MCl(cod)$ en la periferia de 1, 2, 3 y 4.

La capacidad de complejación de los grupos  $-PPh_2$  anclados en la periferia de los dendrimeros nos ha permitido sintetizar metalodendrimeros neutros por reacción directa de los compuestos **1**, **2**, **3** y **4** con  $[MCl(cod)]_2$  ( $M=Rh, Ir$ ), a temperatura ambiente y utilizando  $CH_2Cl_2$  como disolvente. En el esquema 3.3 se muestra a modo de ejemplo la síntesis del metalodendrímtero  $1[Rh]_4$ .



Esquema 3.3 Síntesis del metalodendrímtero  $1[Rh]_4$ .

El avance de la reacción se siguió por RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  y se observó la desaparición total de la señal a campos altos ( $-21$  ppm) de la fosfina libre y la aparición de una señal alrededor de  $25$  ppm, en forma de doblete, para los metalodendrimeros de rodio y a  $15$  ppm, en forma de singulete, para los de iridio, lo que indica que el metal se ha coordinado a todos los grupos  $PPh_2$ . Sin embargo, dependiendo de la naturaleza química del dendrímtero utilizado, se obtuvieron dos tipos de metalodendrimeros. Por una parte, si la reacción se lleva a cabo partiendo de **1** y **3** se consiguen metalodendrimeros con un única unidad  $-MCl(cod)$  por rama. En cambio, la utilización de los dendrimeros **2** y **4** permite obtener compuestos con dos fragmentos metálicos por rama (esquema 3.4).



Esquema 3.4 Metalodendrimeros con una o dos unidades  $-MCl(cod)$  por rama.

Los compuestos con dos fragmentos metálicos por rama resultaron ser inestables en solución ( $2[\text{Rh}]_8$ ,  $2[\text{Ir}]_8$  y  $4[\text{Rh}]_{16}$ ). Así, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $2[\text{Rh}]_8$  mostró, tras mezclar los reactivos, un doblete a 39 ppm ( $^1J(\text{PRh})= 196$  Hz) y otro doblete más pequeño a 17 ppm ( $^1J(\text{PRh})= 150$  Hz). El primero de ellos desapareció rápidamente para dar lugar a un conjunto de bandas anchas en la zona 28-30 ppm, típica de fosfinas oxidadas, mientras que el segundo de los dobletes permaneció inalterado. Probablemente, la congestión estérica existente en la periferia de estos metalodendrimeros sea la causa de su inestabilidad.

Los metalodendrimeros que poseen un sólo fragmento metálico por rama ( $1[\text{Rh}]_4$ ,  $1[\text{Ir}]_4$ ,  $3[\text{Rh}]_8$  y  $3[\text{Ir}]_8$ ) se pudieron aislar fácilmente en forma de sólidos amarillos y se caracterizaron por análisis elemental, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  y por espectrometría de masas FAB, ES o MALDI-TOF.

En la figura 3.11 se muestra el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $1[\text{Rh}]_4$  que consiste en una única señal a 25,2 ppm en forma de doblete debido al acoplamiento del átomo de fósforo con el centro metálico ( $^1J(\text{PRh})= 148$  Hz).

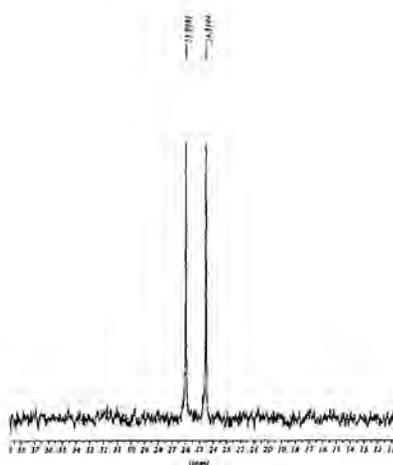


Figura 3.11 Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $1[\text{Rh}]_4$ .

La espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  resultó muy útil porque nos permitió seguir el crecimiento del dendrímico así como detectar sus posibles defectos estructurales. En este caso, para el dendrímico de primera generación ( $1[\text{Rh}]_4$ ) se

observaron dos señales a 9,4 y 3,3 ppm que correspondían, respectivamente, al silicio del *core* ( $\text{Si}^0$ ) y a los 4 silicios externos equivalentes ( $\text{Si}^1$ ) (figura 3.12). Para el dendrimer de tercera generación ( $3[\text{Ir}]_8$ ) se observaron 4 señales: la señal más desapantallada a 8,7 ppm se asignó al Si central ( $\text{Si}^0$ ), la más apantallada (2,5 ppm) a los átomos de silicio más próximos al grupo fosfina ( $\text{Si}^3$ ) y las señales a 7,3 y 4,9 ppm al  $\text{Si}^2$  y al  $\text{Si}^1$ , respectivamente (figura 3.13),

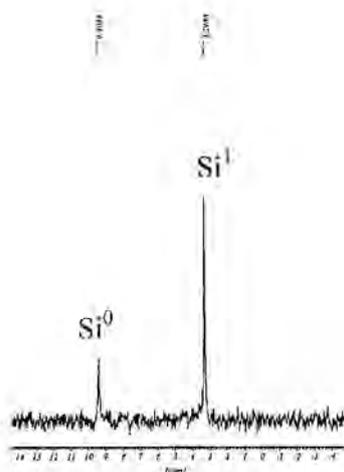


Figura 3.12 Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de  $1[\text{Rh}]_4$ .

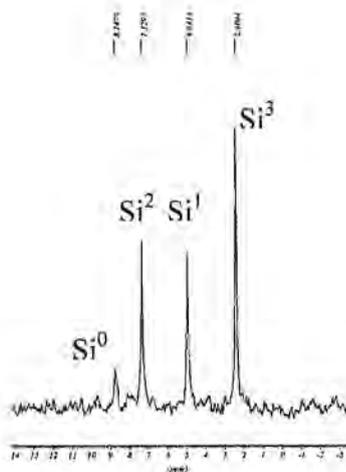


Figura 3.13 Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de  $3[\text{Ir}]_8$ .

La estructura del metalodendrimer se confirmó por RMN de  $^1\text{H}$  ya que se observaron dos señales para los grupos  $\text{CH}=\text{CH}$  del ligando ciclooctadieno, a 5,4 y 3,0 ppm para los metalodendrimeros de Rh y a 5,0 y 2,7 ppm para los de Ir, según se encuentren en posición *trans* o *cis* a la fosfina, respectivamente.

En la figura 3.14 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $1[\text{Rh}]_4$ . Las señales generadas por el esqueleto carbosilano del dendrimer (grupos  $\text{CH}_2\text{Si}$  y  $\text{CH}_3\text{Si}$ ) aparecen en la zona más apantallada del espectro (entre  $-0,16$  y  $0,50$  ppm). El grupo  $\text{CH}_2\text{P}$  se observa a 1,74 ppm y a 1,84 ppm para los metalodendrimeros de Rh e Ir, respectivamente, en forma de doblete y con una constante de acoplamiento  $^2J(\text{HP})=14,9$  Hz para los de Rh y  $^2J(\text{HP})=14,0$  Hz para los de Ir.

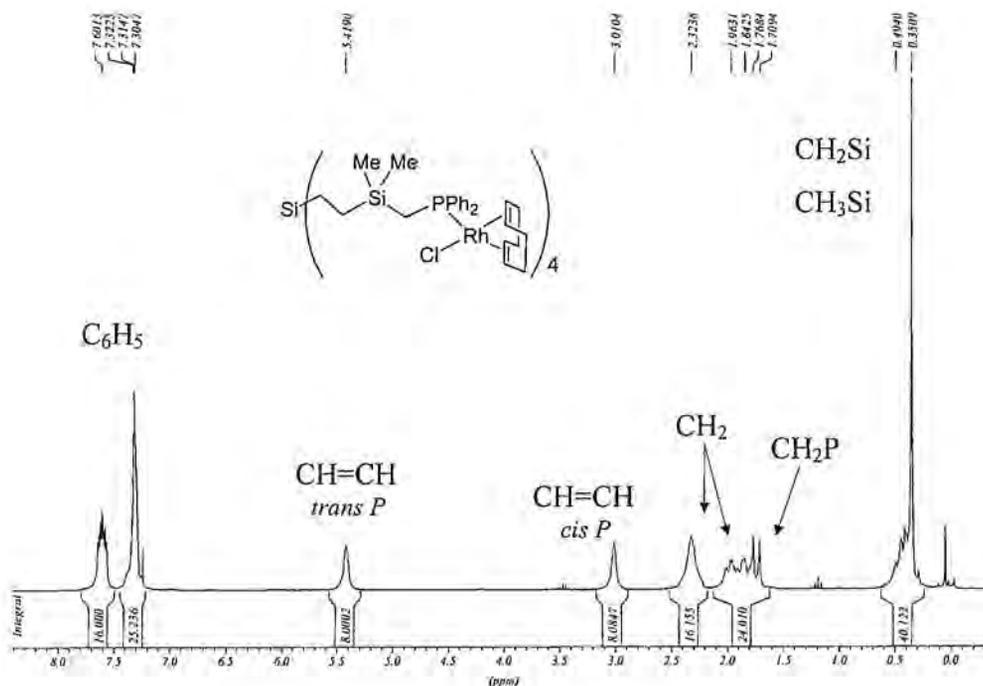


Figura 3.14 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $[1\text{Rh}]_4$  en  $\text{CDCl}_3$ .

En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  también se observaron dos señales para los grupos  $\text{CH}=\text{CH}$  del ligando ciclooctadieno, según su posición relativa al grupo  $-\text{PPh}_2$ . De este modo, en el espectro de  $[1\text{Rh}]_4$  aparecen a 103,7 y 69,8 ppm (104,0 y 70,0 ppm para  $[3\text{Rh}]_8$ ) según se sitúen en *trans* o en *cis* con respecto a la fosfina. La señal observada a campos más débiles mostró dos acoplamientos ( $^1J(\text{CRh})$  y  $^2J(\text{CP})$ ) mientras que la otra mostró únicamente el acoplamiento con el centro metálico de Rh. En la figura 3.15 y 3.16 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $[1\text{Rh}]_4$  y de  $[3\text{Ir}]_8$ . Para los metalodendrimeros  $[1\text{Ir}]_4$  y  $[3\text{Ir}]_8$  las señales del grupo  $\text{CH}=\text{CH}$  aparecen a 91,9 y 52,9 ppm y a 92,2 y 53,1 ppm, respectivamente. En este caso, solamente las señales más desapantalladas aparecen desdobladas con un acoplamiento  $^2J(\text{CP})=13,5$  y  $14,1$  Hz, respectivamente, y se asignan al grupo  $\text{CH}=\text{CH}$  *trans* al P. El registro del espectro de correlación  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HSQC de  $[3\text{Rh}]_8$  y  $[3\text{Ir}]_8$  nos permitió asignar todas las señales observadas en el espectro.

### 3. Metalodendrimeros de rodio e iridio.

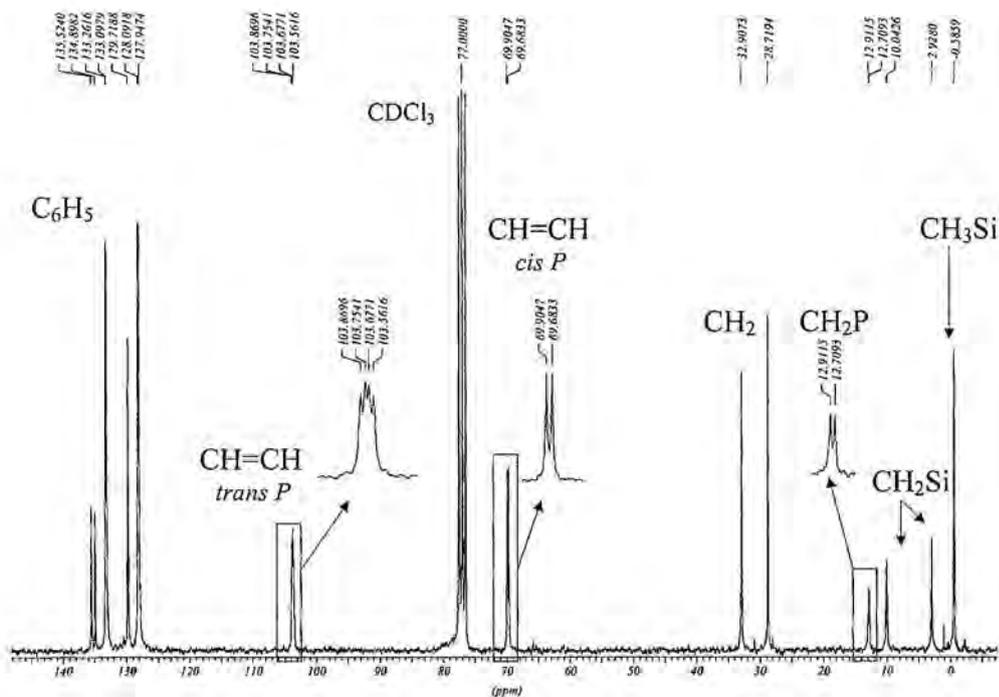


Figura 3.15 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $1[\text{Rh}]_4$ .

A campos altos se observan las señales de los átomos de carbono del esqueleto carbosilano, con una mayor complejidad en el espectro de  $3[\text{Ir}]_8$  debido a que se trata de un dendrímero de tercera generación. Así, las señales entre  $-6,3$  y  $-0,5$  ppm se atribuyen a los grupos  $\text{SiCH}_3$  y las observadas entre  $2,8$  y  $10,0$  ppm a los grupos  $\text{SiCH}_2$ . El carbono unido al grupo  $-\text{PPh}_2$  aparece en todos los casos en forma de doblete a  $12,8$  ppm ( $^1J(\text{CP})= 13,1$  Hz) y  $13,0$  ppm ( $^1J(\text{CP})= 10,3$  Hz) para  $1[\text{Rh}]_4$  y  $3[\text{Rh}]_8$ , respectivamente, y a  $\delta= 12,1$  y  $12,3$  ppm, con un acoplamiento  $^1J(\text{CP})= 19,4$  y  $19,1$  Hz, para  $1[\text{Ir}]_4$  y  $3[\text{Ir}]_8$ , respectivamente.

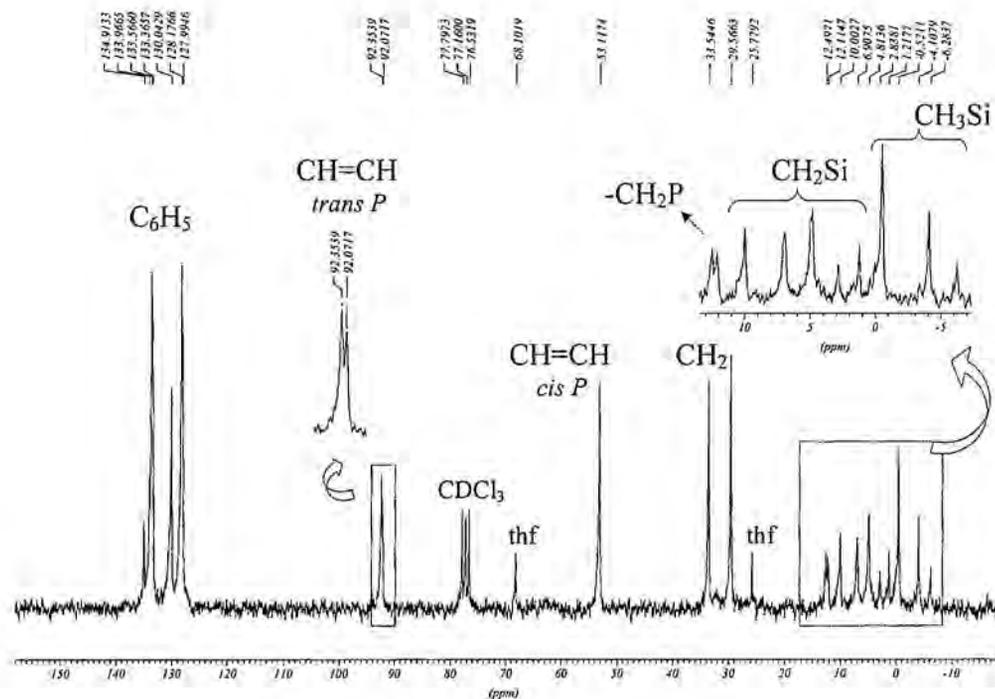
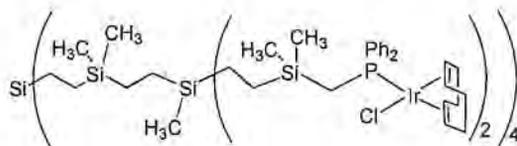
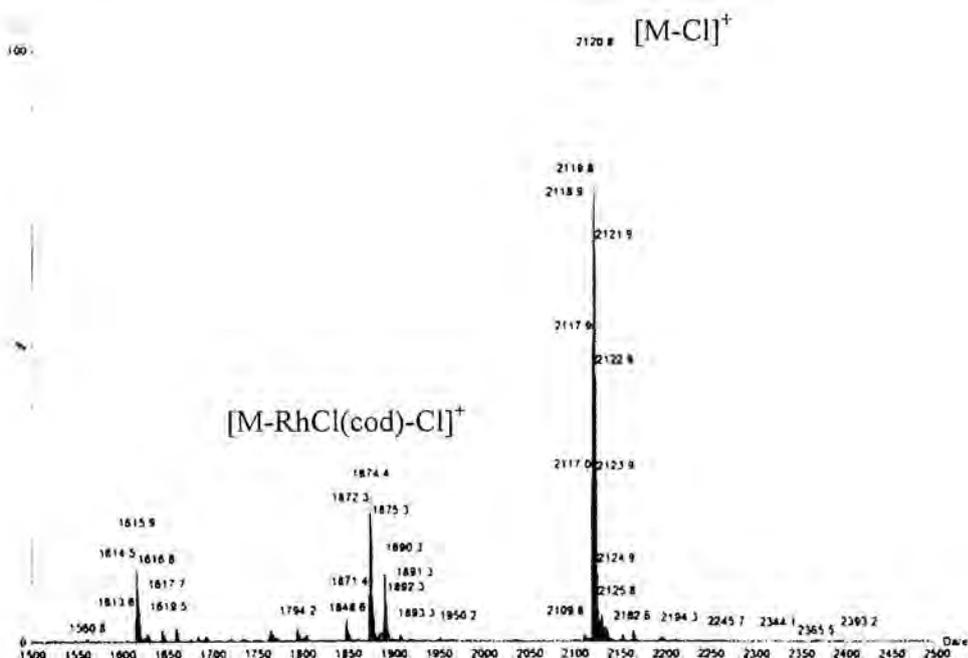


Figura 3.16 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $3[\text{Ir}]_6$ .



La espectrometría de masas permitió confirmar la formación de los metalodendrimeros. En el espectro de FAB (+) del compuesto  $1[\text{Rh}]_4$  aparece una señal a  $m/z = 2121$  que corresponde al fragmento  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ . Además, se observan otras señales a  $m/z = 1874$  y  $1800$  que se han asignado a los fragmentos  $[\text{M}-\text{RhCl}(\text{cod})-\text{Cl}]^+$  y  $[\text{M}-3\text{cod}-\text{Cl}]^+$ , respectivamente. El espectro de masas de electrospray (ES (+)) también ha permitido ver fragmentos del metalodendrimer, como  $m/z = 1121$  y  $1042$ , que se asignan a  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  y  $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$ . En todos los casos, la distribución isotópica observada coincide con la esperada para cada uno de los metalodendrimeros. En el espectro MALDI-TOF, en cambio, las señales observadas no pudieron ser identificadas. Este hecho se repite para todos los metalodendrimeros descritos en esta memoria y tiene precedentes en la literatura<sup>20</sup>. En la figura 3.17 se muestra el espectro ES(+) de  $1[\text{Rh}]_4$ .

Figura 3.17 Espectro electrospray (+) de  $1[Rh]_4$ .

### 3.2.2 Dendrimeros con fragmentos $-M(cod)$ en la periferia de 2 y 4.

La imposibilidad de sintetizar metalodendrimeros estables que poseyeran dos fragmentos metálicos por rama nos hizo plantear la obtención de nuevos compuestos que tuvieran solamente un fragmento metálico coordinado a los dos grupos  $PPh_2$  de cada rama de los dendrimeros **2** y **4**. Para ello, era necesaria la sustitución de los ligandos cloro del dímero de partida  $[MCl(cod)]_2$  ( $M= Rh, Ir$ ) por ligandos más lábiles mediante el uso de sales de plata.

De este modo, se disolvió el dímero  $[MCl(cod)]_2$  ( $M= Rh, Ir$ ) en tetrahidrofurano y se le adicionó  $AgOTf$  como extractor de haluros. Tras dejar agitar la mezcla durante 1 hora, el  $AgCl$  formado se eliminó mediante filtración por celita. La solución resultante se adicionó sobre otra del dendrímero correspondiente (**2** o **4**) en tetrahidrofurano y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante una hora. A continuación, se

concentró la solución y se adicionó éter dietílico para conseguir la precipitación del compuesto deseado.

Siguiendo esta metodología se sintetizaron los metalodendrimeros catiónicos  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$ ,  $2[\text{Ir}]_4^{4+}$ ,  $4[\text{Rh}]_8^{8+}$  y  $4[\text{Ir}]_8^{8+}$  con buenos rendimientos (71-88 %) en los cuales el triflato actúa de contraión.

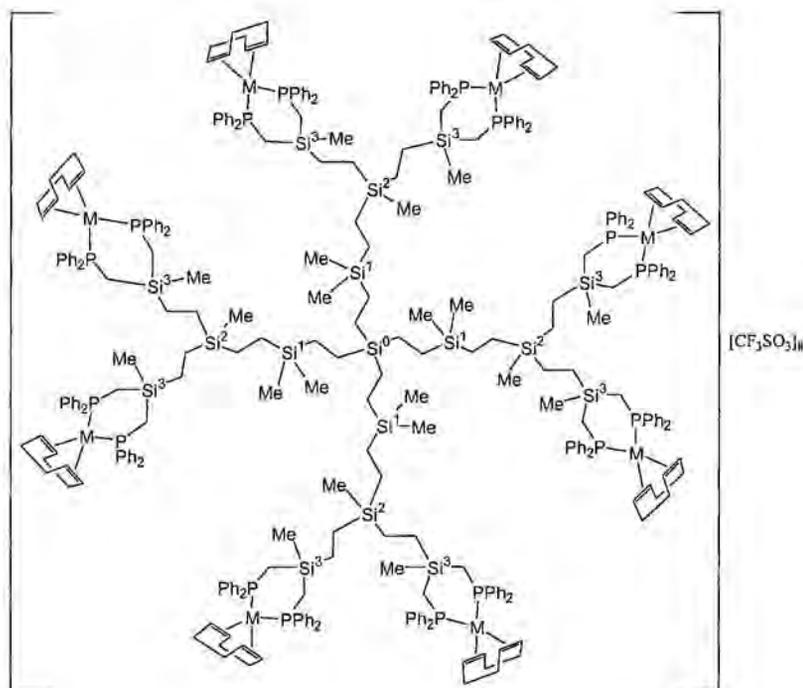
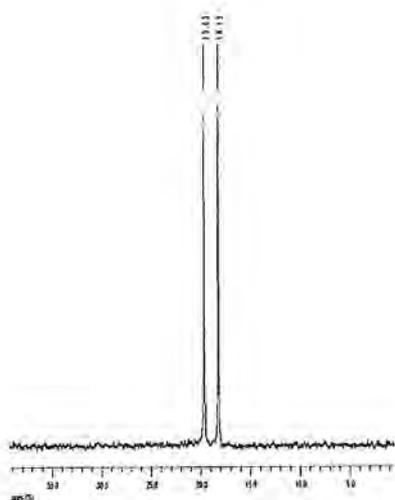
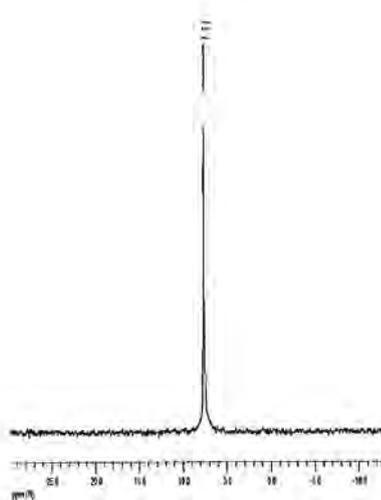


Figura 3.18 Metalodendrímtero  $4[\text{M}]_8^{8+}$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ).

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de todos los productos mostraron una única señal, a campos más altos si se comparan con las señales de los metalodendrimeros neutros, a  $\delta = 18,9$  y  $19,3$  ppm en forma de doblete ( $^1J(\text{PRh}) = 145$  Hz) para  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$  (figura 3.19) y  $4[\text{Rh}]_8^{8+}$  y a  $\delta = 9,2$  y  $7,6$  ppm para los metalodendrimeros  $2[\text{Ir}]_4^{4+}$  y  $4[\text{Ir}]_8^{8+}$  (figura 3.20).

Figura 3.19 Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$ .Figura 3.20 Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $4[\text{Ir}]_8^{8+}$ .

Cabe mencionar que la reacción propuesta en este apartado podría conducir a la obtención de diferentes isómeros, en función de si la unión del rodio al dendrímico tiene lugar a través de dos ligandos  $\text{PPh}_2$  de una misma rama, de dos  $\text{PPh}_2$  de distintas ramas o incluso a través de ligandos  $\text{PPh}_2$  de dendrimeros diferentes (*cross-linking*), dando lugar, en este caso, posiblemente a polímeros. La obtención de estos últimos se descartó por el hecho de que los productos obtenidos eran solubles en los disolventes orgánicos habituales y los polímeros se caracterizan por su baja solubilidad. Por otro lado, la presencia de una única señal en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  nos indicó la formación de un único isómero. Por comparación con estudios realizados anteriormente en nuestro grupo con dendrimeros de Pd y de  $\text{Pt}^{2+}$  asignamos los metalodendrimeros obtenidos al isómero que dispone el centro metálico unido a dos fosfinas de la misma rama como se muestra en la figura 3.18. Además, esta hipótesis viene reforzada por el hecho de que la formación de un anillo de 6 eslabones debe estar más favorecida que la unión a dos ramas distintas.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  mostraron una única señal para los grupos  $\text{CH}=\text{CH}$  del ligando ciclooctadieno a 4,36 ppm para  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$  (figura 3.21), a 4,37 ppm para  $4[\text{Rh}]_8^{8+}$  y a 3,96 y 3,98 ppm para  $2[\text{Ir}]_4^{4+}$  y  $4[\text{Ir}]_8^{8+}$ , respectivamente, debido a que existe una equivalencia de los mismos por la presencia de un plano de simetría. Los protones de la unidad  $-\text{CH}_2\text{P}$  se observaron como singuletes anchos a 1,57 ppm para los compuestos  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$  y  $4[\text{Rh}]_8^{8+}$  y en la zona comprendida ente 1,8-2,1 ppm para los metalodendrimeros de Ir, solapados con las señales de los grupos  $-\text{CH}_2$  del ligando ciclooctadieno. De nuevo, las señales que se observan en la zona más apantallada del espectro se asignan a los grupos  $\text{CH}_2\text{Si}$  y  $\text{CH}_3\text{Si}$  del dendrimer.

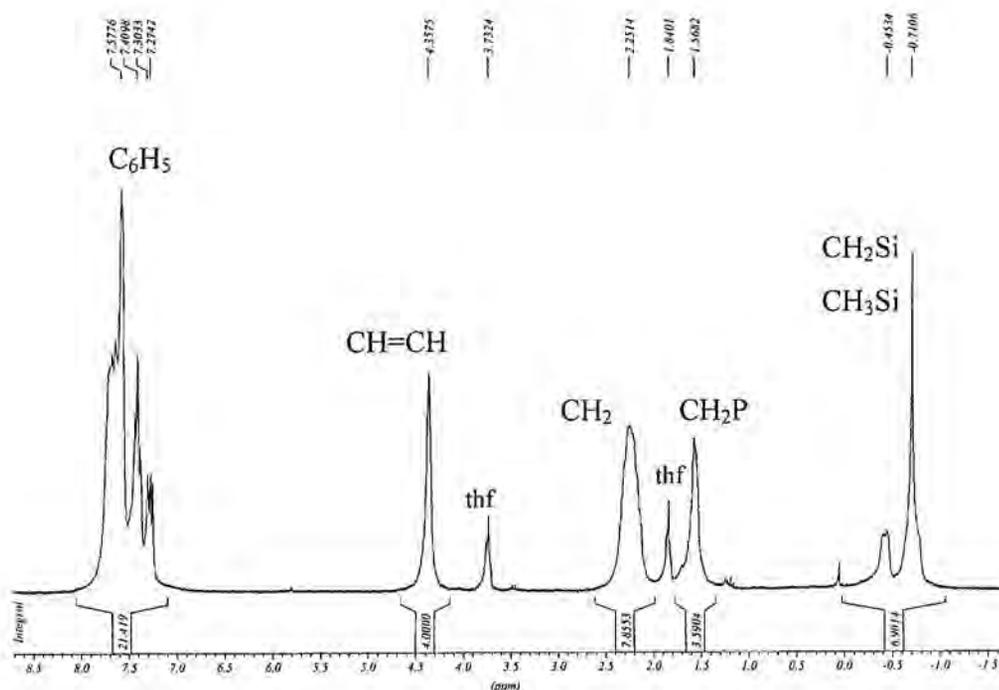


Figura 3.21 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$  en  $\text{CDCl}_3$ .

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se pudo registrar solamente para los metalodendrimeros  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$  y  $2[\text{Ir}]_4^{4+}$  ya que los compuestos  $4[\text{Rh}]_8^{8+}$  y  $4[\text{Ir}]_8^{8+}$  eran poco solubles.

En la figura 3.22 se muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$ . El grupo  $\text{CH}=\text{CH}$  del ligando ciclooctadieno se observa como un único doblete a 100,0 ppm ( $^2J(\text{CP})=25$  Hz) para  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$  y a 88,0 ppm ( $^2J(\text{CP})=30$  Hz) para  $2[\text{Ir}]_4^{4+}$ . La señal ancha que aparece a 10,8 y 10,7 ppm para los compuestos de Rh e Ir, respectivamente, se asigna al grupo  $-\text{CH}_2\text{P}$  y las observadas a 7,8 y 0,9 ppm para  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$  y a 7,9 y 0,9 ppm para  $2[\text{Ir}]_4^{4+}$  a los grupos  $\text{CH}_2\text{Si}^1$  y  $\text{CH}_2\text{Si}^0$ . La señal a campos más altos de los espectros de ambos productos ( $-2,5$  ppm) corresponde al grupo  $\text{CH}_3\text{Si}$ .

Si comparamos este espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del metalodendrímico catiónico ( $2[\text{Rh}]_4^{4+}$ ) con el análogo del metalodendrímico neutro ( $1[\text{Rh}]_4$ ) vemos que aparece una nueva señal a 121,0 ppm, en forma de cuadruplete con una constante de acoplamiento  $^1J(\text{CF})=320$  Hz, que se asigna al contraión triflato.

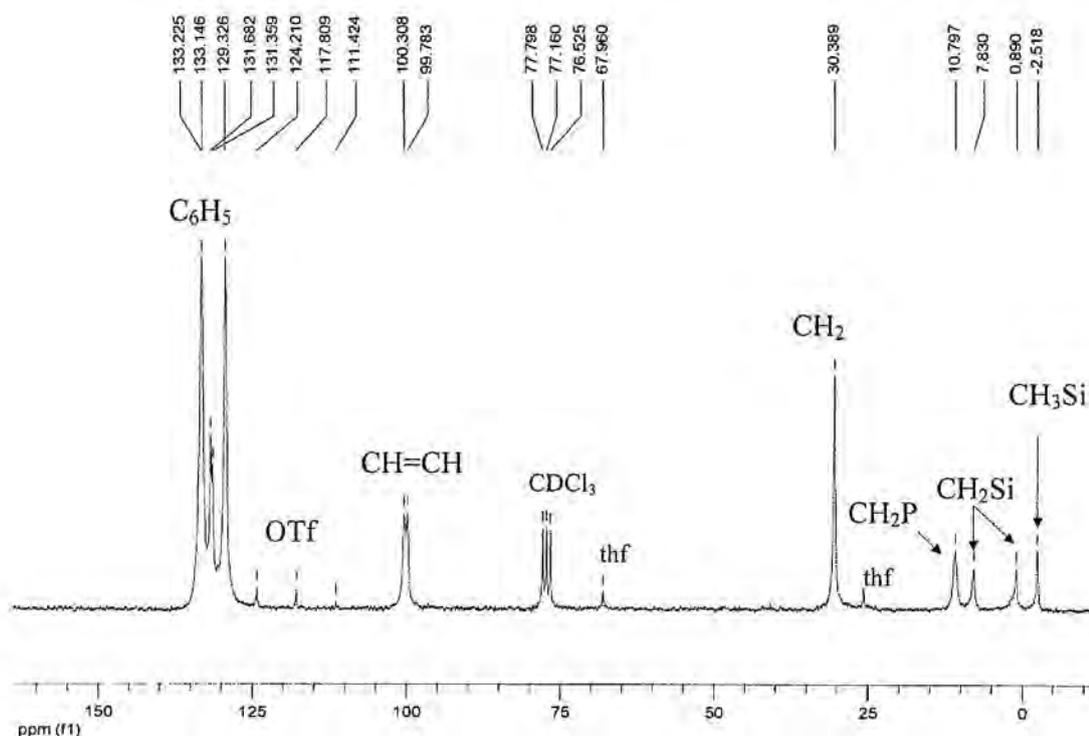


Figura 3.22 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$ .

Para intentar incrementar la solubilidad de los dendrimeros de generación superior ( $4[\text{Rh}]_8^{8+}$  y  $4[\text{Ir}]_8^{8+}$ ) pensamos en sustituir el ligando ciclooctadieno por dos ligandos carbonilo, siguiendo el método descrito en la bibliografía<sup>22</sup>. Para ello, se burbujeó CO sobre una suspensión del compuesto  $4[\text{Rh}]_8^{8+}$  en tetrahidrofurano durante dos horas. Se obtuvo un sólido amarillo cuyo espectro de infrarrojo confirmó la presencia de ligandos carbonilo unidos al centro metálico. Desafortunadamente, la baja solubilidad del nuevo compuesto tampoco nos permitió registrar su espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

En los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$  y  $2[\text{Ir}]_4^{4+}$  solo se observa una señal a 0,81 y 0,31 ppm, respectivamente, que corresponde a los cuatro silicios externos equivalentes ( $\text{Si}^1$ ). Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  de los metalodendrimeros de tercera generación también pudieron ser obtenidos. Así, para el metalodendrímtero  $4[\text{Rh}]_8^{8+}$  se observan tres señales a 8,5, 5,9 y 0,8 ppm que se asignan al  $\text{Si}^2$ ,  $\text{Si}^1$  y  $\text{Si}^3$ , respectivamente (figura 3.23). La presencia de una única señal para los 8 átomos de silicio más externos ( $\text{Si}^3$ ) confirma la simetría del dendrímtero. En ninguno de los espectros se observó el átomo de silicio del *core*, debido a que los dendrimeros catiónicos presentan una solubilidad más baja que los neutros.

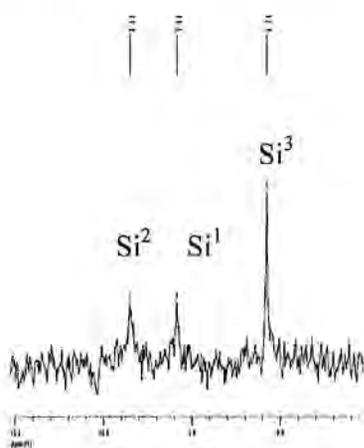


Figura 3.23 Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  de  $4[\text{Rh}]_8^{8+}$ .

Los metalodendrimeros catiónicos se pudieron caracterizar, también, por RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ , lo que permitió corroborar la presencia del contraión. Así, se observó una única señal alrededor de  $-80$  ppm para el contraión triflato.

La espectrometría de masas de estos metalodendrimeros provocó una gran fragmentación y solamente en el caso del metalodendrímtero  $2[\text{Ir}]_4^{4+}$  se observaron en el espectro de ES(+) señales a  $m/z = 777,8$  y  $2202,3$  que se asignaron a las especies  $[\text{M}]^{4+}$  y  $[\text{M}-3\text{Ir}(\text{cod})]^+$ , respectivamente.

## 3.3 ESTUDIOS CATALÍTICOS.

Como ya se ha comentado anteriormente se conocen muchos compuestos de rodio e iridio utilizados como catalizadores en diversos procesos. Por esta razón nos planteamos investigar el potencial catalítico de los metalodendrimeros de rodio e iridio sintetizados, concretamente, en el proceso de hidrogenación catalítica del 1-hexeno.

En primer lugar se hará un breve resumen sobre el proceso de hidrogenación catalítica y a continuación se pasará a describir los resultados obtenidos.

### 3.3.1 Hidrogenación catalítica.

Una reacción de hidrogenación es aquella en la que uno o más átomos de hidrógeno se adicionan a un sustrato insaturado. En general, estas reacciones se realizan con hidrógeno molecular pero también es posible utilizar hidrógeno procedente de otras moléculas capaces de actuar como dadoras, como por ejemplo alcoholes. Este último tipo de reacciones se denominan reacciones de transferencia de hidrógeno.

En condiciones ambientales el hidrógeno es relativamente poco reactivo debido a la existencia de un fuerte enlace covalente con una energía de disociación de  $450 \text{ KJmol}^{-1}$ . Sin embargo, una gran variedad de complejos de metales de transición reaccionan directamente con hidrógeno en condiciones ambientales, dando lugar a hidruros metálicos. Un buen número de estas especies se postulan como intermedios de reacción en los ciclos catalíticos.

Los mecanismos por los que transcurren muchas reacciones de hidrogenación homogénea han sido estudiados en profundidad. En principio, se pueden considerar dos tipos de catalizadores de hidrogenación:

- Catalizadores monohidruro-metálicos (MH), que dan lugar a ciclos catalíticos como el que se muestra en la figura 3.24. Un ejemplo es el compuesto  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ .

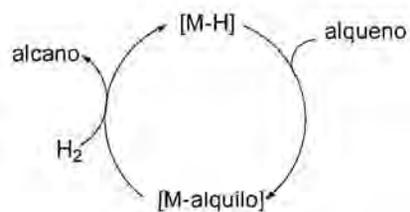


Figura 3.24

- Catalizadores dihidruro-metálicos ( $\text{MH}_2$ ). La inserción de hidrógeno y del alqueno en la esfera de coordinación del metal da lugar a la formación de la especie  $\text{MH}_2(\text{alqueno})$ . Hay dos posibles rutas para la formación de esta especie  $\text{MH}_2(\text{alqueno})$ , dependiendo del orden de la entrada de los reactivos en el ciclo: la ruta *a*, denominada

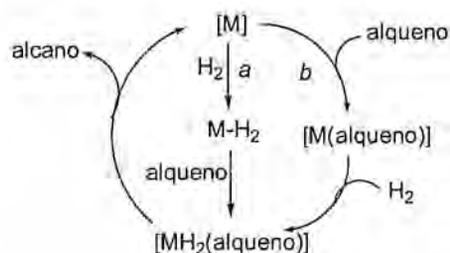


Figura 3.25

*ruta hidruro*, implica la reacción inicial con hidrógeno seguida de la coordinación al sustrato, mientras que en la ruta *b*, denominada *ruta alqueno* (o sustrato), la coordinación del sustrato antecede a la reacción con hidrógeno (figura 3.25).

Un ejemplo de catalizador que sigue un ciclo catalítico del tipo ruta *a* es el catalizador de Wilkinson,  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , que fue descubierto en 1965<sup>23</sup> y constituyó el primer catalizador homogéneo utilizado rutinariamente para un elevado número de hidrogenaciones en condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente. El mecanismo detallado fue dilucidado por Halpern<sup>24</sup> mediante estudios cinéticos y termodinámicos.

Un ejemplo de catalizador que sigue la ruta *b* es el compuesto  $[\text{Rh}(\text{difosfina})(\text{MeOH})_2]^+$  que se genera por tratamiento de  $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{difosfina})]^+$  con hidrógeno.

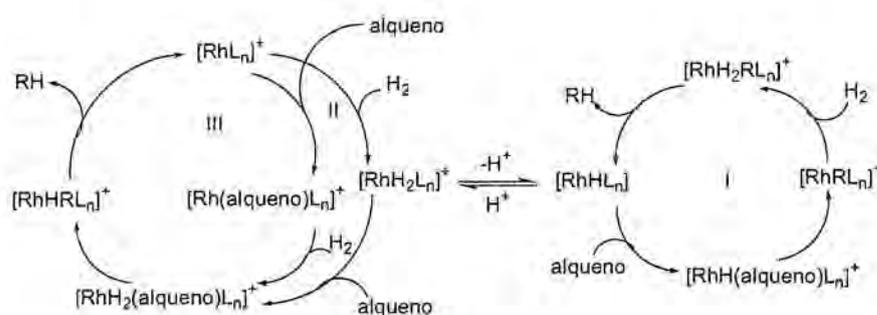
Los primeros estudios sobre la actividad catalítica de complejos catiónicos de rodio en procesos de hidrogenación de olefinas fueron realizados por Schrock y Osborn

al inicio de los años setenta.<sup>25</sup> Para ello sintetizaron precursores catalíticos de formulación  $[\text{Rh}(\text{dieno})\text{L}_n]^+ \text{A}^-$  ( $n= 2$  o  $3$ ;  $\text{L} =$  fosfina, fosfito, arsina) y realizaron experimentos para aislar las especies catalíticamente activas. Los resultados obtenidos les permitieron proponer un mecanismo de hidrogenación. Además, debido a que la reacción de isomerización, que puede ocurrir paralelamente al proceso de hidrogenación, a menudo obstaculiza la utilidad del catalizador, se realizaron estudios para descubrir su origen e intentar eliminarla. Las conclusiones extraídas del estudio y el ciclo catalítico propuesto se describen a continuación.

Cuando los precursores catalíticos  $[\text{Rh}(\text{dieno})\text{L}_n]^+$  reaccionan con hidrógeno, el dieno se reduce al alcano y se generan especies hidruro catalíticamente activas que, frecuentemente, pueden aislarse en disolventes coordinantes. Responden a la formulación  $[\text{RhH}_2(\text{Solv})_x\text{L}_n]^+$  ( $\text{Solv} =$  disolvente coordinante). Estos dihidruro-complejos están en equilibrio con especies monohidruro:



Este equilibrio es sensible a la naturaleza del ligando ( $\text{L}$ ) y del disolvente ( $\text{Solv}$ ) y se puede modificar por la acción de ácidos o bases. En el esquema 3.4 se muestran los posibles caminos de hidrogenación basados en las especies del equilibrio anterior:



**Esquema 3.4** Caminos de hidrogenación catalítica propuestos por Osborn. ( $\text{R} =$  alquilo;  $\text{RH} =$  alcano).

Se proponen tres caminos posibles de hidrogenación:

- En el ciclo I el catalizador es una especie monohidruro (favorecida en condiciones neutras o básicas) y es un poderoso catalizador de hidrogenación pero también de isomerización de olefinas.

- El ciclo II está favorecido en presencia de ácidos e involucra un dihidruro catiónico, que, aunque es un catalizador menos eficiente en hidrogenación, reduce notablemente los procesos de isomerización. Este ciclo es estrictamente análogo al propuesto para el catalizador de Wilkinson descrito anteriormente (figura 3.25).

- Y por último, el ciclo III implica la hidrogenación directa de  $[\text{Rh}(\text{Solv})_x(\text{alqueno})\text{L}_n]^+$ . Este camino se da necesariamente ya que la especie catalíticamente activa se genera por hidrogenación directa del complejo precursor  $[\text{Rh}(\text{dieno})\text{L}_n]^+$  con la consecuente descoordinación del dieno hidrogenado (alcano) y con la creación de la especie insaturada  $[\text{RhL}_n]^+$ . De todo lo expuesto se deduce que compuestos neutros de rodio del tipo  $[\text{RhCl}(\text{dieno})\text{L}]$  también pueden ser catalizadores activos en procesos de hidrogenación de olefinas.

Dependiendo de las condiciones en las que se lleve a cabo la reacción catalítica se favorecerá uno u otro ciclo, o lo que es lo mismo, la especie catalíticamente activa predominante será la especie monohidruro o la dihidruro. Por otra parte el uso de complejos catiónicos de iridio del tipo  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PR}_3)_2]^+$  ha sido especialmente impulsado por los estudios de Crabtree<sup>26</sup>, utilizando disolventes no coordinantes como el diclorometano. En disolventes coordinantes resulta posible aislar especies del tipo  $[\text{IrH}_2(\text{Solv})_2(\text{PR}_3)_2]^+$ , análogas a las de rodio.

### 3.3.2 Resultados obtenidos.

De acuerdo con la literatura, todos los metalodendrimeros de Rh e Ir sintetizados en este trabajo son potenciales catalizadores de hidrogenación de olefinas por lo que se ensayó su actividad en el proceso de hidrogenación del 1-hexeno. En principio era de esperar una mayor actividad de los derivados catiónicos ya que los neutros deben superar un período de inducción mayor para formar el hidruro, especie catalíticamente activa.

Para poder comparar la actividad catalítica de nuestros dendrimeros con la de compuestos homonucleares donde el centro metálico tuviese un entorno similar se sintetizaron los compuestos  $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$ ,  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dppp})][\text{OTf}]$  y el dímero  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  siguiendo los métodos descritos en la literatura<sup>27-29</sup>.

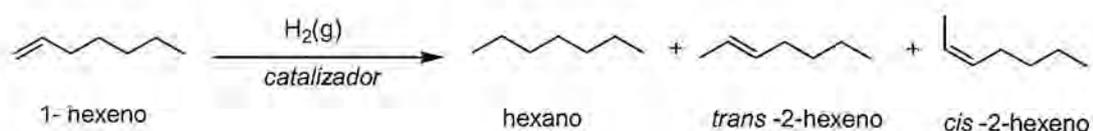
Todos los compuestos ensayados resultaron ser catalizadores eficientes en la hidrogenación de olefinas en las condiciones que se describen a continuación:

- temperatura = 25°C
- presión de  $\text{H}_2$  = 10 bar
- tiempo de reacción = 1h o 2h
- disolvente = acetona
- sustrato = 1-hexeno
- relación M:sustrato = 1:500

Para obtener una buena reproducibilidad de los resultados catalíticos la solución del catalizador se preparó justo antes de ser utilizada en la reacción, con acetona destilada y bajo atmósfera inerte, según se describe en la parte experimental de esta memoria (capítulo 8).

La hidrogenación del 1-hexeno, en estas condiciones, origina como productos de reacción el hexano (producto de hidrogenación) y los compuestos *trans*-2-hexeno y *cis*-2-hexeno, como resultado de la isomerización del doble enlace.

En la tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos para todos los compuestos de Rh ensayados.



Entrada	Precursor [Rh]	t/h	conversión (%)	Hexano (%)	cis, trans 2-hexeno (%)	trans / cis	TOF
1	[RhCl(cod)(PPh <sub>3</sub> )]	1	6,1	74,7	25,3	1,3	30
2		2	16,8	68,0	32,0	1,4	42
3	[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	1	7,6	75,6	24,4	0,8	38
4		2	28,1	85,0	15,0	1,1	70
5	[Rh(cod)(dppp)][OTf]	1	99,0	98,5	1,5	6,7	472
6	1[Rh] <sub>4</sub>	1	14,2	82,9	17,1	0,9	72
7		2	29,0	86,4	13,6	1,1	68
8	2[Rh] <sub>4</sub> <sup>4+</sup>	1	46,5	74,9	25,1	1,2	220
9		2	99,1	99,6	0,4	0,6	250
10	3[Rh] <sub>8</sub>	1	11,5	82,7	17,3	0,9	57
11		2	17,4	83,7	16,3	1,0	45

**Tabla 3.1** Resultados obtenidos en el proceso de hidrogenación catalítica del 1-hexeno.

Se puede observar que la actividad catalítica (TOF) de los dendrimeros de Rh(I) neutros se ha encontrado que es mayor que la del monómero [RhCl(cod)(PPh<sub>3</sub>)] y la del dímero [RhCl(cod)]<sub>2</sub> (entradas 6, 7, 10, 11, 1 y 2).

Cuando se aumenta la generación del dendrímtero hay un ligero descenso del TOF (entradas 6, 7, 10, 11). Kakkar y colaboradores han descrito resultados similares<sup>15</sup>,

Si comparamos la actividad del metalodendrímtero catiónico 2[Rh]<sub>4</sub><sup>4+</sup> con la del correspondiente monómero [Rh(cod)(dppp)][OTf] vemos que el dendrímtero es menos activo pero, en cambio, muestra una mayor actividad que el metalodendrímtero neutro de igual generación 1[Rh]<sub>4</sub> (entradas 6, 7, 8, 9).

Por otro lado, si se aumenta el tiempo de reacción hasta dos horas el TOF se mantiene en todos los casos excepto para el metalodendrímtero 3[Rh]<sub>8</sub>, que muestra un descenso del TOF, probablemente debido a una descomposición parcial del dendrímtero de Rh(I).

El comportamiento de las especies monoméricas neutras [RhCl(cod)(PPh<sub>3</sub>)] y [RhCl(cod)]<sub>2</sub> versus el de la especie iónica [Rh(cod)(dppp)][OTf] está de acuerdo con los resultados de Osborn<sup>25</sup> y Crabtree<sup>26</sup> que revelan que las especies catiónicas son más activas que las neutras.

En la figura 3.26 se muestra el porcentaje molar de los productos de hidrogenación del 1-hexeno *versus* el tiempo, utilizando  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$  como precursor catalítico.

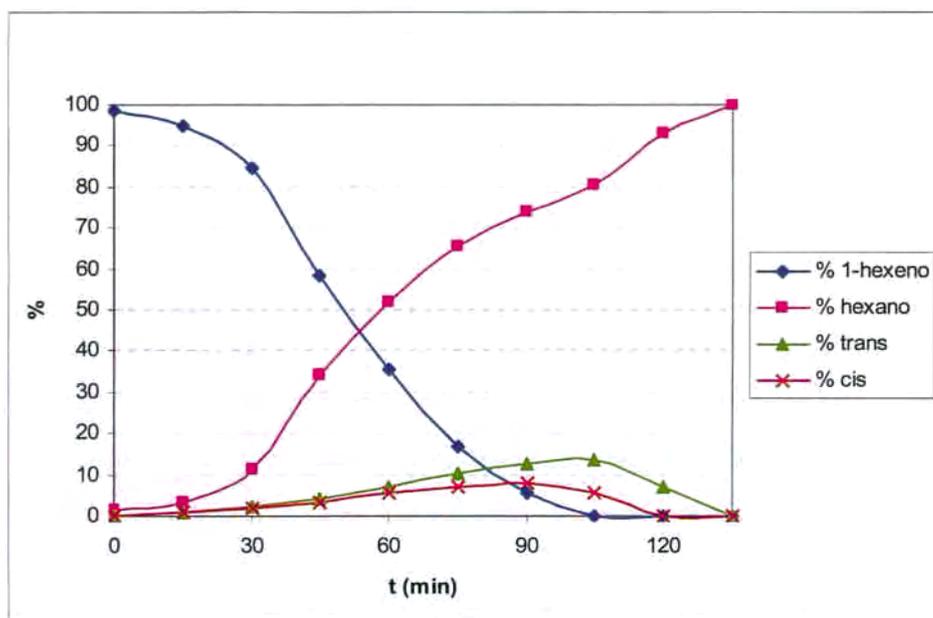


Figura 3.26. Moles (%) de los productos de la reacción de hidrogenación del 1-hexeno *versus* tiempo utilizando  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$  como precursor catalítico

La disminución de los productos *cis*- y *trans*-2-hexeno que se observa está de acuerdo con una lenta hidrogenación de la olefina secundaria formada en el proceso de isomerización. Los resultados también reflejan la habilidad relativa del catalizador de hidrogenar los diferentes hexenos: 1-hexeno > *cis*-2-hexeno > *trans*-2-hexeno.

Durante la realización de los experimentos se ha podido comprobar que las especies dendriméricas neutras muestran una mayor actividad catalítica si la mezcla de hidrogenación se expone al aire durante 30 minutos tras una hora de reacción y se reintroduce en el reactor durante una hora más en las mismas condiciones. Por ejemplo, en el caso del dendrímico  $1[\text{Rh}]_4$  la conversión aumenta hasta un 90 % (frente a un 29 % si no se expone al aire, entrada 7) y en el caso de  $3[\text{Rh}]_8$  se llega al 42 % de conversión (frente a un 17 %, entrada 11). En cambio, el producto iónico  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$  es menos sensible a la exposición al aire que los productos neutros. Este hecho puede estar

relacionado con la observación hecha por Marciniec<sup>30</sup> para la hidrosililación catalítica del 1-hexeno, donde la presencia de oxidantes probablemente reduce el período de inducción de la especie catalíticamente activa.

Por último, se debe mencionar que los metalodendrimeros de iridio también se probaron como catalizadores en la hidrogenación del 1-hexeno. El primer ensayo se realizó con el dendrimer de primera generación **1**[Ir]<sub>4</sub>. De este modo, se disolvió el compuesto de iridio en 5 mL de acetona y se introdujo en un reactor que ya contenía una solución del sustrato (1,39 mmol) en 10 mL de acetona, bajo nitrógeno. La relación metal/sustrato utilizada fue de 1/500, la misma que para los ensayos catalíticos de los metalodendrimeros de rodio. A continuación se presurizó el reactor a 10 bar de presión de H<sub>2</sub> y se realizaron experimentos de 1 hora y de 2 horas de reacción. El análisis por cromatografía de gases de la solución permitió observar que la conversión obtenida era del mismo orden que la que se obtenía en el caso de **1**[Rh]<sub>4</sub>. Sin embargo, no fue posible reproducir los resultados debido a que el dendrimer de iridio no se solubilizaba completamente en las condiciones de reacción ensayadas.

### 3.4 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] a) G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689. b) F. J. Stoddart, T. Welton, *Polyhedron* **1999**, *18*, 3575. c) A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 793. d) R. van Heerbeek, P. C. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3717. e) M. Dasgupta, M. B. Peori, A. K. Kakkar, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 223. f) I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, C. M. Casado, C. Pascual, B. Alonso, F. Lobete, *Advances in Dendritic Macromolecules*, ed. G. R. Newkome, JAI Press, Greenwich, CT, 1996, vol. 3. g) S. Arévalo, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Organometallics* **2001**, *20*, 2583. h) P. A. Chase, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4016.
- [2] M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1526.
- [3] a) M. Bardaji, M. Kustos, A. M. Caminade, J. P. Majoral, B. Chaudret, *Organometallics* **1997**, *16*, 403. b) M. Slany, M. Bardaji, A. M. Caminade, B. Chaudret, J. P. Majoral, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1939.
- [4] D. de Groot, P. G. Emmerink, C. Coucke, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 711.
- [5] a) L. Ropartz, R. E. Morris, G. P. Schwarz, D. F. Foster, D. J. Cole-Hamilton, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 714. b) L. Ropartz, R. E. Morris, D. F. Foster, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2001**, 161. c) L. Ropartz, D. F. Foster, R. E. Morris, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2002**, 1997. d) L. Ropartz, K.J. Haxton, D. F. Foster, R. E. Morris, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2002**, 4323. e) L. Ropartz, R. E. Morris, D. F. Foster, D. J. Cole-Hamilton, *J. Mol. Cat. A* **2002**, *99*. f) K.J. Haxton, D. J. Cole-Hamilton, R. E. Morris, *Dalton, Trans.* **2004**, 1665.
- [6] R. A. Findeis, L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 99.

- [7] a) S. C. Bourque, F. Maltais, W. J. Xiao, O. Tardif, H. Alper, P. Arya, L. E. Manzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3035. b) S. C. Bourque, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 956.
- [8] V. J. Catalano, N. Parodi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 537.
- [9] H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 39.
- [10] G. E. Oosterom, S. Steffens, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Topics in Catalysis* **2002**, *19*, 61.
- [11] P. N. M. Botman, A. Amore, R. van Heerbeek, J. W. Back, H. Hiemstra, J. N. H. Reek, J. H. van Maarseveen, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5999.
- [12] B. Yi, Q. H. Fan, G. J. Deng, Y. M. Li, A. S. C. Chan, *Org. Lett.* **2004**, *9*, 1361.
- [13] a) C. Köllner, B. Pugin, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10274. b) R. Schneider, C. Köllner, I. Weber, A. Togni, *Chem. Commun.* **1999**, 2415. c) C. Köllner, A. Togni, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1762.
- [14] G. D. Engel, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4319.
- [15] a) M. Petrucci-Samija, V. Guillermette, M. Dasgupta, A. K. Kakkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1968. b) M. B. Peori, A. K. Kakkar, *Organometallics* **2002**, *21*, 3860.
- [16] D. Buchholz, B. Gloaguen, J. L. Fillaut, M. Cotrait, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 374.
- [17] C. Müller, D. Vos, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 127.
- [18] L. Busetto, M. C. Cassani, P. W. N. M. van Leeuwen, R. Masón, *Dalton Trans.* **2004**, 2767.
- [19] a) J. A. Camerano, M. A. Casado, M. A. Ciriano, C. Tejel, L. A. Oro, *Dalton Trans.* **2005**, *18*, 3092. b) J. A. Camerano, M. A. Casado, M. A. Ciriano, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **2005**, *24*, 5147.
- [20] C. Blais, C.O. Tourrin, A.M. Caminade, J.P. Majoral, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 5097.
- [21] M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Muller, J. I. Ordinas, M. Font-Bardía, X. Solans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2477.
- [22] A. P. Martínez, M. P. García, F. Lahoz, L. A. Oro, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 245.

- [23] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* **1966**, 1711.
- [24] J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 50, 11.
- [25] a) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2397. b) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2134.
- [26] R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 331.
- [27] J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735.
- [28] a) A. Jacobi, G. Huttner, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 231. b) C. Bianchini, M. Frediani, G. Mantovani, F. Vizza, *Organometallics* **2001**, 20, 2660.
- [29] J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 18.
- [30] a) B. Marciniak, W. Duczmal, W. Urbaniak, E. Sliwinska, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, 319. b) W. Duczmal, B. Marciniak, E. Sliwinska, W. Urbaniak, *Transition Met. Chem.* **1989**, 14, 407.

## **4. Metalodendrimeros de rutenio.**

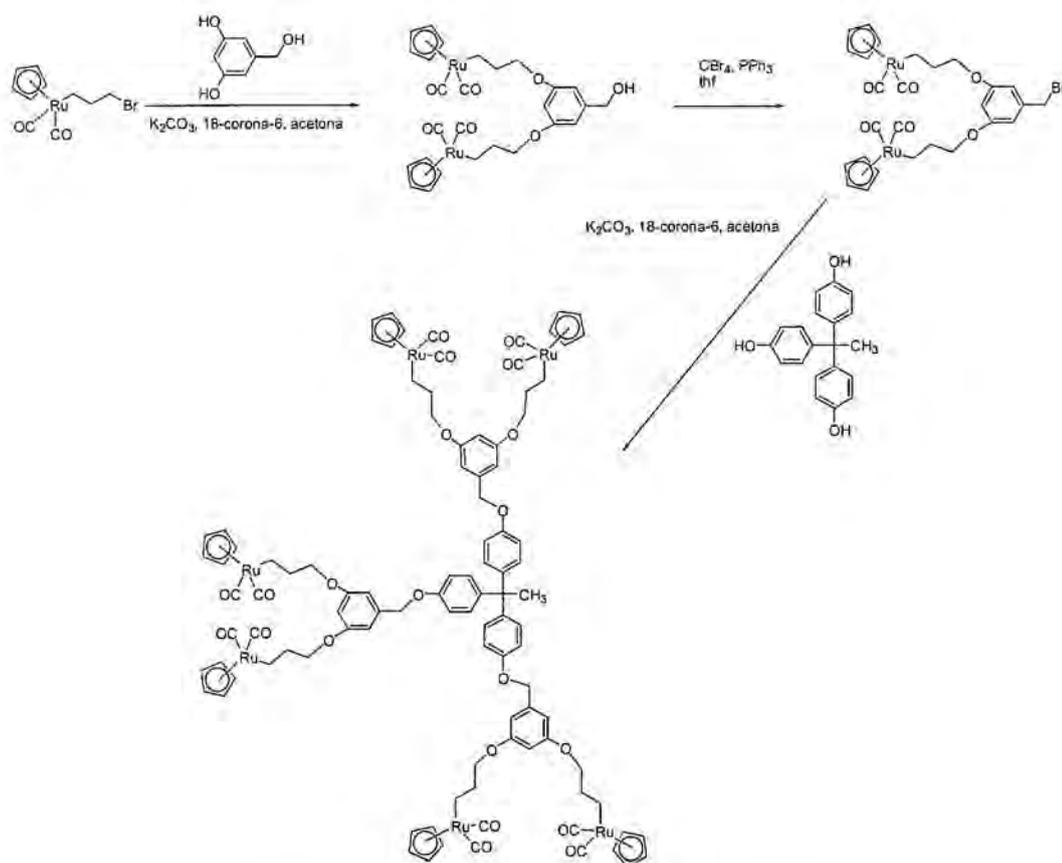
## 4.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

En la literatura se puede encontrar un gran número de dendrimeros que contienen rutenio en su estructura. Dado que los metalodendrimeros que se describirán en este capítulo son de este tipo, en primer lugar, se hará una breve revisión bibliográfica para pasar luego a describir los dendrimeros sintetizados en este trabajo.

Los metalodendrimeros se pueden clasificar en función de la posición que ocupa el centro metálico en la estructura del dendrímero. De este modo, en la literatura encontramos ejemplos en los que el rutenio se localiza en la periferia del dendrímero, en el *core* o también dendrimeros en los que el centro metálico se encuentra formando parte del esqueleto dendrimérico. Adicionalmente, podemos considerar el tipo de unión que existe entre el centro metálico y el dendrímero, que puede ser a través de un átomo de carbono o a través de un heteroátomo, tales como P, N o S.

El grupo de dendrimeros de rutenio más abundante en la literatura es el que contiene los átomos de metal localizados en la periferia del dendrímero, formando uniones Ru-C<sup>1</sup>. El primer método de síntesis de este tipo de compuestos siguiendo una ruta divergente/convergente fue descrito en 1993 por Moss y Liao<sup>2</sup>. La función organometálica elegida fue un derivado bromoalquil rutenio y el dendrímero 3,5-dihidroxibenzil alcohol (esquema 4.1).

#### 4. Metalodendrimeros de rutenio.

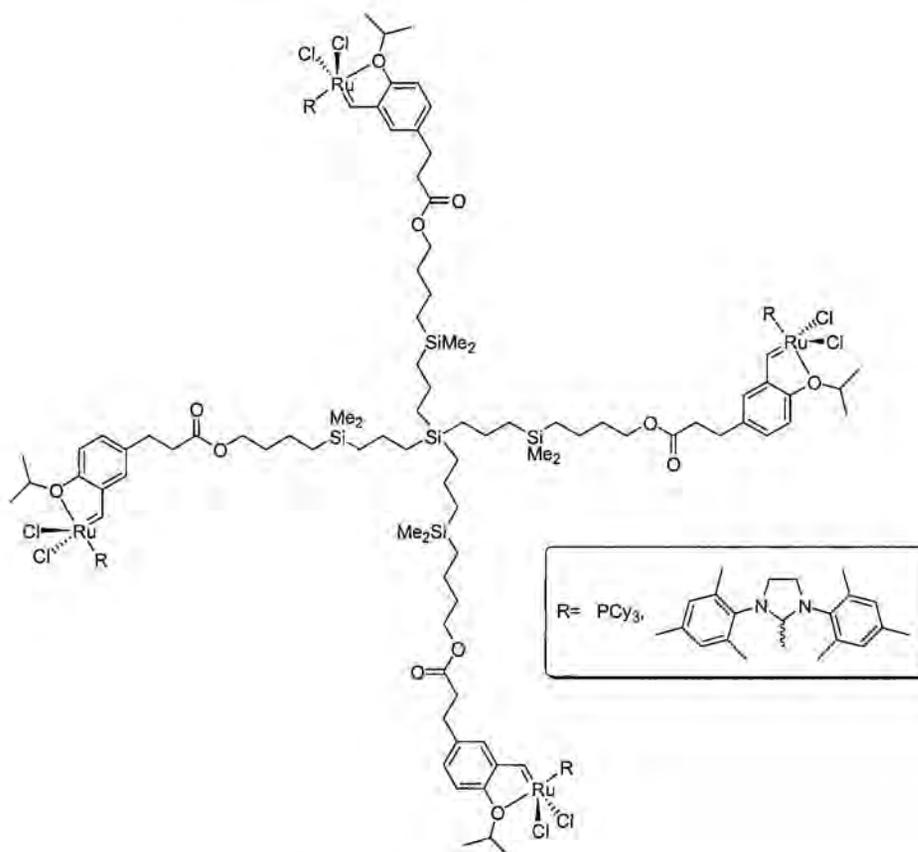


Esquema 4.1 Síntesis de un dendrímico organometálico de rutenio (II).

El método de síntesis consistió en realizar alquilaciones selectivas de los grupos hidroxilo fenólicos, en presencia de carbonato de potasio y de un compuesto macrocíclico (18-corona-6) y la conversión de un grupo alcohol a bromuro mediante el tratamiento con exceso de  $\text{PPh}_3$  y  $\text{CBr}_4$ . El compuesto resultante fue unido a un *core* trisfenólico y se obtuvo el sistema dendrítico hexametálico de la figura. Posteriormente, los mismos autores aplicaron el mismo método sintético para conseguir dendrímeros de generaciones mayores que contenían hasta 48 fragmentos organometálicos en la periferia<sup>3</sup>.

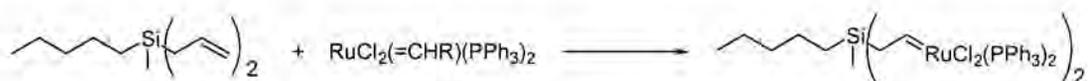
Se encuentran en la bibliografía dendrímeros funcionalizados en la periferia con carbenos de rutenio que actúan como catalizadores en procesos de metátesis de olefinas<sup>4-7</sup>. Así, Hoveyda y colaboradores<sup>4</sup> describieron la síntesis de un dendrímero

carbosilano con cuatro unidades de carbeno en la periferia (figura 4.1) y en todos los casos se encontró que los catalizadores eran muy activos en dicho proceso y que era posible su utilización en procesos en continuo.



**Figura 4.1** Estructura dendrítica del catalizador utilizado por Hoveyda y colaboradores en la reacción catalítica de metátesis de olefinas.

Otro ejemplo interesante son los dendrimeros descritos por Beerens y colaboradores<sup>6</sup> cuya síntesis se muestra en el esquema 4.2.



**Esquema 4.2** Síntesis de un dendrimer carbosilano funcionalizado en la periferia con carbenos de Ru.

Por otro lado, Tilley y colaboradores describieron la síntesis de una serie de dendrimeros carbosilano obtenidos mediante la reacción del compuesto  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCMe})_3][\text{OTf}]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) con grupos bencílicos localizados en la superficie de dendrimeros de tipo carbosilano de diferentes generaciones<sup>8</sup>. Se obtuvieron, de este modo, metalodendrimeros de rutenio con 12, 24, 36 y 72 cargas positivas que fueron caracterizados por espectroscopia de resonancia magnética nuclear y por espectrometría de masas MALDI-TOF. Para el dendrímtero de primera generación (figura 4.2) fue posible resolver la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal.

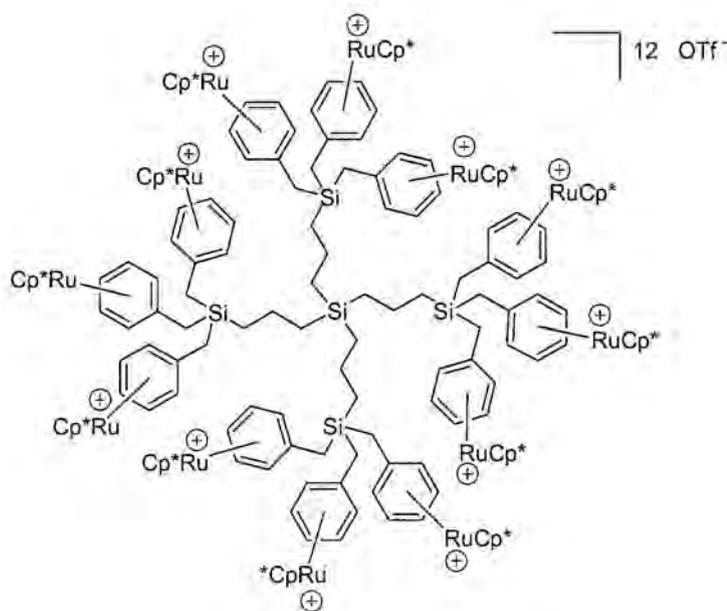
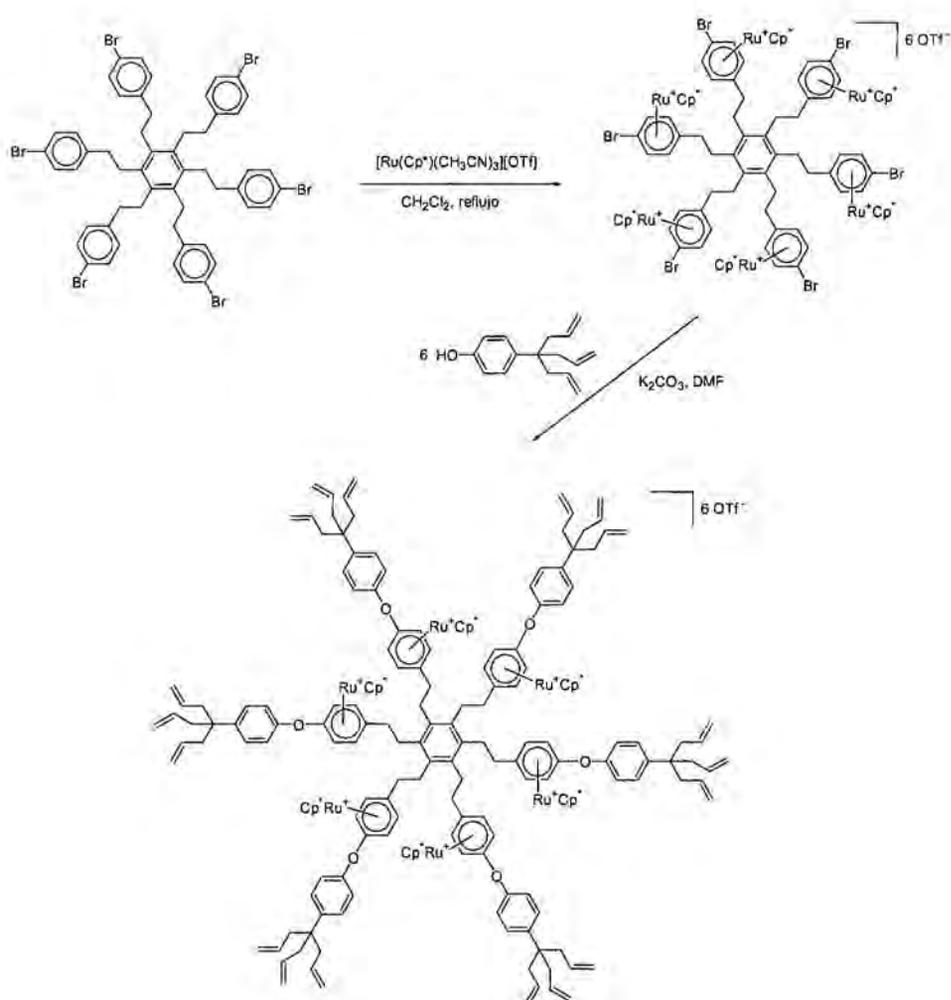


Figura 4.2 Dendrímtero carbosilano de primera generación con unidades  $-\text{Ru}(\text{Cp}^*)$  en la periferia.

De manera análoga, Astruc y colaboradores<sup>9</sup> sintetizaron dendrimeros con funciones  $-\text{RuCp}^*$  (esquema 4.3). La incorporación del fragmento de rutenio catiónico permite una activación selectiva del bromuro de arilo frente a la sustitución nucleofílica, etapa necesaria para la construcción del dendrímtero.



Esquema 4.3 Síntesis de un dendrímoro organometálico de Ru(II) descrito por Astruc y colaboradores.

Se han descrito también otros dendrimeros en los que la unión entre el metal y el dendrímoro se realiza a través de un heteroátomo. Por ejemplo, Welton y colaboradores<sup>10</sup> funcionalizaron dendrimeros de tipo poli(amido amina) (PAMAM) con grupos ditiocarbamato, que se hicieron reaccionar con derivados de rutenio para obtener dendrimeros organometálicos como el que se muestra en la figura 4.3.

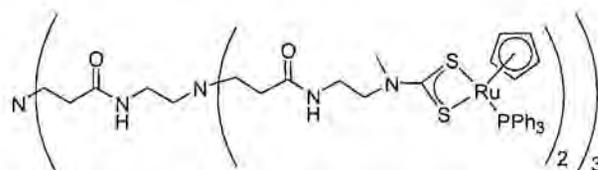


Figura 4.3 Dendrímoro PAMAM funcionalizado con grupos ditiocarbamato unidos a centros de Ru.

#### 4. Metalodendrimeros de rutenio.

Otros ejemplos son los sistemas dendríticos en los que el centro metálico se encuentra anclado en la periferia del dendrímoro mediante grupos fosfina. Este es el caso de los dendrimeros descritos por Majoral y colaboradores<sup>11</sup>. La coordinación de unidades difosfina a una serie de complejos de rutenio (II) permitió obtener dendrimeros como el que se muestra en la figura 4.4.

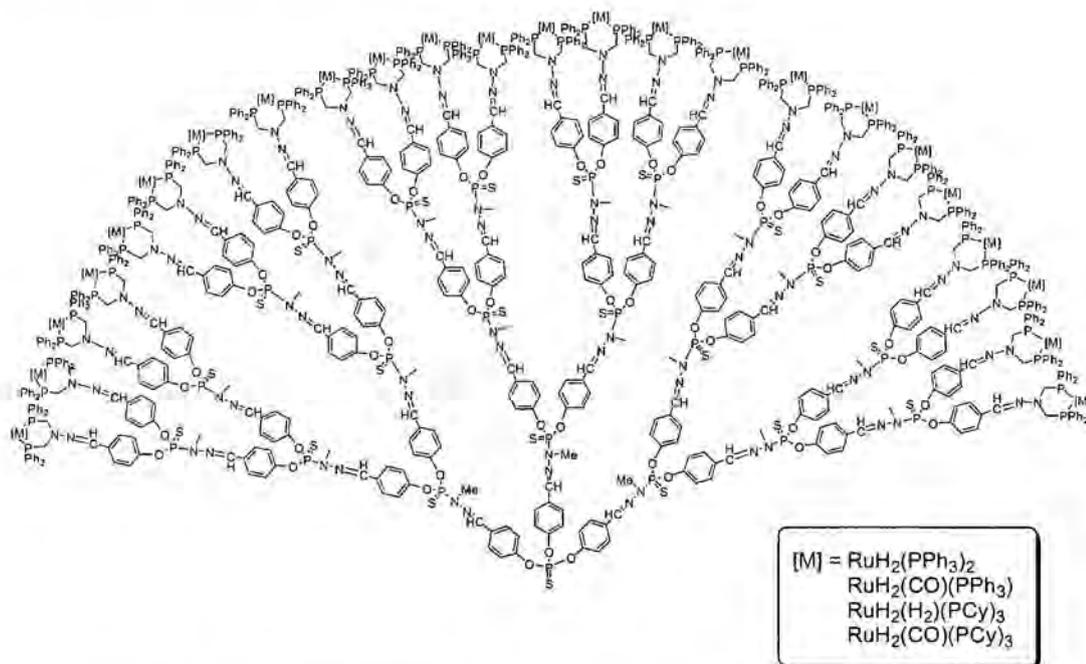
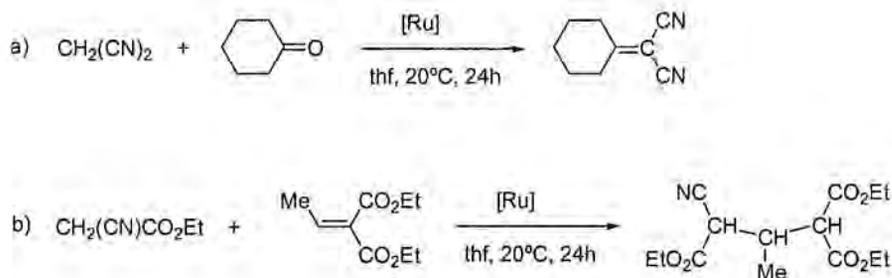


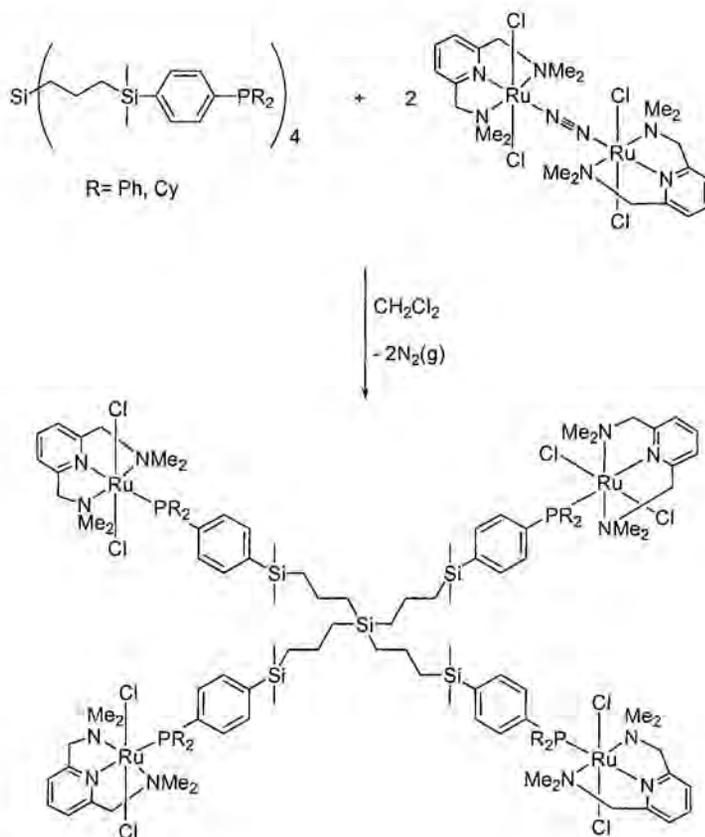
Figura 4.4 Dendrímoro de tercera generación funcionalizado en la periferia con complejos de Ru(II).

Los dendrimeros de generación uno y de generación tres funcionalizados con  $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_2$  fueron probados con éxito como catalizadores en procesos de condensación de Knoevenagel de malonitrilo y ciclohexanona para dar lugar al correspondiente nitrilo insaturado (esquema 4.4 (a)) así como en reacciones de adición de Michael de compuestos metilénicos activados sobre olefinas activadas (esquema 4.4 (b))<sup>11b</sup>.



**Esquema 4.4** Reacciones catalizadas por rutenodendrimeros. a) Condensación de Knoevenagel. b) Adición de Michael.

Beerens y colaboradores sintetizaron dendrimeros carbosilano funcionalizados en la periferia capaces de coordinar complejos de rutenio (II) con el ligando tridentado triamina: 2,6-bis[(dimetilamino)metil]piridina<sup>12</sup> (esquema 4.5).



**Esquema 4.5** Síntesis de un dendrimer carbosilano funcionalizado con complejos de rutenio con ligandos 2,6-bis[(dimetilamino)metil]piridina.

Otro ejemplo de funcionalización de la periferia de dendrimeros con rutenio por coordinación del metal a ligandos fosfina fue descrito por Astruc y colaboradores que decoraron la periferia de dendrimeros DAB con clústers metálicos<sup>13</sup> (figura 4.5) por reacción de los grupos difosfina de la periferia del dendrímtero con el compuesto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ .

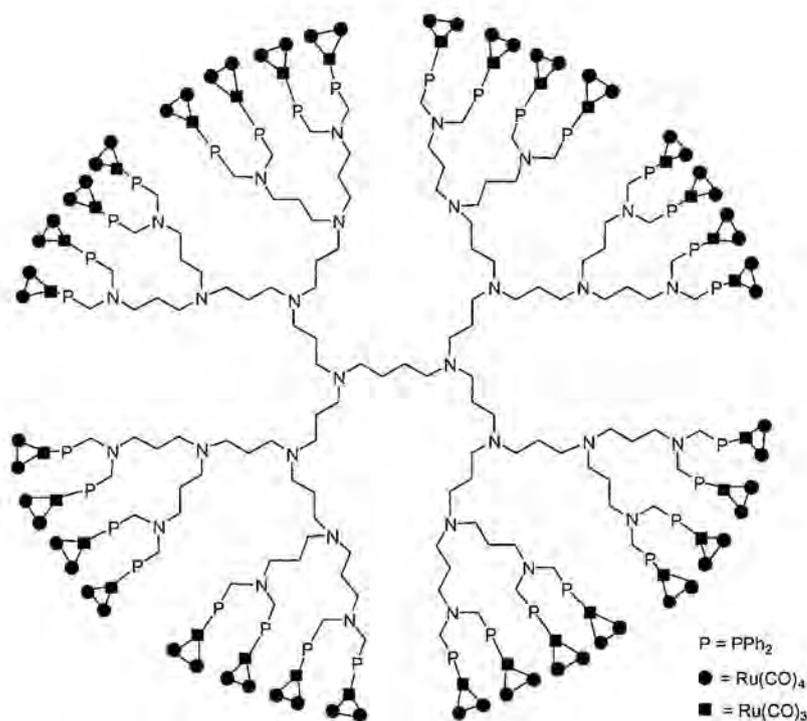
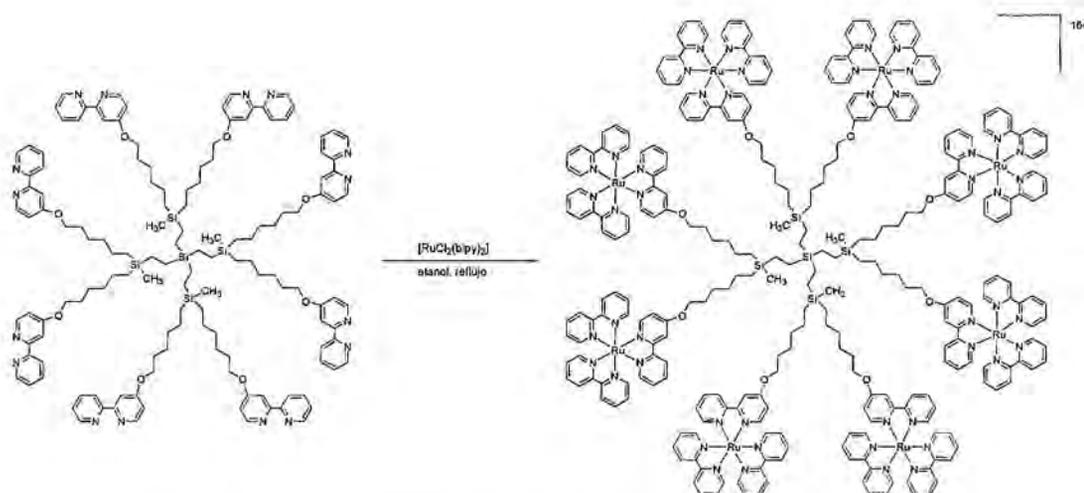


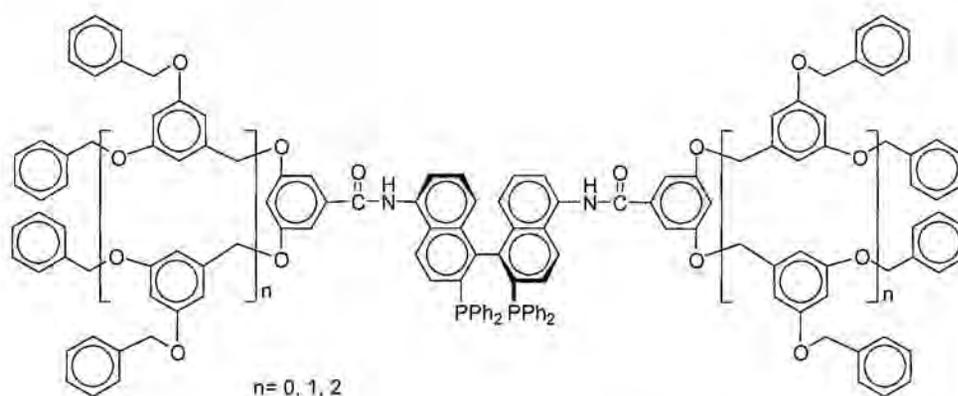
Figura 4.5 Dendrímtero DAB funcionalizado en la periferia con clústers de rutenio.

Existe en la literatura otro grupo de rutenodendrimeros en los que el centro metálico está unido a la periferia del dendrímtero mediante un ligando bipyridina o terpiridina<sup>14-16</sup>. Un ejemplo es el grupo de dendrimeros descrito por Zhou y Roovers<sup>14</sup>. La síntesis parte de un dendrímtero carbosilano funcionalizado con grupos hidroxilo que, mediante la reacción de Williamson con 4-cloro-2,2'-bipyridina, da lugar al dendrímtero representado en el esquema 4.6. La reacción de éste con el complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$  permitió la obtención del dendrímtero que contiene ocho grupos tris(bipyridina) rutenio(II) en la periferia.



**Esquema 4.6** Síntesis de un dendrímero carbosilano funcionalizado con ocho unidades  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ .

Como se ha indicado anteriormente, se pueden encontrar ejemplos de metalodendrimeros de rutenio en los que el centro metálico está localizado en el *core* de la molécula. En muchos de ellos la unión del metal al dendrímero se realiza a través de un ligando fosfina. Tal es el caso de los dendrímeros descritos por Q.H. Fan y A. S. C. Chan que poseen el ligando difosfina quiral BINAP en el *core* sustituido con unidades dendríticas de tipo Fréchet<sup>17</sup>. Estos dendrímeros, un ejemplo de los cuales se muestra en la figura 4.6, se hicieron reaccionar con los compuestos  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})_2]$  o  $[\text{RuCl}_2(\text{benceno})_2]$  para generar *in situ* catalizadores dendríticos activos en procesos de hidrogenación asimétrica.



**Figura 4.6** Dendrímero con el ligando quiral BINAP en el *core*.

No obstante, existen dendrimeros en los que el centro de rutenio ocupa la posición focal del dendrimerero y no está coordinado a ligandos fosfina<sup>18-22</sup>. Tal es el caso del dendrimerero de la figura 4.7, cuyo *core* está formado por un centro de rutenio (II) coordinado a tres ligandos 2,2'-bipiridina sustituidos con dendrones de tipo poliamida<sup>21</sup>.

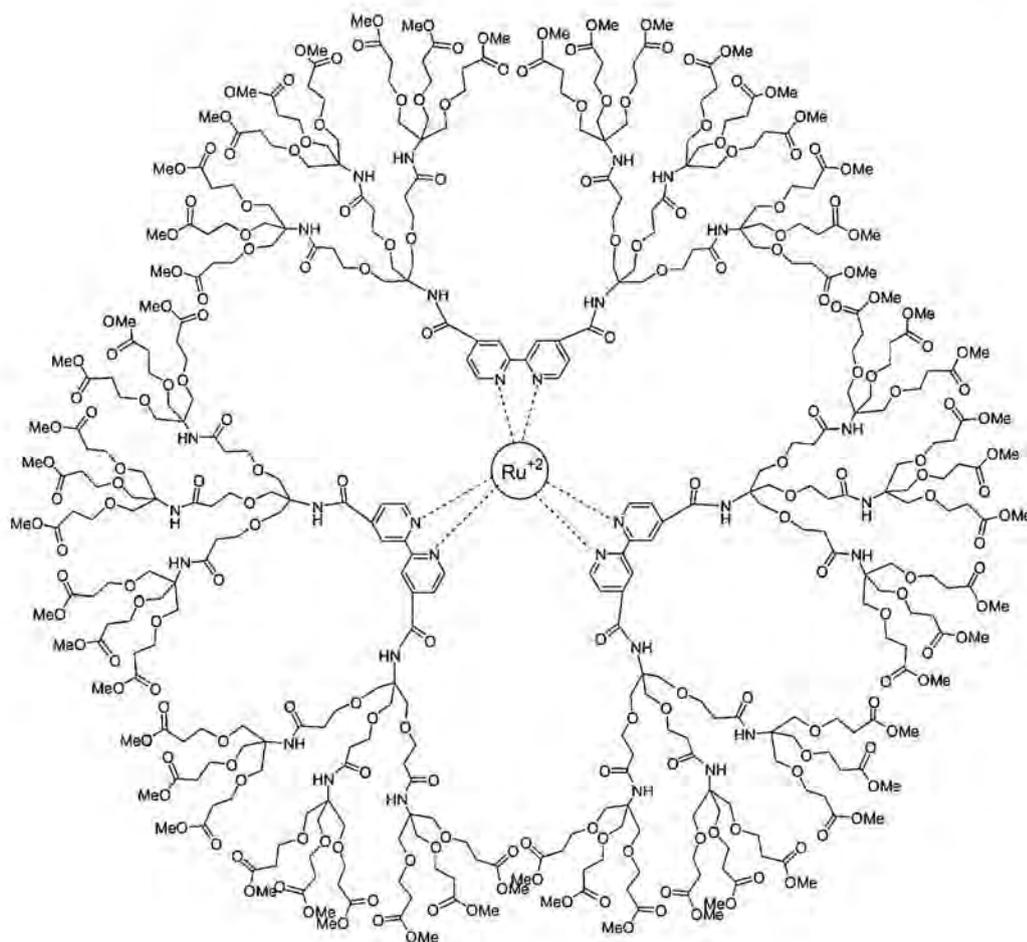


Figura 4.7 Dendrimero poliamida con un complejo de rutenio localizado en el *core*.

Estos dendrimeros presentan emisión más intensa y poseen unos tiempos de vida en el estado excitado más largos que el compuesto  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ . Este hecho se ha atribuido a un efecto de apantallamiento y de protección que ejercen las ramas del dendrimerero sobre el compuesto de rutenio del *core*.

En otros casos, el *core* del dendrimerero, formado por ligandos amina quirales, (figura 4.8) reacciona con el complejo  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  para dar dendrimeros capaces de catalizar la reacción de transferencia de hidrógeno de la acetofenona<sup>22</sup>.

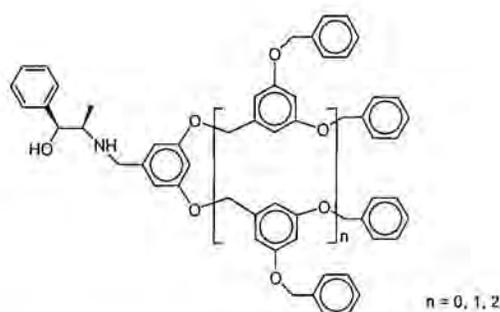
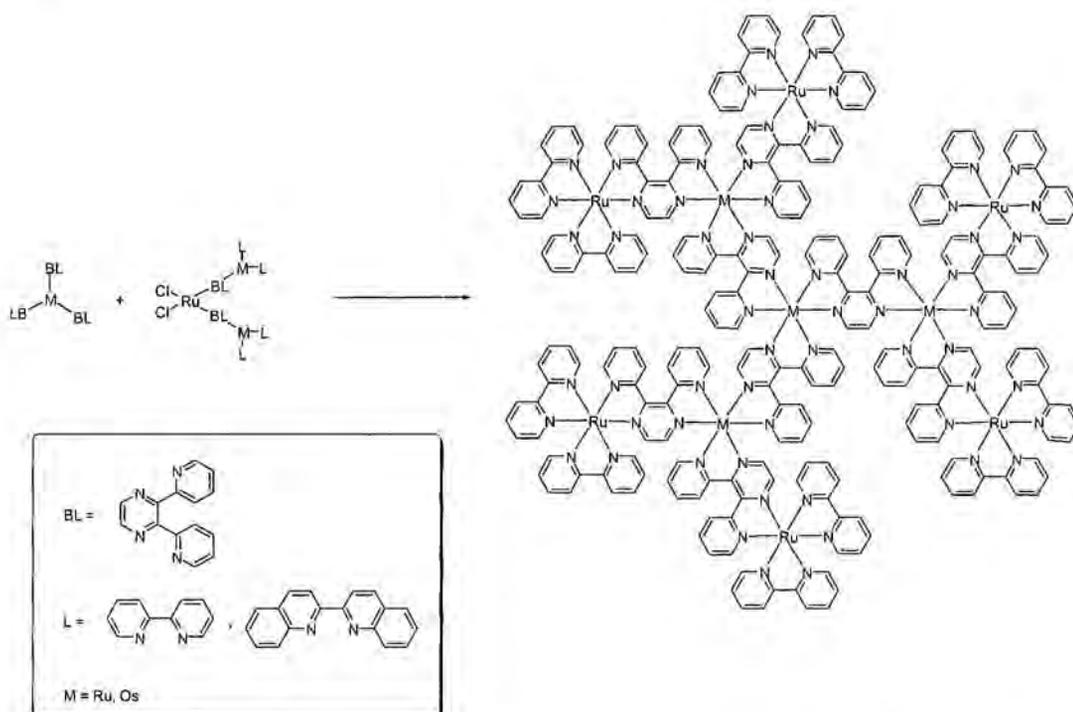


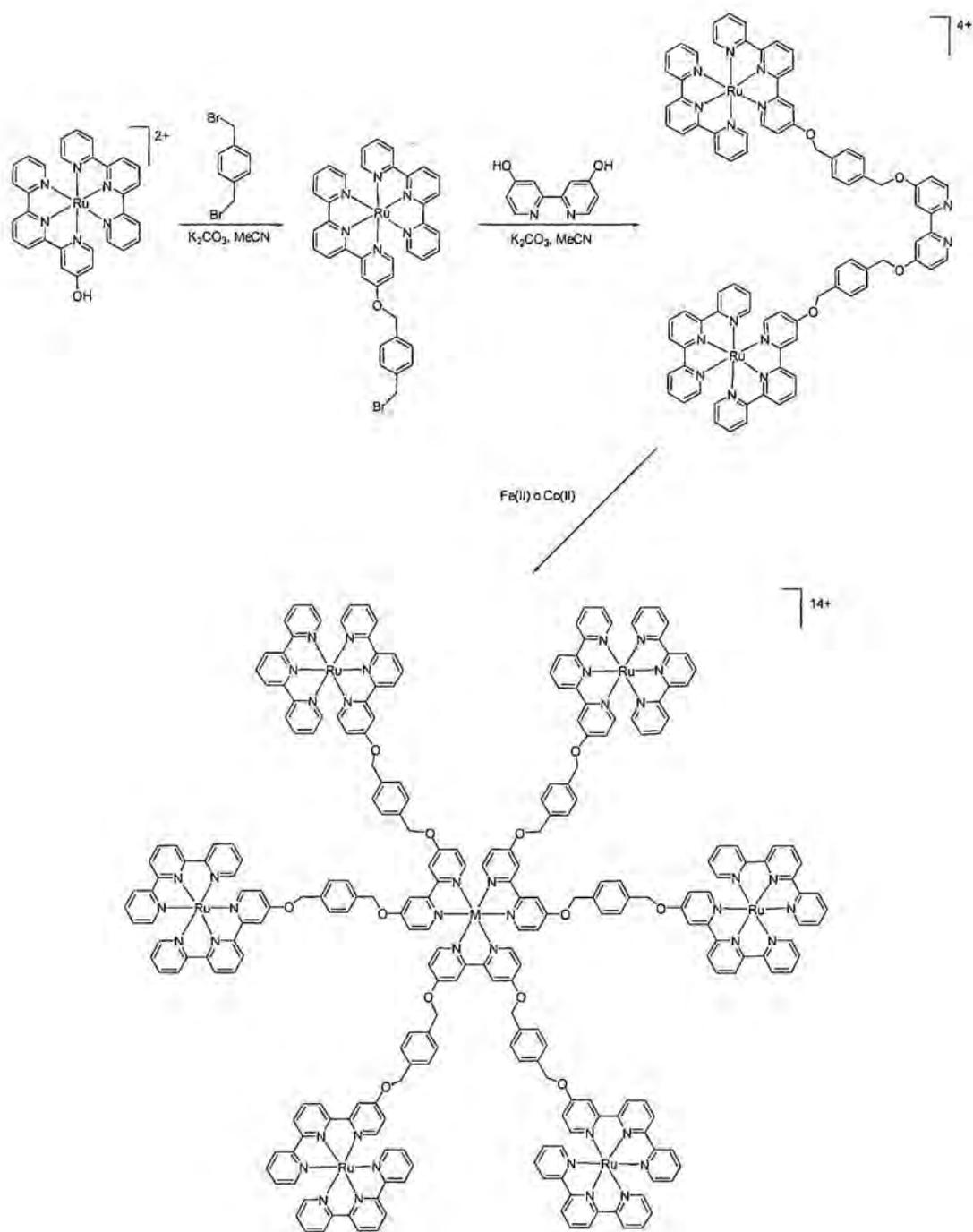
Figura 4.8 Ligandos dendríticos con aminas quirales en el *core*.

Existe otro gran grupo de metalodendrimeros de rutenio en los que el ión metálico forma parte de la estructura dendrítica. La primera síntesis de metalodendrimeros que poseían centros de ramificación homo y heterometálicos (de rutenio y osmio) fue descrita por Balzani y colaboradores<sup>23</sup>. Éstos sintetizaron un complejo decanuclear partiendo de un *core* trigonal  $M(BL)_3^{2+}$ , que contenía un metal coordinado a tres ligandos 2,4-bis(2-piridil)pirazina (BL), y del compuesto  $[RuCl_2\{(BL)M(L)_2\}_2]^{4+}$ , siendo L un ligando 2,2'-bipiridina o biquinoleína (esquema 4.7).



Esquema 4.7 Primera síntesis de dendrimeros con centros de ramificación homo y heterometálicos.

Esta estrategia desarrollada por el grupo de Balzani permite la síntesis de dendrimeros con dos o más metales diferentes y/o ligandos donde cada dendrimero puede ser considerado como una ensamblaje ordenado de unidades  $[M(L)_n(BL)_{3-n}]^{2+}$ . Las bandas de absorción y las propiedades electroquímicas de cada una de las unidades se ven débilmente modificadas por el ensamblaje de las unidades. Sin embargo, las interacciones electroquímicas son lo suficientemente fuertes para permitir una rápida transferencia electrónica entre diferentes unidades vecinas. De este modo, este tipo de dendrimeros son adecuados para su aplicación como dispositivos colectores de luz (*light-harvesting devices*)<sup>24,25</sup>. Actualmente se pueden encontrar en la bibliografía otros ejemplos en los que el fragmento metálico de rutenio forma parte del esqueleto del dendrimero o en los que está localizado en diferentes puntos del dendrimero<sup>26</sup>. Su construcción se realiza mediante la coordinación de centros metálicos a ligandos de tipo bipyridina o *ter*-piridina. En el esquema 4.8 se muestra la síntesis de un dendrimero de este tipo descrita por Constable y colaboradores mediante un método convergente<sup>27</sup>.



Esquema 4.8 Síntesis convergente de un dendrimer con unidades  $\text{-Ru(tpy)}_2$ .

Más recientemente, Humphrey y colaboradores describieron otro tipo de dendrimeros que poseía unidades de rutenio en el esqueleto del dendrimer<sup>28</sup>. La síntesis se basó en la reacción de un compuesto arílico trisustituído con unidades etinil

frente al complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$  ( $\text{dppe} = 1,2\text{-bis}(\text{difenilfosfina})\text{etano}$ ), en presencia de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , para dar lugar a dendrimeros con unidades  $-\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{Cl}$  en la periferia. La labilidad de los ligandos cloro permitió, mediante la reacción con ligandos fenilacetileno, la formación de metalodendrimeros como el que se muestra en la figura 4.9.

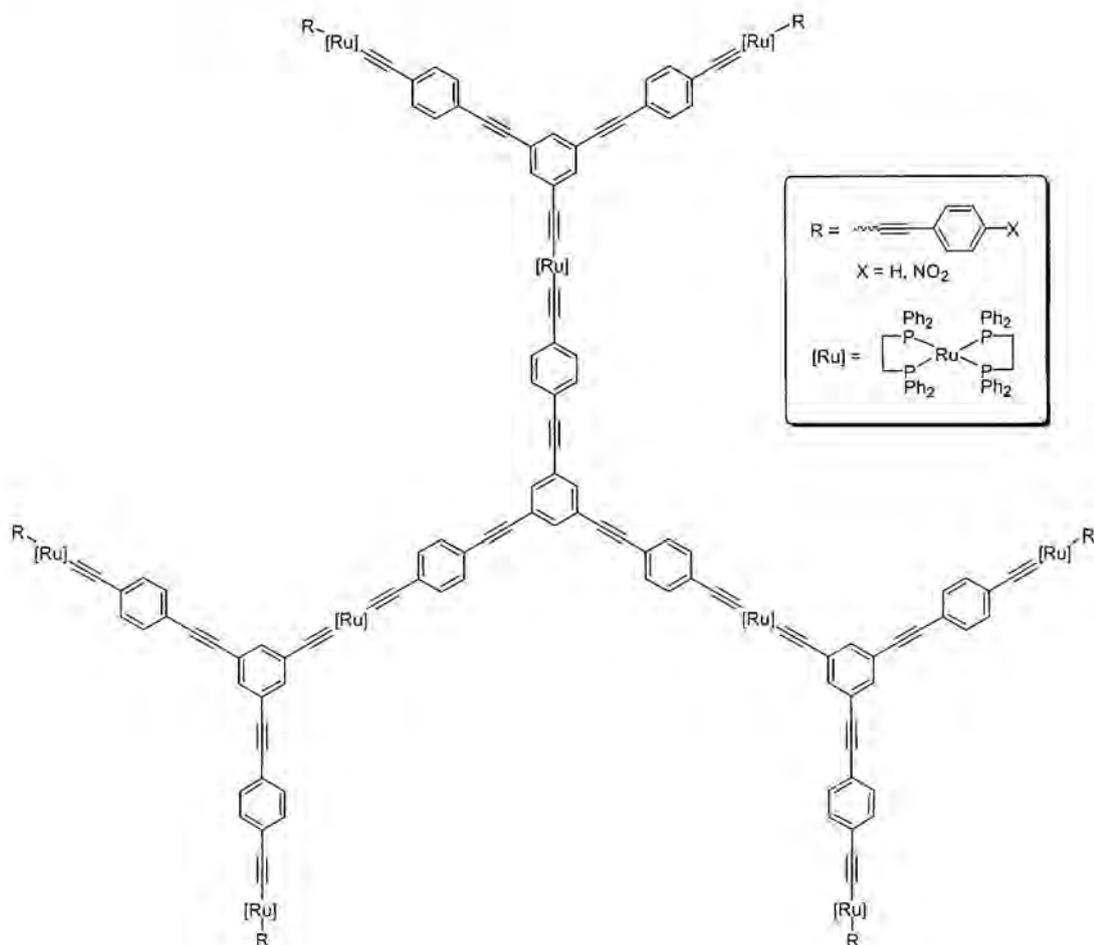
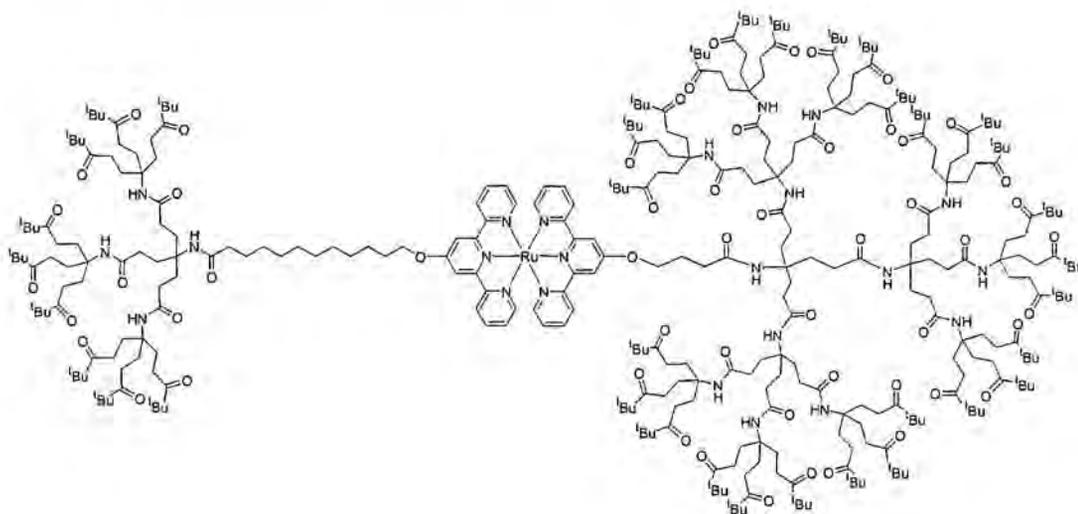


Figura 4.9 Dendrimer con unidades de rutenio localizadas en el esqueleto.

Finalmente, cabe mencionar que se han utilizado también compuestos de rutenio para acoplar dos unidades dendríticas. La síntesis de este tipo de compuestos, descrita por Newkome y colaboradores<sup>29</sup>, se basa en la introducción, en el *core* del dendrimer, de un grupo *ter*-piridina unido a una cadena alquílica. Este dendrimer se ensambla con otro dendrimer mediante la coordinación de esta unidad *ter*-piridina a un centro metálico

de rutenio que forma parte del otro dendrón. Esta metodología conduce a la obtención de nuevas estructuras dendríticas asimétricas (figura 4.10).



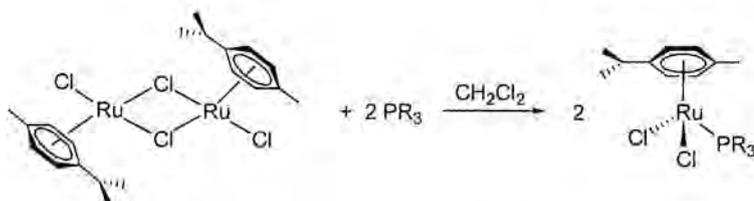
**Figura 4.10** Bis-dendrímtero obtenido mediante el acoplamiento de dos unidades dendríticas por complejación a un centro de rutenio (II).

## 4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE METALODENDRÍMEROS DE RUTENIO.

Con la idea de ampliar nuestra investigación en el área de los dendrimeros de metales de transición nos planteamos como objetivo obtener una nueva familia de metalodendrimeros de rutenio para, después de su caracterización, estudiar sus propiedades catalíticas. En este sentido, se conocen muchos compuestos organometálicos de rutenio (II) capaces de actuar como catalizadores en diferentes procesos. Concretamente, los compuestos areno de rutenio (II) han mostrado una gran actividad en diversos procesos de catálisis homogénea. Además, presentan la ventaja de que se pueden transformar fácilmente para optimizar sus propiedades químicas<sup>30</sup>. Por este motivo, elegimos como producto de partida de rutenio el dímero  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ <sup>31</sup>, siendo el ligando *p*-cimeno el *p*-isopropilmetilbenceno. Como es sabido, los ligandos areno son ligandos a seis electrones y, debido a su carácter  $\pi$ -aceptor, se coordinan principalmente a metales con estados de oxidación bajos.

En este trabajo hemos preparado varios tipos de rutenodendrimeros. El primer grupo está constituido por especies que poseen en la periferia fragmentos  $-\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})$ , que denominaremos  $\mathbf{D}[\text{Ru}]_n$ . Un segundo tipo, que contiene las unidades  $-\text{RuCl}(p\text{-cimeno})$ , formará el grupo de dendrimeros catiónicos que denominaremos  $\mathbf{D}[\text{Ru}]_n^{n+}$  y finalmente, a un tercer grupo más amplio de dendrimeros catiónicos funcionalizados periféricamente con fragmentos  $-\text{RuXL}(p\text{-cimeno})$  ( $X = \text{Cl}, \text{OTf}$ ;  $L = \text{py}, 4\text{-CNpy}, 4,4'\text{-bipy}, 4\text{-pyPPh}_2, 4\text{-pyCHO}$ ) los denominaremos  $\mathbf{D}[\text{Ru}(\text{X})\text{-L}]_n^{n+}$ . Estas especies fueron diseñadas como precursores para la obtención de dendrimeros con doble capa de metales, que es uno de los objetivos de esta tesis. Además, algunas de estas especies se han ensayado como catalizadores en el proceso de transferencia de hidrógeno del 2-propanol a la ciclohexanona.

Una de las características del compuesto  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  es que reacciona fácilmente con ligandos fosfina u otras bases de Lewis, que provoca la escisión del dímero para dar lugar a compuestos neutros del tipo  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})\text{PR}_3]^{32}$  (esquema 4.9).



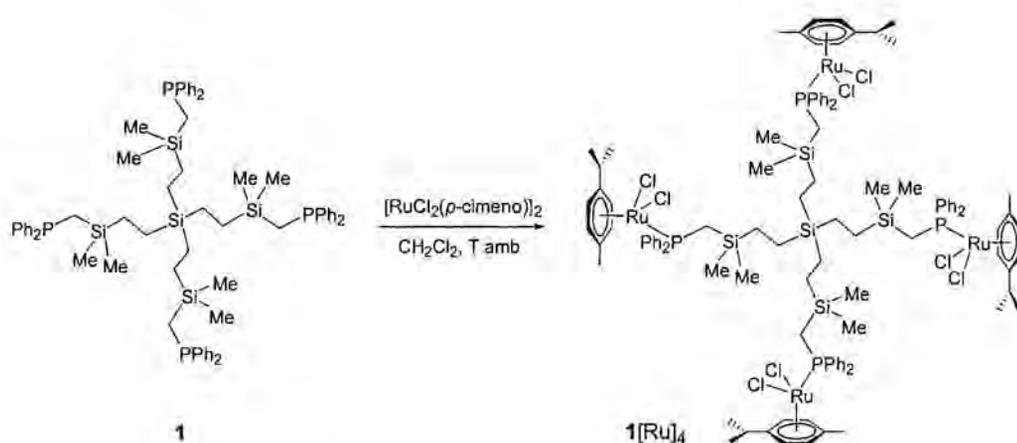
Esquema 4.9 Síntesis de compuestos areno de Ru(II) con ligandos fosfina.

Estos compuestos areno de rutenio(II) poseen una estructura denominada “taburete de piano con tres patas” en la que el centro metálico presenta una geometría *pseudo*-tetraédrica.

Así pues, en este capítulo se describe la síntesis y la caracterización de nuevos metalodendrimeros neutros y catiónicos de rutenio (II) y su actividad catalítica en el proceso de transferencia de hidrógeno.

### 4.2.1 Dendrimeros con fragmentos $-\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})$ en la periferia de **1** y **3**.

Los nuevos metalodendrimeros neutros de rutenio(II) descritos en esta memoria se obtuvieron mediante la reacción de los dendrimeros funcionalizados con grupos difenilfosfina **1** y **3** con  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ , sobre la base de la reacción mostrada en el esquema 4.9. La síntesis se realizó a temperatura ambiente y utilizando cloruro de metileno como disolvente, según se muestra en el esquema 4.10.



Esquema 4.10 Síntesis del metalodendrimer de rutenio  $1[\text{Ru}]_4$ .

La metalación de ambos dendrimeros se completó en unos pocos minutos y el avance de la reacción se controló mediante resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . De este modo, la complejación de los grupos difenilfosfina terminales se confirmó por la ausencia de la señal a campos fuertes de fosfina libre y por la aparición de una nueva señal con el efecto desapantallante esperado ( $\delta = 22,7$  ppm para ambos metalodendrimeros)<sup>33,34</sup>. La composición y la pureza de los nuevos metalodendrimeros se confirmaron por análisis elemental de carbono e hidrógeno, por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y por espectrometría de masas de electrospray (ES(+)). Fue necesario, además, realizar un espectro de resonancia magnética nuclear bidimensional  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HSQC del compuesto  $3[\text{Ru}]_8$  para poder asignar de manera inequívoca todas las señales de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Los

dendrimeros  $1[\text{Ru}]_4$  y  $3[\text{Ru}]_8$  son sólidos de color rojo estables al aire que se obtienen con rendimientos elevados (figura 4.11). Son solubles en diclorometano, acetona y metanol e insolubles en éter dietílico y hexano.

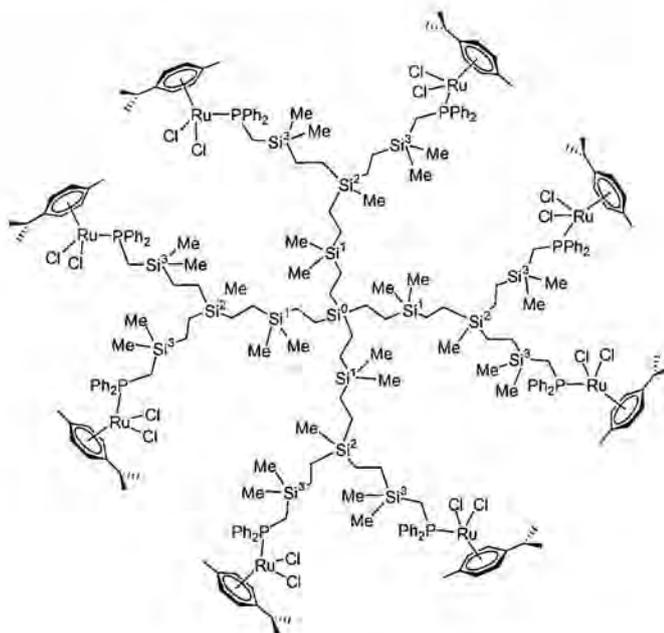


Figura 4.11 Metalodendrimero  $3[\text{Ru}]_8$ .

En el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  pueden observarse dos o cuatro entornos de silicio diferentes para los metalodendrimeros  $1[\text{Ru}]_4$  y  $3[\text{Ru}]_8$ , respectivamente. En ambos casos el silicio más externo ( $\text{Si}^1$  en el caso de  $1[\text{Ru}]_4$  y  $\text{Si}^3$  para  $3[\text{Ru}]_8$ ) se observa como un doblete debido al acoplamiento con el núcleo de fósforo del grupo difenilfosfina, con una constante  $^2J(\text{SiP})= 14,8$  Hz para  $1[\text{Ru}]_4$  y  $^2J(\text{SiP})= 15,1$  Hz para  $3[\text{Ru}]_8$ .

El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  confirmó la pureza y la equivalencia de las ramas de los nuevos metalodendrimeros. En la figura 4.12 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro del metalodendrimerio  $3[\text{Ru}]_8$ .

Para el ligando *p*-cimeno unido al centro metálico se observan cuatro grupos de señales. En primer lugar, los protones del grupo aromático aparecen a desplazamientos químicos entre 5,2 y 5,0 ppm en forma de dos dobletes con una constante de acoplamiento  $^3J(\text{HH})= 6,0$  Hz. Para el grupo isopropilo vemos dos señales. La primera

de ellas aparece en forma de doblete a  $\delta = 0,73$  ppm y se asigna a los dos grupos metilo equivalentes que se acoplan al protón vecino con una constante  ${}^3J(\text{HH}) = 6,8$  Hz. La segunda señal, asignada al  $-\text{CH}$  del grupo isopropilo, aparece en forma de septuplete a campos más bajos ( $\delta = 2,50$  ppm) y se acopla a los dos metilos con la misma constante ( ${}^3J(\text{HH}) = 6,8$  Hz). Por último, el metilo unido directamente al anillo aromático se observa como un singulete a un desplazamiento químico de 1,81 ppm en ambos espectros.

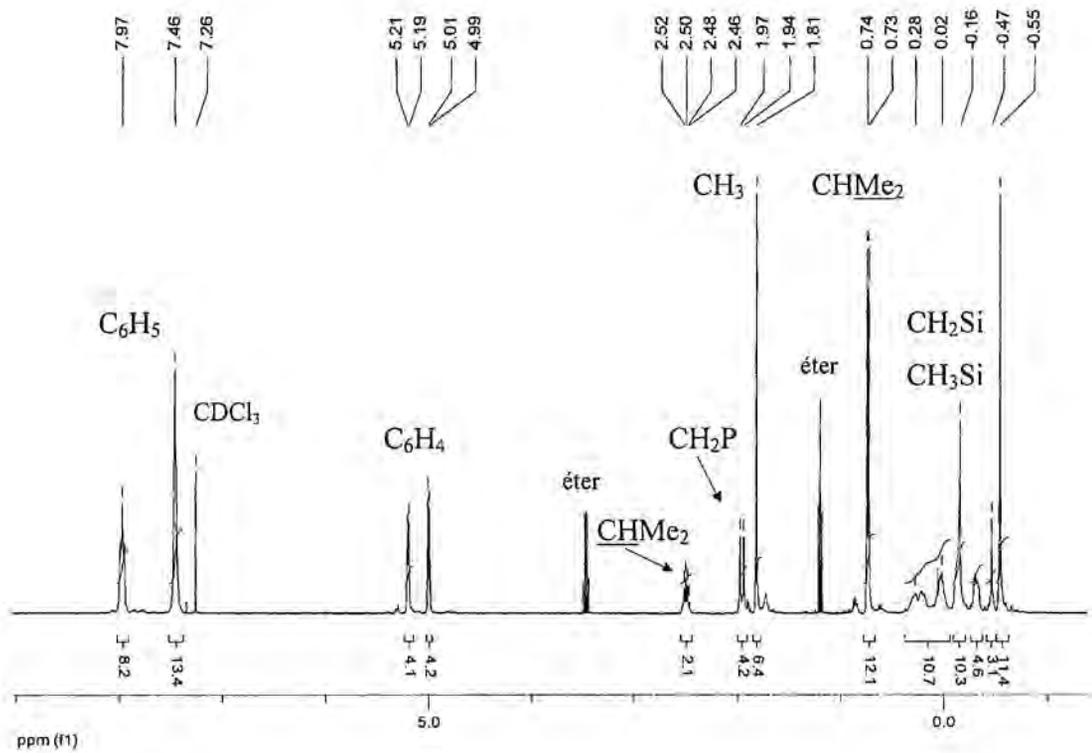


Figura 4.12 Espectro de RMN de  ${}^1\text{H}$  del metalodendrimer  $3[\text{Ru}]_3$ .

Por otro lado, los protones metilénicos unidos al grupo difenilfosfina aparecen en forma de doblete a  $\delta = 1,95$  ppm, con una constante de acoplamiento  ${}^2J(\text{HP}) = 14,4$  Hz. En la zona más apantallada del espectro se observan los protones del esqueleto carbosilano del dendrimer ( $\delta = -0,55 - 0,3$  ppm) mientras que los protones de los anillos aromáticos de los grupos difenilfosfina aparecen en la zona más desapantallada del espectro ( $\delta = 8,0-7,4$  ppm). Las integrales relativas de las diferentes señales que

aparecen en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de ambos metalodendrimeros están de acuerdo con las estructuras que se proponen.

La espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  corroboró de nuevo la simetría de los dendrimeros sintetizados. En la zona aromática del espectro del metalodendrimer 3[Ru]<sub>8</sub> (figura 4.13) observamos las señales de los grupos difenilfosfina y de los carbonos del anillo aromático del ligando areno. En la zona alifática del espectro (figura 4.14) aparecen las señales de los carbonos de los grupos metilo e isopropilo del ligando *p*-cimeno, los carbonos del esqueleto carosilano del dendrimer y el carbono metilénico unido al grupo difenilfosfina. Para poder asignar todas las señales se realizó un espectro de RMN bidimensional  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC que correlaciona las señales de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  con sus correspondientes en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

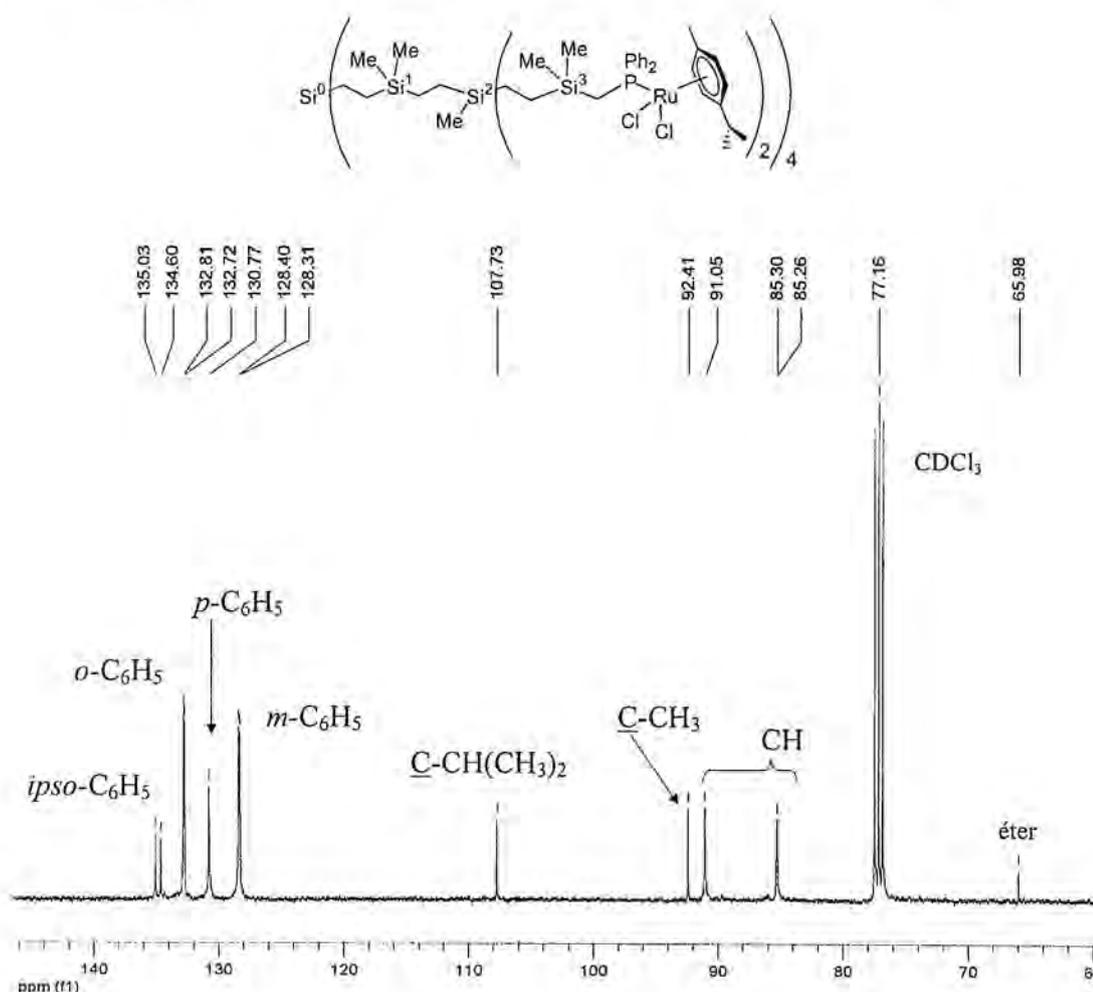


Figura 4.13 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del metalodendrimer 3[Ru]<sub>8</sub> (zona aromática).

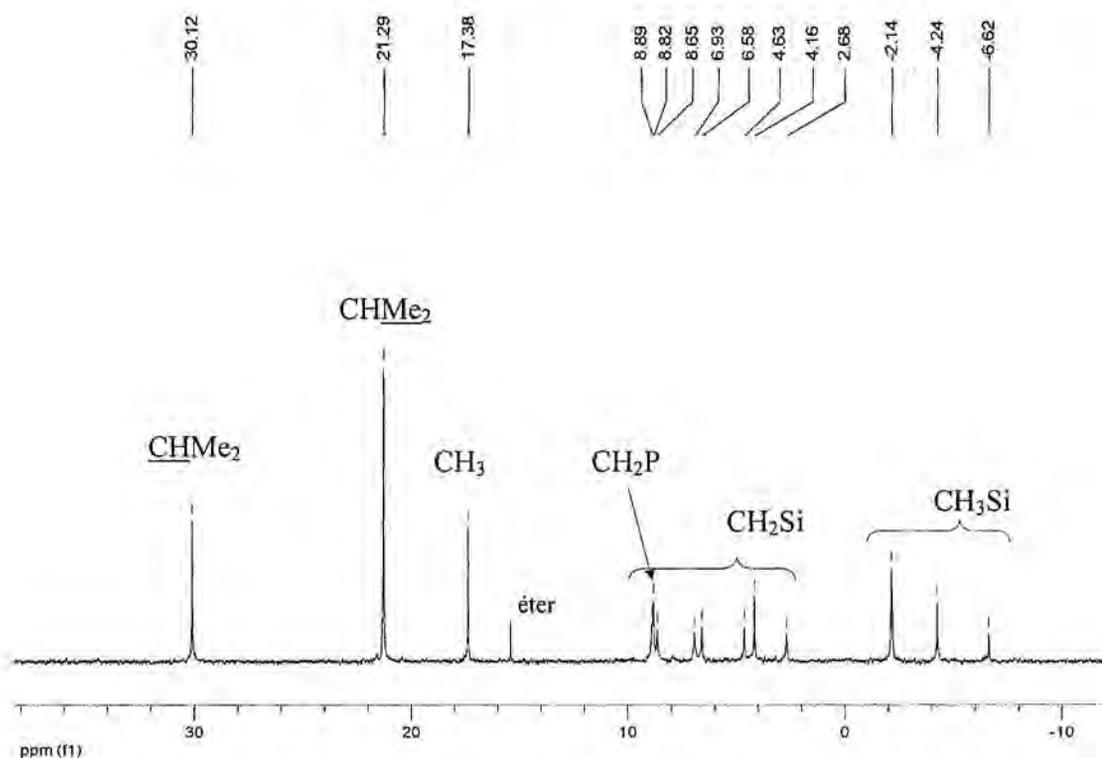


Figura 4.14 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del metalodendrimer 3[Ru]<sub>6</sub> (zona alifática).

De este modo, y como se observa en la figura 4.15, la señal que aparece en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a 30,1 ppm se relaciona con la señal que aparece a un desplazamiento químico de 2,50 ppm en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y se asigna al -CH del grupo isopropilo. Del mismo modo, los protones que resuenan a 0,73 ppm están enlazados al carbono que aparece a 21,3 ppm y la señal de carbono del grupo metilo del areno se observa a  $\delta = 17,4$  ppm. También se observan seis señales a desplazamientos químicos comprendidos entre 8,9 y 2,7 ppm que corresponden a los carbonos metilénicos del esqueleto carbosilano. Los grupos metilo del mismo esqueleto aparecen como tres singletes a desplazamientos químicos de -2,1 ppm, -4,2 ppm y -6,6 ppm. La heterocorrelación protón-carbono nos permite asignarlos, respectivamente, a los grupos  $\text{CH}_3\text{-Si}^3$ ,  $\text{CH}_3\text{-Si}^1$  y  $\text{CH}_3\text{-Si}^2$ .

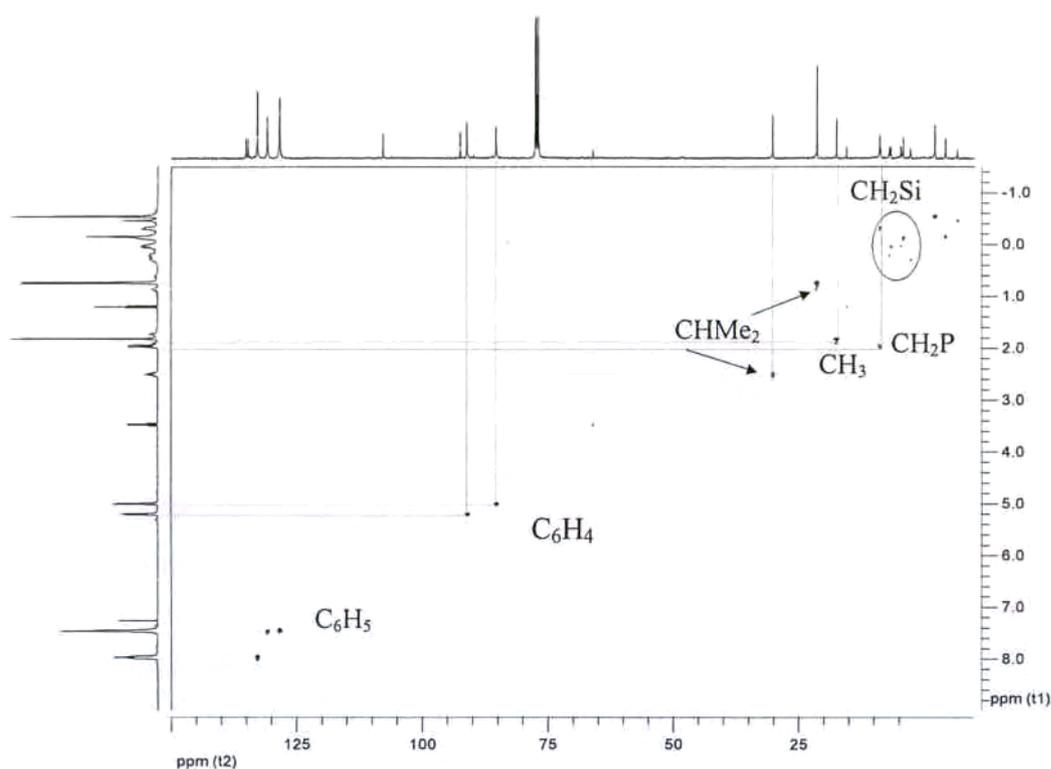


Figura 4.15 Espectro de RMN HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del metalodendrímtero  $3[\text{Ru}]_8$

Los protones del grupo  $-\text{CH}_2\text{P}$  que resuenan a 1,95 ppm en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  están enlazados al carbono que aparece a 8,7 ppm, parcialmente solapado con una de las señales de los grupos  $-\text{CH}_2\text{Si}$ .

En la tabla 4.1 se muestran, a modo de resumen, los valores de los desplazamientos químicos que se observan en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los metalodendrimeros  $1[\text{Ru}]_4$  y  $3[\text{Ru}]_8$  así como su asignación.

Asignación	1[Ru] <sub>4</sub>	3[Ru] <sub>8</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	134,8- 128,4	134,9- 128,4
	107,8 (s, <u>C</u> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	107,7 (s, <u>C</u> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
	92,5 (s, <u>C</u> -CH <sub>3</sub> )	92,4 (s, <u>C</u> -CH <sub>3</sub> )
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	91,0 (d, <sup>2</sup> J(CP)= 4,0 Hz, CH)	91,1 (s, CH)
	85,3 (d, <sup>2</sup> J(CP)= 6,0 Hz, CH)	85,3 (d, <sup>2</sup> J(CP)= 5,5 Hz, CH)
<u>CH</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30,1 (s)	30,1 (s)
CH( <u>CH</u> ) <sub>3</sub>	21,3 (s)	21,3 (s)
CH <sub>3</sub>	17,4 (s)	17,4 (s)
CH <sub>2</sub> P	10,7 (s <sub>br</sub> )	8,7 (d, <sup>1</sup> J(CP)= 14,3 Hz)
		8,9 (s, CH <sub>2</sub> Si <sup>3</sup> )
		6,9 (s)
CH <sub>2</sub> Si	8,6 (s, CH <sub>2</sub> Si <sup>1</sup> )	6,6 (s)
	2,2 (s, CH <sub>2</sub> Si <sup>0</sup> )	4,6 (s)
		4,2 (s)
		2,7 (s, CH <sub>2</sub> Si <sup>0</sup> )
		-2,1 (s, CH <sub>3</sub> Si <sup>3</sup> )
CH <sub>3</sub> Si	-2,2 (s)	-4,2 (s, CH <sub>3</sub> Si <sup>1</sup> )
		-6,6 (s, CH <sub>3</sub> Si <sup>2</sup> )

**Tabla 4.1** Asignación de las señales de los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de 1[Ru]<sub>4</sub> y 3[Ru]<sub>8</sub>; desplazamientos químicos δ(ppm).



La espectrometría de masas permitió confirmar de nuevo la formación de los metalodendrimeros. A pesar de que en ninguno de los casos se observó el pico molecular, los espectros de electrospray(+) permitieron ver fragmentos de los mismos. En la figura 4.16 se presenta el espectro de ES(+) del compuesto 1[Ru]<sub>4</sub>. Las señales que se observan a  $m/z = 2351$ , 1162 y 762 se asignaron a  $[M-Cl]^+$ ,  $[M-2Cl]^{2+}$  y  $[M-3Cl]^{3+}$ . Para el dendrímero 3[Ru]<sub>8</sub> se observaron fragmentos a  $m/z = 1762$  y 1314 que se asignaron a  $[M-3Cl]^{3+}$  y  $[M-4Cl]^{4+}$ . En cambio, en los espectros MALDI-TOF

las señales observadas no pudieron ser identificadas tal y como ocurría con los metalodendrimeros de rodio e iridio previamente descritos. Cabe señalar que en todos los casos las señales asignadas presentan una distribución isotópica que concuerda con las simulaciones realizadas.

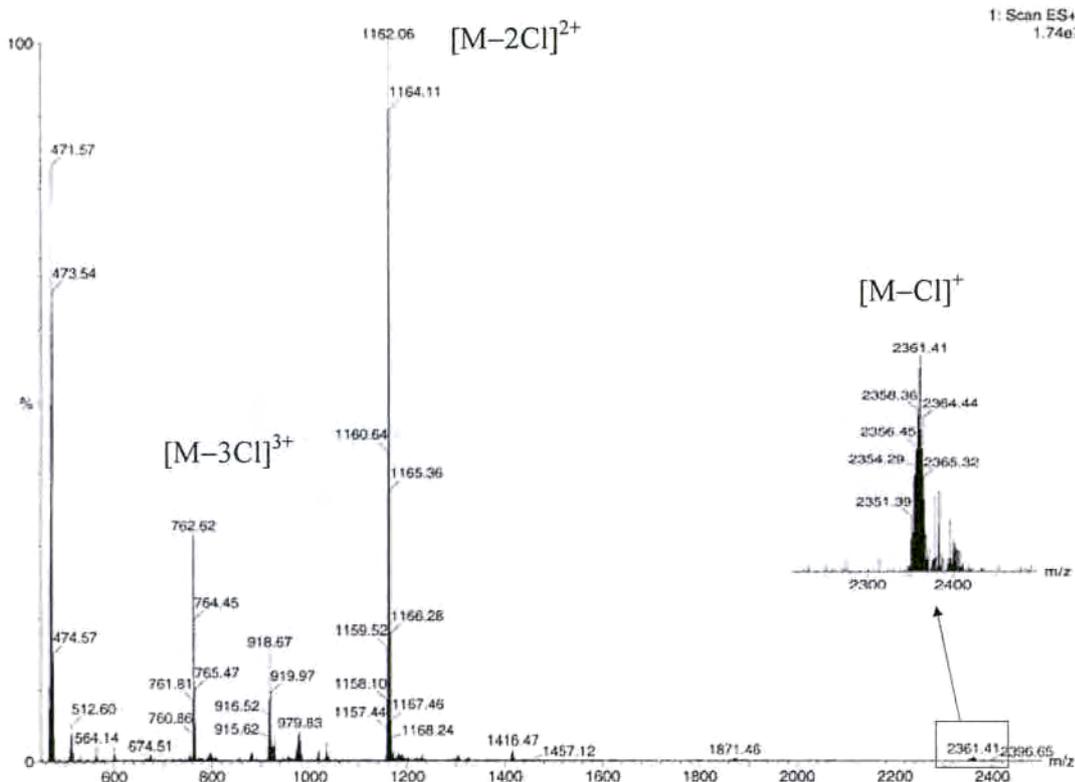


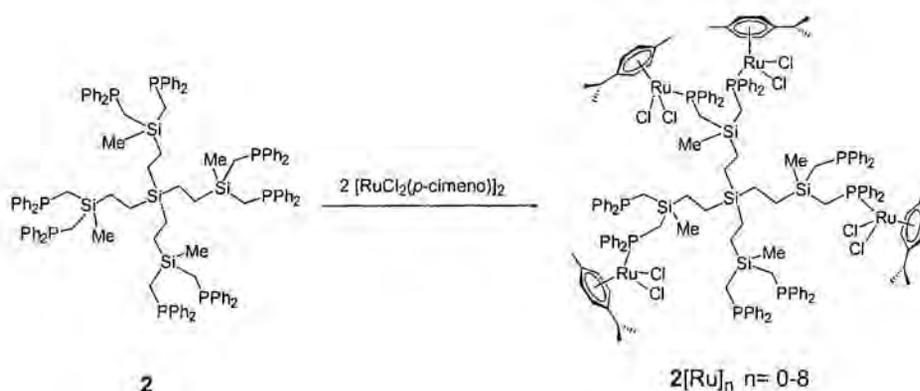
Figura 4.16 Espectro masas de ES(+) del compuesto 1[Ru]<sub>4</sub>.

#### 4.2.2 Dendrimeros con fragmentos $-\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})$ en la periferia de **2**. Reacción con $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ .

Para obtener metalodendrimeros que poseyeran dos fragmentos metálicos en cada una de las ramas era necesario iniciar la síntesis utilizando como producto de partida el dendrimer **2**. Sin embargo, cabe recordar que la metalación de los dendrimeros **2** y **4** con compuestos de rodio e iridio dio lugar a compuestos inestables, probablemente debido a la congestión estérica existente en la periferia de los

dendrimeros (ver capítulo 3). Por esta razón, nos planteamos realizar la síntesis del compuesto  $2[\text{Ru}]_8$  de un modo más controlado, es decir, con la adición del fragmento metálico en diferentes etapas y siguiendo la evolución de la reacción por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

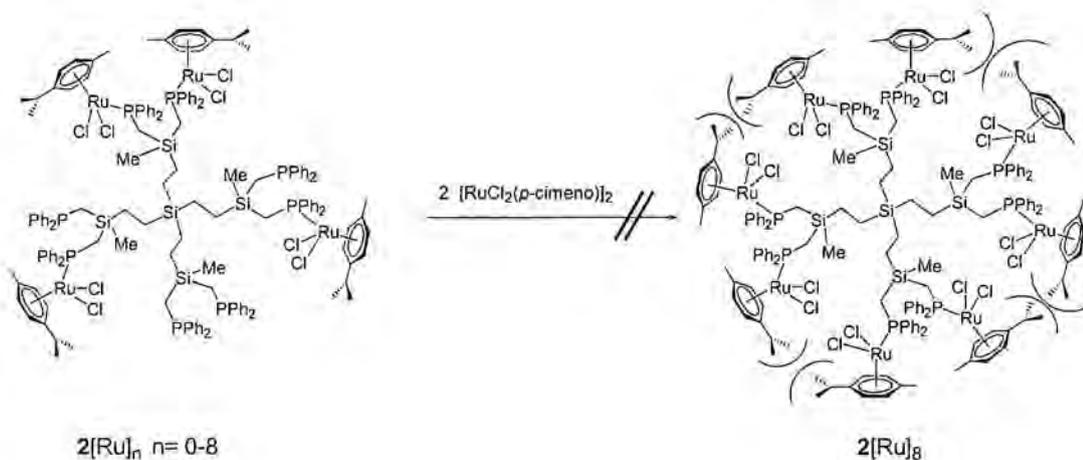
Para ello, se hizo reaccionar un equivalente del dendrimer 2 con dos equivalentes del compuesto dímero de rutenio  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  en diclorometano a temperatura ambiente (esquema 4.11). El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la solución mostró dos señales anchas, una en la zona de fosfina libre ( $\delta = -23,3$  ppm) y otra en la zona de fosfina metalada ( $\delta = 21,3$  ppm). En una primera aproximación se podría pensar que la coordinación de un fragmento metálico a cada una de las ramas del dendrimer, de manera simétrica, fuese el compuesto más favorable. Sin embargo, cuando el espectro de la misma solución se registró a baja temperatura (por debajo de 220 K) cada una de estas señales anchas se resolvió en dos. Esta observación indica la formación de una mezcla de compuestos resultante de una distribución aleatoria de los fragmentos de rutenio en la superficie del dendrimer. Hay que hacer notar que, estadísticamente, se pueden formar especies que van desde  $2[\text{Ru}]_0$  hasta  $2[\text{Ru}]_8$  (esquema 4.11).



Esquema 4.11 Síntesis del compuesto  $2[\text{Ru}]_n$ ,  $n = 0-8$ .

La adición de dos equivalentes más del compuesto  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  a la solución de reacción para intentar obtener el compuesto con relación molar P:Ru 1:1 dio lugar a un espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  complicado, con una señal ancha a 20,1 ppm y otras dos más estrechas a 21,3 y 7,4 ppm. Este resultado sugiere que el dendrimer

$2[\text{Ru}]_8$  no se forma debido a que la congestión estérica existente en la periferia del dendrímero **2** impide la metalación de todos los grupos difenilfosfina de la superficie (esquema 4.12).



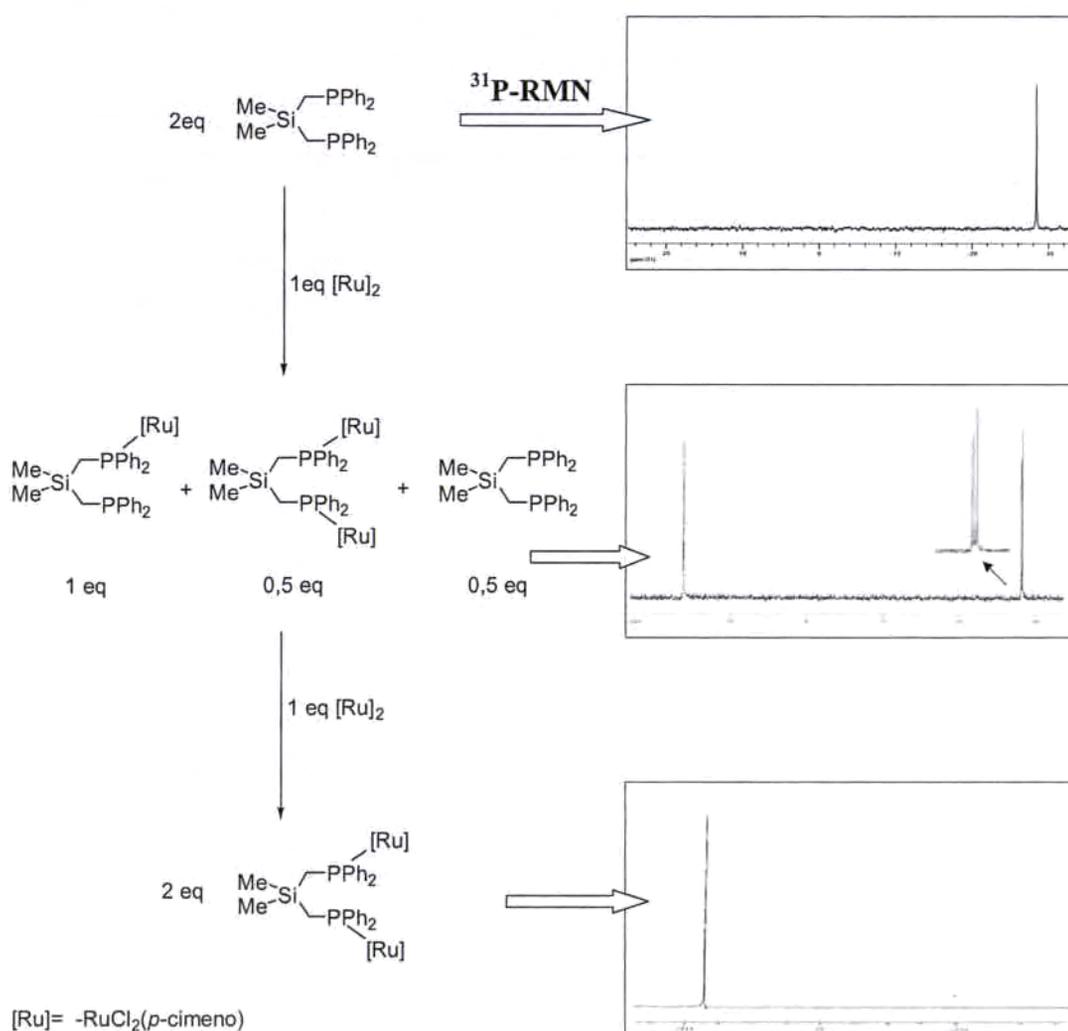
Esquema 4.12 Propuesta de síntesis del metalodendrimer  $2[\text{Ru}]_8$ .

Llegados a este punto y con el fin de intentar entender mejor este proceso, se planteó, por una parte (A) efectuar la reacción análoga con un compuesto modelo que se asemejara a la parte final de las ramas del dendrímero para estudiar los efectos estéricos creados por los fragmentos metálicos incorporados y (B) metalar los grupos fosfina libres del dendrímero al que ya habíamos coordinado unidades de rutenio con otro fragmento metálico de menor tamaño para reducir la congestión estérica de la superficie.

#### A) *Síntesis de un compuesto modelo*

Como compuesto modelo de partida se eligió el  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ <sup>35</sup>. Se hizo reaccionar una solución de dos equivalentes del compuesto modelo en diclorometano con un equivalente del compuesto de rutenio  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ . El avance de la reacción se evaluó de nuevo por resonancia magnética nuclear de fósforo-31 y se observó la presencia de tres especies en la solución como resultado de una distribución aleatoria del fragmento metálico: el dimetilsilano de partida y los compuestos mono- y dimetalados (esquema 4.13). Sin embargo, la adición de un nuevo equivalente del

complejo dímero de rutenio condujo a la metalación total y a la obtención del compuesto puro  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}\{\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-RuCl}_2(p\text{-cimeno})\}_2]$  ( $\mathbf{M}[\text{Ru}]_2$ ). En este caso, el pequeño volumen de los ligandos metilo si son comparados con las ramas del dendrímico, permite que las agrupaciones  $\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-[Ru]}$  puedan adoptar la conformación óptima para evitar impedimentos estéricos, facilitando la obtención del complejo con una relación molar P:Ru 1:1. Este hecho justificaría el comportamiento del dendrímico **2** frente a la metalación, de forma que podemos decir que son los efectos estéricos los responsables de la imposibilidad de la formación del dendrímico totalmente metalado.



Esquema 4.13 Síntesis del compuesto modelo  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{-RuCl}_2(p\text{-cimeno}))_2$  ( $\mathbf{M}[\text{Ru}]_2$ ).

El compuesto modelo  $M[Ru]_2$  se aisló como un sólido rojo y se caracterizó por resonancia magnética nuclear de  $^{31}P\{^1H\}$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$  y  $^{29}Si\{^1H\}$  y por espectrometría de masas mediante la técnica de electro spray positivo.

En el espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  se observó una sola señal para los dos grupos difenilfosfina equivalentes a  $\delta = 20,3$  ppm y el espectro de RMN de  $^{29}Si\{^1H\}$  mostró una señal a  $\delta = 1,96$  ppm en forma de triplete, con una constante de acoplamiento  $^2J(SiP) = 13,5$  Hz.

Los espectros de RMN de  $^1H$  y de  $^{13}C\{^1H\}$  confirmaron la obtención de un producto puro. En la tabla 4.2 se presentan las asignaciones y la posición a la que se observan las señales de los diferentes grupos del compuesto.

Grupo	$^1H$ -RMN	$^{13}C\{^1H\}$ -RMN
$C_6H_5$		134,8 (d, $^1J(CP) = 43,3$ , <i>ipso</i> -)
	7,83(m, 8H)	132,9 (d, $^2J(CP) = 8,9$ Hz, <i>o</i> -)
	7,42 (m, 12H)	130,6 (s, <i>p</i> -)
		128,4 (d, $^3J(CP) = 9,7$ Hz, <i>m</i> -)
$C_6H_4$		108,0 (s, $\underline{C}$ -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
	5,11 (d, 4H, $^3J(HH) = 6,2$ Hz)	92,9 (s, $\underline{C}$ -CH <sub>3</sub> )
	4,93 (d, 4H, $^3J(HH) = 6,2$ Hz)	90,7 (d, $^2J(CP) = 4,3$ Hz, CH)
		85,2 (d, $^2J(CP) = 6,2$ Hz, CH)
$\underline{CH}(CH_3)_2$	2,43 (sep, 2H, $^3J(HH) = 6,9$ Hz)	30,1 (s)
$CH_3$	1,74 (s, 6H)	17,3 (s)
$CH_2P$	1,71 (d, 4H, $^2J(HP) = 13,7$ Hz)	11,8 (d, $^1J(CP) = 22,4$ Hz)
$CH(\underline{C}H_3)_2$	0,74 (d, 12H, $^3J(HH) = 6,9$ Hz)	21,4 (s)
$CH_3Si$	-1,04 (s, 6H)	0,19 (s)

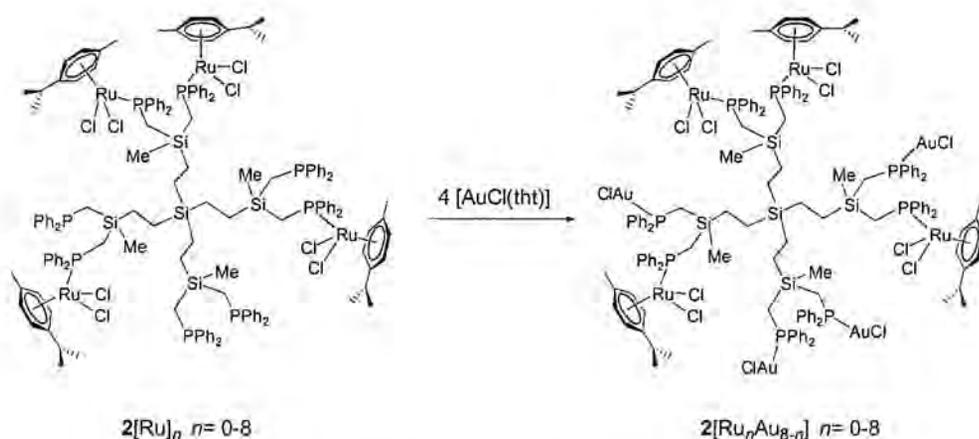
**Tabla 4.2** Asignación de las señales de los espectros de RMN de  $^1H$  y de  $^{13}C\{^1H\}$  del compuesto  $M[Ru]_2$  realizados en  $CDCl_3$ . Se dan los valores del desplazamiento químico  $\delta$  en ppm, la multiplicidad y la constante de acoplamiento para cada una de ellas.

El espectro de masas de electro spray positivo mostró dos señales a  $m/z = 1034$  y  $499$  que corresponden, respectivamente, a los fragmentos  $[M-Cl]^+$  y  $[M-2Cl]^{2+}$ .

### B) Metalación con $[AuCl(tht)]$

Tras una primera etapa de metalación parcial de las fosfinas de la superficie del dendrímico **2** con unidades  $-RuCl_2(p\text{-cimeno})$  para dar el compuesto  $2[Ru_n]$  ( $n=0-8$ ), se realizó una segunda reacción con el compuesto  $[AuCl(tht)]^{36}$  para intentar complejar los grupos fosfina libres remanentes. Se pensó en el compuesto  $[AuCl(tht)]$  por tratarse de un compuesto lineal sin sustituyentes voluminosos y que coordina fácilmente ligandos fosfina por desplazamiento del ligando lábil tetrahidrotiofeno (tht)<sup>37</sup>.

En el esquema 4.14 se muestra la reacción que se llevó a cabo utilizando diclorometano como disolvente. La total desaparición en el espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  de la señal a campos fuertes de los grupos fosfina libres ( $\delta = -23,3$  ppm) indicó la completa metalación de las ramas. De este modo se obtuvo una mezcla de metalodendrimeros con una relación total fosfina:metal (metal= Ru+Au) 1:1 para el conjunto de todos ellos.



Esquema 4.14 Síntesis del metalodendrímico mixto de rutenio y oro  $2[Ru_nAu_{8-n}]$ ,  $n=0-8$

La caracterización por resonancia magnética nuclear de esta mezcla de metalodendrimeros dio lugar a espectros con bandas anchas mal definidas. Así por ejemplo, el espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  de  $2[Ru_nAu_{8-n}]$  mostró una señal ancha que comprendía la zona de  $\delta = 21,8-20,1$  ppm que no se llegó a resolver al registrar el espectro a baja temperatura (210 K).

#### 4. Metalodendrimeros de rutenio.

En cambio, la espectrometría de masas sí nos permitió confirmar la distribución aleatoria de los metales en la periferia del dendrímico. Al realizar el espectro de masas MALDI-TOF (figura 4.17) todos los enlaces fósforo-rutenio se fragmentaron, como ya habíamos observado para los metalodendrimeros  $1[\text{Ru}]_4$  y  $3[\text{Ru}]_8$ . Sin embargo, se detectaron los picos de los fragmentos que contenían oro,  $[2+m(\text{AuCl})-\text{Cl}]^+$ . Así, se observaron señales mayoritarias a  $m/z = 2566,9$  y  $2799,9$  que corresponden a los fragmentos con  $m=3$  y  $m=4$ , respectivamente, siendo  $m$  el número de unidades  $-\text{AuCl}$  que posee el dendrímico. Obviamente, el número de unidades  $-\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})$  de la mezcla inicial ( $n$ ) puede deducirse a partir del número de unidades  $-\text{AuCl}$  ( $m$ ) que contiene cada dendrímico:  $n = 8 - m$ .

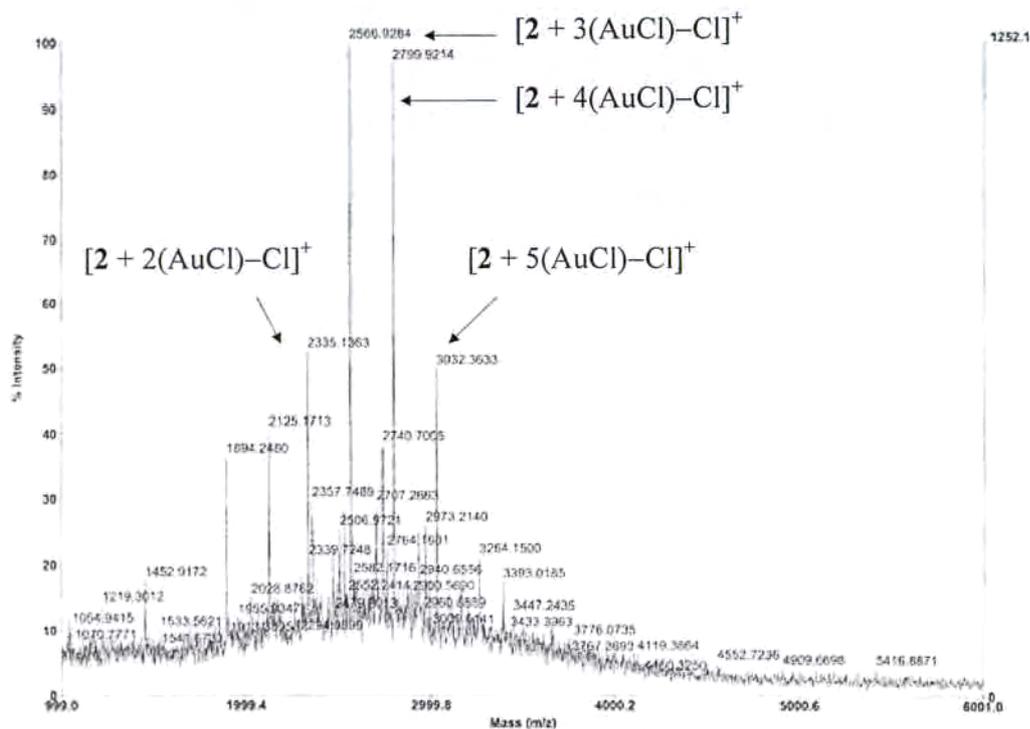


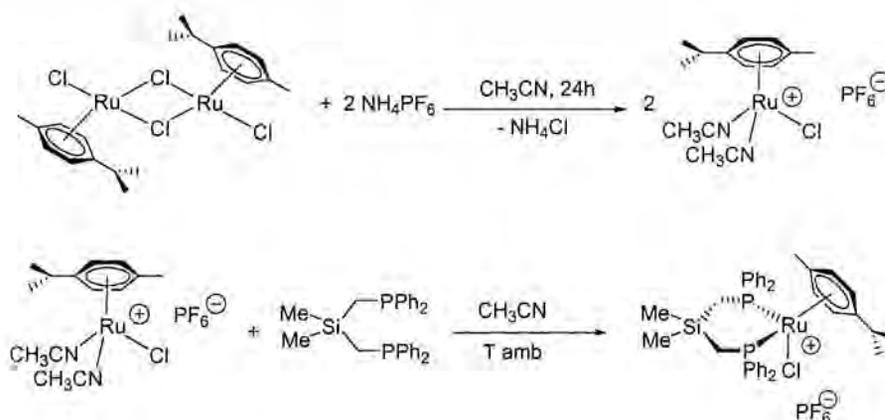
Figura 4.17 Espectro MALDI-TOF de  $2[\text{Ru}_n\text{Au}_{8-n}]$ .

En consecuencia, estos estudios ponen de manifiesto la enorme importancia que tienen tanto el volumen del dendrímico como los fragmentos metálicos en los intentos de conseguir la metalación completa del dendrímico.

### 4.2.3 Dendrimeros con fragmentos $-\text{RuCl}(p\text{-cimeno})$ en la periferia de 2.

Debido a que no había sido posible la metalación total del dendrimer 2 con fragmentos  $-\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})$ , decidimos sintetizar un dendrimer menos congestionado estéricamente, que poseyera cuatro centros metálicos de rutenio, en lugar de ocho.

Con esta idea decidimos intentar esta síntesis mediante la aplicación del método descrito por S. B. Jensen y colaboradores<sup>45</sup> basado en la formación de un complejo intermedio con ligandos acetonitrilo. Para establecer las mejores condiciones de reacción se ensayó, en primer lugar, la síntesis de un compuesto modelo, de acuerdo con las reacciones mostradas en el esquema 4.15.



Esquema 4.15 Síntesis del compuesto catiónico modelo  $\text{M}[\text{Ru}]^+$ .

El procedimiento consistió en adicionar dos equivalentes de hexafluorofosfato de amonio a una solución de un equivalente del compuesto dímico de rutenio  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  en acetonitrilo. La solución se dejó en agitación a temperatura ambiente durante veinticuatro horas y se eliminó el cloruro de amonio formado por filtración. A continuación, a la solución resultante se le adicionó otra de  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  en acetonitrilo y se mantuvo la mezcla de reacción a temperatura ambiente y en agitación constante durante varios días. El avance de la reacción se evaluó mediante RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y la reacción finalizó tras mantener la mezcla diez días en agitación. Se obtuvo

el compuesto  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})\{\text{PPh}_2\text{SiMe}_2\}_2][\text{PF}_6]$  ( $\text{M}[\text{Ru}]^+$ ) como un sólido de color naranja con un rendimiento del 89 %. El producto resultó ser soluble en disolventes orgánicos como acetonitrilo, acetona y diclorometano e insoluble en éter dietílico y hexano.

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró dos señales: una a  $\delta = 29,3$  ppm, en forma de singulete y la otra a  $\delta = -144,3$  ppm, en forma de septuplete ( $^1J(\text{PF}) = 713$  Hz), que se asignaron al grupo  $-\text{PPh}_2\text{Ru}$  y al anión  $\text{PF}_6^-$ , respectivamente.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  mostraron una pérdida de simetría del ligando difosfina una vez coordinado al centro metálico. Esto se manifiesta por la presencia de dos señales para los grupos  $\text{CH}_3\text{Si}$  a desplazamientos químicos de 0,01 y  $-0,37$  ppm en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y a  $\delta = 1,4$  y 1,1 ppm en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

Por el contrario, en el ligando *p*-cimeno existe un plano de simetría que hace equivalentes los diferentes grupos. Así, los metilos del grupo isopropilo resuenan como un singulete a  $\delta = 21,6$  ppm en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y como un único doblete a  $\delta = 0,98$  ppm en el espectro de  $^1\text{H}$ . Del mismo modo, los  $-\text{CH}$  del anillo de *p*-cimeno aparecen en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a  $\delta = 94,9$  y 92,9 ppm, en forma de dos singuletes y a  $\delta = 5,66$  y 5,25 ppm ( $d, ^3J(\text{HH}) = 6$  Hz) en el espectro de  $^1\text{H}$ .

Con respecto a la espectrometría de masas de electrospray positivo cabe señalar que se observó el pico molecular del catión  $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$  a  $m/z = 727,3$ , que confirmó la composición del producto.

Una vez establecidas las condiciones de reacción óptimas se procedió a la síntesis del metalodendrímtero  $2[\text{Ru}]_4^{4+}$  (figura 4.18). En este caso fue necesario utilizar como disolvente una mezcla de acetonitrilo y tetrahidrofurano debido a la insolubilidad del dendrímtero **2** en el primero de ellos. Para ello, se adicionó una solución del dendrímtero **2** sobre una solución de cuatro equivalentes del compuesto  $[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{PF}_6]$  en acetonitrilo. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante varios días y su evolución se siguió mediante RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . La reacción tardó 27 días en completarse.

En este caso, se observa que no existen impedimentos estéricos que imposibiliten la obtención del metalodendrímtero con cuatro fragmentos  $-\text{RuCl}(p\text{-cimeno})$  en la periferia del dendrímtero **2**, en contraste con los intentos de coordinar ocho unidades  $-\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})$ .

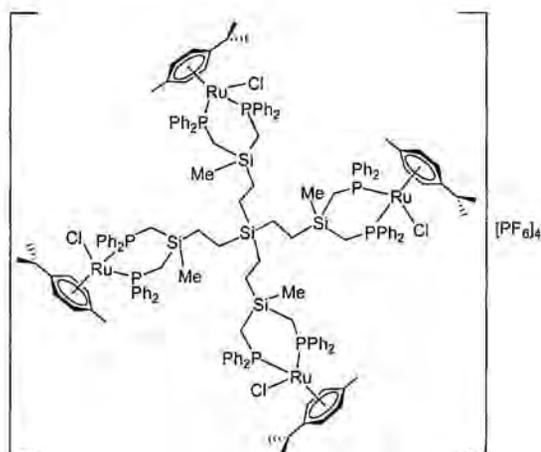


Figura 4.18 Metalodendrímtero  $2[\text{Ru}]_4^{4+}$ .

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en acetona deuterada mostró la presencia de dos señales a desplazamientos químicos muy próximos entre sí ( $\delta = 31,0$  ppm y  $\delta = 30,6$  ppm), debidas a los grupos  $-\text{RuPPh}_2$ , y una señal en forma de septuplete a  $\delta = -144,2$  ppm, típica del anión hexafluorofosfato (figura 4.19).

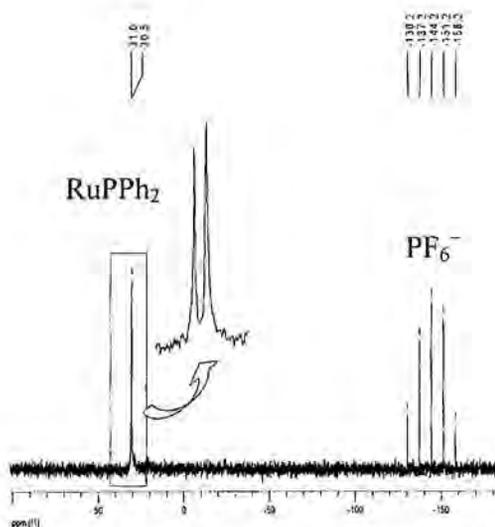


Figura 4.19 Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $2[\text{Ru}]_4^{4+}$ .

Para poder asignar las señales de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se realizaron experimentos bidimensionales  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY y ROESY y  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC.

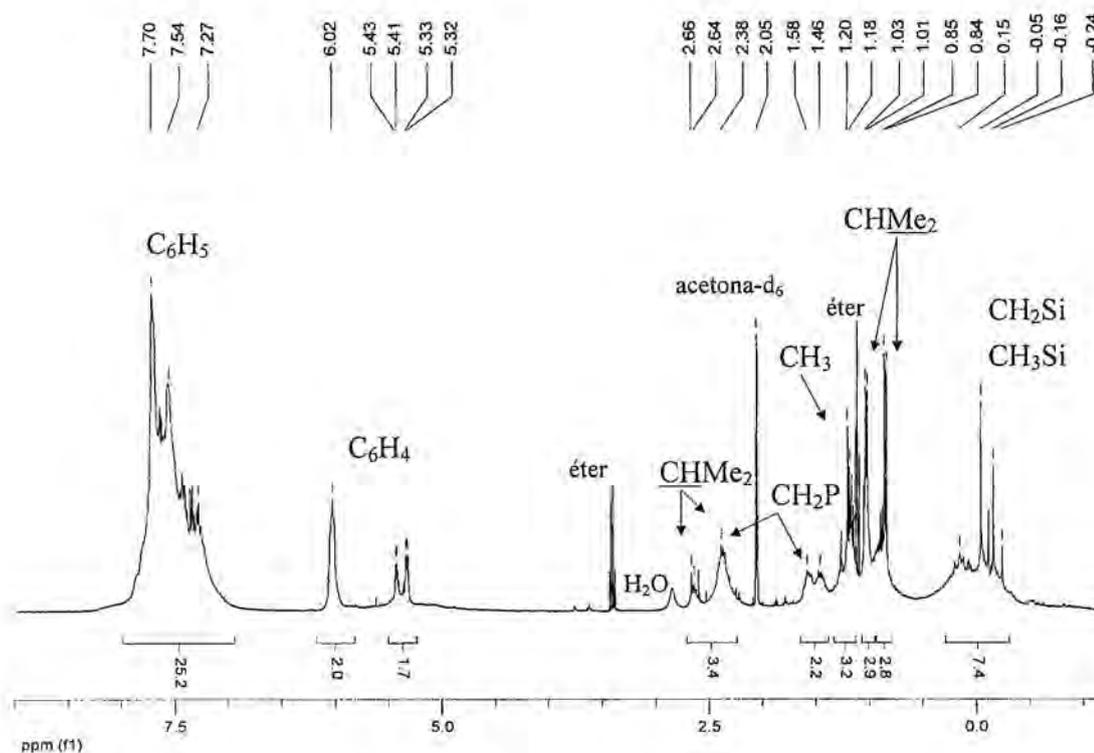
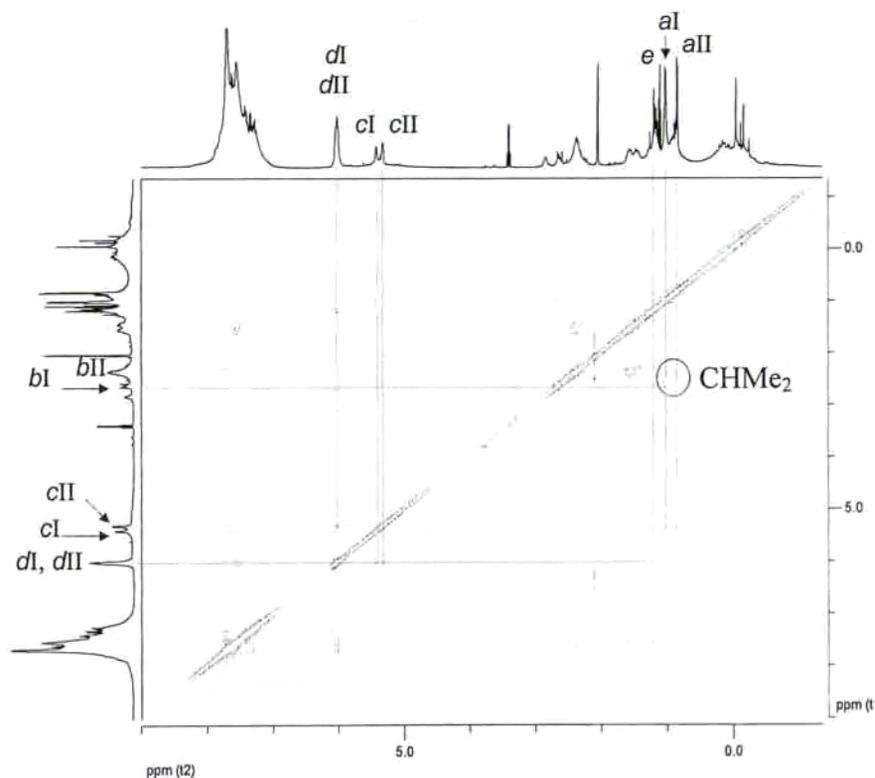


Figura 4.20 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $2[\text{Ru}]_4^{4+}$ .

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (figura 4.20) se observan las bandas del ligando *p*-cimeno por duplicado, es decir, dos grupos de señales tanto para los metilos como para el CH del grupo isopropilo y para el  $-\text{CH}_3$  unido directamente al anillo. Los protones del anillo  $\text{C}_6\text{H}_4$  se ven como multipletes a desplazamientos químicos de 6,02 ppm, 5,41 ppm y 5,32 ppm, con integrales relativas 2:1:1. La duplicidad de las señales del  $-\text{CH}$  del isopropilo así como la del metilo del areno nos indican la obtención de una mezcla de dos productos. La relación entre las integrales de los grupos, no obstante, está de acuerdo con la estructura propuesta por lo que los productos obtenidos deben ser isómeros.

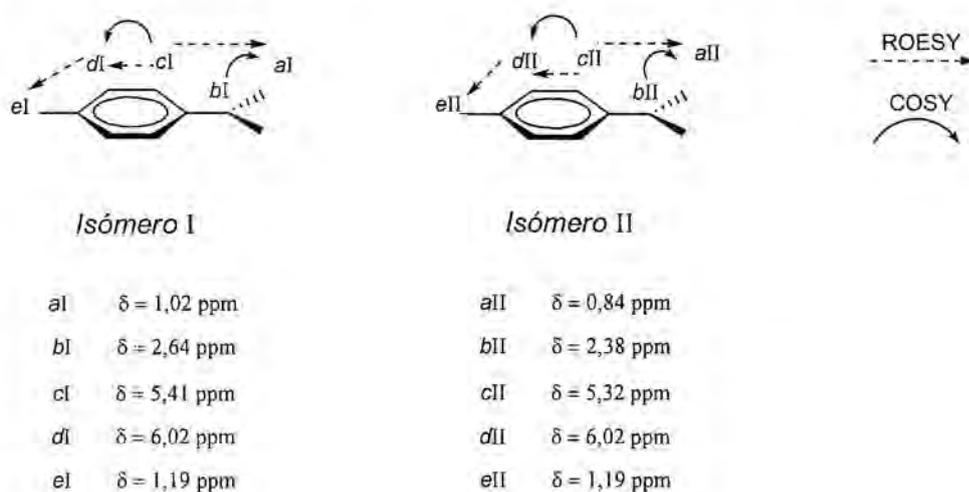
Los espectros bidimensionales COSY, ROESY y HSQC fueron muy útiles para asignar todas las señales de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , así como para relacionar las señales pertenecientes a cada uno de los isómeros, que denominaremos I y II.

Así, el espectro COSY relacionó las señales, acopladas entre sí, pertenecientes a cada uno de los isómeros. De este modo, las señales del  $-\text{CH}$  del grupo isopropilo (*bl* y *bII*) se relacionan cada una con uno de los dobletes debidos a los metilos del mismo grupo (*aI* y *aII*): la señal a  $\delta= 1,02$  ppm con la señal a  $\delta= 2,64$  ppm (*isómero I*) y  $\delta= 0,84$  ppm con la señal a  $\delta= 2,38$  ppm (*isómero II*). Por otro lado, las de los grupos  $-\text{CH}$  aromáticos del areno (*c* y *d*) se relacionan mediante dos picos cruzados que van de la señal a  $\delta= 6,02$  ppm a las señales a  $\delta= 5,41$  ppm y a  $\delta= 5,32$  ppm. Pero para saber la posición relativa de cada una de las señales y a qué isómero pertenecen es necesario registrar el espectro ROESY (figura 4.21).



**Figura 4.21** Espectro de RMN bidimensional  $^1\text{H}-^1\text{H}$  ROESY del compuesto  $2[\text{Ru}]_4^{4+}$ . El espectro informa de la proximidad de los protones en el espacio.

Este tipo de experimentos proporciona información acerca de la proximidad en el espacio de los diferentes grupos. En efecto, la correlación entre el pico a  $\delta = 5,32$  ppm con el pico a  $\delta = 0,84$  ppm (*aII*) indicó que se trataba de un pico del *isómero II* y que, además, corresponde al protón del areno más cercano al grupo isopropilo, por lo que se trata de *cII*. Del mismo modo, existe una correlación entre la señal del areno a  $\delta = 5,41$  ppm y la señal del isopropilo a  $\delta = 1,02$  ppm (*aI*) que se corresponde con el protón análogo en el *isómero I*, es decir, a *cI*. Las señales del areno más cercanas al metilo de ambos isómeros (*dI* y *dII*) aparecen solapadas a  $\delta = 6,02$  ppm. En el esquema 4.16 se muestra, de manera gráfica, la información que se extrae de los espectros bidimensionales  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY y ROESY para las señales del grupo areno.



**Esquema 4.16** Correlaciones observadas en los espectros bidimensionales  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY y ROESY para los protones del ligando *p*-cimeno del dendrímero  $2[\text{Ru}]_4^{4+}$ .

Las señales del metilo de los dos isómeros (*eI* y *eII*) aparecen muy juntas en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (entre 1,18 y 1,20 ppm) por lo que no es posible asignarlas de manera inequívoca. Del mismo modo, se observa correlación COSY y ROESY entre los dos multipletes asignados a los protones de los grupos  $-\text{CH}_2\text{P}$ , a  $\delta = 3,8$  ppm y a  $\delta = 1,46$ -1,58 ppm pero no es posible diferenciar entre las señales de los isómeros.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se muestra en la figura 4.22. Como se puede observar, las señales del anillo de *p*-cimeno no se observan por duplicado a excepción

de los metilos del grupo isopropilo para los que se observan dos señales muy juntas ( $\delta=20,9$  y  $20,8$  ppm). La señal del carbono  $-\text{CH}$  del isopropilo aparece a  $\delta=30,9$  ppm y es el espectro bidimensional  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HSQC el que permite relacionarla con las dos señales de protón correspondientes, a  $\delta=2,64$  y  $2,38$  ppm (figura 4.23).

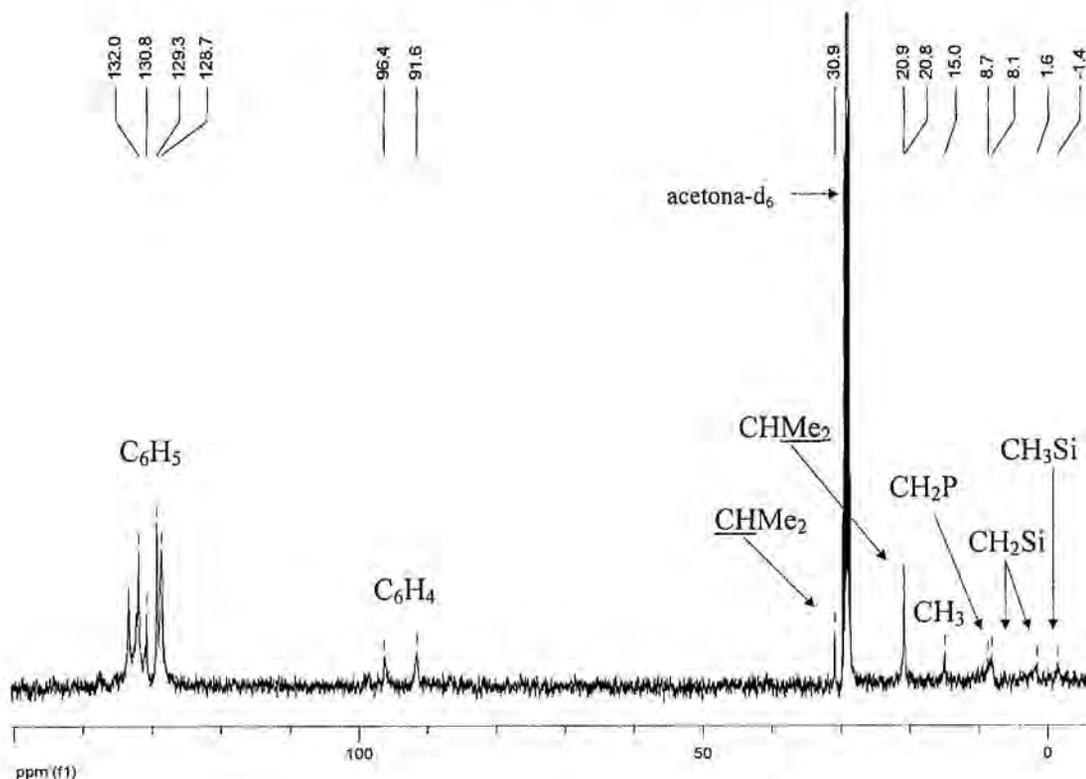


Figura 4.22 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $2[\text{Ru}]_4^{4+}$ .

De manera análoga, el carbono aromático del areno a  $\delta=96,4$  ppm se correlaciona con la señal del espectro de protón a  $\delta=6,02$  ppm mientras que la señal a  $\delta=91,6$  ppm del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se relaciona con las señales a  $\delta=5,41$  y  $5,32$  ppm. Los multipletes del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  debidos a la señal de los grupos  $-\text{CH}_2\text{P}$  ( $\delta=2,38$  y  $1,56-1,42$  ppm) se relacionan con la misma señal del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a  $\delta=8,7$  ppm.

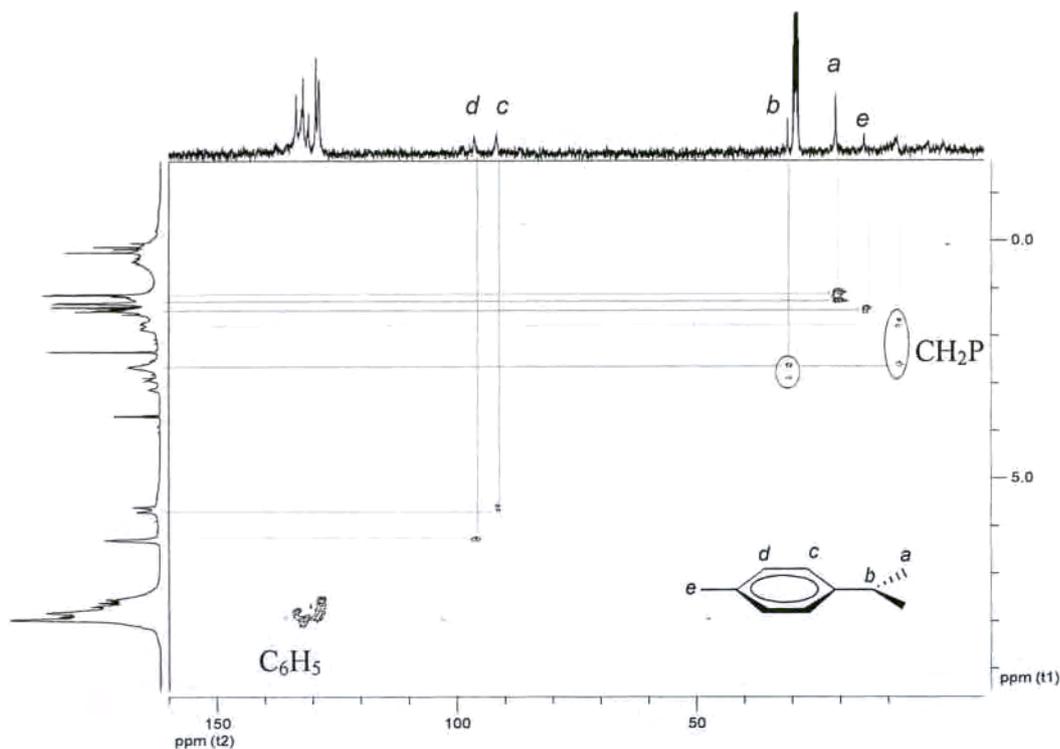


Figura 4.23 Espectro de RMN bidimensional  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC del compuesto  $2[\text{Ru}]_4^{4+}$ . Correlaciona las señales de los protones con los carbonos a los que están unidos.

Los experimentos realizados avalan que de la reacción estudiada se obtiene una mezcla de dos estereoisómeros, que se muestran en la figura 4.24.

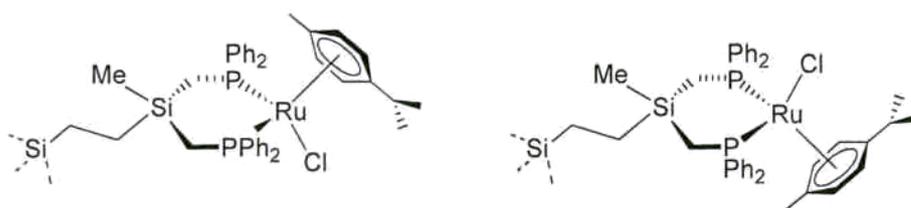


Figura 4.24 Posibles estructuras de los isómeros I y II obtenidos como productos de la reacción de obtención del compuesto  $2[\text{Ru}]_4^{4+}$ .

Ambos presentan la misma conectividad y se diferencian en la posición relativa de los sustituyentes metilo y  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$  del átomo de silicio respecto a la posición del ligando areno. Si analizamos más detalladamente cada uno de los compuestos, en ellos existe un plano de simetría que hace que las dos fosfinas de un mismo compuesto sean

equivalentes, al igual que los CH del ligando areno y los dos metilos del grupo isopropilo. Así, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  daría lugar a una señal para cada uno de los estereoisómeros. Del mismo modo el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para cada uno de los compuestos mostraría una única señal de los metilos del grupo isopropilo y dos señales para los CH del ligando areno, tal y como se obtiene experimentalmente.

Como conclusión, cabe decir que aunque la síntesis utilizada llevó a obtener el producto catiónico deseado, la lenta cinética de la reacción mostrada lo inhabilita como método sintético de metalodendrímeros catiónicos de rutenio. Por ello, para la síntesis de este tipo de metalodendrímeros nos planteamos nuevas vías alternativas que se describirán en el siguiente apartado.

#### 4.2.4 Dendrímeros catiónicos con unidades $-\text{RuXL}(p\text{-cimen})$ en la periferia de 1 y 3.

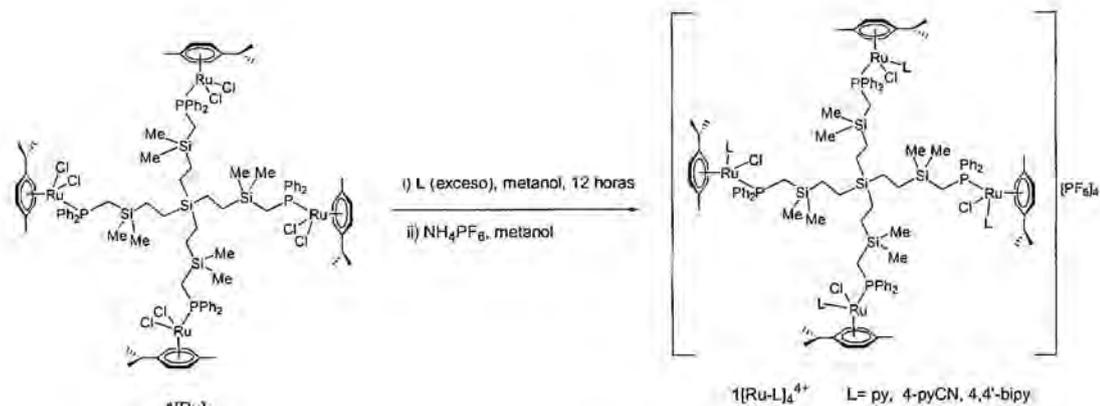
##### 4.2.4.1 Dendrímeros en los que $\text{X} = \text{Cl}$ y $\text{L} = \text{py}$ , 4-CNpy, 4,4'-bipy.

De acuerdo con la bibliografía<sup>48</sup>, los complejos areno de rutenio con ligandos fosfina  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})(\text{fosfina})]$  reaccionan con organonitrilos (4-cianopiridina, 1,4-dicianobenceno, etc.) en presencia de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  en metanol para dar lugar a los compuestos catiónicos  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-areno})(\text{fosfina})\text{L}]\text{PF}_6$ . Con el objetivo de aplicar este proceso a nuestros dendrímeros planteamos esta reacción sobre  $1[\text{Ru}]_4$ , por ser un dendrímero poco congestionado estéricamente.

La síntesis se llevó a cabo adicionando una solución del dendrímero  $1[\text{Ru}]_4$  en metanol sobre una solución de un exceso del ligando (piridina, 4-cianopiridina o 4,4'-bipiridina) también en metanol, bajo nitrógeno y con agitación vigorosa (esquema 4.17). Se utilizó un exceso de ligando para evitar la obtención de polímeros como resultado de la coordinación de un mismo ligando a dos centros metálicos de diferentes dendrímeros (*cross-linking*). La mezcla se mantuvo en agitación durante 12 horas. A continuación, la adición de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  disuelto en unos mililitros del mismo disolvente provocó la precipitación del compuesto final. El sólido obtenido se lavó sucesivas veces con éter dietílico para eliminar el exceso de ligando libre y se secó al vacío. Se obtuvieron los

#### 4. Metalodendrimeros de rutenio.

metalodendrimeros catiónicos  $1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$ ,  $1[\text{Ru-pyCN}]_4^{4+}$ ,  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$  en forma de sólidos de color naranja con rendimientos moderados (63-76%). Estos compuestos son solubles en diclorometano, tetrahidrofurano y acetona e insolubles en éter o hexano.

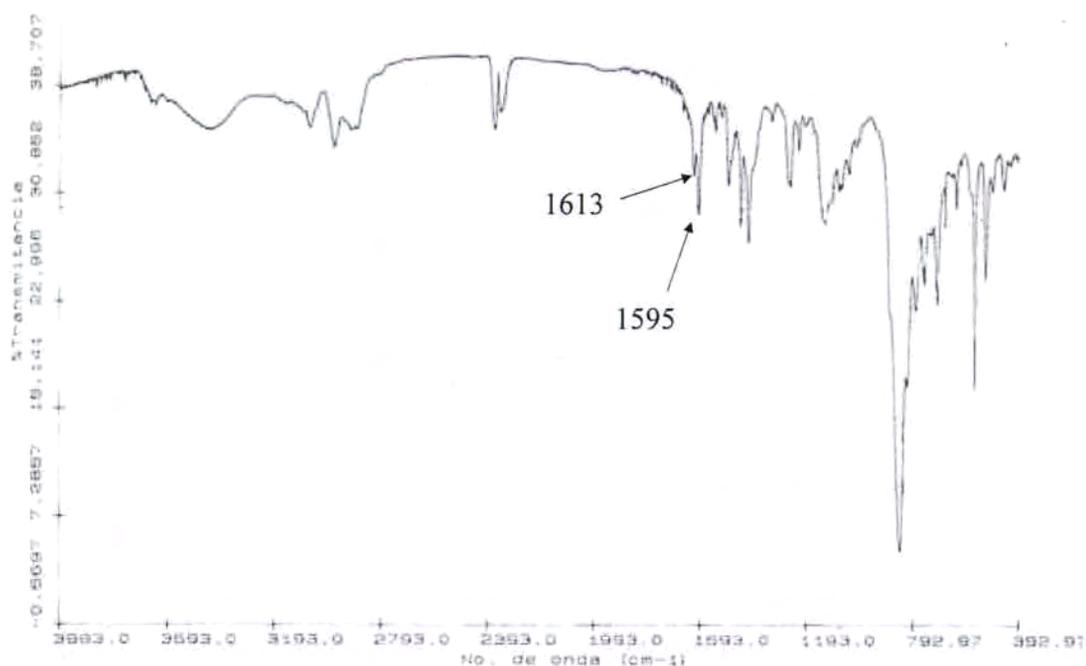


**Esquema 4.17** Síntesis de los metalodendrimeros  $1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$ ,  $1[\text{Ru-pyCN}]_4^{4+}$ ,  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ .

Los tres metalodendrimeros se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  y por espectrometría de masas de electro spray.

En el espectro de infrarrojo se observa una banda a  $3055\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de tensión de los enlaces C-H aromáticos mientras que entre  $2970$  y  $2860\text{ cm}^{-1}$  se observan las vibraciones de tensión de los enlaces C-H alifáticos. A  $1483$  y  $1438\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas de absorción debidas a la  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de los grupos fenilo. Pero la banda que nos proporciona más información acerca del entorno de coordinación del metal es la debida a la vibración de tensión del enlace  $\text{C}=\text{N}$  de los anillos de piridina. En los ligandos libres esta banda aparece sobre  $1595\text{ cm}^{-1}$ ; sin embargo, cuando el nitrógeno piridínico coordina al centro metálico se desplaza hacia frecuencias mayores, alrededor de  $15\text{ cm}^{-1}$ . En el caso particular del compuesto  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ , en el que el ligando 4,4'-bipy se encuentra enlazado al metal por un solo nitrógeno, se observan dos bandas de absorción a  $1613$  y  $1595\text{ cm}^{-1}$ , debidas, respectivamente, a la

vibración de tensión del enlace C=N del anillo de piridina coordinado al centro metálico y al anillo de piridina libre (figura 4.25).



**Figura 4.25** Espectro de IR del metalodendrímtero  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ .

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra, para los tres metalodendrimeros, dos señales. La primera de ellas aparece alrededor de 25,2 ppm y se asigna al grupo  $\text{RuPPh}_2$  (*versus*  $\delta = 22,7$  ppm en el metalodendrímtero de partida  $1[\text{Ru}]_4$ ) mientras que la segunda sale a campos altos, en forma de septuplete, y es la que genera el anión hexafluorofosfato. En la figura 4.26 se muestra a modo de ejemplo el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del metalodendrímtero  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ .

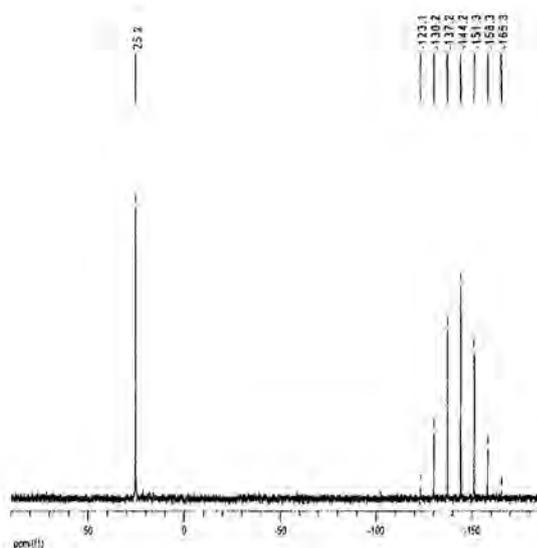


Figura 4.26 Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ .

Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  nos permitieron observar los dos entornos de coordinación existentes en cada uno de los nuevos compuestos sintetizados. Así, el silicio del *core* se observó alrededor de 9,2 ppm en forma de singulete y los cuatro silicios más externos ( $\text{Si}^1$ ) se observaron entre 3,4 y 4,5 ppm en forma de dobletes, con constantes de acoplamiento silicio-fósforo del orden de 14 Hz.

Los valores de los desplazamientos químicos para los diferentes grupos observados en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los metalodendrimeros  $1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$ ,  $1[\text{Ru-pyCN}]_4^{4+}$ ,  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$  se resumen en la tabla 4.3. En todos los casos las integrales relativas de las señales observadas están de acuerdo con la estructura que se propone.

El registro del espectro del metalodendrímtero  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$  se realizó en un equipo de 500 MHz (frente a los espectros de  $1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$  y  $1[\text{Ru-pyCN}]_4^{4+}$  que se registraron en un equipo de 250 MHz) por lo que se consiguió una mejor resolución de las señales del espectro. Además, para ese mismo metalodendrímtero se realizaron experimentos de RMN bidimensionales COSY, NOESY y HSQC que permitieron una asignación más precisa de las señales.

Asignación	Metalodendrímtero		
	$1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$	$1[\text{Ru-pyCN}]_4^{4+}$	$1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$
$\text{H}_\alpha$	8,65 (m, 2H)	8,76 (m, 2H)	8,74 (m, 4H, $\text{H}_\alpha + \text{H}_{\alpha'}$ )
$\text{C}_6\text{H}_5$	7,90-7,11 (m, 10H)	7,70-7,14 (m, 10H)	7,91-7,08 (m, 10H)
$\text{H}_\beta$	7,90-7,11 (m, 3H, $\text{H}_\beta, \text{H}_\gamma$ )	7,70-7,14 (m, 2H, $\text{H}_\beta$ )	7,51 (m, 2H, $\text{H}_\beta$ )
			7,46 (d, $J=6,8$ Hz, 2H, $\text{H}_\beta$ )
$\text{C}_6\text{H}_4$	5,29* (m, 2H) 5,19 (pt, 2H)	5,43-5,24* (m, 4H)	5,36 (d, $J=6$ Hz, 1H, $\text{A}'$ )
			5,28 (d, $J=6$ Hz, 1H, A)
			5,25 (d, $J=6$ Hz, 1H, $\text{B}'$ )
			5,18 (d, $J=6$ Hz, 1H, B)
$\text{CH}_2\text{P}$	2,23 (m, 1H) 1,78 (m, 1H)	2,22 (m, 1H) 1,82 (m, 1H)	2,34 (pt, $J=15$ Hz, 1H)
			1,73 (m, 1H)
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2,23 (m, 1H)	2,22 (m, 1H)	2,30 (sep, $J=7,0$ Hz, 1H)
$\text{CH}_3$	1,72 (s, 3H)	1,75 (s, 3H)	1,76 (s, 3H)
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1,09 (d, $J=6,8$ Hz, 3H)	1,08 (d, $J=6,8$ Hz, 3H)	1,10 (d, $J=7,0$ Hz, 3H)
	0,96 (d, $J=6,8$ Hz, 3H)	0,98 (d, $J=6,8$ Hz, 3H)	0,99 (d, $J=7,0$ Hz, 3H)
$\text{CH}_2\text{Si}$	-0,1- -0,30 (m, 4H)	-0,16 (m, 4H)	-0,17 - -0,24 (m, 4H)
$\text{CH}_3\text{Si}$	-0,39 (s, 3H)	-0,38 (s, 3H)	-0,40 (s, 3H)
	-0,58 (s, 3H)	-0,57 (s, 3H)	-0,60 (s, 3H)

\*señal solapada con el  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

**Tabla 4.3** Asignación de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , de los metalodendrimeros  $1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$ ,  $1[\text{Ru-pyCN}]_4^{4+}$ ,  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ . Se indica el desplazamiento químico  $\delta$  en ppm, la multiplicidad de la señal, la constante de acoplamiento  $J$  en Hz y el número de protones de la señal si se considera una sola rama de las cuatro que posee el dendrímtero.

En las figuras 4.27 y 4.28 se muestran, respectivamente, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y el espectro bidimensional COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del compuesto  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ .

En general, cuando un ligando piridina se coordina a un centro metálico, la señal de los protones situados en posición alfa con respecto al nitrógeno de la piridina se desapantalla. Sin embargo, cuando se realizaron los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de estos metalodendrimeros, se vio que la variación del desplazamiento químico era mínima, hasta el punto de que para el ligando 4,4'-bipiridina las señales de  $\text{H}_\alpha$  y los  $\text{H}_{\alpha'}$  aparecían solapadas, siendo  $\text{H}_\alpha$  y  $\text{H}_\beta$  los protones de la piridina coordinada al centro metálico y  $\text{H}_{\alpha'}$  y  $\text{H}_{\beta'}$  los protones de la piridina libre. En la bibliografía se encontraron

#### 4. Metalodendrimeros de rutenio.

resultados similares para compuestos del mismo tipo<sup>49</sup> y se atribuyó este efecto a la retrodonación  $\pi$  desde el rutenio hacia el ligando piridina.

Si observamos el espectro bidimensional COSY vemos que hay dos picos cruzados que relacionan esta señal de  $H_{\alpha} + H_{\alpha'}$  con dos señales diferentes que corresponden a  $H_{\beta}$  y  $H_{\beta'}$ .

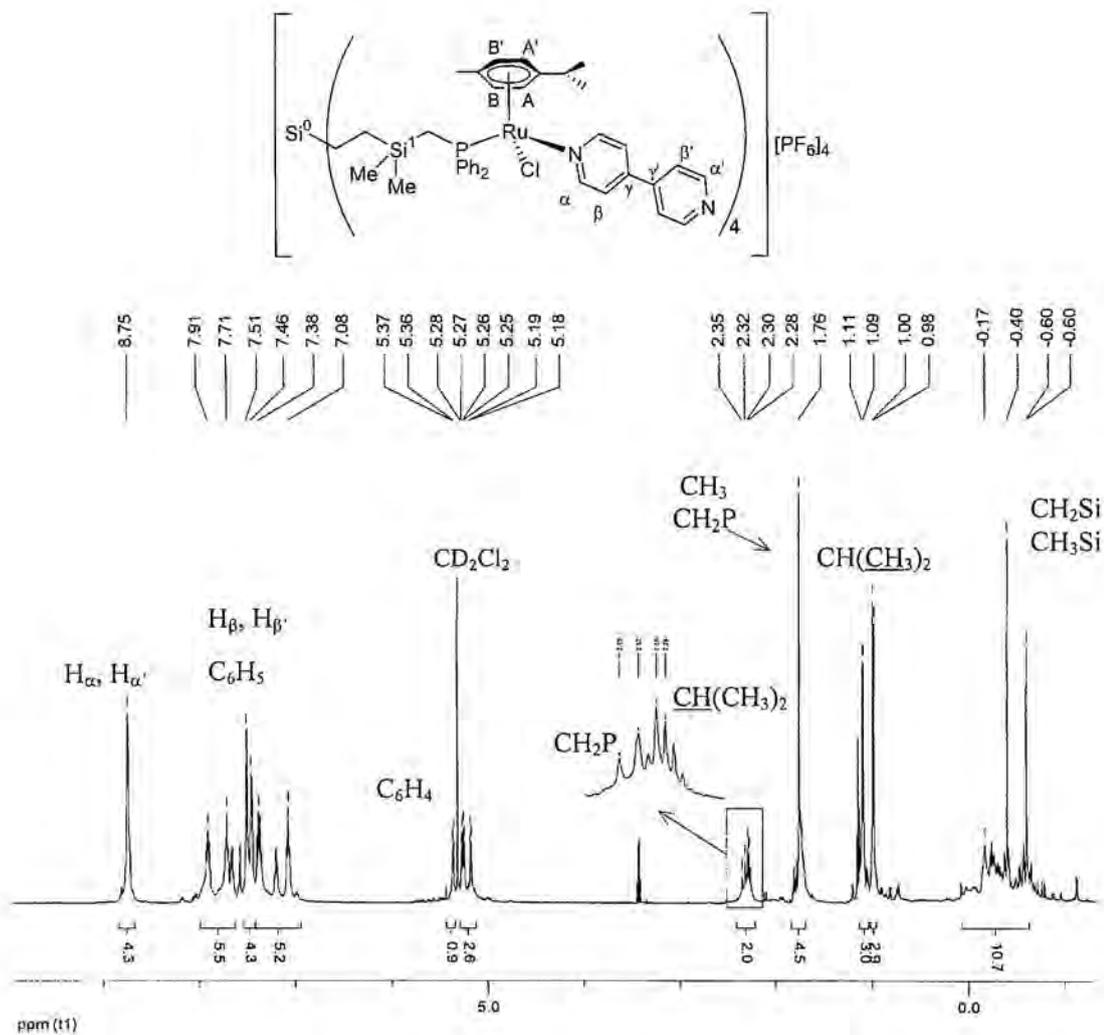
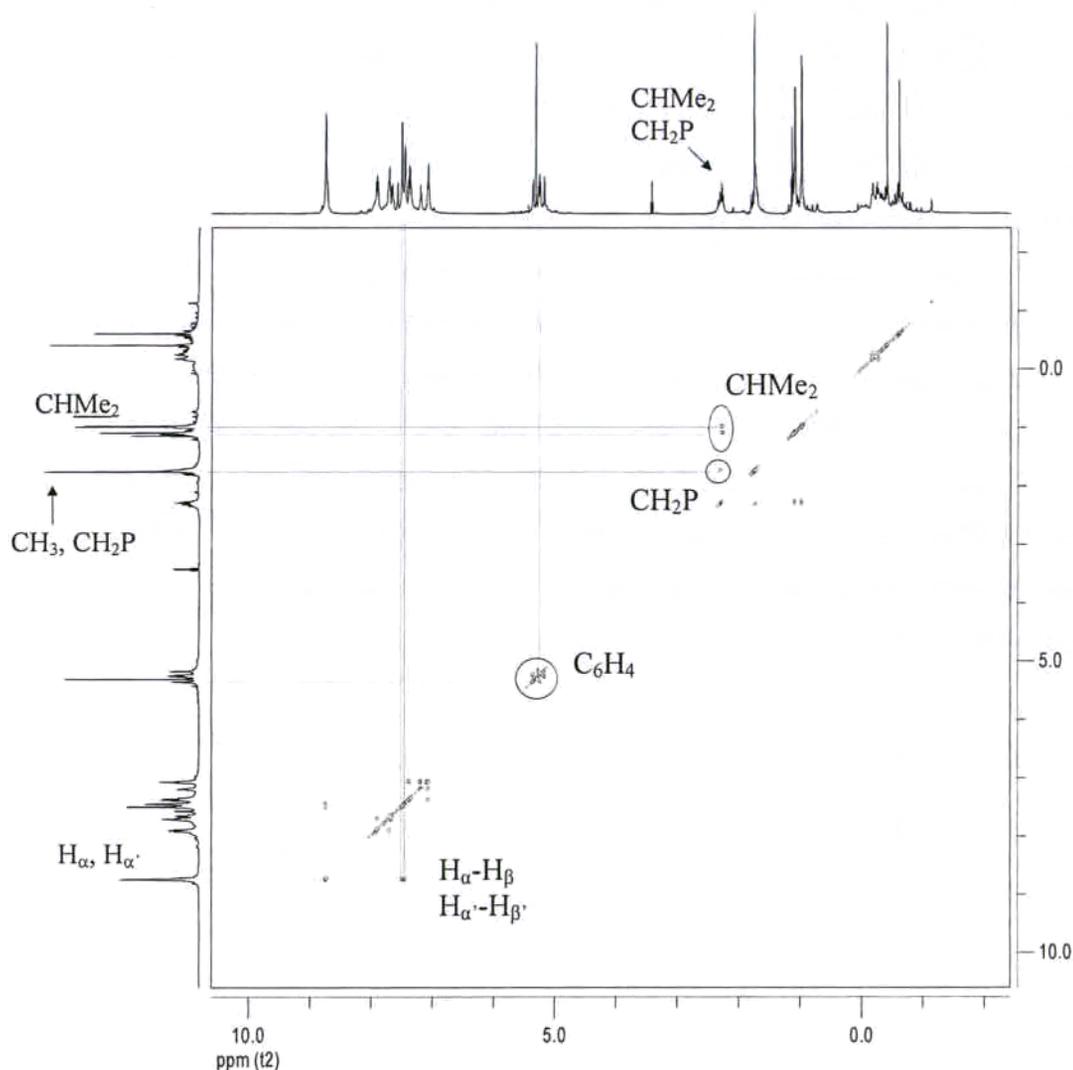


Figura 4.27 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del metalodendrímtero  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ .

Por otro lado, al sustituir un ligando cloro del compuesto  $1[\text{Ru}]_4$  por un ligando piridina, el plano de simetría que existía en la molécula desaparece y por lo tanto el centro metálico, en este caso el rutenio, se convierte en un centro quiral ya que posee

cuatro sustituyentes diferentes: el ligando fosfina, el *p*-cimeno, el ligando cloro y el ligando piridina. Esto provoca un desdoblamiento de las señales de diversos grupos, tanto en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  como en el de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .



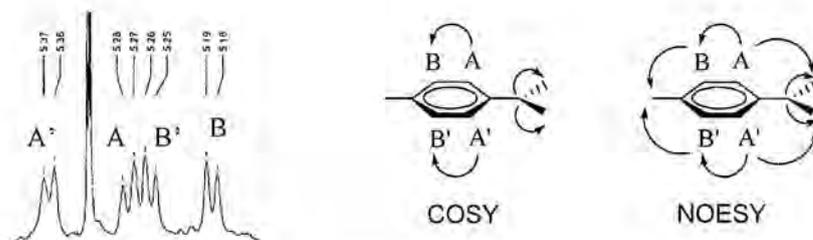
**Figura 4.28** Espectro bidimensional  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY del metalodendrímtero  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ . Indica los acoplamientos entre los protones a través de enlaces.

Por ejemplo, los dos metilos del grupo isopropilo se observan a  $\delta = 1,10$  y  $0,99$  ppm como dos dobletes, al acoplarse con el CH del mismo grupo con una constante  $^3J(\text{HH}) = 7,0$  Hz. El espectro bidimensional COSY muestra este acoplamiento entre la

señal a  $\delta = 2,30$  ppm del CH con los dos  $-\text{CH}_3$  del grupo isopropilo. Del mismo modo, los protones aromáticos del ligando areno aparecen en forma de cuatro dobletes, en la zona comprendida entre  $\delta = 5,36$  y  $5,18$  ppm.

Para asignar de manera detallada las señales de los grupos  $-\text{CH}$  del anillo de *p*-cimeno y saber la posición relativa que ocupaban en el anillo fue necesario realizar experimentos bidimensionales COSY y NOESY. Nótese que los protones del anillo más próximos al grupo isopropilo se denominaron A y A', mientras que los más cercanos al metilo se designaron como B y B'.

El espectro bidimensional COSY relacionó los protones A y A' con B y B', respectivamente, al existir un acoplamiento entre ellos. Sin embargo, fue necesario registrar un espectro NOESY para conocer la posición relativa que ocupaban estos grupos dentro del anillo de *p*-cimeno pues este tipo de experimento proporciona información sobre la proximidad de los grupos en el espacio. Se observó efecto NOE entre A y B al estar situados en el mismo lado del anillo y entre A' y B'. Además A y A' tienen NOE con las señales de los metilos del grupo isopropilo y B y B' presentan efecto NOE con el  $\text{CH}_3$  del *p*-cimeno.



**Figura 4.29** Correlaciones observadas en los espectros bidimensionales  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY y NOESY para los protones del ligando *p*-cimeno del dendrimerio  $\text{I}[\text{Ru}-\text{bipy}]_4^{4+}$ .

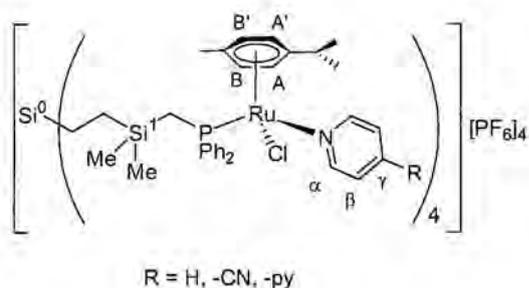
Por otro lado, los dos protones del grupo  $-\text{CH}_2\text{P}$  son diastereotópicos. El espectro COSY muestra un acoplamiento entre ellos. Mientras que la señal de uno de los protones se observa a  $\delta = 2,34$  ppm, parcialmente solapada con el septuplete del  $-\text{CH}$  del isopropilo, la otra aparece bajo la señal del  $-\text{CH}_3$  del ligando *p*-cimeno ( $\delta = 1,73$  ppm).

Los grupos metilo del esqueleto carbosilano del dendrimerio dieron lugar a las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  que aparecen a campos más altos. Los grupos  $-\text{CH}_2\text{Si}$  aparecen como multipletes mientras que los dos metilos unidos al silicio uno se ven como dos singuletes, al ser también diastereotópicos.

En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  también se hizo patente la quiralidad del centro metálico. En la tabla 4.4 se recogen las asignaciones de las señales de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los tres nuevos metalodendrimeros sintetizados.

Asignación	Metalodendrimerio		
	$1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$	$1[\text{Ru-pyCN}]_4^{4+}$	$1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$
$\text{C}_\alpha$	156,2 (s)	157,0 (s)	156,8 (s, $\text{C}_\alpha$ )
			151,1 (s, $\text{C}_\alpha$ )
$\text{C}_\gamma$	139,0 (s)	121,1 (s)	148,2 (s, $\text{C}_\gamma$ )
			143,1 (s, $\text{C}_\gamma$ )
$\text{C}_6\text{H}_5$	132,8-128,6 (m)	132,8-129,0 (m)	132,7-128,6 (m)
$\text{C}_\beta$	125,9 (s)	123,3 (s)	123,3 (s, $\text{C}_\beta$ )
			121,4 (s, $\text{C}_\beta$ )
$\text{C}_6\text{H}_4$	110,7 (s, $\underline{\text{C}}\text{-CHMe}_2$ )	110,8 (s, $\underline{\text{C}}\text{-CHMe}_2$ )	110,4 (s, $\underline{\text{C}}\text{-CHMe}_2$ )
	100,1 (s, $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ )	100,6 (s, $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ )	100,4 (s, $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ )
	92,0 ( $s_{\text{br}}$ , CH)	92,2 ( $s_{\text{br}}$ , CH)	91,7 (s, CH (B))
	90,2 ( $s_{\text{br}}$ , CH)	90,5 ( $s_{\text{br}}$ , CH)	90,4 (s, CH(A'))
	88,5 ( $s_{\text{br}}$ , CH)	89,0 ( $s_{\text{br}}$ , CH)	89,1 (s, CH(B'))
	87,8 ( $s_{\text{br}}$ , CH)	88,5 ( $s_{\text{br}}$ , CH)	88,0 (s, CH(A))
$\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$	30,7 (s)	30,9 (s)	30,7 (s)
$\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	22,0 (s)	22,3 (s)	22,1 (s)
	21,8 (s)	21,9 (s)	21,8 (s)
$\text{CH}_3$	17,5 (s)	17,8 (s)	17,6 (s)
$\text{CH}_2\text{P}$	12,1 (m)	12,41 (m)	12,5 (d, $J=25,4$ Hz)
$\text{CH}_2\text{Si}$	8,8 (s, $\text{CH}_2\text{Si}^1$ )	9,0 (s, $\text{CH}_2\text{Si}^1$ )	8,8 (s, $\text{CH}_2\text{Si}^1$ )
	2,3 (s, $\text{CH}_2\text{Si}^0$ )	2,5 (s, $\text{CH}_2\text{Si}^0$ )	2,3 (s, $\text{CH}_2\text{Si}^0$ )
$\text{CH}_3\text{Si}$	-2,2 (s)	-1,9 (s)	-2,1 (s)
	-2,5 (s)	-2,3 (s)	-2,5 (s)

**Tabla 4.4** Asignación de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , de los metalodendrimeros  $1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$ ,  $1[\text{Ru-pyCN}]_4^{4+}$ ,  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ . Se indica el desplazamiento químico  $\delta$  en ppm, la multiplicidad de la señal y la constante de acoplamiento  $J$  en Hz.



Para asignar con certeza todas las señales de los espectros se realizó un espectro de correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC para el metalodendrimer  $\mathbf{1}[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$  (figura 4.30). De manera opuesta a lo que ocurriría con las señales de  $\text{H}_{\alpha}$ , las señales de los  $\text{C}_{\alpha}$  de la piridina coordinada al metal sufren un considerable desapantallamiento. De este modo, para el compuesto  $\mathbf{1}[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$  se observaron dos señales a  $\delta = 156,8$  ppm ( $\text{C}_{\alpha}$ ) y a  $\delta = 151,1$  ppm ( $\text{C}_{\alpha'}$ ). La heterocorrelación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  relacionó estas dos señales con la del espectro de  $^1\text{H}$  que aparecía a  $\delta = 8,74$  ppm y que se había asignado a los protones alfa, tanto de la piridina coordinada ( $\text{H}_{\alpha}$ ) como de la piridina libre ( $\text{H}_{\alpha'}$ ) que aparecían solapados. Adicionalmente, la señal del grupo  $-\text{CH}_2\text{P}$  se observó a  $\delta = 12,5$  ppm en forma de doblete, con una constante de acoplamiento  $^1J(\text{CP}) = 25,4$  Hz. De nuevo, el espectro HSQC sirvió para confirmar el carácter diastereotópico de los dos protones, pues correlacionó esta señal de carbono con las señales del espectro de  $^1\text{H}$  a  $\delta = 2,34$  y  $1,73$  ppm.

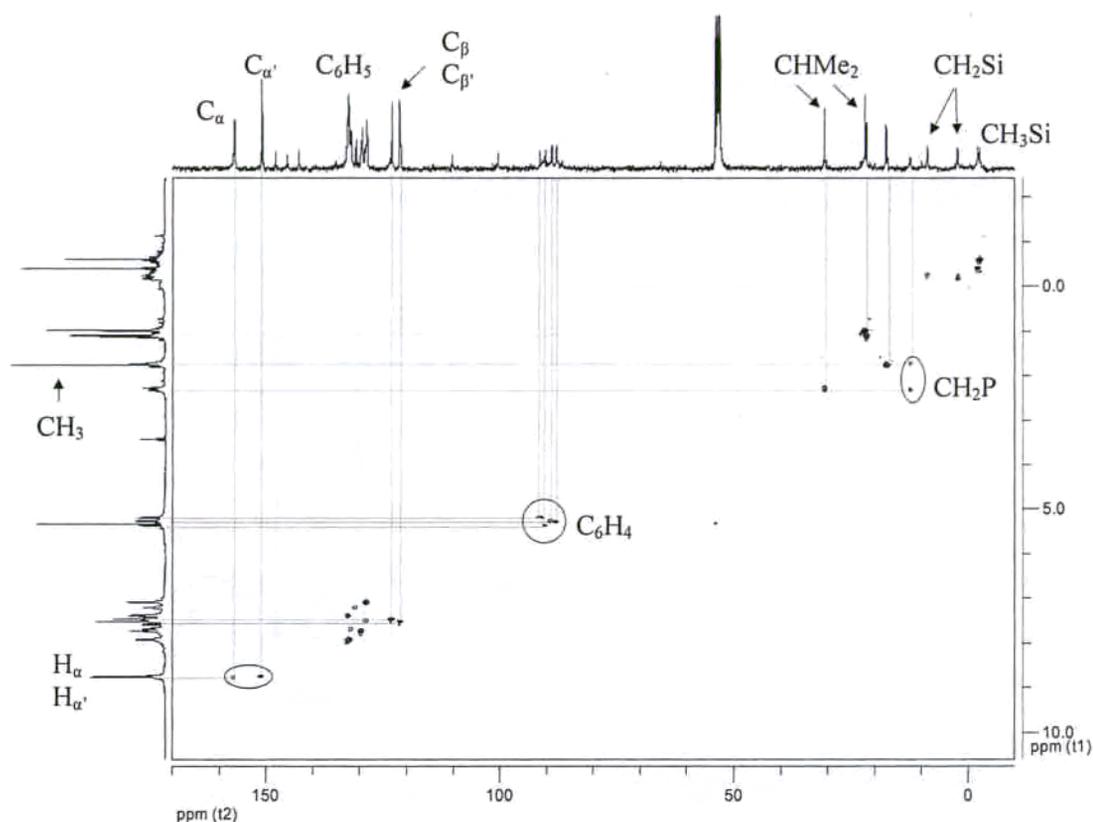


Figura 4.30 Espectro de RMN bidimensional HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  del metalodendrimer  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ .

La espectrometría de masas por electrospray positivo permitió ver fragmentaciones que correspondían a la pérdida de unidades  $\text{PF}_6^-$  para los tres metalodendrimeros. Por ejemplo, el espectro ES(+) de  $1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$  mostró picos a  $m/z = 1430$  y  $906$  que se asignaron, respectivamente, a los fragmentos  $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$  y  $[\text{M}-3\text{PF}_6]^{3+}$ . Los picos observados a  $m/z = 937$  y  $667$  para  $1[\text{Ru-pyCN}]_4^{4+}$  corresponden, respectivamente, a los fragmentos  $[\text{M}-3\text{PF}_6]^{3+}$  y  $[\text{M}-4\text{PF}_6]^{4+}$ . En el caso de  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$  se observaron, además, pérdidas sucesivas del ligando 4,4'-bipiridina (figura 4.31).

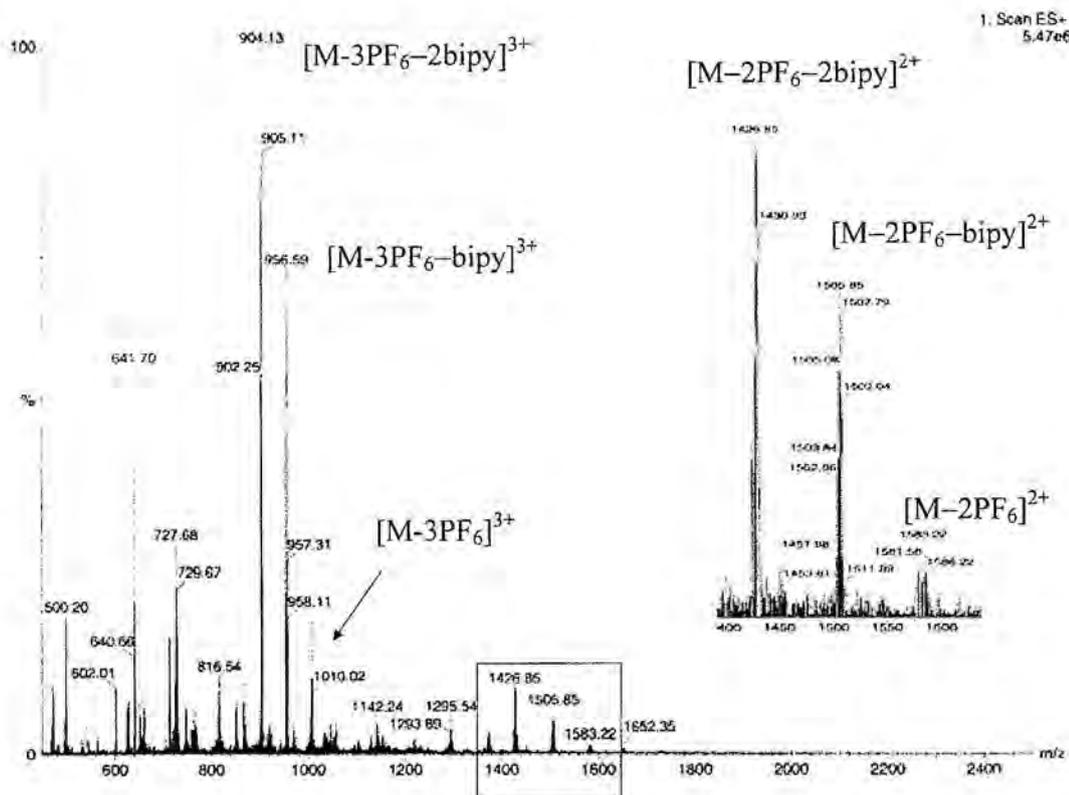
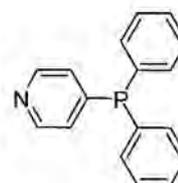


Figura 4.31 Espectro de masas ES(+) de  $1[Ru-bipy]_4^{4+}$ .

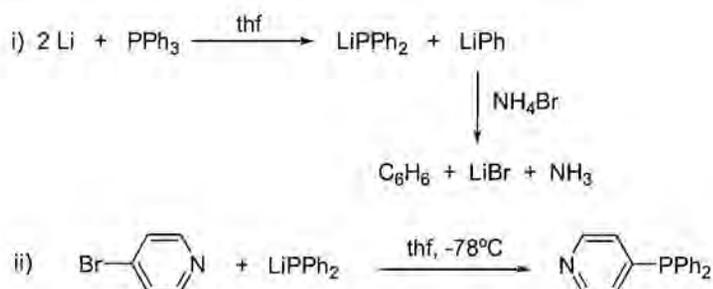
#### 4.2.4.2 Dendrimeros en los que X= Cl y L= 4-pyPPh<sub>2</sub>, 4-pyPPh<sub>2</sub>AuCl.

La fácil sustitución de un ligando cloro por derivados de piridina abre la posibilidad de diseñar una reacción en la que el grupo entrante tuviera, además de la capacidad de unirse al rutenio, la posibilidad de coordinarse a través de un segundo grupo a otros centros metálicos. Esto daría lugar a la formación de derivados dendríticos con dos capas metálicas, de los que existen pocos ejemplos en la literatura.

Con esta idea, se planteó la síntesis del ligando 4-piridildifenilfosfina. Este ligando sería capaz de coordinar al rutenio a través del nitrógeno de la piridina y todavía poseería un grupo difenilfosfina susceptible de unirse a un segundo centro metálico.



La 4-piridildifenilfosfina se sintetizó mediante una modificación de los métodos descritos por G. R. Newkome<sup>50</sup> y L. Hirsivaara<sup>51</sup>. La síntesis consiste en adicionar lentamente una solución de  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2$  en tetrahidrofurano y a baja temperatura sobre una solución de 4-bromopiridina en el mismo disolvente (esquema 4.18). El ligando 4-piridildifenilfosfina se obtuvo con un 83 % de rendimiento.



Esquema 4.18 Síntesis del ligando 4-piridildifenilfosfina.

La 4-piridildifenilfosfina es un sólido blanco soluble en los disolventes orgánicos habituales. Se confirmó la naturaleza del producto por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . En la parte experimental de esta memoria se presentan sus datos espectroscópicos.

En primer lugar se ensayó la reacción del ligando 4-piridildifenilfosfina con el dendrímero  $\mathbf{1}[\text{Ru}]_4$ , poco impedido estéricamente y cuya reacción con derivados piridínicos ya había sido ensayada. Para ello se disolvió un exceso del ligando 4-pyPPh<sub>2</sub> en metanol y se le adicionó una solución del dendrímero  $\mathbf{1}[\text{Ru}]_4$  en el mismo disolvente. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante una noche. Posteriormente, la adición de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  provocó la precipitación del producto. El sólido obtenido se lavó repetidas veces con éter dietílico para eliminar el exceso de ligando libre (esquema 4.19, estrategia 1).

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró, no obstante, la obtención de una mezcla de productos. El producto mayoritario se asignó al compuesto resultante de la coordinación del nitrógeno piridínico al centro metálico. Sin embargo, el sistema de dobletes observado llevó a pensar que la coordinación al rutenio a través del núcleo de

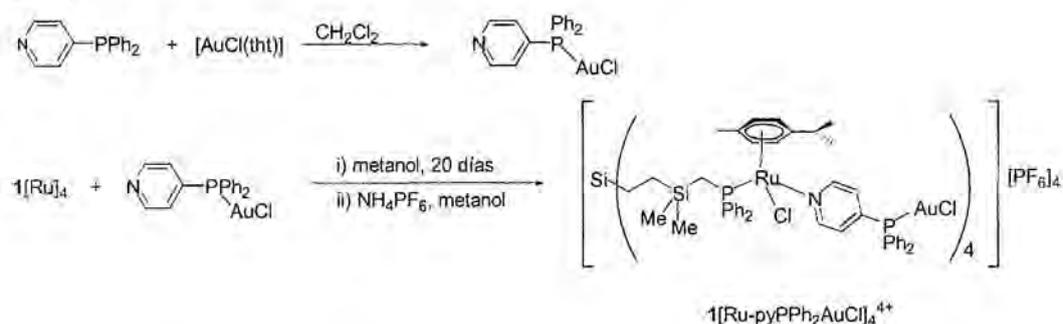
#### 4. Metalodendrimeros de rutenio.

fósforo también era posible. Los diversos intentos de purificar el metalodendrímico obtenido fueron infructuosos. Por esta razón decidimos cambiar de estrategia y bloquear una de las posiciones de coordinación del ligando bifuncional uniéndolo a un metal y a continuación coordinar el nuevo ligando al metalodendrímico  $1[\text{Ru}]_4$  (esquema 4.19, estrategia 2).

##### estrategia 1



##### estrategia 2



Esquema 4.19 Estrategias de síntesis del dendrímico  $1[\text{Ru-pyPPh}_2\text{AuCl}]_4^{4+}$ .

Para ello se hizo reaccionar un equivalente del ligando 4-piridildifenilfosfina con un equivalente del complejo  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  en cloruro de metileno. El metal coordinó fácilmente el grupo fosfina y el ligando lábil tetrahidrotiofeno (tht) se desplazó de su entorno de coordinación. Se obtuvo el compuesto  $[\text{AuCl}(\kappa^1\text{-P-PPh}_2\text{py})]$  en forma de sólido blanco con un 74 % de rendimiento.

El nuevo compuesto se caracterizó por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una única señal a  $\delta = 30,9$  ppm.

Las señales de  $\text{H}_\alpha$  y  $\text{H}_\beta$  del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se observaron, respectivamente, a  $\delta = 8,72$  y  $7,36$  ppm.

Una vez coordinado el fragmento  $-\text{AuCl}$  al ligando 4-piridildifenilfosfina a través del fósforo, solamente el nitrógeno de la piridina quedaba disponible para su unión al rutenio. En consecuencia, se ensayó la síntesis del metalodendrímico  $\mathbf{1}[\text{Ru-pyPPh}_2\text{AuCl}]_4^{4+}$  por el procedimiento antes descrito. La reacción de sustitución de uno de los ligandos cloro por el ligando  $[\text{AuCl}(\kappa^1\text{-P-PPh}_2\text{py})]$  procedió en este caso más lentamente, probablemente debido a la disminución de la basicidad del nitrógeno piridínico por la presencia de  $-\text{AuCl}$ . Tras dejar la solución en agitación constante durante veinte días, la adición de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  permitió aislar un sólido de color naranja. El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (figura 4.32) mostró, sin embargo, la obtención de dos productos: el dendrímico bimetálico esperado  $\mathbf{1}[\text{Ru-pyPPh}_2\text{AuCl}]_4^{4+}$  y parte del producto de partida  $\mathbf{1}[\text{Ru}]_4$ , sin reaccionar.

Las tres señales del espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observaron a  $\delta = 32,1$  ppm,  $25,5$  ppm y  $-144,4$  ppm, y se asignaron, respectivamente, a los fragmentos  $-\text{PPh}_2\text{AuCl}$ ,  $-\text{PPh}_2\text{Ru}$  y  $\text{PF}_6^-$ . La posición de la señal del fragmento  $-\text{PPh}_2\text{Ru}$  es comparable a la que se observaba en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los productos  $\mathbf{1}[\text{Ru-py}]_4^{4+}$ ,  $\mathbf{1}[\text{Ru-pyCN}]_4^{4+}$  y  $\mathbf{1}[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ .

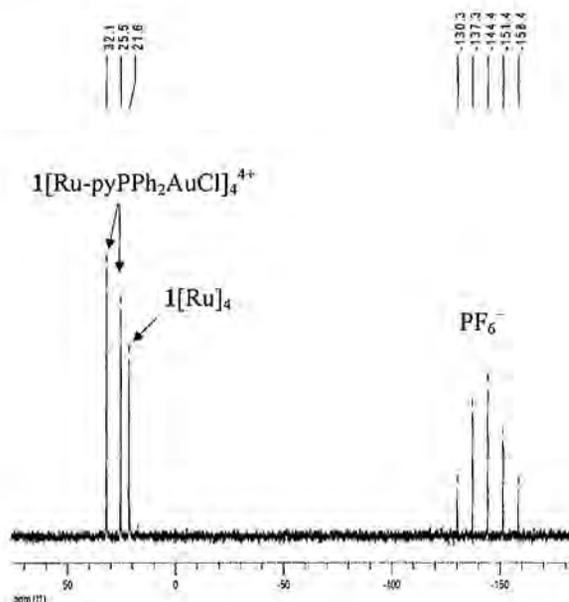


Figura 4.32 Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $\mathbf{1}[\text{Ru-pyPPh}_2\text{AuCl}]_4^{4+}$ .

A pesar de que el producto  $1[\text{Ru-pyPPh}_2\text{AuCl}]_4^{4+}$  no pudo ser aislado de manera pura, se realizaron espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  y se registró el espectro de IR de la mezcla.

Las integrales relativas del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  indicaron que la mezcla contenía un 70 % del dendrímico bimetálico esperado. La señal debida a  $\text{H}_a$  apareció a  $\delta = 8,77$  ppm, comparable a los valores obtenidos para los productos  $1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$ ,  $1[\text{Ru-pyCN}]_4^{4+}$  y  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ . Pero la señal que fue realmente indicativa de la coordinación del ligando  $\text{pyPPh}_2\text{AuCl}$  al rutenio fue la del  $\text{C}_a$ . En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se observó a  $\delta = 156,3$  ppm, sensiblemente desplazada del ligando libre ( $\delta = 149,5$  ppm).

Resumiendo los resultados aportados en esta sección, se puede afirmar que mediante este método ha sido posible obtener compuestos catiónicos de rutenio (II)  $1[\text{Ru-L}]_4^{4+}$  con  $\text{L} =$  difenilfosfina, piridina, 4-cianopiridina, 4,4'-bipiridina aunque no ha sido posible aislar en estado puro los metalodendrimeros con  $\text{L} = 4\text{-pyPPh}_2$  y  $4\text{-pyPPh}_2\text{AuCl}$ .

La dificultad de unir el ligando 4-piridildifenilfosfina a la periferia del dendrímico nos incitó a la búsqueda de nuevos métodos de síntesis de dendrimeros catiónicos de rutenio (II) con éste y otros ligandos, que se describirán a continuación.

#### 4.2.4.3 Dendrimeros en los que $\text{X} = \text{OTf}$ y $\text{L} = 4\text{-pyPPh}_2$ , $4\text{-pyCHO}$ , $4\text{-pyPPh}_2 = \text{NP}(\text{S})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ .

Dado que el método para eliminar un ligando cloro del rutenio mediante el uso de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , en metanol y en presencia del nuevo ligando no había dado buenos resultados se ensayó, a continuación, una nueva estrategia basada en el desplazamiento de los ligandos cloro por ligandos triflato, para, a continuación, añadir el correspondiente ligando  $\text{L}$ .

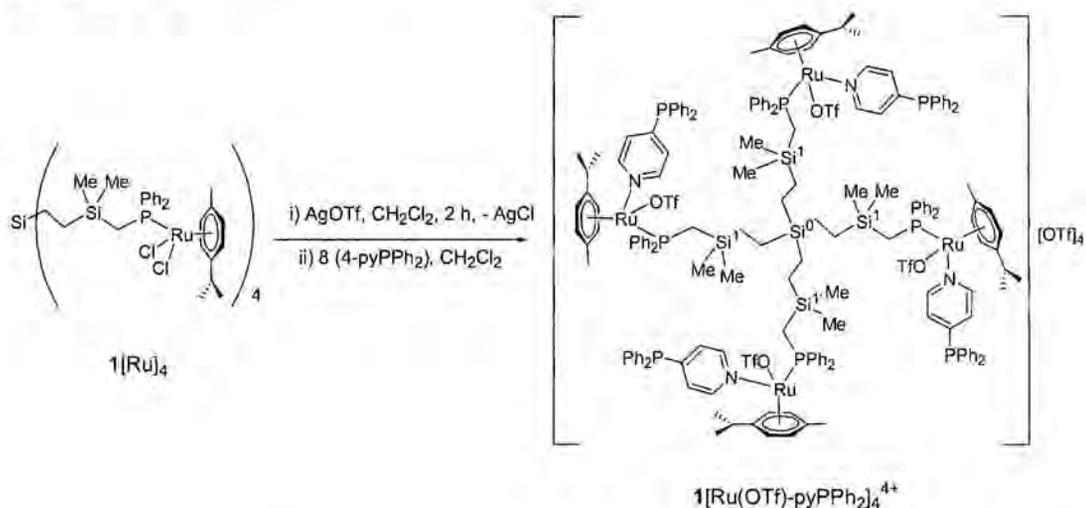
En primer lugar, se ensayó la adición de un solo equivalente de triflato de plata por cada unidad  $-\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})$  para arrancar uno de los ligandos cloro del entorno de coordinación del rutenio. No obstante, la reacción resultó ser no regioselectiva y, aunque se obtuvo mayoritariamente el producto  $-\text{RuCl}(\text{OTf})(p\text{-cimeno})$ , se detectaron

también los productos con unidades  $-\text{Ru}(\text{OTf})_2(p\text{-cimeno})$  y  $-\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})$ . De este modo, decidimos utilizar un exceso de triflato de plata y extraer los dos ligandos haluro del entorno de coordinación del rutenio y, a continuación, introducir un nuevo ligando.

Seguidamente, se pasará a describir los resultados obtenidos cuando el ligando introducido es la 4-piridildifenilfosfina.

### L = 4-piridildifenilfosfina

En primer lugar se disolvió el metalodendrímtero  $1[\text{Ru}]_4$  en diclorometano. La adición de un exceso de triflato de plata ( $\text{AgOTf}$ ) permitió abstraer los dos ligandos cloro de la esfera de coordinación del rutenio (esquema 4.20). A continuación, se eliminó el  $\text{AgCl}$  formado por filtración y la solución resultante se adicionó sobre una solución del ligando 4-piridildifenilfosfina en el mismo disolvente, lo que provocó un cambio de color (de naranja a amarillo). La evolución de la reacción se siguió mediante RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y se observó que la coordinación del ligando al centro metálico era inmediata. Tras evaporar el disolvente a sequedad el residuo obtenido se lavó sucesivas veces con éter dietílico y se recrystalizó en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$ . Se obtuvo, de este modo, el metalodendrímtero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  en forma de un sólido amarillo con un 75 % de rendimiento.



Esquema 4.20 Síntesis del metalodendrímtero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$ .

Es importante destacar que, comparativamente, el uso de triflato de plata es más eficiente que el  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ya que permite eliminar los dos ligandos cloro unidos al rutenio de un modo suave y rápido.

Por otro lado, cabe mencionar que la utilización de ocho equivalentes de ligando 4-piridildifenilfosfina no llevó a la obtención del producto con dos ligandos por átomo de rutenio, probablemente debido a la congestión estérica existente en la periferia del dendrimer. Además, es importante remarcar que, a pesar del carácter bifuncional del ligando 4-piridildifenilfosfina, no se observaron subproductos debidos a la coordinación del ligando al centro metálico a través del átomo de fósforo, sino que se trató de una coordinación selectiva. Parece que la mayor carga sobre el rutenio en este caso obliga al ligando a coordinarse por el átomo de nitrógeno, más duro que el de fósforo.

El nuevo metalodendrimer  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ . Desafortunadamente, la espectrometría de masas no nos permitió, en este caso, la obtención de fragmentos identificables del metalodendrimer.

La síntesis análoga partiendo del metalodendrimer  $\mathbf{3}[\text{Ru}]_8$  llevó a la obtención del nuevo dendrimer  $\mathbf{3}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$  de forma pura, con un 71 % de rendimiento (figura 4.33). La caracterización por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  permitió confirmar la estructura propuesta.

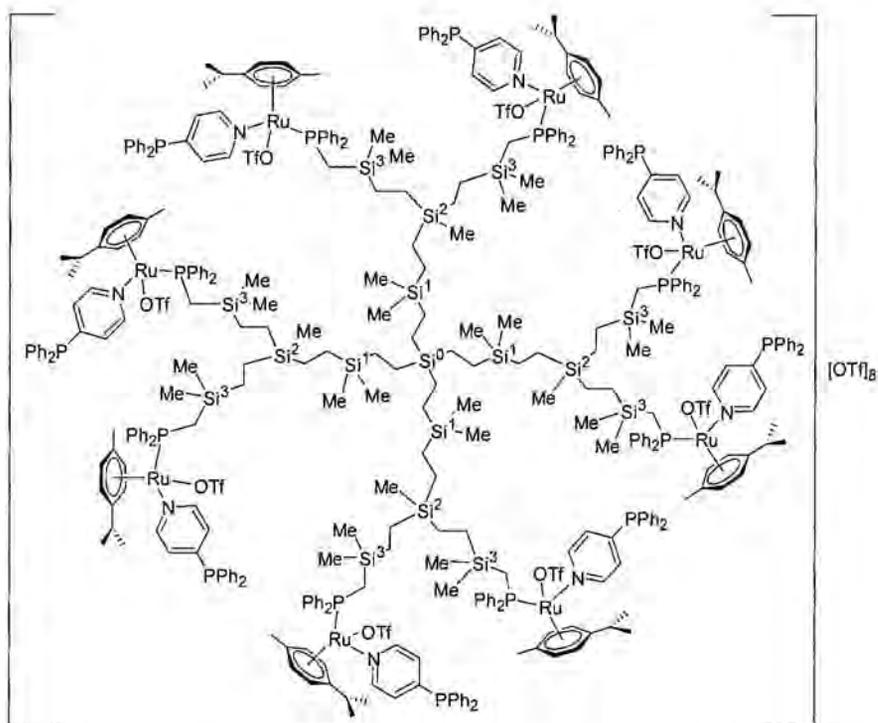
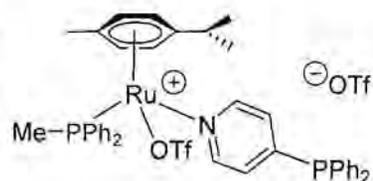


Figura 4.33 Metalodendrímtero  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$ .

Siguiendo la misma estrategia se sintetizó también un compuesto de rutenio mononuclear modelo, para poder comparar su comportamiento con el de los dendrimeros. Se trata del compuesto  $\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]^+$ . Se observó igualmente que el compuesto contenía un solo ligando 4-piridildifenilfosfina por centro metálico y que el impedimento estérico existente en el entorno del metal impedía también la coordinación de un segundo ligando, que queda ocupado por un ligando triflato.



A continuación se describirá, de manera conjunta, la caracterización de los dos metalodendrimeros sintetizados debido a sus similitudes y se compararán los valores obtenidos con los encontrados para el compuesto monometálico.

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de ambos metalodendrimeros mostró dos señales, una en la zona típica de los grupos fosfina libre ( $\delta = -4,2$  ppm para  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  y  $\delta = -4,6$  ppm para  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$ ) y otra, más

desapantallada, debida al grupo difenilfosfina del dendrímtero metalado ( $\delta = 31,3$  ppm para  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  y  $\delta = 31,0$  ppm para  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$ ). En la figura 4.34 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del metalodendrímtero  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$ . El espectro del compuesto monometálico mostró la señal de la fosfina libre a  $\delta = -4,2$  ppm mientras que la señal del grupo  $\text{MePPh}_2$  coordinado al rutenio se observó a  $\delta = 20,4$  ppm.

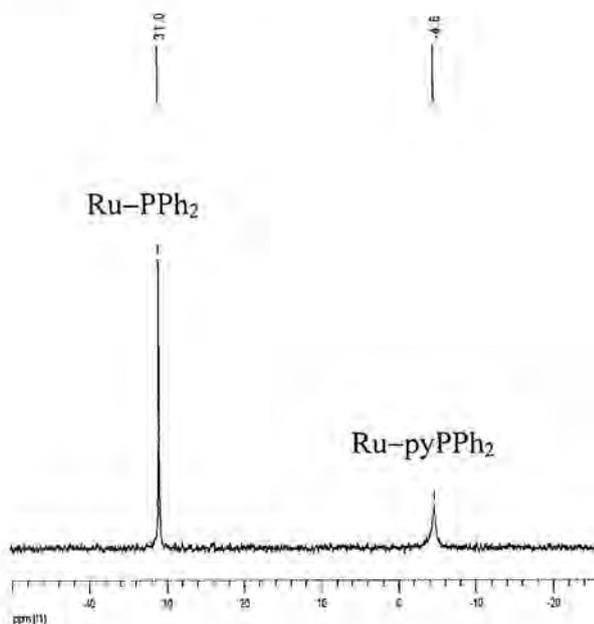


Figura 4.34 Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$ .

El espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  mostró dos entornos diferentes para el metalodendrímtero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  y cuatro entornos para  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$ , como cabía esperar. Los espectros se muestran en la figura 4.35. Curiosamente, mientras que el silicio más externo de  $1[\text{Ru-pyPPh}_2]_4^{4+}$  se observó como un doblete, con una constante de acoplamiento  $^2J(\text{SiP}) = 14,8$  Hz, en  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$  el silicio más externo no mostró acoplamiento con el fósforo. Además, en estos metalodendrimeros la señal del silicio más externo aparece más desapantallada que en los compuestos análogos con ligando cloro enlazado al rutenio ( $1[\text{Ru-L}]_4^{4+}$ ,  $\text{L} = \text{py}$ ,  $4\text{-pyCN}$ ,  $4,4'\text{-bipy}$ ), descritos anteriormente. Esto significaría un

empobrecimiento electrónico del metal una vez sustituido el ligando cloro por el triflato, que se justifica mediante los cálculos teóricos que se describirán más adelante.

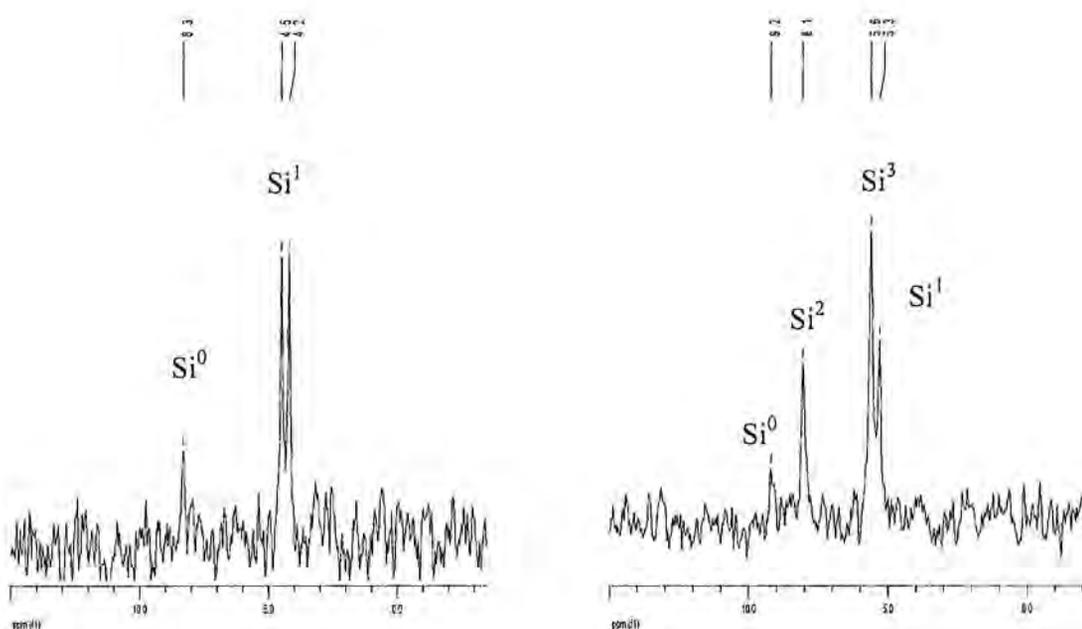


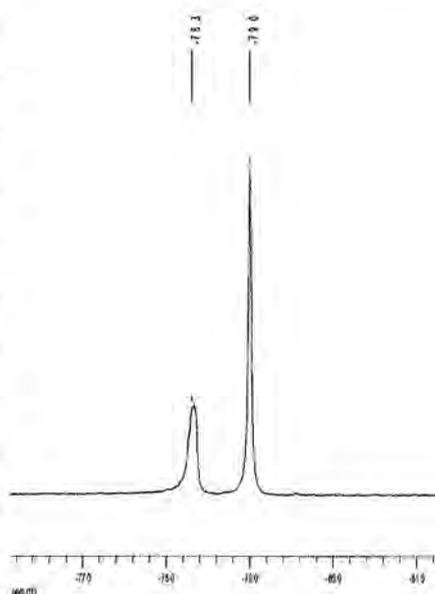
Figura 4.35 Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  de  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  y  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$ .

La estructura propuesta para los metalodendrimeros se confirmó por RMN de  $^1\text{H}$ . Las integrales relativas de los diferentes grupos mostraron la coordinación de un único ligando 4-piridildifenilfosfina por centro metálico. Además, tras la unión del ligando piridina, el rutenio se convierte en un centro quiral como consecuencia de la pérdida del plano de simetría existente en el complejo precursor  $1[\text{Ru}]_4$ . Esta pérdida de simetría se refleja en un desdoblamiento de las señales tanto del ligando *p*-cimeno como de los diferentes grupos del esqueleto carbosilano. Así por ejemplo, se observan dos señales para los metilos del grupo isopropilo a  $\delta = 1,09$  y  $0,97$  ppm en el espectro de  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  y a  $\delta = 1,07$  y  $0,92$  ppm en el espectro de  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$ . En el caso del compuesto modelo las señales de los dos metilos del grupo isopropilo se observaron a desplazamientos químicos muy cercanos, ambos en forma de doblete.

Por otro lado, los protones  $\alpha$  del anillo de piridina se desplazan a campos altos cuando el ligando se coordina al centro metálico; aparecen a  $\delta = 8,50$  ppm en el ligando

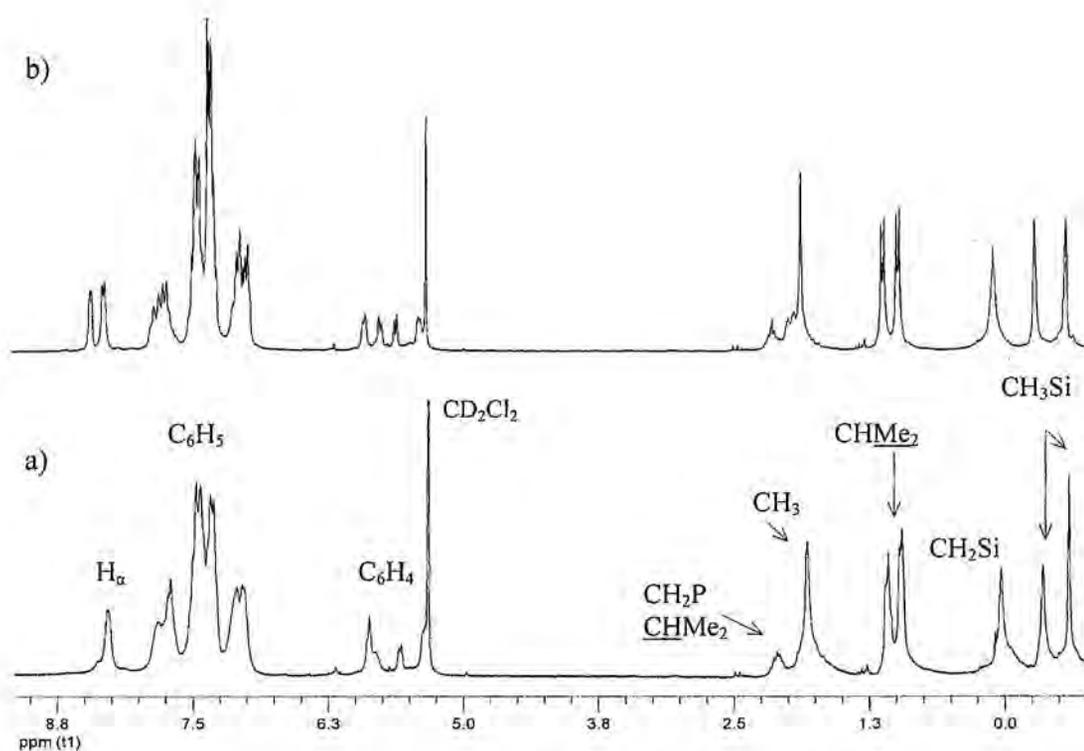
libre y a  $\delta = 8,28$  ppm en los nuevos metalodendrimeros. El mismo comportamiento se observó para el compuesto  $\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]^+$ .

No obstante, la mayoría de las bandas de los espectros de RMN tanto de  $^1\text{H}$  como de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los dos metalodendrimeros son anchas y no están bien definidas. Este hecho podría ser consecuencia de la existencia de procesos dinámicos en solución. Una confirmación de la existencia de este tipo de procesos nos lo proporciona el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (figura 4.36). En él se observan dos señales a  $\delta = -79,0$  ppm y a  $\delta = -78,3$  ppm. La primera de ellas es una señal estrecha que se asigna al anión triflato libre mientras que la segunda se trata de una señal más ancha que se asigna al anión triflato coordinado. El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  avaló esta hipótesis ya que se observaron dos señales para los dos tipos de anión triflato. Por otra parte, el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  del compuesto modelo  $\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]^+$  mostró también dos señales estrechas, a  $\delta = -79,2$  ppm y a  $\delta = -78,3$  ppm.



**Figura 4.36** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  de  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$ .

Es significativo resaltar que, como se puede observar en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del metalodendrimerio  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  (figura 4.37, espectro a) la adición de un nuevo equivalente del ligando 4-piridildifenilfosfina por centro metálico da lugar a un espectro de  $^1\text{H}$  mejor definido (figura 4.37, espectro b). Este comportamiento puede ser debido a que la presencia del ligando libre en la solución bloquea o hace más lento alguno de los procesos dinámicos existentes.



**Figura 4.37** a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$ ; b) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  con exceso de ligando 4-piridildifenilfosfina.

Las señales de los espectros de  $^1\text{H}$  de ambos metalodendrimeros así como su asignación se muestran en la siguiente tabla.

#### 4. Metalodendrímeros de rutenio.

Asignación	Metalodendrímero		Monómero
	$1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$	$3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$	$\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]^+$
$\text{H}_\alpha$	8,28 ( $s_{br}$ )	8,28 ( $s_{br}$ )	8,20 (d, $^3J(\text{HH})=5$ Hz)
$\text{C}_6\text{H}_5, \text{H}_\beta$	7,80-7,70 (m)	7,89-6,90 (m)	7,40-7,14 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
			6,88 (pt, $^3J(\text{HH})=^3J(\text{HP})=5$ Hz, $\text{H}_\beta$ )
$\text{C}_6\text{H}_4$	5,87 (m)		6,34 (d, $^3J(\text{HH})=6$ Hz)
	5,81 (m)	5,81 (m)	5,90 (d, $^3J(\text{HH})=6$ Hz)
	5,58 (m)	5,70 (m)	5,80 (dd, $^3J(\text{HH})=6$ Hz, $^3J_{\text{HP}}=1$ Hz)
	5,35 (m)	5,37 (m)	5,70 (dd, $^3J(\text{HH})=6$ Hz, $^3J_{\text{HP}}\approx 1,5$ Hz)
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2,11 (m)	2,11 (m)	2,13 (sep, $^3J_{\text{HH}}=6,9$ Hz)
$\text{CH}_2\text{P}$	2,11 (m)		
	1,80 (m)	1,75 (m)	2,38 (d, $^2J_{\text{HP}}=9,9$ Hz, $\text{CH}_2\text{P}$ )
$\text{CH}_3$	1,80 (s)	1,76 (s)	1,83 (s)
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1,09 (m)	1,07 (m)	1,01 (d, $^3J_{\text{HH}}=6,9$ Hz)
	0,97 (m)	0,92 (m)	1,00 (d, $^3J_{\text{HH}}=6,9$ Hz)
$\text{CH}_2\text{Si}$	0,4 (m)	0,24-(-0,1) (m)	-
$\text{CH}_3\text{Si}$	-0,34 (s)	-0,17 ( $s_{br}$ )	
	-0,59 (s)	-0,30 ( $s_{br}$ )	
		-0,50 ( $s_{br}$ )	

**Tabla 4.5** Desplazamientos químicos ( $\delta$ ), en ppm, de las señales de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  de los compuestos  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$ ,  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$  y  $\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]^+$ .

En la figura 4.38 se presenta el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del metalodendrímero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$ . Como habíamos comentado anteriormente, el anión triflato da lugar a dos señales en forma de cuadruplete, a  $\delta=120,7$  y  $\delta=118,0$  ppm con una constante de acoplamiento  $^1J(\text{CF})=321$  Hz.

La pérdida de simetría en el entorno del metal genera que se observen diez señales de carbono para el grupo *p*-cimeno ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ): los metilos del grupo isopropilo pierden la equivalencia y se observan como dos singuletes a  $\delta=22,0$  y  $21,3$  ppm, al igual que los  $-\text{CH}$  del anillo, que se observan en forma de cuatro señales entre  $90,6$  y  $81,0$  ppm. Los carbonos cuaternarios del mismo anillo resuenan a  $114,6$  y  $103,8$  ppm y los grupos metilo y CH del isopropilo a  $\delta=17,8$  ppm y  $\delta=30,7$  ppm, respectivamente.

El carbono unido directamente al átomo de fósforo se observa solapado con la señal de uno de los grupos  $-\text{CH}_2\text{Si}$ , mientras que el otro grupo aparece a campos más altos ( $\delta = 2,0$  ppm). También, se observan dos señales para los dos metilos, no equivalentes, unidos al silicio uno ( $\text{Si}^1$ ), a  $\delta = -2,3$  y  $\delta = -2, 8$  ppm.

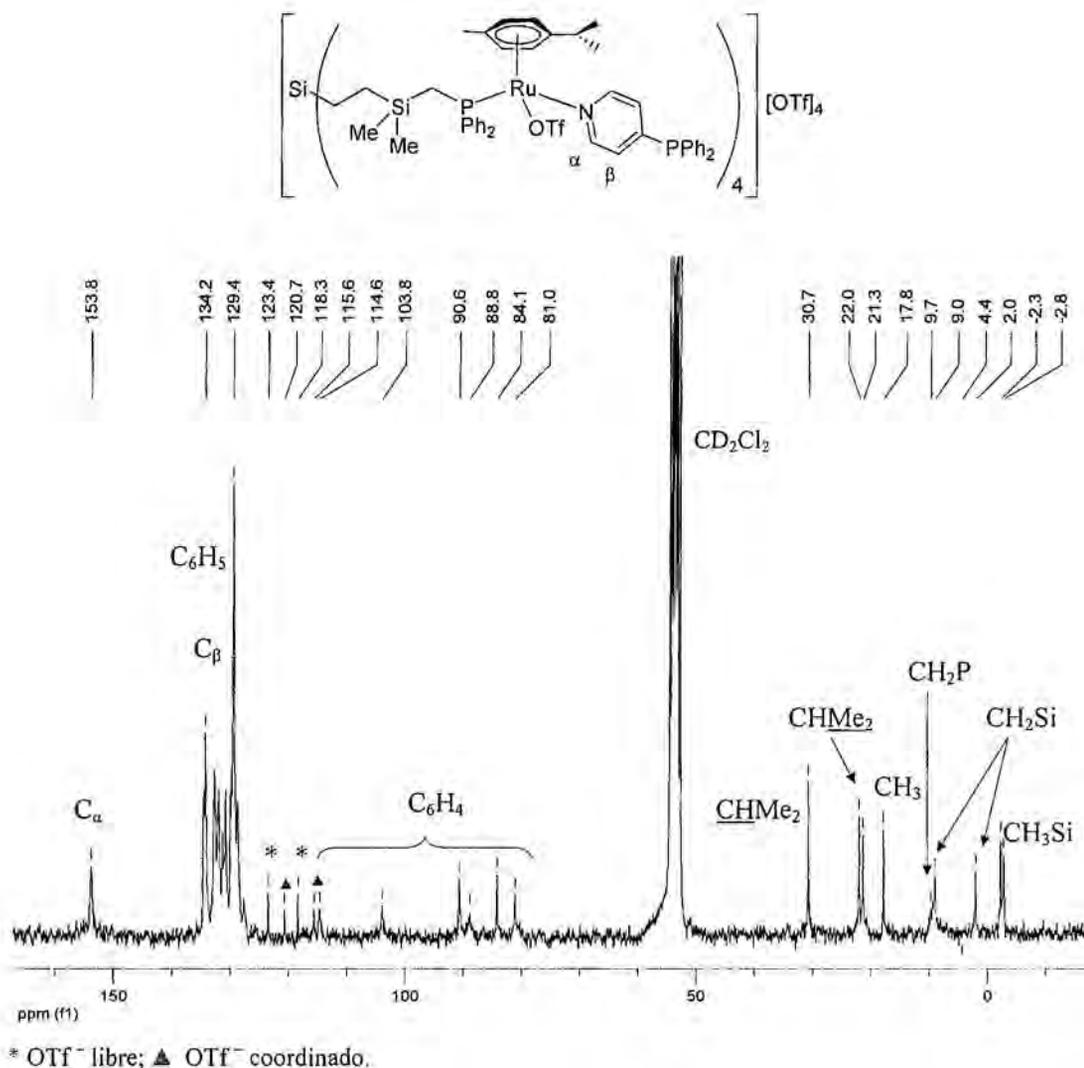


Figura 4.38 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) del metalodendrímtero  $[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$ .

En resumen, mediante este método sí ha sido posible obtener metalodendrímteros puros con el ligando 4-piridildifenilfosfina. Se trata de un ligando bifuncional que se ha coordinado de manera selectiva al centro metálico a través del nitrógeno piridínico y que posee todavía una función fosfina libre capaz de coordinar un segundo centro

metálico para dar lugar a dendrimeros con dos capas de metales. Los resultados obtenidos en este campo se describirán en el capítulo 5 de esta memoria.

### L = 4-piridilcarboxaldehído

La búsqueda de nuevos ligandos bifuncionales capaces de actuar como ligandos puente entre dos centros metálicos condujo a la utilización del ligando comercial 4-piridilcarboxaldehído, el cual, además de tener la función piridina, exhibe una función aldehído, que puede ser utilizada para el crecimiento del dendrimer.

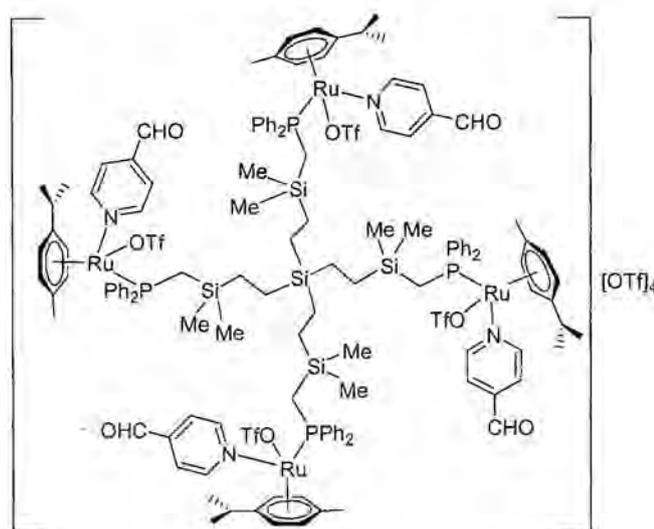


Figura 4.39 Metalodendrimero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyCHO}]_4^{4+}$ .

Con este propósito se sintetizó el compuesto  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyCHO}]_4^{4+}$  (figura 4.39) mediante la misma estrategia utilizada en la obtención de  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$ . Así, se adicionó una solución de  $1[\text{Ru}(\text{OTf})_2]_4$  en diclorometano sobre ocho equivalentes del ligando 4-piridilcarboxaldehído disueltos en el mismo disolvente.

De nuevo, la resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  corroboró la coordinación del ligando piridina al centro metálico. En este caso, el espectro mostró una única señal a un desplazamiento químico de 29,6 ppm. A continuación se evaporó el disolvente a

sequedad y se lavó el residuo repetidas veces con éter dietílico. El sólido obtenido se caracterizó por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

A partir de la integración del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se dedujo que se había coordinado un solo ligando 4-piridilcarboxaldehído por centro metálico. No obstante, también se observaron en el espectro señales debidas al ligando 4-piridilcarboxaldehído libre que no pudo ser eliminado tras diversos intentos de purificación, al contrario que lo que ocurría con el ligando 4-piridildifenilfosfina. Este hecho apuntaba a la existencia de interacciones débiles metalodendrímico/ligando. Un espectro de RMN NOESY no pudo, sin embargo, confirmar la existencia de tales interacciones.

Para obtener el compuesto  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyCHO}]_4^{4+}$  puro fue necesario repetir la síntesis utilizando únicamente la cantidad estequiométrica de ligando 4-piridilcarboxaldehído. El producto final se obtuvo en forma de un sólido amarillo con un 92 % de rendimiento. El nuevo metalodendrímico  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyCHO}]_4^{4+}$  se caracterizó por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró una única señal a  $\delta = 29,6$  ppm. El espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  mostró dos entornos de silicio. El átomo de silicio del *core* apareció a  $\delta = 9,3$  ppm y los cuatro silicios externos equivalentes se observaron como una única señal a  $\delta = 5,5$  ppm, en forma de doblete, con una constante de acoplamiento  $^2J(\text{SiP}) = 14,9$  Hz.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  del metalodendrímico  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyCHO}]_4^{4+}$  se muestra en la figura 4.40.

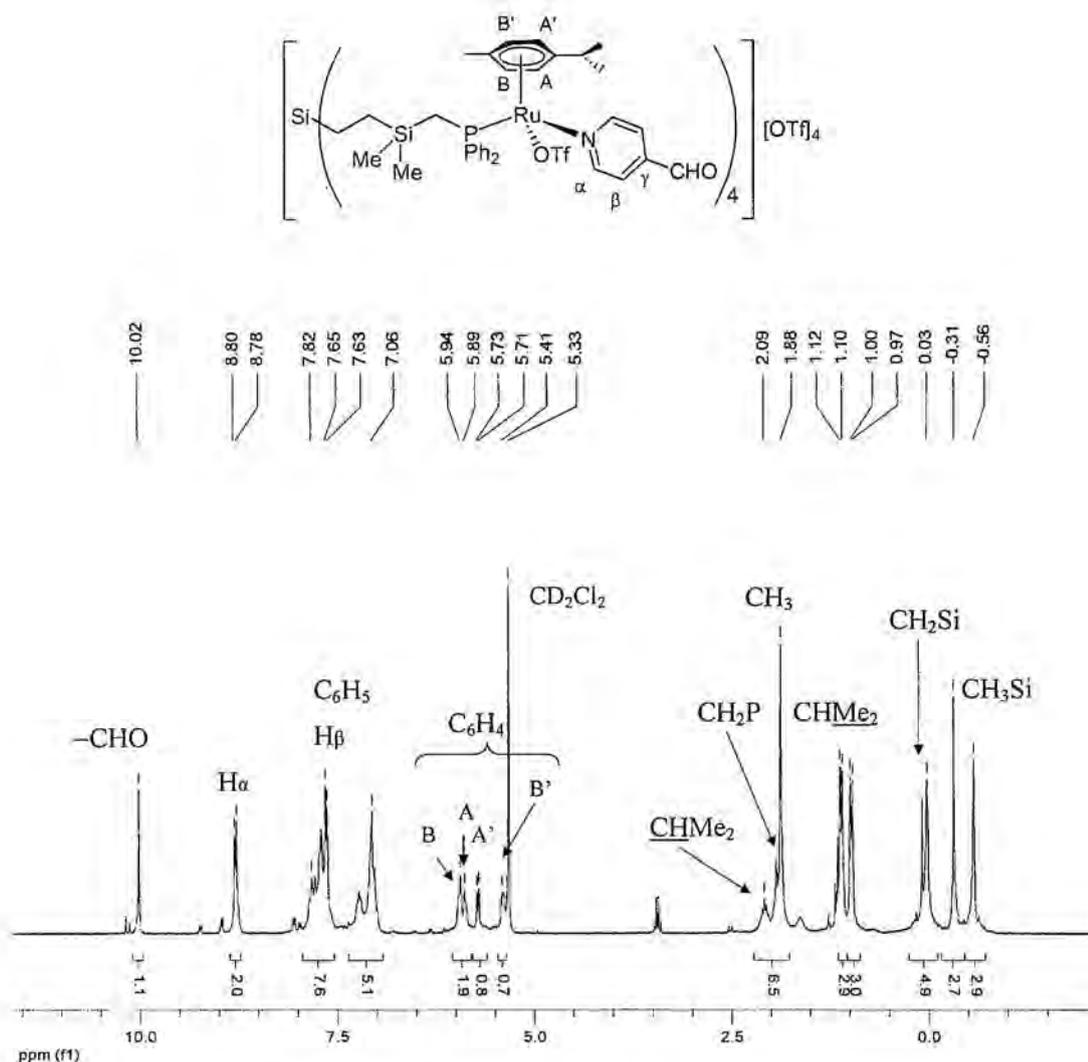


Figura 4.40 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del metalodendrimerio  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyCHO}]_4^{3+}$ .

Como se observa en el espectro, las señales debidas tanto al esqueleto carbosilano del dendrimer como las generadas por el anillo de *p*-cimeno tienen la misma forma que las que se obtenían en el caso del compuesto análogo con el ligando 4-piridildifenilfosfina. Los protones situados en posición  $\alpha$  respecto al nitrógeno del ligando piridina resuenan a campos más altos que cuando el ligando se encuentra libre. Por otro lado, la señal más desapantallada del espectro ( $\delta = 10,02$  ppm) es la generada por el protón del grupo aldehído.

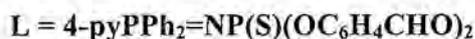
El espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  mostró dos señales que se asignaron a los dos tipos de triflato. Del mismo modo, en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se observaron,

para este grupo, dos señales a  $\delta = 121,2$  y  $118,3$  ppm, ambas en forma de cuadruplete con una constante de acoplamiento  $^1J(\text{CF}) = 318$  Hz.

En la siguiente tabla se resumen los valores de los desplazamientos químicos de los diferentes grupos que se observan en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

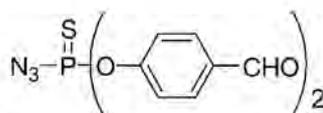
Grupo	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN
-CHO	10,02 (s, 1H)	189,8 (s)
py ( $\alpha$ )	8,79 (d, 2H, $^3J(\text{HH}) = 6,2$ Hz)	157,2 ( $s_{\text{br}}$ )
py ( $\gamma$ )	-	142,8 (s)
$\text{C}_6\text{H}_5$		133,0 (d, $^2J(\text{CP}) = 9,1$ Hz, $o$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ )
		132,9 (s, $p$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ )
		132,0 (d, $^2J(\text{CP}) = 9,1$ Hz, $o'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ )
	7,85-7,70 (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )	131,6 (s, $p'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ )
	7,23-7,00 (m, 5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )	130,1 (d, $^3J(\text{CP}) = 10,3$ Hz, $m$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ )
		129,0 (d, $^3J(\text{CP}) = 10,1$ Hz, $m'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ )
		128,8 (d, $^1J(\text{CP}) = 46$ Hz, $i$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ )
	127,9 (d, $^1J(\text{CP}) = 44,3$ Hz, $i'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ )	
py ( $\beta$ )	7,64 (d, 2H, $^3J(\text{HH}) = 6,2$ Hz)	124,6 ( $s_{\text{br}}$ )
OTf	-	121,2 (q, $^1J(\text{CF}) = 318$ Hz, OTf)
		118,3 (q, $^1J(\text{CF}) = 318$ Hz, OTf)
$\text{C}_6\text{H}_4$	5,94 (s, 1H, B)	115,4 (s, $\underline{\text{C}}\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ )
	5,89 (s, 1H, A)	103,9 (s, $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ )
	5,72 (d, $J \approx 6$ Hz, 1H, A')	91,1, 89,3, 84,2, 81,3 ( $s_{\text{br}}$ , $\text{C}_6\text{H}_4$ )
	5,40 (d, $J \approx 6$ Hz, 1H, B')	
$\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$	2,08 (sep, 1H, $^3J(\text{HH}) = 6,8$ Hz)	30,9 (s)
$\text{CH}_2\text{P}$	1,95-1,88 (m, 2H)	9,6 (m)
$\text{CH}_3$	1,88 (s, 3H)	18,1 (s)
$\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$	1,11 (d, 3H, $^3J(\text{HH}) = 6,8$ Hz)	22,3 (s)
	0,98 (d, 3H, $^3J(\text{HH}) = 6,8$ Hz)	21,2 (s)
$\text{CH}_2\text{Si}$	0,03 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{Si}$ )	9,4 (s, $\text{C}^2\text{H}_2\text{Si}^1$ )
		2,2 (s, $\text{C}^1\text{H}_2\text{Si}^0$ )
$\text{CH}_3\text{Si}$	-0,31 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{Si}$ )	-2,0 (s)
	-0,56 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{Si}$ )	-2,4 (s)

Tabla 4.6 Asignación de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyCHO}]_4^{4+}$ .



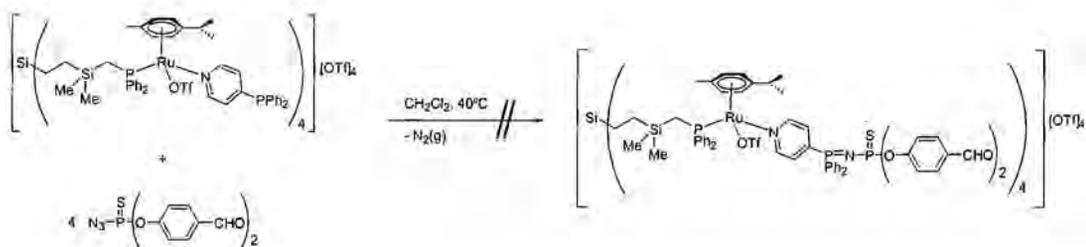
En este apartado se describe la síntesis y la caracterización de un dendrimer mixto que se compone de un metalodendrimer de rutenio con esqueleto carbosilano previamente descrito y de un dendrón de fósforo. Este dendrón fue proporcionado por el grupo del Profesor Jean-Pierre Majoral del *Laboratoire de Chimie de la Coordination du CNRS* de Toulouse.

El P-dendrón utilizado fue el que se muestra en la figura. Se trata de un dendrón bifuncional que posee un grupo azida en el punto focal y dos grupos aldehído en la periferia. Esta doble funcionalización ha permitido su uso en la síntesis de dendrimeros de fósforo<sup>52</sup>. Las azidas son moléculas muy reactivas que reaccionan fácilmente con ligandos fosfina para dar lugar a uniones de tipo  $R^1\text{-P=N-P-R}^2$  (reacción de Staudinger).



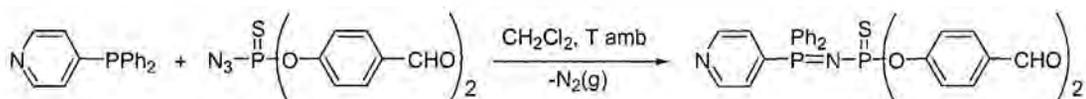
Por lo tanto, al disponer del dendrimer  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  decidimos ensayar la reacción de Staudinger entre éste y la azida  $\text{N}_3\text{-P(S)-(OC}_6\text{H}_4\text{CHO)}_2$ , siguiendo el procedimiento sintético descrito por Majoral y colaboradores en la síntesis de dendrimeros de fósforo<sup>55</sup>.

Para ello, se disolvió el dendrimer  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  en 10 mL de diclorometano y se le adicionó, a baja temperatura, la cantidad estequiométrica del compuesto azida disuelto en el mismo disolvente. La mezcla de reacción se mantuvo a 0°C durante treinta minutos y se dejó que alcanzara lentamente la temperatura del ambiente. No obstante, el control de la evolución de la reacción mediante RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  reveló que la reacción no había tenido lugar, por lo que se optó por calentar la mezcla de reacción a 40°C durante veinticuatro horas. Tampoco con estas condiciones la reacción se completó y se observaron ramas del dendrimer con grupos  $\text{-PPh}_2$  sin reaccionar. Además, se observaron en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos sistemas de dobletes debidos al grupo  $\text{pyPPh}_2\text{=N-P(S)-R}_2$ , que llevaron a pensar que se producía la descoordinación parcial del ligando  $\text{pyPPh}_2\text{=N-P(S)-(OC}_6\text{H}_4\text{CHO)}_2$  una vez que había tenido lugar la reacción.



**Esquema 4.20** Primera estrategia para la síntesis del metalodendrímico mixto  $1[\text{Ru}(\text{OTf})_4\text{-pyPPh}_2=\text{N-P}(\text{S})\text{-R}_2]_4^{4+}$ .

Por esta razón, fue necesario cambiar la estrategia. Se procedió entonces, en primer lugar a la síntesis del compuesto  $\text{pyPPh}_2=\text{N-P}(\text{S})\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{CHO)}_2$  mediante la reacción de Staudinger entre la azida  $\text{N}_3\text{-P}(\text{S})\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{CHO)}_2$  y el ligando 4-piridildifenilfosfina (esquema 4.21).



**Esquema 4.21** Síntesis del ligando  $\text{pyPPh}_2=\text{N-P}(\text{S})\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{CHO)}_2$  mediante la reacción de Staudinger.

La reacción se realizó a temperatura ambiente y utilizando diclorometano como disolvente. La síntesis se completó tras mantener e la mezcla de reacción en agitación durante una noche. El nuevo ligando se caracterizó por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró dos señales en forma de dobletes a  $\delta=49,5$  y  $11,9$  ppm, con una constante de acoplamiento  $^2J(\text{PP})=30,3$  Hz, que se asignaron a los grupos  $-\text{P}(\text{S})$  y  $-\text{P}=\text{N}$ , respectivamente (figura 4.41).

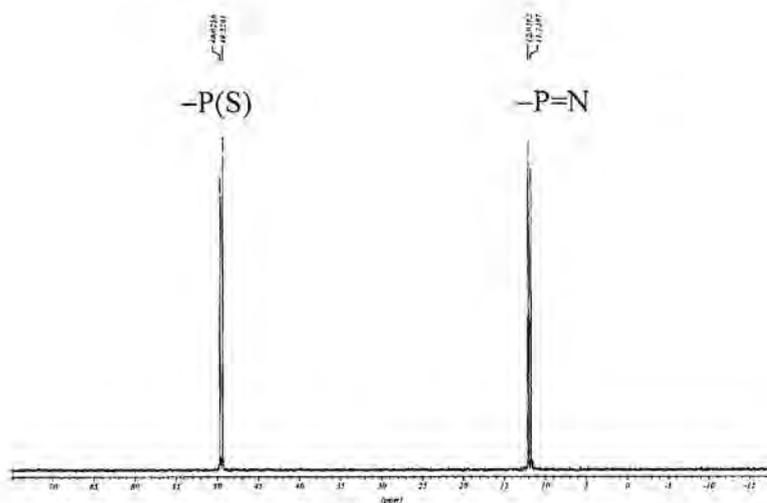
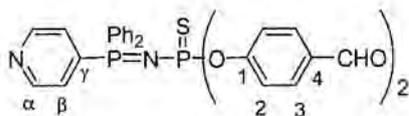


Figura 4.41 Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del ligando  $\text{pyPPh}_2=\text{N}-\text{P}(\text{S})-(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ .

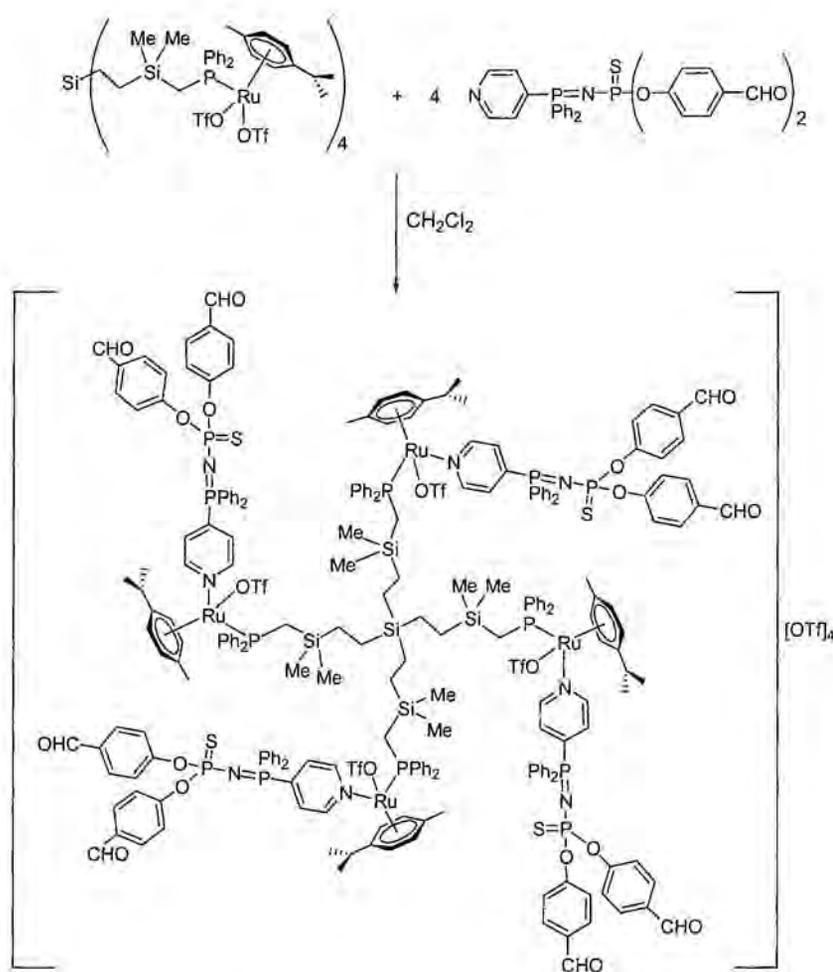
Las posición de las señales de los diferentes grupos que se observan en los RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , realizados en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , se resumen en la siguiente tabla.



Grupo	$^1\text{H}$ -RMN	$^{13}\text{C}$ -RMN
-CHO	9,86 (s, 2H)	191,0 (s)
py ( $\alpha$ )	8,65 (m, 2H)	150,3 (d, $^3J(\text{CP})=9,9$ Hz)
py ( $\gamma$ )	-	133,2 (d, $J(\text{CP})=0,9$ Hz)
		156,8 (d, $^2J(\text{CP})=8,5$ Hz, $\text{C}_1$ )
$\text{C}_6\text{H}_4$	7,72 (m, 4H, $\text{H}_3$ )	131,7 (s, $\text{C}^4$ )
	7,24 (m, 4H, $\text{H}_2$ )	131,3 (s, $\text{C}^3$ )
		122,2 (d, $^4J(\text{CP})=5,3$ Hz, $\text{C}^2$ )
		133,6 (d, $^4J(\text{CP})=3$ Hz, $p$ -)
$\text{C}_6\text{H}_5$	7,56- 4,43 (m, 10H)	132,9 (d, $^2J(\text{CP})=10,7$ Hz, $o$ -)
		129,2 (d, $^3J(\text{CP})=12,9$ Hz, $m$ -)
		127,0 (dd, $^1J(\text{CP})=103$ Hz, $^3J(\text{CP})=3,6$ Hz, $i$ -)
py ( $\beta$ )	7,43 (m, 2H)	126,3 (d, $^3J(\text{CP})=8,4$ Hz)

Tabla 4.7 Asignación de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del ligando  $\text{pyPPh}_2=\text{N}-\text{P}(\text{S})-(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ . Desplazamientos químicos (ppm).

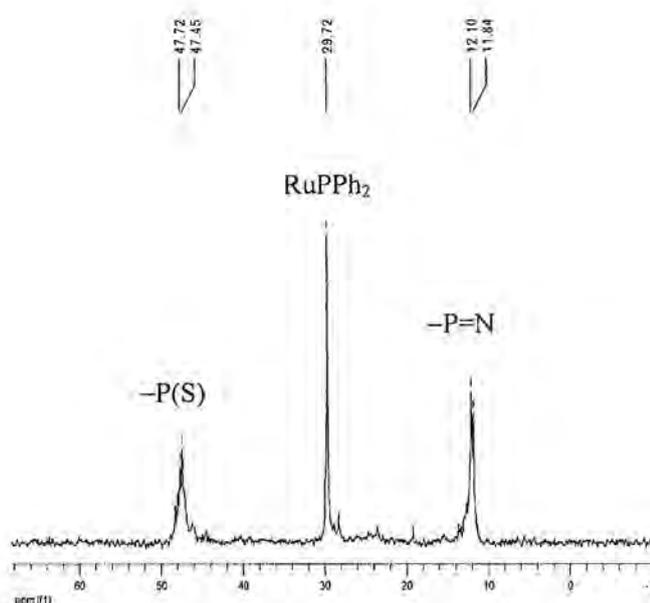
Una vez obtenido el ligando se procedió a la síntesis del nuevo dendrímico mediante el mismo procedimiento utilizado para la síntesis de  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  pero en este caso se utilizaron cantidades estequiométricas. Así, una solución de  $1[\text{Ru}(\text{OTf})_2]_4$  en diclorometano se adicionó sobre otra solución que contenía cuatro equivalentes del ligando  $\text{pyPPh}_2=\text{N-P}(\text{S})\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{CHO)}_2$  en el mismo disolvente y a temperatura ambiente (esquema 4.22). La mezcla se mantuvo en agitación durante una hora. A continuación se evaporó el disolvente a sequedad y se lavó el residuo repetidas veces con tolueno, y se obtuvo el compuesto  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2=\text{N-P}(\text{S})\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{CHO)}_2]_4^{4+}$  en forma de un sólido amarillo con un 72 % de rendimiento.



Esquema 4.22 Síntesis del metalodendrímico  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2=\text{N-P}(\text{S})\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{CHO)}_2]_4^{4+}$ .

El nuevo metalodendrimeró se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ .

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (figura 4.42) mostró tres señales, una debida a la fosfina del esqueleto del dendrimeró ( $\delta = 29,7$  ppm) y las otras dos al nuevo ligando introducido ( $\delta = 47,5$  y  $11,9$  ppm). Estas dos últimas señales se observaron como multipletes en lugar de los dobletes esperados. Esta falta de resolución de las señales se atribuyó a la existencia de procesos dinámicos en solución.



**Figura 4.42** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{=N-P(S)-(OC}_6\text{H}_4\text{CHO)}_2]_4^{4+}$ .

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (figura 4.43) y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (figura 4.44) corroboraron la estructura propuesta. La pérdida de la simetría alrededor del centro de rutenio de nuevo se puso de manifiesto en ambos espectros. Para el grupo *p*-cimeno se observaron cuatro señales en el espectro de  $^1\text{H}$ , debidas a los protones aromáticos, y seis señales en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . El grupo isopropilo originó, en el espectro de  $^1\text{H}$ , dos señales en forma de dobletes para los dos metilos no equivalentes y una señal para el  $-\text{CH}$  en forma de multiplete (solapado con las señales de los grupos  $-\text{CH}_3$  del cimeno y  $-\text{CH}_2\text{P}$ ).

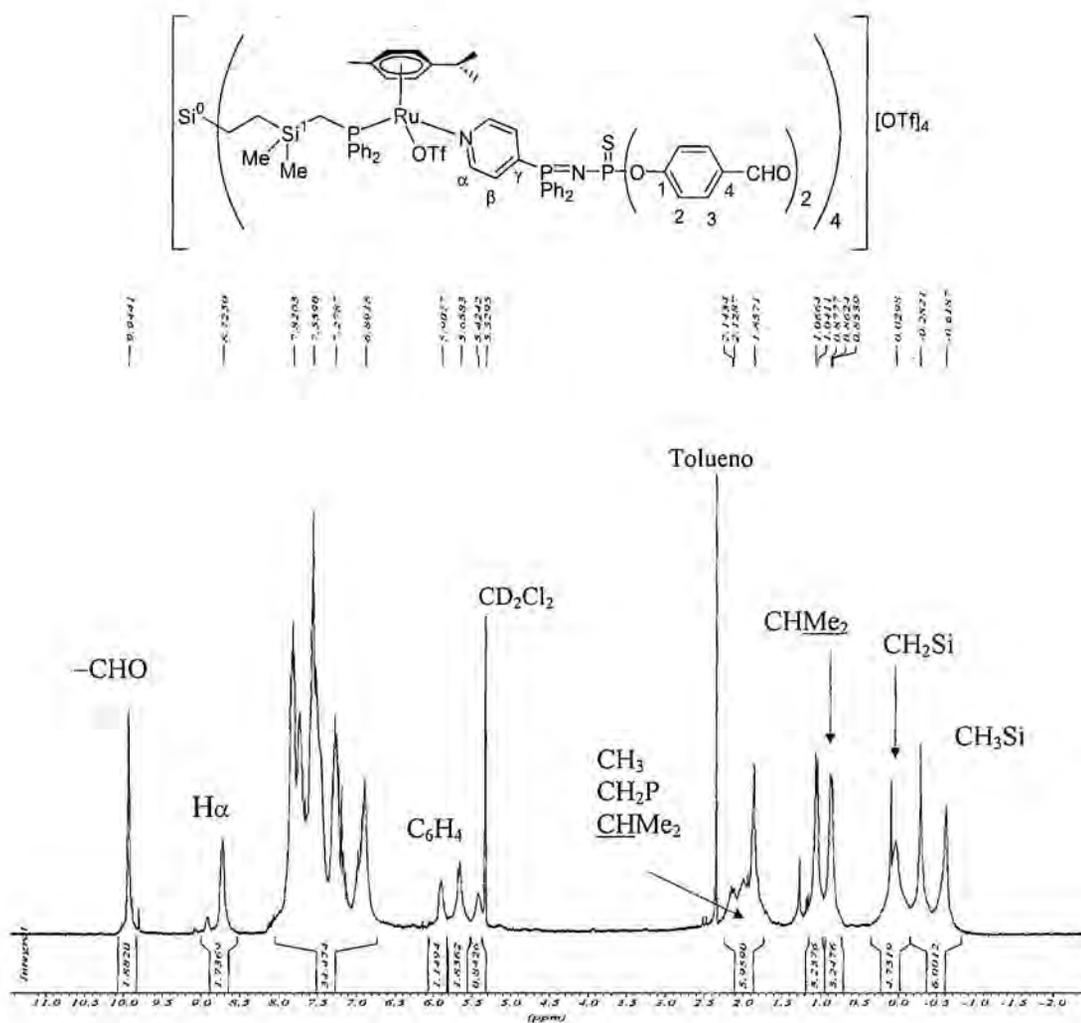


Figura 4.43 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{=N-P(S)-(OC}_6\text{H}_4\text{CHO)}_2]_4^{4+}$ . Las integrales corresponden a una sola rama del dendrimer.

La señal de los protones en posición alfa del grupo piridina apareció más apantallada que en el espectro del ligando libre. Este efecto también se había observado cuando los ligandos coordinados eran 4-piridildifenilfosfina y 4-piridilcarboxaldehído. En cambio, el carbono alfa sí sufrió desapantallamiento tras la coordinación ( $\delta = 155,4$  ppm frente a su posición en el espectro del ligando libre  $\delta = 150,3$  ppm).

Se pueden observar, además, señales del dendrón de fósforo. El grupo aldehído resuena en la zona más desapantallada, tanto del espectro de protón ( $\delta = 9,94$  ppm) como del espectro de carbono-13 ( $\delta = 190,6$  ppm).

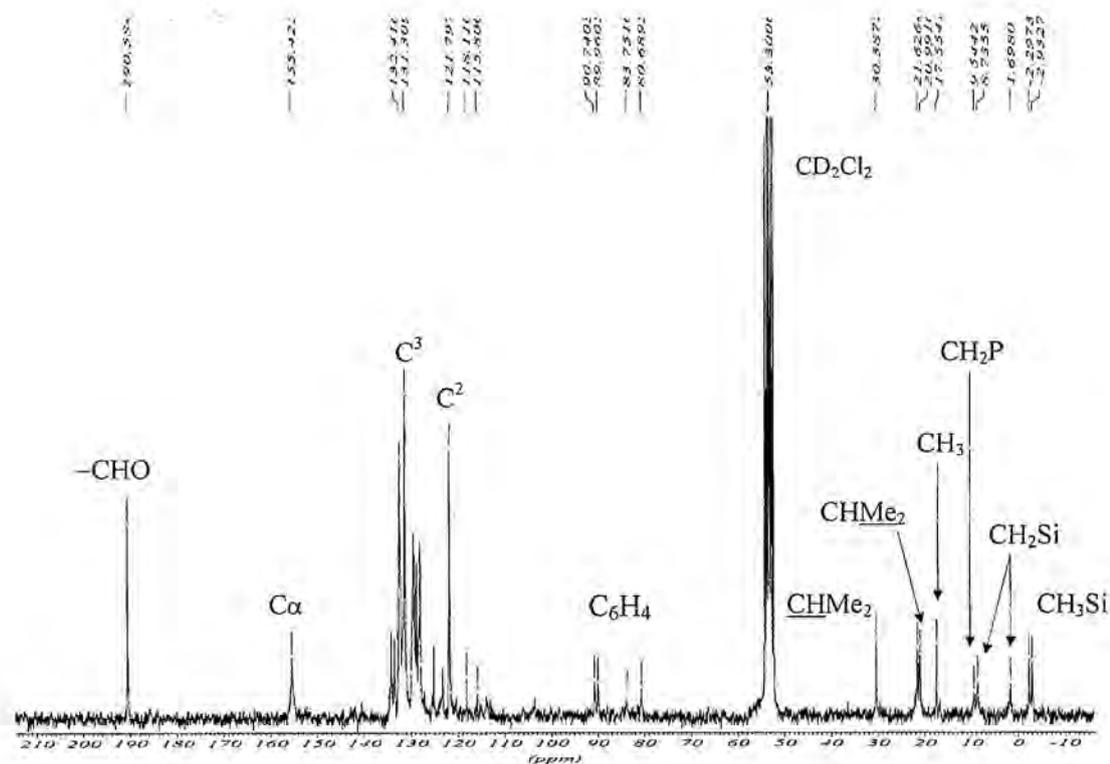


Figura 4.44 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPH}_2\text{=N-P(S)-(OC}_6\text{H}_4\text{CHO)}_2]_4^{4+}$ .

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  del nuevo metalodendrímico se observaron dos señales, que se asignaron a los dos tipos de triflato presentes en el dendrímico: el que estabiliza el centro metálico ( $\delta = -78,6$  ppm) y el que se encuentra como contraión libre ( $\delta = -79,3$  ppm).

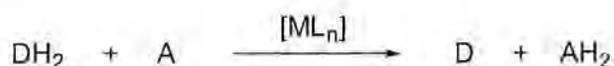
La síntesis del nuevo dendrímico de rutenio con ocho grupos aldehído periféricos abre la puerta para la formación de especies dendriméricas mucho más complejas en las que tal vez sea posible en un futuro incorporar otros fragmentos metálicos en sucesivas capas, lo que podría tener interés en catálisis.

### 4.3 ESTUDIOS CATALÍTICOS.

En la literatura se han descrito numerosos ejemplos de compuestos areno de rutenio (II) activos en diversos procesos de catálisis homogénea como la reducción de cetonas e iminas<sup>54</sup>, la metátesis de olefinas<sup>55</sup> o la ciclopropanación<sup>56</sup>. Por esta razón, una vez sintetizados y caracterizados diversos compuestos areno de rutenio se pensó en su aplicación en el proceso catalítico de transferencia de hidrógeno. En este apartado se describirá, en primer lugar, en qué consiste el proceso de transferencia de hidrógeno y los aspectos mecanísticos más aceptados. A continuación, se presentarán los resultados obtenidos tanto con los dendrimeros como con los modelos ensayados.

#### 4.3.1 Proceso de transferencia de hidrógeno.

En general, el proceso de transferencia de hidrógeno se define como un proceso redox, catalizado por complejos metálicos, donde un sustrato insaturado es reducido por un dador de hidrógeno –que no es H<sub>2</sub>– que se oxida durante el proceso. Este proceso se puede representar como se muestra en el esquema 4.23.



DH<sub>2</sub>: dador de hidrógeno

A: sustrato (aceptor de hidrógeno)

D: dador de hidrógeno oxidado

AH<sub>2</sub>: sustrato hidrogenado (aceptor de hidrógeno reducido)

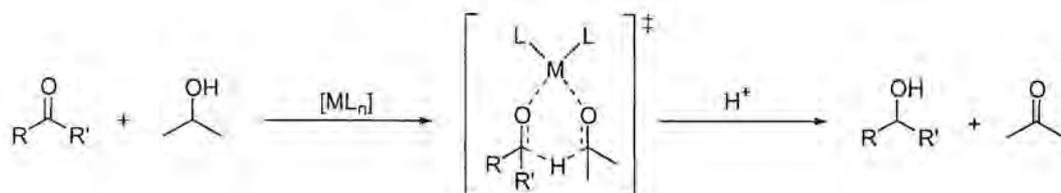
**Esquema 4.23** Reacción general de transferencia de hidrógeno.

La principal ventaja que presenta la transferencia de hidrógeno frente a la hidrogenación clásica es que con la primera se evita el uso de hidrógeno molecular así como de sistemas a presión. Además, estos sistemas catalíticos son relativamente estables, sencillos de manejar y es posible modular las condiciones de la reacción cambiando el dador de hidrógeno, lo que lo convierte en un proceso más versátil que el de hidrogenación<sup>57</sup>.

Existen diversos metales de transición cuyos complejos catalizan la reacción de transferencia de hidrógeno. De los elementos del bloque *d* destacan, en orden creciente de importancia, el Rh, el Ir y el Ru mientras que el Sm es el más utilizado de entre los elementos del bloque *f*. Los dadores de hidrógeno más ampliamente utilizados son los alcoholes y el ácido fórmico. Entre los alcoholes, los más usados han sido los secundarios, particularmente el 2-propanol. Este reactivo presenta numerosas ventajas: es barato, estable, no tóxico y capaz de solubilizar un gran número de productos. Posee un punto de ebullición adecuado para llevar a cabo las reacciones a reflujo (82 °C) y, cuando se deshidrogena, forma acetona, que puede ser fácilmente eliminada. Los sustratos más estudiados han sido las cetonas. No obstante, también se han utilizado otro tipo de sustratos como olefinas activadas (las no activadas no reaccionan), ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados y más recientemente, iminas proquirales. Habitualmente, es necesario adicionar al medio de reacción una base fuerte (NaOH, KOH o alcóxidos) para favorecer el proceso y aumentar la velocidad de la reacción. Concretamente, cuando se utiliza isopropanol como molécula dadora, la presencia de una base es esencial, ya que habitualmente la reacción no se produce si la concentración de base es demasiado baja.

En la bibliografía se han descrito tradicionalmente dos mecanismos: el denominado de transferencia de hidrógeno directa y el de la ruta hidruro.

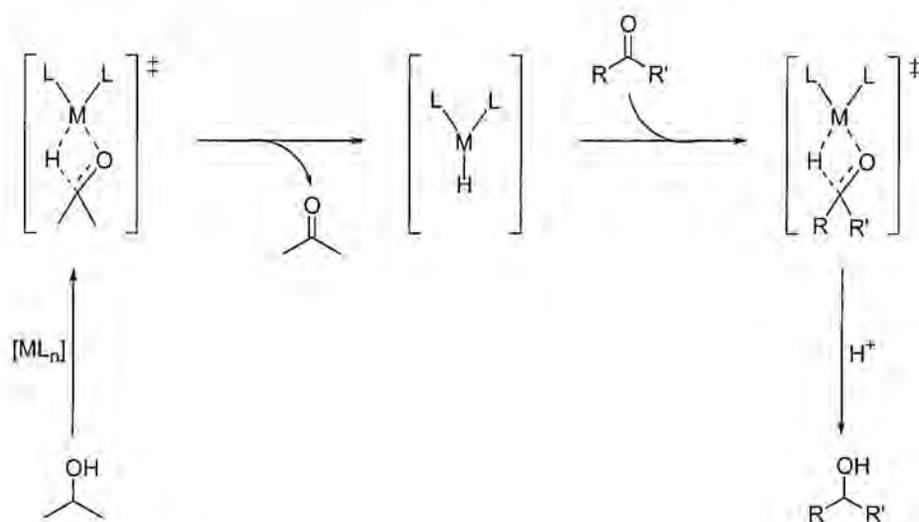
El mecanismo de transferencia de hidrógeno directa supone que la transferencia de hidrógeno tiene lugar de manera directa con la ayuda del compuesto metálico que actúa de molécula plantilla. En el caso particular de la reacción de reducción de una cetona con el uso de isopropanol como dador de hidrógeno, este mecanismo se puede representar como se muestra en el esquema 4.24.



Esquema 4.24 Mecanismo de transferencia de hidrógeno directa.

El punto más importante en este tipo de mecanismo es el estado de transición en el que se encuentran coordinados al centro metálico tanto el aceptor como el dador de hidrógeno, formando un anillo de seis eslabones<sup>58</sup>. La función del metal es aproximar en el espacio al dador y al aceptor para que pueda tener lugar la transferencia de hidrógeno. Una vez transferido el hidruro, el alcóxido que se genera se protona para dar lugar al producto de transferencia.

Por otro lado, el mecanismo de la ruta hidruro presupone la formación de un hidruro metálico como intermedio, que es el que hidrogena la cetona<sup>59</sup>. Este tipo de mecanismo se puede representar como se muestra en el esquema 4.25.



Esquema 4.25 Mecanismo de transferencia de hidrógeno mediante la ruta hidruro.

En este mecanismo la interacción entre el complejo metálico y el dador de hidrógeno provoca la formación de un hidruro metálico, el cual hidrogena la cetona generando el alcóxido que tras protonarse da lugar al producto final hidrogenado.

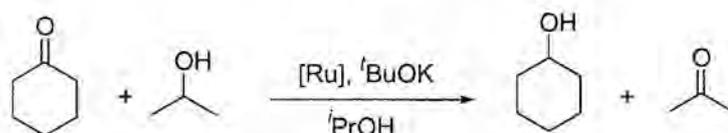
El mecanismo exacto que tiene lugar en cada sistema depende del catalizador metálico utilizado así como del dador de hidrógeno utilizado. En general, se considera que en las reacciones catalizadas por elementos de los bloques *s* y *p* el mecanismo por el que transcurre la reacción es el de transferencia de hidrógeno directa mientras que las

reacciones catalizadas por elementos de transición siguen el mecanismo a través de la formación del hidruro metálico.

Más recientemente, Noyori<sup>60</sup> propuso un tercer mecanismo para los elementos del bloque *d* que transfiere en una sola etapa los dos átomos de hidrógeno a la cetona, uno de ellos desde el ligando. Este tercer mecanismo es similar al de la ruta hidruro ya que en primer lugar se forma un hidruro metálico, aunque luego la transferencia de los dos átomos de hidrógeno a la cetona transcurre a través de este estado de transición cíclico. No obstante, para que actúe este mecanismo es necesario que el ligando posea un fragmento NH coordinado al átomo de rutenio.

### 4.3.2 Resultados obtenidos.

En este trabajo se ha ensayado la transferencia de hidrógeno del 2-propanol a la ciclohexanona catalizada por compuestos areno de rutenio (II) en presencia de <sup>t</sup>BuOK. La ecuación general del proceso se muestra en el esquema 4.27.



Esquema 4.27 Reacción de transferencia del hidrógeno del isopropanol a la ciclohexanona.

En primer lugar y para establecer las condiciones óptimas del proceso, se realizaron diferentes ensayos utilizando los compuestos modelo  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{PPh}_3)]$  y  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{PMePh}_2)]$  en los que se variaron tanto la temperatura de la reacción como la relación entre la base, el sustrato y el catalizador. Los resultados obtenidos en los diferentes ensayos así como las condiciones utilizadas se muestran en la tabla 4.9.

Entrada	Precursor [Ru]	T/°C	Base/cat/sustrato <sup>a</sup>	t/min	Conversión <sup>c</sup> (%)
1		22	24/1/100	1440	3,9
2		22	4/1/100	1440	4,8
3		22	24 <sup>b</sup> /1/100	1440	7
4		82	24/1/100	30	93
5		82	24/1/100	60	100
6	[RuCl <sub>2</sub> ( <i>p</i> -cimeno)(PPh <sub>3</sub> )]	82	12/1/100	30	87
7		82	12/1/100	60	95
8		82	6/1/100	30	84
9		82	6/1/100	60	100
10		82	6/1/1000	30	61,8
11		82	6/1/1000	60	98
12		22	6/1/100	1440	6,6
13		82	6/1/100	15	96
14	[RuCl <sub>2</sub> ( <i>p</i> -cimeno)(PMePh <sub>2</sub> )]	82	6/1/1000	30	81
15		82	6/1/1000	60	>99

<sup>a</sup> Relación *tert*-BuOK/catalizador/ciclohexanona. <sup>b</sup> Base: NaOH. <sup>c</sup> Conversión determinada por cromatografía de gases. Todos los experimentos se han realizado por duplicado.

**Tabla 4.9** Resultados obtenidos en el proceso de transferencia de hidrógeno del isopropanol a la ciclohexanona utilizando sistemas mononucleares de rutenio(II).

Como se puede observar en la tabla en los experimentos que se realizaron a temperatura ambiente se utilizaron diferentes relaciones base/catalizador/sustrato. Las actividades catalíticas encontradas en estas condiciones fueron muy bajas (entradas 1-3 y 12) y la utilización de NaOH en lugar de *t*BuOK como base no modificó significativamente estos resultados. Cuando la reacción se llevó a cabo a reflujo de isopropanol (82°C) la velocidad de la reacción aumentó significativamente y se llegó a tener una conversión total en un tiempo de 30 minutos, con una relación catalizador/sustrato 1/100. La concentración de base no alteró sustancialmente estos resultados (entradas 4, 6, 8 y 13). Para poder medir mejor la actividad del catalizador en función del tiempo, se decidió cambiar la relación catalizador/sustrato a 1/1000. Así, se llegó a obtener una conversión total tras una hora de reacción con ambos catalizadores (entradas 11 y 15).

Tras la valoración de los resultados obtenidos, las condiciones establecidas para llevar a cabo la reacción de transferencia de hidrógeno con los metalodendrimeros fueron: 82°C de temperatura, *tert*-butóxido potásico como base y relación base/catalizador-metal-/sustrato 6/1/1000. Además, para obtener una buena reproducibilidad de los resultados se utilizaron soluciones de *tert*-butóxido potásico recién preparadas.

Los compuestos areno de rutenio ensayados como catalizadores en esta reacción fueron los dendrimeros  $1[\text{Ru}]_4$ ,  $3[\text{Ru}]_8$  y  $1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$  y los monómeros de referencia  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{PPh}_3)]^{61}$ ,  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{PMePh}_2)]^{62}$  y  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{PMePh}_2)(\text{py})][\text{PF}_6]^{63}$ .

Así, la solución de reacción se obtuvo disolviendo el precursor catalítico en 3 mL de una solución desoxigenada de *tert*-butóxido potásico 0,012M en isopropanol. La mezcla se dejó agitando bajo atmósfera inerte durante 30 minutos. A continuación se adicionaron 10 mL de una solución 0,6M de ciclohexanona en isopropanol y se sumergió la solución en un baño a 82°C. A intervalos de tiempo regulares se extrajeron alícuotas de la solución y se analizaron por cromatografía de gases para evaluar la conversión. Cabe mencionar que todos los experimentos se realizaron por duplicado. En la tabla 4.10 se recogen los resultados obtenidos.

Entrada	Precursor [Ru]	Conversión (%) <sup>a</sup>	TOF <sub>50/h</sub> <sup>-1 b</sup>
1	$[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{PPh}_3)]$	61	1135
2	$[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{PMePh}_2)]$	81	1250
3	$[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{PMePh}_2)(\text{py})][\text{PF}_6]$	56	1110
4	$1[\text{Ru}]_4$	34	680
5	$1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$	26	450
6	$3[\text{Ru}]_8$	19	270

<sup>a</sup> Rendimiento de ciclohexanol determinado tras 30 minutos de reacción; determinado por cromatografía de gases. <sup>b</sup> *Turnover Frequency* ((mol producto/mol catalizador)/tiempo) calculados para un 50 % de conversión.

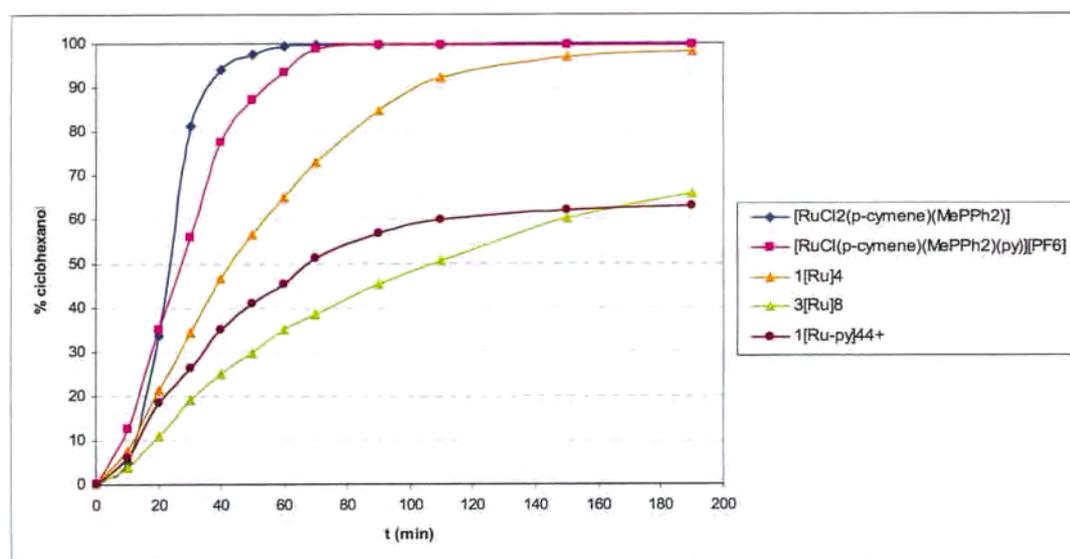
**Tabla 4.10** Resultados obtenidos en el proceso de transferencia de hidrógeno del isopropanol a la ciclohexanona utilizando sistemas catalíticos de Ru(II).

Los monómeros ensayados mostraron ser más activos que los complejos análogos descritos en la literatura que contenían el ligando  $\text{PPh}_3$ <sup>59b</sup> o el ligando fosfina y el ligando areno<sup>64</sup>.

Además, el compuesto neutro que contiene el ligando metildifenilfosfina resultó ser más activo que el que contenía el ligando trifenilfosfina (entradas 1 y 2). Del mismo modo, el compuesto neutro mostró ser más activo que el análogo catiónico con el ligando piridina  $[\text{RuCl}(p\text{-cimeno})(\text{PMePh}_2)(\text{py})][\text{PF}_6]$  (entradas 2 y 3), aunque son del mismo orden de magnitud. De este modo, podemos decir que los sistemas parecen ser ligeramente más activos cuando la densidad electrónica del centro metálico aumenta.

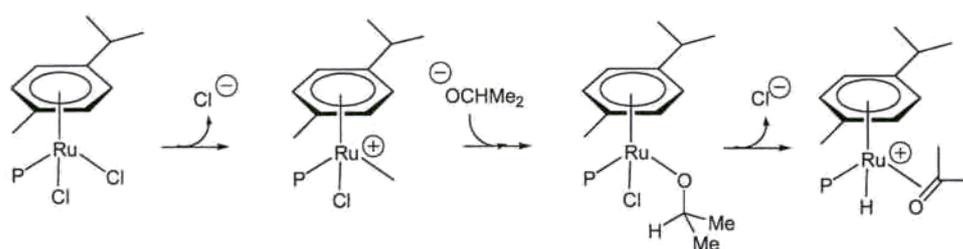
Por otro lado, los sistemas dendríticos estudiados mostraron una menor actividad que los monómeros análogos. En la tabla 4.10 se puede observar como el dendrímico neutro  $1[\text{Ru}]_4$  es más activo que el catiónico  $1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$  (entradas 4 y 5). Por consiguiente, los dendrimeros ensayados siguen la misma tendencia encontrada para los monómeros. Además, en las condiciones ensayadas el dendrímico catiónico  $1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$  solamente llegó a un 62 % de conversión debido, probablemente, a la descomposición del mismo (figura 4.45). El dendrímico de tercera generación  $3[\text{Ru}]_8$  resultó ser menos activo que el de generación uno,  $1[\text{Ru}]_4$ , (entradas 4, 5 y 6) y además mostró una desactivación o descomposición parcial que dio lugar a una conversión límite (figura 4.45). A pesar de todo, los rutenodendrimeros ensayados han mostrado una mayor actividad que otros sistemas dendríticos previamente descritos en la literatura<sup>65</sup>.

#### 4. Metalodendrimeros de rutenio.



**Figura 4.45** Porcentaje molar de ciclohexanona hidrogenada *versus* el tiempo de reacción utilizando monómeros y metalodendrimeros de rutenio (II) como precursores.

En la figura 4.45 se muestra la conversión de la ciclohexanona frente al tiempo para los catalizadores ensayados. La variación de la conversión por unidad de tiempo a medida que transcurre la reacción pone de manifiesto la existencia de un período de inducción necesario para la formación de la especie catalíticamente activa. En el esquema 4.27 se sugiere una posible vía para la formación de la especie activa.



**Esquema 4.27** Formación de la especie catalíticamente activa en el proceso de transferencia de hidrógeno.

Se parte de un precursor saturado electrónicamente (de 18 electrones) que pierde un cloruro y genera la especie de 16 electrones. La presencia en el medio de *tert*-butoxido potásico genera isopropanoato en pequeña cantidad, que se coordina al metal.

A continuación, este grupo sufre una  $\beta$ -eliminación y se produce la eliminación del cloruro, generándose el hidruro metálico, especie catalíticamente activa.

Aunque no se han llevado a cabo estudios mecanísticos, las transformaciones catalíticas más probables, una vez generado el complejo hidruro, seguirían una ruta clásica, por lo que se puede proponer el mecanismo que se muestra en la figura 4.46.

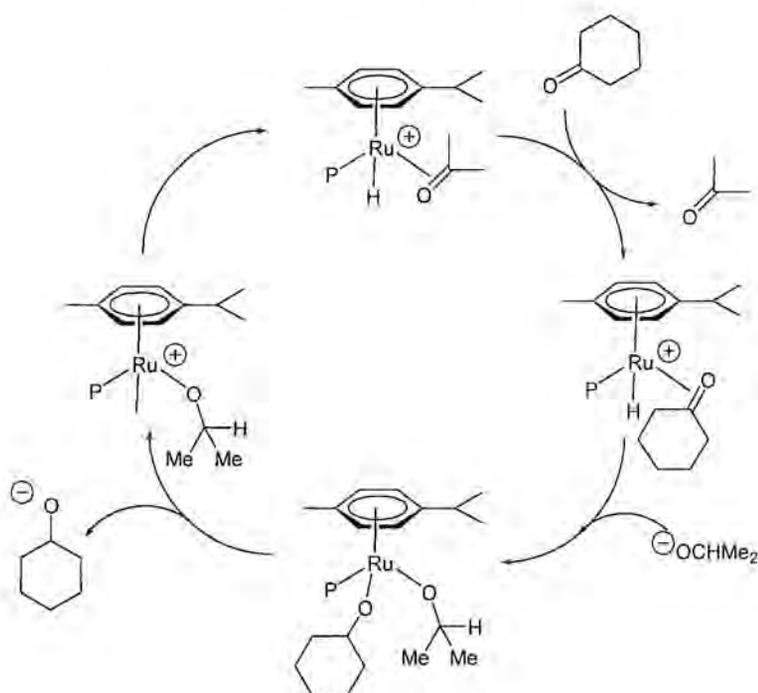


Figura 4.46 Mecanismo propuesto para la transferencia de hidrógeno.

La primera etapa que tiene lugar es el intercambio de la acetona  $\pi$ -coordinada por la ciclohexanona para dar lugar al hidruro de rutenio con el sustrato coordinado. La segunda etapa es la inserción de la ciclohexanona en el enlace Ru-H y la coordinación de una molécula de isopropanoato con la consecuente formación del dialcóxido. Finalmente, la descoordinación del anión ciclohexanoato y la  $\beta$ -eliminación del isopropóxido coordinado acaban dando lugar al producto final y al catalizador regenerado, respectivamente.

Cabe señalar que también se pueden proponer mecanismos alternativos en los que no es necesario que se produzca la descoordinación de los aniones cloruro sino un cambio de hapticidad del ligando *p*-cimeno, pasando de ser  $\eta^6$  a  $\eta^4$  o  $\eta^2$ . Sin embargo,

se han realizado cálculos teóricos que demuestran que estos mecanismos son desfavorables<sup>66</sup>.

Finalmente, podemos concluir que todos los dendrimeros ensayados en el proceso de transferencia de hidrógeno del 2-propanol a la ciclohexanona han resultado ser catalizadores activos del proceso. Si bien la actividad catalítica es inferior a la exhibida por especies mononucleares similares, ha resultado ser mejor que la descrita en la literatura para otros sistemas dendríticos análogos<sup>65</sup>.

#### 4.4 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] P. A. Chase, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4016.
- [2] Y.-H. Liao, J. R. Moss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1774.
- [3] a) Y.-H. Liao, J. R. Moss, *Organometallics* **1995**, *14*, 2130. b) Y.-H. Liao, J. R. Moss, *Organometallics* **1996**, *15*, 4307.
- [4] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.
- [5] S. Gatard, S. Nlate, E. Cloutet, G. Bravic, J.C. Blais, D. Astruc, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 452.
- [6] H. Beerens, F. Verpoort, L. Verdonck, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2000**, *151*, 279.
- [7] P. Wijkens, J. T. B. H. Jastrzebski, P. A. van der Schaaf, R. Kolly, A. Hafner, van Koten, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1621.
- [8] J. W. Kriesel, S. Köning, M. A. Freitas, A. G. Marshall, J. A. Leary, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12207.
- [9] B. Alonso, J. C. Balis, D. Astruc, *Organometallics* **2002**, *21*, 1001.
- [10] Q. J. McCubbin, F. J. Stoddart, T. Welton, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3753.
- [11] a) A. M. Caminade, R. Laurent, B. Chaudret, J. P. Majoral, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 793. b) V. Maraval, R. Laurent, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Organometallics* **2000**, *19*, 4025.
- [12] H. I. Beerens, P. Wijkens, J. T. B. H. Jastrzebski, F. Verpoort, L. Verdonck, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 244.
- [13] a) D. Astruc, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *76*, 643. b) E. Alonso, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3222. c) D. Astruc, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 461.
- [14] M. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules* **2001**, *34*, 244.
- [15] E. Alesio, M. Macchi, S. L. Heath, L. G. Marzilli, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5614.
- [16] V. Marvaud, D. Astruc, *Chem. Commun.* **1997**, 773.

- [17] a) Q. H. Fan, Y. M. Chen, X. M. Chen, D. Z. Jiang, F. Xi, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **2000**, 789. b) G. J. Deng, Q. H. Fan, X. M. Chen, D. S. Liu, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **2002**, 1570.
- [18] a) J. Issberner, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1997**, *119*, 1141. b) F. Vögtle, M. Plevoets, M. Nieger, G. C. Azzellini, A. Credi, L. De Cola, V. Marchis, M. Ventura, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6290.
- [19] J. L. Zhang, H. B. Zhou, J. S. Huang, C. M. Che, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1554.
- [20] P. D. Beer, O. Kocian, R. J. Mortimer, C. Ridgway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1460.
- [21] a) J. Issberner, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 706. b) M. Plavoets, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *New. J. Chem.* **1999**, *23*, 63.
- [22] a) Y. C. Chen, T. F. Wu, J. G. Deng, H. Liu, Y. Z. Jiang, M. C. K. Choi, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **2001**, 1488. b) P. N. Liu, Y. C. Chen, X. Q. Li, Y. Q. Tu, J. G. Deng, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2003**, *14*, 2481.
- [23] a) G. Denti, S. Serroni, S. Campagna, V. Ricevuto, V. Balzani, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *182*, 127. b) S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, M. Ciano, A. Juris, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2982. c) G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944. d) S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1493.
- [24] C. D. Chen, J. W. Huang, M. Leung, H. Li, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 9067.
- [25] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serón, M. Ventura, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26.
- [26] a) V. Balzani, P. Serroni, A. Juris, M. Ventura, S. Campagna, F. Puntoriero, S. Serroni, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 545. b) V. Balzani, P. Serroni, M. Maestri, C. Saudan, V. Vicinelli, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *228*, 159. c) V. Balzani, F. Vögtle, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 867. d) S. Serroni, S. Campagna, F. Puntoriero, F. Loiseau, V. Recevuto, R. Passalacqua, M. Galletta, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 883. e) P. Ceroni, V. Vicinelli, M. Maestri, V. Balzani, S. Lee, J. van Heyst, M. Gorka, F. Vögtle, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4375.
- [27] a) G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. N. Moorefield, A. N. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 925. b) E. C.

- Constable, P. Haverson, *Chem. Commun.* **1996**, 33. c) E. C. Constable, P. Haverson, M. Oberholzer, *Chem. Commun.* **1996**, 1821. d) D. Armspach, M. Cattalini, E. C. Constable, C. E. Housecroft, D. Phillips, *Chem. Commun.* **1996**, 1823. e) E. C. Constable, P. Haverson, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 252, 9. f) E. C. Constable, *Chem. Commun.* **1997**, 1073.
- [28] a) S. K. Hurst, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, *Organometallics* **2002**, 21, 2353. b) A. M. McDonagh, C. E. Powell, J. P. Morral, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, *Organometallics* **2003**, 22, 1402.
- [29] a) G. R. Newkome, R. Güther, C. N. Moorefield, F. Cardullo, L. Echegoyen, E. Pérez-Cordero, H. Luftmann, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2023. b) G. R. Newkome, X. Lin, *Macromolecules* **1991**, 24, 1443. c) G. R. Newkome, H. J. King, K. H. Choi, C. N. Moorefield, *Macromolecules* **2004**, 37, 6268. d) G. R. Newkome, E. He, *J. Mat. Chem.* **1997**, 7, 1237. e) G. R. Newkome, E. He, L. A. Godínez, *Macromolecules* **1998**, 31, 4382.
- [30] H. Le Bozec, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 29, 163.
- [31] a) M. A. Bennet, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233. b) M. A. Bennet, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 74.
- [32] S. A. Serron, S. P. Nolan, *Organometallics* **1995**, 14, 4611.
- [33] I. Moldes, E. de la Encarnación, J. Ros, A. Álvarez-Larena, J. F. Piniella, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 566, 165.
- [34] B. Therrien, T. R. Ward, M. Pilkington, C. Hoffmann, F. Gilardoni, J. Weber, *Organometallics* **1998**, 17, 330.
- [35] E. C. Alyea, K. J. Fisher, T. P. Shakya, A. E. Voggioukas, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1988**, 18, 163.
- [36] R. Usón, A. Laguna, *Organomet. Synth.* **1986**, 3, 324.
- [37] a) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 291, 247. b) O. Rossell, M. Seco, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Gold Bull.* **2001**, 34, 88.
- [38] M. A. Bennett, J. P. Ennett, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198-200, 583.
- [39] M. Kitamura, M. Tokunaga, T. Ohkuma, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4163.

- [40] M. A. Bennett, T. N. Huang, A. K. Smith, T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 582.
- [41] K. Mashima, K. Kusano, T. Otha, R. Noyori, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1208.
- [42] F. Faraone, G. A. Loprete, G. Tresoldi, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *34*, L251.
- [43] F. L. Joslin, D. M. Roundhill, *Organometallics* **1992**, *11*, 1749.
- [44] D. E. Fogg, B. R. James, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, C21.
- [45] S. B. Jensen, S. J. Rodger, M. D. Spicer, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *556*, 151.
- [46] F. B. McCormick, D. D. Cox, W. B. Gleason, *Organometallics* **1993**, *12*, 610.
- [47] C. Daguene, R. Scopelliti, P. Dyson, *Organometallics* **2004**, *23*, 4849.
- [48] A. Singh, A. N. Sahay, D. S. Pandey, M. C. Puerta, P. Valerga, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *605*, 74.
- [49] P. Valerga, M. C. Puerta, D. S. Pandey, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 27.
- [50] G. R. Newkome, D. C. Hager, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 947.
- [51] L. Hirsivaara, M. Haukka and J. Pursiainen, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *633*, 66.
- [52] J. P. Majoral, A. M. Caminade, R. Laurent, P. Sutra, *Heteroatom Chem.* **2002**, *13*, 474.
- [53] V. Maraval, R. Laurent, B. Donnadieu, M. Mauzac, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2499.
- [54] a) J. Hannedouche, G. J. Clarkson, M. Wills, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 986. b) C. Thoumazet, M. Melaimi, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2003**, *22*, 1580. c) V. Cadierno, P. Crochet, J. García-Alvarez, S.E. García-Garrido, J. Gimeno, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 32. d) M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, M. C. Bonnet, J. A. J. Breuzard and M. Lemaire, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *659*, 186. e) P. Crochet, J. Gimeno, S. García-Granda, J. Borge, *Organometallics* **2001**, *20*, 4369. f) C. Standfest-Hauser, C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, L. Xiao, W. Weissensteiner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2989.
- [55] a) Demonceau, A. F. Noels, E. Saive, A. J. Hubert, *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 123. b) A. W. Stumpf, E. SAive, A. DEMonceau, A. F. Noels, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1127. c) A. Hafner, A. Mühlebach, P. A. van der Schaaf, *Angew. Chem.* **1997**, *109*. d) A. Fürstner, L. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem.*

- Commun.* **1999**, 95. e) A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1315.
- [56] a) I. W. Davies, L. Gerena, D. Cai, R. D. Larsen, T. R. Verhoeven, P. J. Reidor, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1145. b) H. Nishiyama, N. Soeda, T. Naito, Y. Motoyama, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 2865. c) F. Simal, D. Jan, A. Demonceau, A. F. Noels, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1653. d) F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 39, 3493. e) D. Huber, A. Mezzetti, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 1, 2193.
- [57] a) G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladialli, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1051. b) T. Naota, H. Takaya, S. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2599.
- [58] a) C. F. de Graauw, J. A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis* **1994**, 1007. b) W. N. Moulton, R. E. Van Atta, R. R. Ruch, *J. Org. Chem.* **1960**, 26, 290. c) V. J. Schimer, D. Wittaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 394. d) V. Hach, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 293.
- [59] a) D. Morton, D. J. Cole-Hamilton, I. D. Utuk, M. Paneque-Sosa, M. Lopez-Poveda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 489. b) R. L. Chowdhury, J. E. Bäckvall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1991, 1063. c) Y. Sasson, J. Blum, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 1887.
- [60] a) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 97. b) K. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 285.
- [61] M.A. Bennett, A.K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 233.
- [62] M.A. Bennett, G.B. Robertson, A.K. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 43(2), C41.
- [63] La síntesis y la caracterización de este producto se describe en la parte experimental de esta memoria (Capítulo 8).
- [64] V. Cadierno, P. Crochet, J. García-Alvarez, S. E. García-Garrido, J. Gimeno, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 32.
- [65] Y. Chen, T. Wu, J. Deng, H. Liu, X. Cui, J. Zhu, Y. Jiang, M. C. K. Choi, A.S. C. Chan, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5301.
- [66] D. A. Alonso, P. Brandt, S. J. M. Nordin, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9580.

## **5. Dendrimeros con dos capas metálicas.**

La incorporación de fragmentos organometálicos o de metales de transición en dendrímeros otorga a estas especies propiedades idóneas para su aplicación en áreas como la catálisis, la electroquímica, la fotoquímica o el magnetismo, debido al entorno especial que se crea alrededor del centro metálico al formar parte del dendrímero<sup>1</sup>. La incorporación a los sistemas dendríticos de dos o más metales diferentes puede, además, multiplicar estos efectos, por lo que en los últimos tiempos se han dedicado esfuerzos a la síntesis de este tipo de sistemas, que han resultado ser útiles, por ejemplo, en la construcción de arquitecturas moleculares a escala nanoscópica<sup>2</sup> o en catálisis<sup>3</sup>. Además, no es descartable la existencia en estos sistemas de efectos cooperativos entre las diferentes unidades que lo conforman.

Las estrategias sintéticas para la obtención de metalodendrímeros con un único metal son bien conocidas<sup>4</sup>. Sin embargo, los métodos de síntesis para la obtención de dendrímeros con dos o más metales diferentes han sido poco explorados. Por esta razón, uno de nuestros objetivos fue la búsqueda de nuevos métodos de síntesis de dendrímeros heterometálicos de modo que los diferentes metales pudieran ser introducidos de manera controlada en diferentes etapas de reacción para dar lugar a dendrímeros con dos o más capas de metales.

Antes de describir los metalodendrímeros sintetizados se hará un breve repaso bibliográfico de los dendrímeros bimetálicos descritos hasta el momento.

## 5.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

En la bibliografía se encuentran descritos muy pocos ejemplos de dendrímeros con centros metálicos diferentes en su estructura. Uno de los primeros se debe a Puddephatt y colaboradores<sup>5</sup> que sintetizaron, mediante un método convergente, un dendrímero que contenía centros de platino (IV) en las capas internas y centros de paladio (II) en la más externa (figura 5.1).

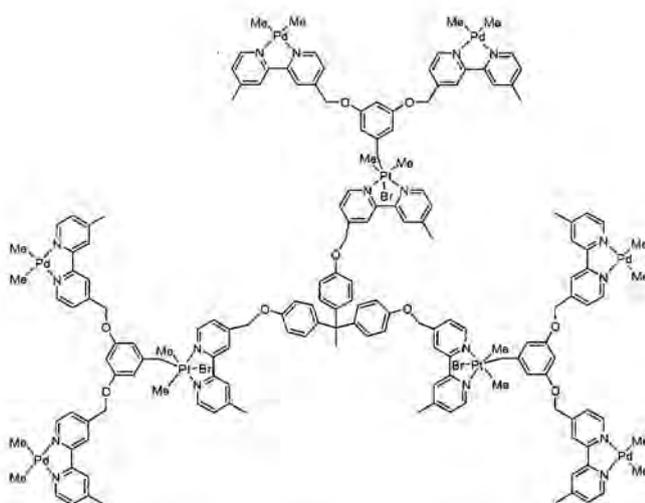
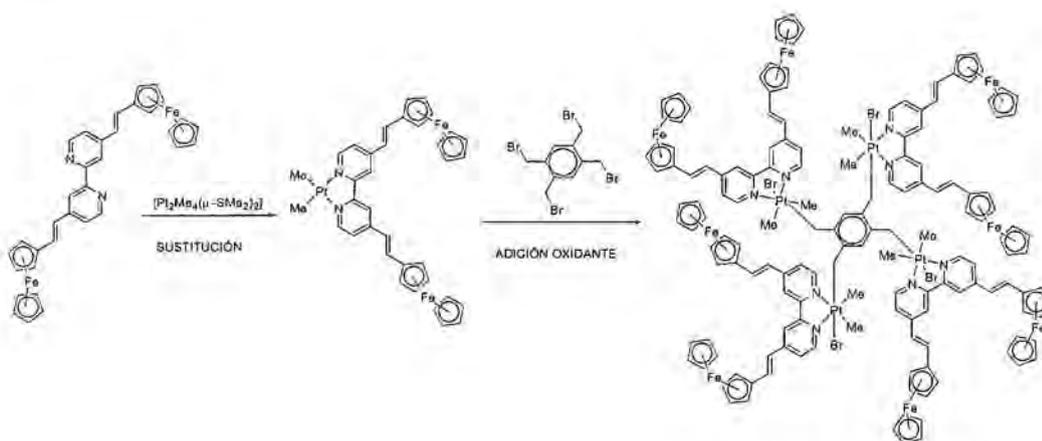


Figura 5.1 Dendrimer heterometálico de Pt y Pd.

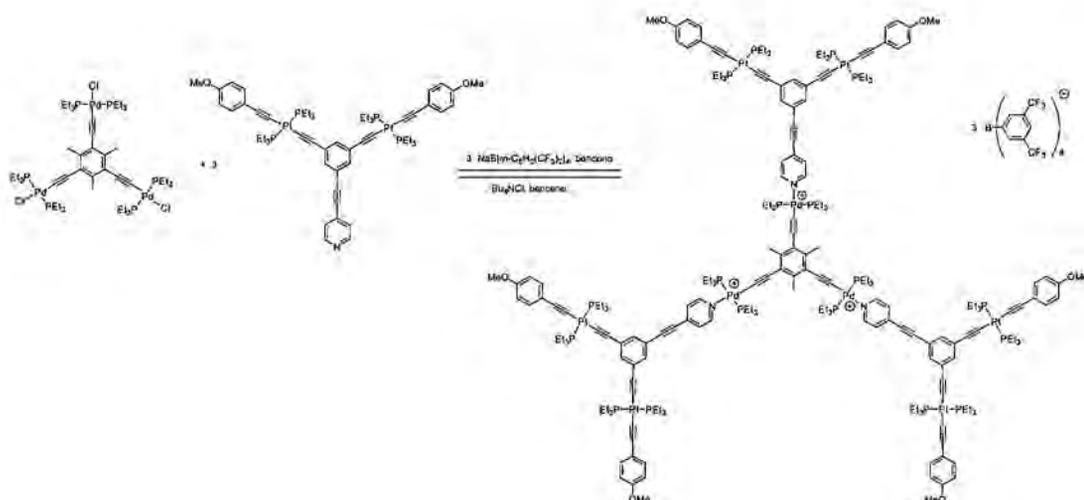
Utilizando una estrategia convergente similar, Catalano y colaboradores<sup>6</sup> sintetizaron dendrimeros heterometálicos que contenían centros de platino (IV) y unidades de ferroceno en la periferia. En el esquema 5.1 se muestra la metodología utilizada.



Esquema 5.1 Síntesis de un dendrimer heterometálico de Pt y Fe.

Posteriormente, Takahasgu utilizó de nuevo un método convergente para sintetizar dendrimeros organometálicos heterometálicos de paladio y de platino<sup>7</sup>. Así, obtuvieron dendrones con fragmentos arilo substituidos con acetilenos de platino y con una función pirídina en el punto focal. La reacción de sustitución de los ligandos cloro

de un *core* de paladio trinuclear por los ligandos piridina de los dendrones, en presencia de  $\text{NaB}[m\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ , permitió la obtención del metalodendrímoro de primera generación que se muestra en el esquema 5.2.



Esquema 5.2 Síntesis de un dendrímoro heterometálico de Pd y Pt de primera generación.

La característica más interesante de este tipo de dendrímeros es que la unión entre los dendrones y el *core* revierte fácilmente, dado que la adición de  $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$  al medio de reacción permite regenerar, cuantitativamente, las uniones Pd-Cl del *core* y los tres equivalentes del dendrón. Mediante la misma metodología sintética, se pudieron acoplar los mismos dendrones de Pt-acetileno a una porfirina de Zn como *core*.<sup>8</sup>

A partir de dendrímeros carbosilano funcionalizados en la superficie con unidades organometálicas bis(alquínil) metalocenos, H. Lang y colaboradores<sup>9</sup> sintetizaron dendrímeros con unidades heterobimetálicas en los que el metal más interno (Ti, Zr, Hf) estaba coordinado al ligando acetileno a través de

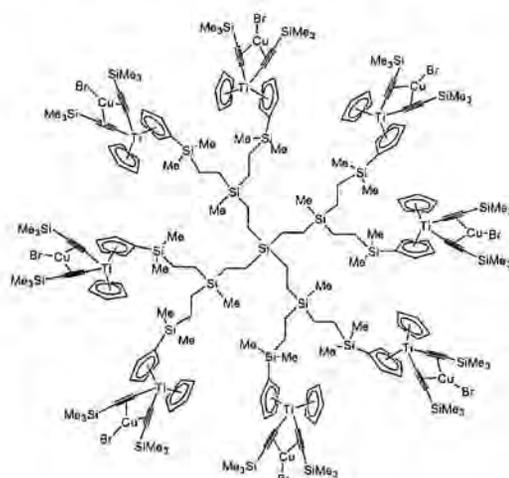


Figura 5.2

uniones  $\sigma$ , mientras que el metal introducido en la periferia (Cu) lo hacía a través de enlaces  $\pi$ , tal y como se muestra en la figura 5.2.

Existen en la literatura otro tipo de dendrímeros heterometálicos en los que el centro metálico actúa como punto de ramificación del dendrímero. Tal es el caso de los dendrímeros descritos mayoritariamente por los grupos de Balzani<sup>10</sup> y Constable<sup>11</sup>.

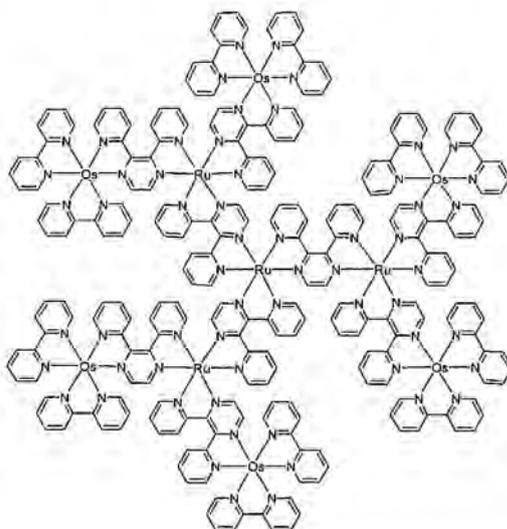


Figura 5.3 Dendrímero heterometálico de Ru y Os.

En nuestro grupo de investigación se ha descrito la síntesis de dendrímeros carbosilano de platino con grupos alquilino en la periferia, capaces de coordinar compuestos como el dicobalto octacarbonilo, para dar lugar a clusters tetraédricos  $C_2Co_2$ <sup>12</sup> (figura 5.4).

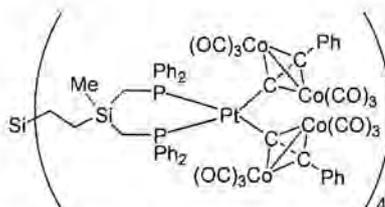


Figura 5.4 Dendrímero carbosilano heterometálico de Pt y Co.

También se han utilizado dendrimeros con unidades  $-\text{PPh}_2\text{AuCl}$  como productos de partida en la obtención de dendrimeros decorados en la periferia con clusters heterometálicos, ya sean de  $\text{Au/Fe}^{13}$ ,  $\text{Au/Mo}^{13d,14}$ ,  $\text{Au/Mn}^{14}$  o  $\text{Au/Ru}^2$ .

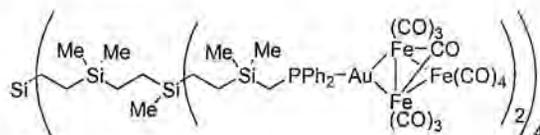


Figura 5.5 Dendrímtero carbosilano funcionalizado con clústers de Au y Fe.

En la literatura se pueden encontrar ejemplos de dendrimeros heterometálicos sintetizados mediante una ruta divergente. Éste es el caso de los compuestos descritos por Retz y colaboradores que, tras funcionalizar la periferia de dendrimeros poli(propilamina) (DAB) con grupos difenilfosfina, llevaron a cabo la síntesis de un dendrímtero heterometálico en dos etapas. En la primera, adicionaron el compuesto  $[\text{Pd}(\text{Me})_2(\text{tmeda})]$  en la proporción suficiente para funcionalizar la mitad de los grupos fosfina del dendrímtero. Posteriormente, completaron su funcionalización con  $[\text{Ni}(\text{Me})_2(\text{tmeda})]$ , obteniendo dendrimeros heterometálicos con una distribución aleatoria de ambos metales en la periferia de los dendrimeros<sup>15</sup> (figura 5.6).

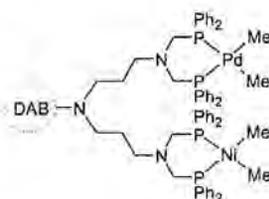


Figura 5.6

Cuadrado y colaboradores describieron, por primera vez, la incorporación a la periferia de un dendrímtero DAB de unidades organometálicas neutras y catiónicas con actividad redox<sup>16</sup>. En este caso, la síntesis se llevó a cabo en una sola etapa de reacción. Así, se adicionó una solución del dendrímtero sobre otra solución que contenía una mezcla equimolar de los dos clorocarbonilmetalocenos. Obtuvieron, de esta manera, un dendrímtero heterogéneo con unidades ferroceno y cobaltoceno en la periferia aleatoriamente coordinados (figura 5.7).

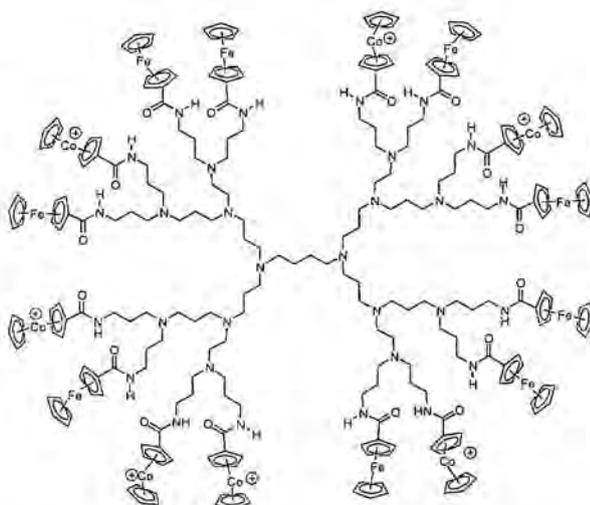


Figura 5.7 Dendrímero organometálico con unidades cobaltoceno y ferroceno.

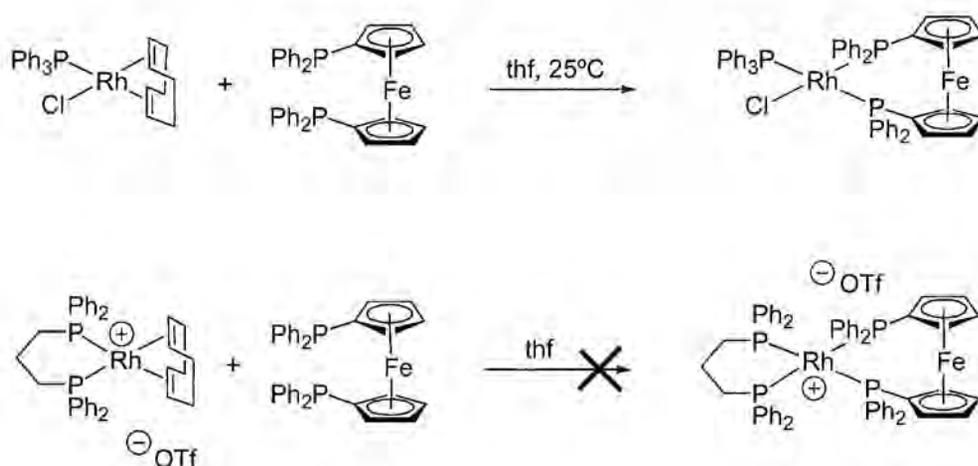
Siguiendo la línea de trabajo iniciada en nuestro grupo de investigación en este capítulo se describirá la obtención de dendrímeros con una doble capa metálica mediante nuevas estrategias sintéticas. Para ello, se hará uso de algunos de los metalodendrímeros que se han descrito en esta memoria que, por reacción con otros fragmentos metálicos de hierro, oro, rutenio, paladio o rodio conducirán a los bi-metalodendrímeros. Se trata, en consecuencia, de una síntesis de dendrímeros heterometálicos en la que los metales no se distribuyen de manera aleatoria en la periferia de los dendrímeros (como hemos observado en el caso de  $2[\text{Ru}_n\text{Au}_{8-n}]$ ) sino que se disponen en dos capas metálicas periféricas unidas entre sí mediante ligandos bifuncionales.

## 5.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN DENDRÍMERO BIMETÁLICO DE Rh Y Fe.

En el capítulo 3 de esta memoria se ha descrito la síntesis y la caracterización de metalodendrímeros de rodio e iridio del tipo  $\text{D}[\text{M}]_n$  o  $\text{D}[\text{M}]_n^{n+}$ . Los del primer tipo poseen unidades  $-\text{MCl}(\text{cod})$  mientras que los del segundo tipo poseen fragmentos catiónicos  $-\text{[M}(\text{cod})]^+$ . En ambos casos está presente el ligando lábil ciclooctadieno, del que se conoce su facilidad para ser desplazado por otros ligandos de tipo fosfina, CO,

etc. Aprovechando estas características, se pensó en sintetizar dendrímeros con una doble capa metálica mediante la reacción de sustitución del ligando ciclooctadieno de estos compuestos por la difosfina 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (dppf).

Antes de abordar la formación de estas complejas especies dendríticas se procedió a la síntesis de compuestos modelo, con el objetivo de ser utilizados como patrón de referencia y poder optimizar las condiciones de reacción. Se eligieron los monómeros  $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$  y  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dppp})][\text{OTf}]$  como modelos de reacción frente al ligando dppf. La reacción se realizó en tetrahidrofurano y a temperatura ambiente<sup>17</sup>, como se muestra en el esquema 5.3.



Esquema 5.3 Síntesis de compuestos modelo bimetalicos de Rh y Fe.

Tras adicionar un equivalente de dppf a una solución del compuesto neutro  $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]$  en tetrahidrofurano se observó la formación del compuesto de sustitución del ligando lábil ciclooctadieno por el ligando difosfina,  $[\text{RhCl}(\text{dppf})(\text{PPh}_3)]$ .

Por el contrario, cuando se partió del compuesto catiónico  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dppp})][\text{OTf}]$  la reacción dio lugar a una compleja mezcla de productos que no pudieron ser aislados.

El compuesto  $[\text{RhCl}(\text{dppf})(\text{PPh}_3)]$  se caracterizó por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

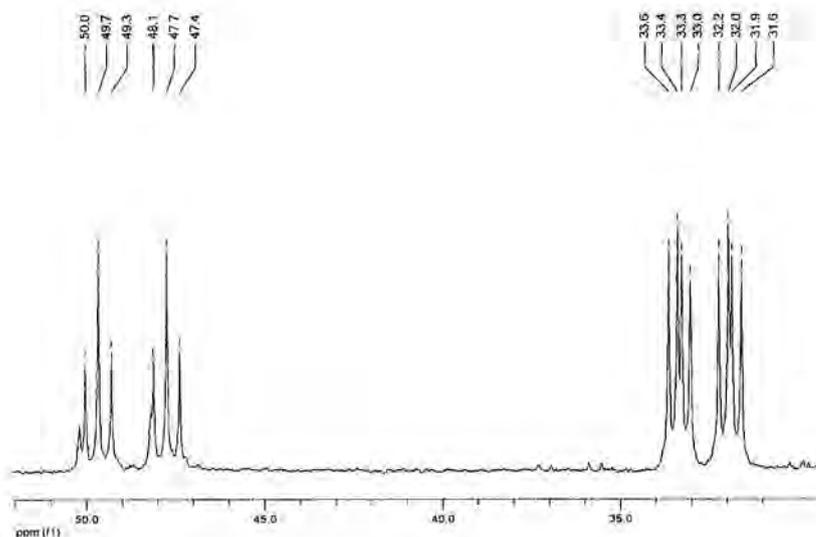


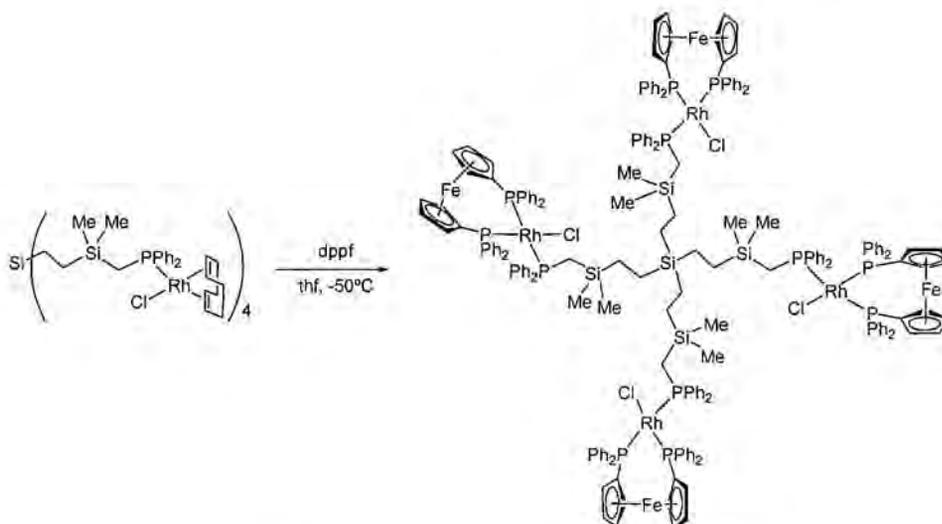
Figura 5.8 Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\text{RhCl}(\text{dppf})(\text{PPh}_3)]$ .

Como se puede observar en la figura 5.8, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  muestra dos grupos de señales. La presencia de tres núcleos de fósforo no equivalentes y un centro metálico de rodio da lugar a un sistema de tipo AMNX. La señal más desapantallada, a  $\delta = 48,7$  ppm, se observa en forma de falso triplete, con constantes de acoplamiento  $^1J(\text{PRh}) = 194$  Hz y  $^2J(\text{PP}) = 37$  Hz. Esta señal sería la generada por el grupo difenilfosfina del ligando dppf situado en posición *trans* al átomo de cloro, lo que está de acuerdo con la baja influencia *trans* de este ligando. Las otras dos fosfinas del sistema se observan como doblete de dobletes a desplazamientos químicos muy similares por lo que aparecen solapadas:  $\delta = 32,9$  ppm ( $^1J(\text{PRh}) = 143$  Hz y  $^2J(\text{PP}) = 37$  Hz) y  $\delta = 32,7$  ppm ( $^1J(\text{PRh}) = 145$  Hz y  $^2J(\text{PP}) = 37$  Hz). Estos resultados experimentales están de acuerdo con los descritos en la literatura para este tipo de sistemas<sup>18</sup>.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostró cuatro singuletes en la zona comprendida entre 3,79 ppm y 4,46 ppm que se asignaron a las unidades  $-\text{C}_5\text{H}_4$  del ligando dppf y un conjunto de señales en el rango 6,99-8,15 ppm para los protones aromáticos de los grupos fosfina. Las integrales relativas de los diferentes grupos están de acuerdo con la estructura que se propone.

Una vez establecidas las condiciones de la reacción se pasó a la síntesis del dendrímero bimetálico.

La reacción del dendrímero neutro  $\mathbf{1}[\text{Rh}]_4$  y el ligando dppf a baja temperatura permitió obtener el dendrímero  $\mathbf{1}[\text{Rh-dppf}]_4$ , que posee una doble capa metálica (esquema 5.4). Esta especie resultó ser muy inestable en solución.



Esquema 5.4 Síntesis del metalodendrímero  $\mathbf{1}[\text{Rh-dppf}]_4$ .

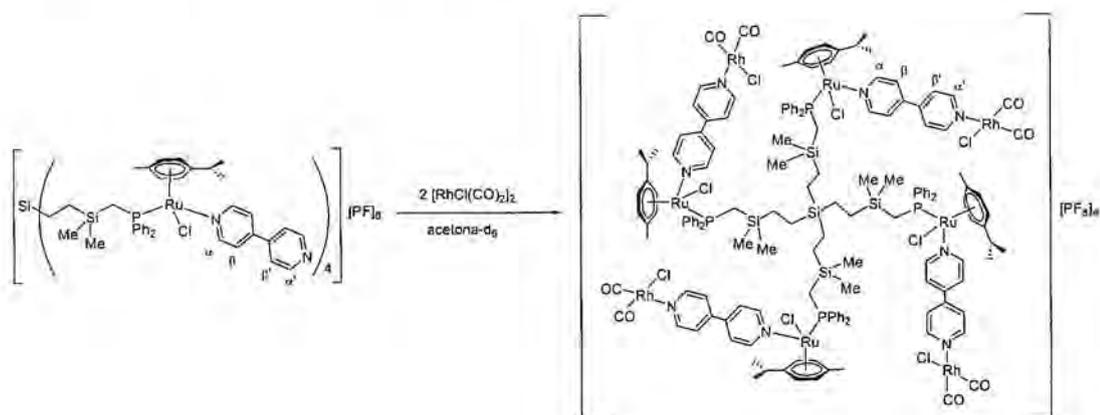
Al igual que el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del monómero análogo, el espectro del dendrímero  $\mathbf{1}[\text{Rh-dppf}]_4$  mostró un sistema del tipo AMNX<sup>18</sup>. Así, se observó una señal a  $\delta = 44,4$  ppm en forma de doble doblete de dobletes ( $^1J(\text{PRh}) = 192$  Hz,  $^2J(\text{PP}) = 39$  Hz,  $^2J(\text{PP}) = 36$  Hz) y dos señales superpuestas, ambas en forma de dobles dobletes, a  $\delta = 24,3$  ppm ( $^1J(\text{PRh}) = 141$  Hz,  $^2J(\text{PP}) = 36$  Hz) y a  $\delta = 22,5$  ppm ( $^1J(\text{PRh}) = 152$  Hz,  $^2J(\text{PP}) = 39$  Hz).

### 5.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DENDRÍMEROS CON DOS CAPAS METÁLICAS DERIVADOS DE $\mathbf{1}[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ .

En el capítulo 4 de esta memoria se ha descrito la síntesis y la caracterización del metalodendrímero  $\mathbf{1}[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ , que posee un nitrógeno del ligando 4,4'-bipiridina susceptible de reaccionar con otros centros metálicos.

## 5. Dendrimeros con dos capas metálicas.

Por este motivo, se llevó a cabo la reacción de este metalodendrímico con los compuestos  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  y  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  para introducir nuevas unidades  $-\text{RhCl}(\text{CO})_2$  o  $-\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})$ , respectivamente, en la periferia del dendrímico. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, utilizando acetona deuterada como disolvente para poder seguir su evolución. En el esquema 5.5 se muestra la síntesis del metalodendrímico  $\mathbf{1}[\text{Ru-bipy-Rh}]_4^{4+}$ .



Esquema 5.5 Síntesis del dendrímico con dos capas de metales  $\mathbf{1}[\text{Ru-bipy-Rh}]_4^{4+}$ .

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la solución de reacción no mostró variaciones significativas en ninguno de los casos tras dos horas de reacción con respecto al metalodendrímico de partida  $\mathbf{1}[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ . Por el contrario, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  sí se detectaron cambios significativos. En la tabla 5.1 se muestran los datos espectroscópicos de esta familia de compuestos.

Al observar la columna que corresponde a los desplazamientos químicos de  $\mathbf{1}[\text{Ru-bipy-Rh}]_4^{4+}$  se observa que los únicos grupos que varían su posición son los protones  $\text{H}_\alpha$  y  $\text{H}_{\alpha'}$ , como resultado de la coordinación del anillo de piridina libre al centro metálico de rodio. Así, la señal de  $\text{H}_{\alpha'}$  que aparecía a 8,73 ppm en el metalodendrímico de partida se desplaza hasta 8,85 ppm mientras que para la señal de  $\text{H}_\alpha$  la variación es menor: desde 8,92 ppm a 8,97 ppm.

Asignación	Metalodendrímtero		
	$1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$	$1[\text{Ru-bipy-Rh}]_4^{4+}$	$1[\text{Ru-bipy-Ru}]_4^{4+}$
$\text{H}_\alpha$	8,92 (d, $J=5,9$ Hz, 2H)	8,97 (d, $J=5$ Hz, 2H)	8,84 (m, 2H)
$\text{H}_{\alpha'}$	8,73 (m, 2H)	8,85 (m, 2H)	9,31 (m, 2H)
$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_\beta$	8,15-7,17 (m, 14H)	8,14-7,13 (m, 14H)	8,15-7,13 (m, 14H)
$\text{C}_6\text{H}_4$	5,75 (d, $J=6$ Hz, 1H)	5,75 (d, $J=6$ Hz, 1H)	5,7-5,4 (m, 8H)
	5,61 (d, $J=6$ Hz, 1H)	5,61 (d, $J=6$ Hz, 1H)	
	5,47 (d, $J=6$ Hz, 1H)	5,47 (d, $J=6$ Hz, 1H)	
	5,34 (d, $J=6$ Hz, 1H)	5,34 (d, $J=6$ Hz, 1H)	
$\text{CH}_2\text{P}$	2,41 (m, 1H)	2,41 (m, 1H)	2,41 (m, 1H)
	2,05* (m, 1H)	2,05* (m, 1H)	2,05* (m, 1H)
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2,41 (m, 1H)	2,41 (m, 1H)	3,05 (m, 1H)
			2,41 (m, 1H)
$\text{CH}_3$	1,83 (s, 3H)	1,83 (s, 3H)	2,13 (s, 3H)
			1,80 (s, 3H)
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1,14 (d, $J=6,8$ Hz, 3H)	1,14 (d, $J=6,8$ Hz, 3H)	1,37 (m, 6H)
			1,14 (m, 3H)
			1,02 (m, 3H)
$\text{CH}_2\text{Si} + \text{CH}_3\text{Si}$	0,10 -(-0,52) (m, 10H)	0,10 -(-0,52) (m, 10H)	0,10 -(-0,52) (m, 10H)

\* La señal de uno de los dos protones del grupo  $-\text{CH}_2\text{P}$  aparece bajo la señal del disolvente (acetona- $d_6$ ).

**Tabla 5.1** Asignaciones de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los metalodendrímteros  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ ,  $1[\text{Ru-bipy-Rh}]_4^{4+}$  y  $1[\text{Ru-bipy-Ru}]_4^{4+}$ , realizados en acetona- $d_6$ .

La coordinación del fragmento  $-\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})$  al nitrógeno piridínico del metalodendrímtero  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$  provocó que la señal de  $\text{H}_{\alpha'}$  sufriera un considerable desapantallamiento, desde  $\delta = 8,73$  ppm en el espectro de partida hasta  $\delta = 9,31$  ppm en el espectro del nuevo metalodendrímtero  $1[\text{Ru-bipy-Ru}]_4^{4+}$ . Se observaron, además, nuevas señales a 3,05 ppm, 2,13 ppm y 1,37 ppm que se asignaron, respectivamente, al metilo del areno y a los grupos  $-\text{CH}$  y metilo del grupo isopropilo del ligando  $p\text{-cimeno}$  introducido. Las integrales relativas de las señales están de acuerdo con la estructura propuesta (figura 5.9).

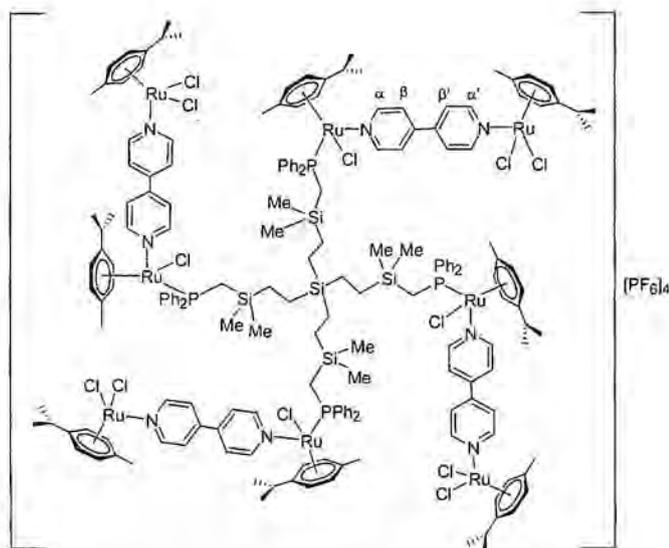


Figura 5.9 Dendrimero con dos capas metálicas  $1[\text{Ru-bipy-Ru}]_4^{4+}$ .

La espectroscopia de infrarrojo resultó una técnica muy útil para verificar la coordinación de los fragmentos metálicos al dendrímero a través del nitrógeno del ligando 4,4'-bipiridina. Como se ha comentado anteriormente, la banda asociada a la vibración de tensión del enlace C=N del anillo de piridina libre de  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$  aparece a  $1595\text{ cm}^{-1}$  (figura 4.25). Cuando el ligando piridina se coordina a un centro metálico la banda de absorción aparece a frecuencias por encima de los  $1600\text{ cm}^{-1}$ . En el caso del compuesto  $1[\text{Ru-bipy-Ru}]_4^{4+}$ , en el espectro de IR se observó una banda a  $1609\text{ cm}^{-1}$  así como la ausencia de la banda a  $1595\text{ cm}^{-1}$ , hechos que confirmaron la metalación de los dos nitrógenos del ligando 4,4'-bipiridina.

En el espectro de IR del metalodendrímero  $1[\text{Ru-bipy-Rh}]_4^{4+}$  también apareció una única señal a  $1609\text{ cm}^{-1}$ , además de las señales debidas a la vibración de tensión del enlace C≡O de los ligandos carbonilo, a  $2088$  y  $2010\text{ cm}^{-1}$  (figura 5.10).

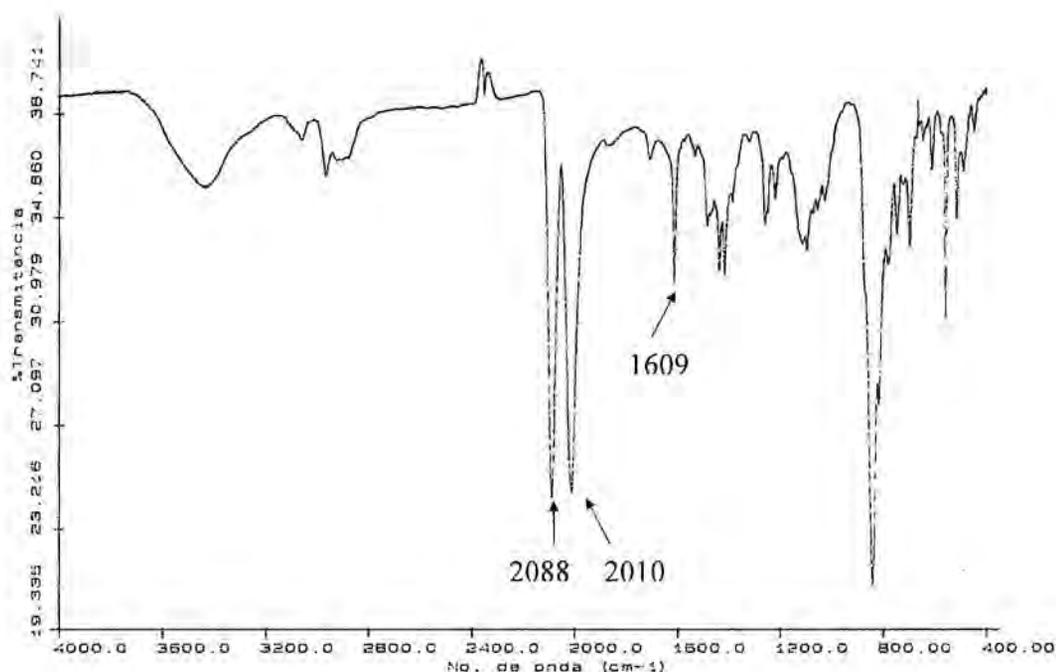


Figura 5.10 Espectro de IR de  $1[\text{Ru-bipy-Rh}]_4^{4+}$ .

Todos estos experimentos confirmaron la obtención de los metalodendrimeros  $1[\text{Ru-bipy-Rh}]_4^{4+}$  y  $1[\text{Ru-bipy-Ru}]_4^{4+}$  que poseen dos capas metálicas en la periferia del dendrimer. Ambos productos se aislaron en forma de sólidos amarillos. No obstante, la baja estabilidad de los mismos en solución impidió el registro de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , ya que descomponen en el transcurso del experimento.

Como conclusión, cabe decir que a pesar de la inestabilidad de estas especies, la metodología utilizada abre una vía en la síntesis de dendrimeros con multicapas de metales.

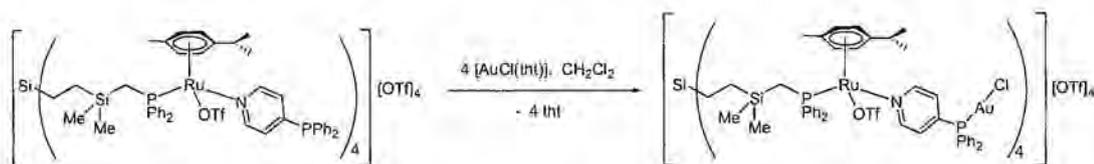
#### 5.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DENDRÍMEROS CON DOS CAPAS METÁLICAS DERIVADOS DE $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$ .

Siguiendo la misma estrategia utilizada en la obtención de  $1[\text{Ru-bipy-Rh}]_4^{4+}$  y  $1[\text{Ru-bipy-Ru}]_4^{4+}$  se exploró la síntesis de nuevos metalodendrimeros con dos capas de metales pero utilizando  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  como metalodendrimer de partida. En

éste, el ligando bifuncional 4-piridildifenilfosfina se encuentra coordinado de manera selectiva al centro metálico de rutenio (II) a través del átomo de nitrógeno por lo que todavía le queda un ligando fosfina libre. Es precisamente esta función la que debe permitir introducir una segunda capa metálica en la periferia del dendrímero por reacción con compuestos tales como  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ ,  $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)]_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{cod})(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)]$  y  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ . A continuación se describirán los nuevos sistemas bimetalicos de Ru/Au, Ru/Pd y Ru/Rh sintetizados.

### 5.4.1 Metalodendrímeros de rutenio y oro.

La reacción del metalodendrímero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  con  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ , en diclorometano y a temperatura ambiente, condujo a la obtención del dendrímero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$ , que posee dos capas de metales en la periferia enlazadas mediante el ligando bifuncional 4-piridildifenilfosfina, que actúa de ligando puente entre los dos centros metálicos (esquema 5.6).



Esquema 5.6 Síntesis del metalodendrímero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$ .

La evolución de la reacción se controló mediante resonancia magnética nuclear de fósforo-31 y mostró la desaparición de la señal a  $\delta = -4,2$  ppm del grupo difenilfosfina terminal y la aparición de una nueva señal a  $\delta = 32,3$  ppm, que confirmaba la metalación de dicho grupo.

Si aplicamos la misma metodología sintética pero con el metalodendrímero  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$  como reactivo de partida se obtiene el dendrímero de tercera generación  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_8^{8+}$ . Análogamente, al utilizar el compuesto modelo  $\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]^+$ , se obtuvo la especie catiónica bimetalica

$M[Ru(OTf)-pyPPh_2-Au(Cl)]^+$ . En la figura 5.11 se muestran las estructuras de los tres nuevos compuestos bimetalicos de Ru y Au obtenidos.

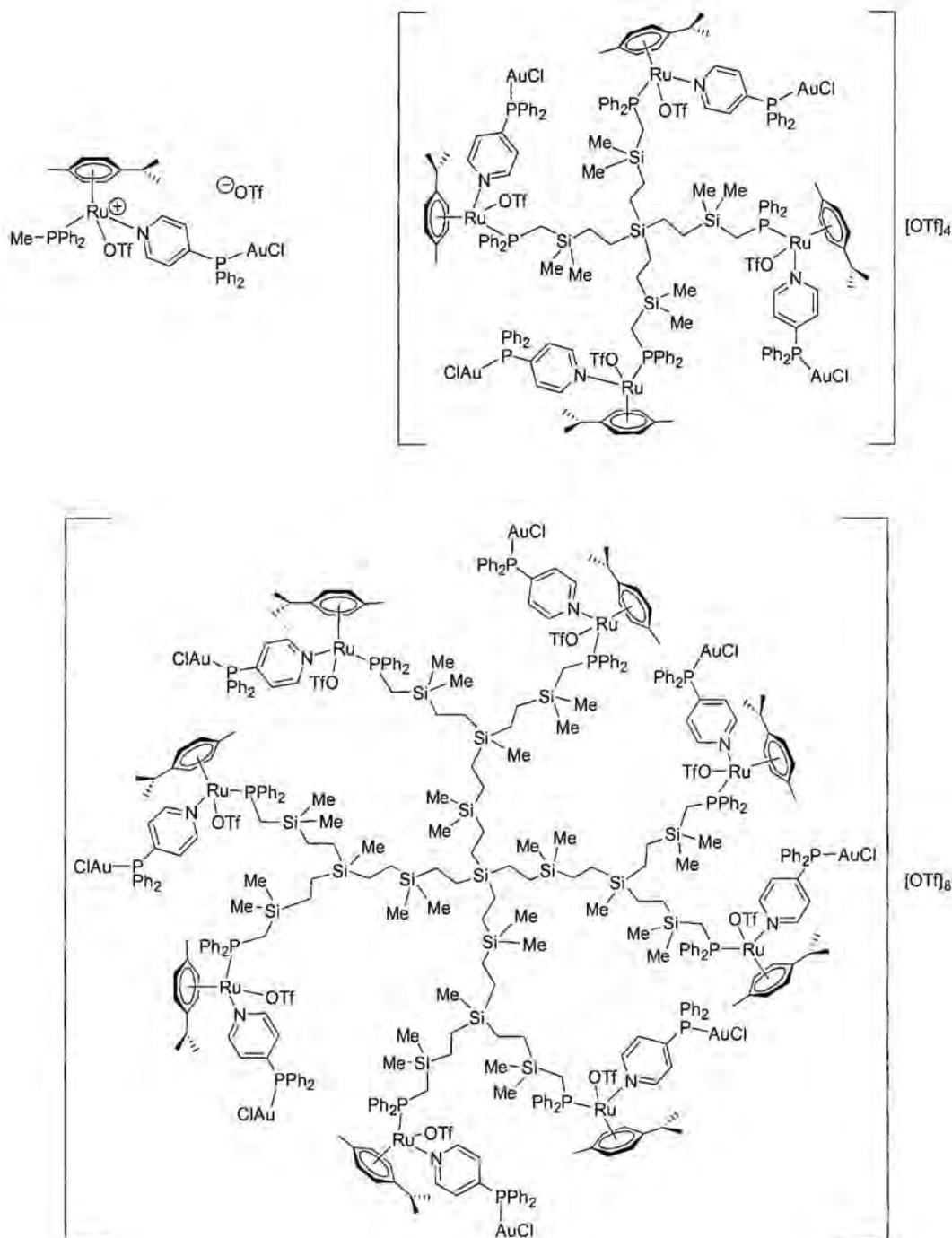


Figura 5.11 Estructura de los compuestos  $M[Ru(OTf)-pyPPh_2-Au(Cl)]^+$ ,  $[Ru(OTf)-pyPPh_2-Au(Cl)]_4^{4+}$  y  $[Ru(OTf)-pyPPh_2-Au(Cl)]_8^{8+}$ .

## 5. Dendrímeros con dos capas metálicas.

Los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostraron dos señales, una, generada por el grupo  $-\text{PPh}_2\text{Ru}$  (a  $\delta=31,2$  ppm para los dos metalodendrímeros y a  $\delta=20,5$  ppm para el compuesto modelo) y la otra, debida al grupo  $-\text{PPh}_2\text{Au}$  ( $\delta=32,2-32,4$  ppm para los tres compuestos). Este hecho pone de manifiesto la metalación de todas las ramas del dendrímero.

En la figura 5.12 se muestra el espectro de RMN de protón de  $3[\text{Ru}(\text{OTf})-\text{pyPPh}_2-\text{Au}(\text{Cl})]_8^{8+}$  y los valores de los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de protón de los tres nuevos compuestos se presentan en la tabla 5.2.

Asignación	Metalodendrímero		Modelo
	$1[\text{Ru}(\text{OTf})-\text{pyPPh}_2-\text{Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$	$3[\text{Ru}(\text{OTf})-\text{pyPPh}_2-\text{Au}(\text{Cl})]_8^{8+}$	$\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})-\text{pyPPh}_2-\text{Au}(\text{Cl})]^+$
$\text{H}_\alpha$	8,64 ( $s_{\text{br}}$ , 2H)	8,63 ( $s_{\text{br}}$ , 4H)	8,53 ( $s_{\text{br}}$ )
$\text{C}_6\text{H}_5$ , $\text{H}_\beta$	7,87-6,88 (m, 22H)	7,89-6,90 (m, 44H)	7,49-7,10 (m, 22H)
$\text{C}_6\text{H}_4$	5,93 (m, 1H)		6,37 (d, $J(\text{HH})=6$ Hz, 1H)
	5,82 (m, 1H)	5,87 (m, 4H)	5,94 (d, $J(\text{HH})=6$ Hz, 1H)
	5,68 (m, 1H)	5,60 (m, 2H)	5,91 (d, $J(\text{HH})=6$ Hz, 1H)
	5,37 (m, 1H)	5,36 (m, 2H)	5,68 ( $d_{\text{br}}$ , $J(\text{HH})=6$ Hz, 1H)
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2,25 (sep, $J(\text{HH})=6,8$ Hz, 1H)	2,34 (sep, $J(\text{HH})=6,8$ Hz, 2H)	2,22 (sep, $J(\text{HH})=6,9$ Hz, 1H)
$\text{CH}_2\text{P}$	2,06-1,60* (m)	2,08-1,85* (m)	2,39 (d, $J(\text{HP})=10,0$ Hz, 3H, $\text{CH}_3\text{P}$ )
$\text{CH}_3$	1,90 (s, 3H)	1,85 (s, 6H)	1,87 (s, 3H)
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1,14 (d, $J(\text{HH})=6,8$ Hz, 3H)	1,12 (d, $J(\text{HH})=6,8$ Hz, 6H)	1,03 (d, $J(\text{HH})=6,9$ Hz, 3H)
	0,97 (d, $J(\text{HH})=6,8$ Hz, 3H)	0,95 (d, $J(\text{HH})=6,8$ Hz, 6H)	1,02 (d, $J(\text{HH})=6,9$ Hz, 3H)
$\text{CH}_2\text{Si}$ $\text{CH}_3\text{Si}$	-0,03 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{Si}$ )		
	-0,24 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{Si}$ )	0,29 $-(-0,48)$ (m, 37H)	-
	-0,56 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{Si}$ )		

\* Señal ancha mal definida que aparece bajo otras señales.

Las integrales que aparecen en la tabla corresponden a una de las cuatro ramas del dendrímero.

Tabla 5.2 Asignación de las señales de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , realizados en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , de  $1[\text{Ru}(\text{OTf})-\text{pyPPh}_2-\text{Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$ ,  $3[\text{Ru}(\text{OTf})-\text{pyPPh}_2-\text{Au}(\text{Cl})]_8^{8+}$  y  $\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})-\text{pyPPh}_2-\text{Au}(\text{Cl})]^+$ .

La variación más significativa de las señales del espectro de RMN de protón de los nuevos metalodendrímeros con respecto de los metalodendrímeros precursores se observa para  $\text{H}_\alpha$ , que se desapantalla alrededor de 0,3 ppm en todos los casos. Las

integrales relativas de todos los grupos están de acuerdo con las estructuras que se proponen.

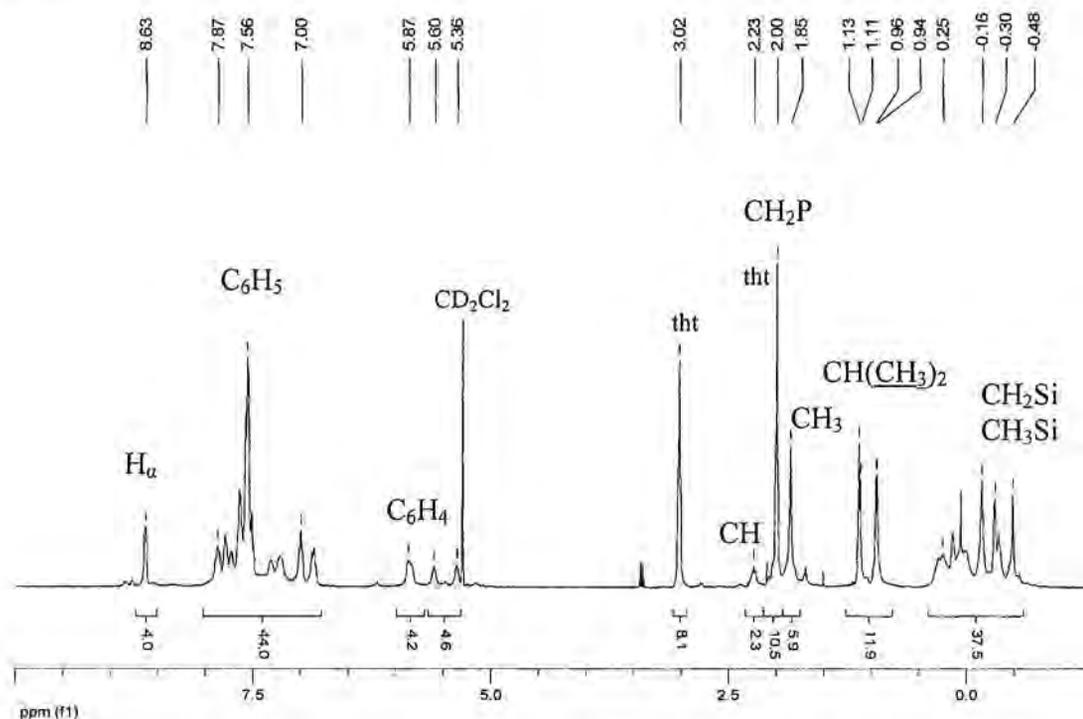


Figura 5.12 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del metalodendrimer  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_8^{8+}$ .

El espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  de los tres compuestos mostró dos señales generadas por los dos tipos de anión triflato: el libre, que actúa de contraión, ( $\delta = -79,0$  ppm) y el coordinado ( $\delta = -78,1$  ppm).

Para el compuesto modelo  $\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]^+$  se registraron el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y los espectros bidimensionales  $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$  NOESY y  $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$  HSQC. Estos experimentos permitieron asignar todas las señales de los espectros con más precisión, así como conocer la distribución espacial de los diferentes ligandos coordinados al rutenio.

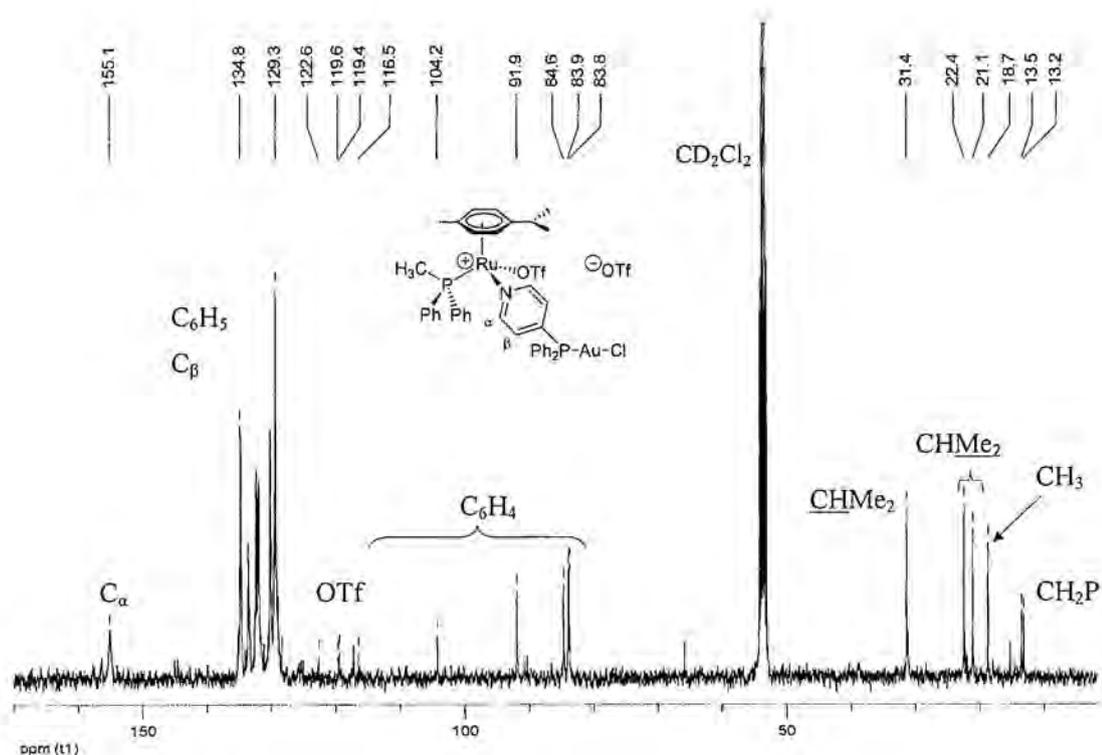


Figura 5.13 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]^+$ .

Como se puede observar en la figura 5.13 el  $\text{C}_\alpha$  aparece a un desplazamiento químico de 155,1 ppm, lo que indica que el ligando piridina se encuentra coordinado al centro metálico de rutenio. Se observan, también, diez señales para el ligando *p*-cimeno ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ), debido a que no existe ningún tipo de equivalencia en el ligando. Además, aparecen dos señales en forma de cuadrupletes a  $\delta = 121,0$  y  $\delta = 118,0$  ppm, que se asignan a los dos tipos de ligando triflato. Por último, el carbono unido al fósforo aparece a 13,4 ppm en forma de doblete, con una constante de acoplamiento  $^1J(\text{CP}) = 33$  Hz.

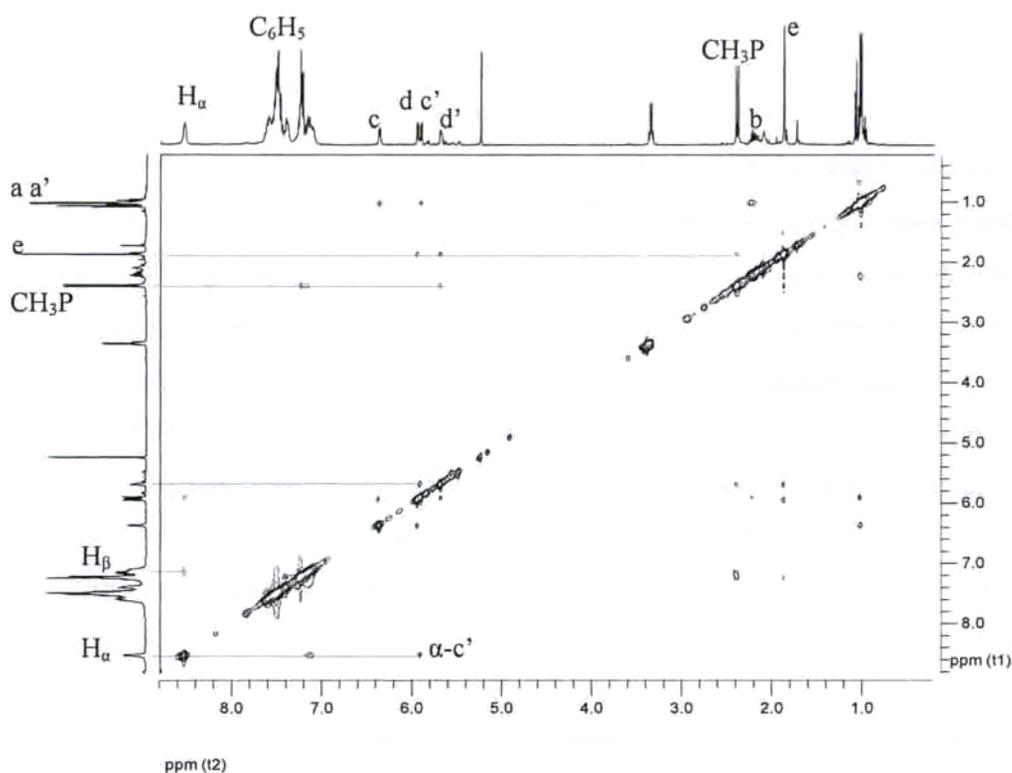


Figura 5.14 Espectro de RMN NOESY del compuesto  $M[Ru(OTf)-pyPPh_2-AuCl]^+$ .

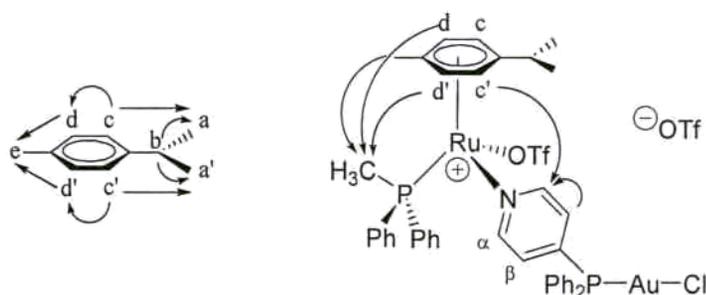


Figura 5.15 Interacciones NOE observadas para  $M[Ru(OTf)-pyPPh_2-AuCl]^+$ .

En la figura 5.14 y 5.15 se muestran el espectro bidimensional  $^1H-^1H$  NOESY y un esquema de las interacciones observadas en dicho espectro. Así, la señales asignadas a los metilos del grupo isopropilo a y a', que aparecen solapadas a  $\delta = 1,03$  ppm, presentan interacción NOE con la señal del protón b del mismo grupo. Se observan, además, dos picos cruzados entre la señal de a y a' con dos de las señales de los CH del anillo aromático del ligando *p*-cimeno, que se asignaron a c y c'. Las otras dos señales

CH  $sp^2$  del ligando *p*-cimeno presentan NOE con el metilo e del mismo ligando. Además se observan interacciones entre c y d y entre c' y d'. Estas observaciones nos permiten asignar todas las señales del ligando *p*-cimeno. Además, se observan otras interacciones que nos permiten conocer la posición relativa de los otros ligandos coordinados al centro metálico. Así, se observa interacción entre el metilo del ligando P $MePh_2$  y los grupos e, d y d'. También se observa un pico cruzado que relaciona la señal de  $H_a$  con la señal asignada al protón c'. De este modo, y tal y como se muestra en la figura 5.15, el ligando metildifenilfosfina se sitúa en el mismo lado que el metilo del ligando *p*-cimeno para minimizar el impedimento estérico. Por su parte, el ligando pyP $Ph_2AuCl$  se sitúa hacia delante del plano del papel, ya que se observa interacción NOE entre  $H_a$  y el protón c', por lo que el ligando triflato ocuparía la posición opuesta en el pseudotetrahedro.

La espectrometría de masas, mediante la técnica de electrospray, corroboró la obtención del compuesto bimetalico de Ru/Au en el caso del compuesto modelo  $M[Ru(OTf)-pyPPh_2-Au(Cl)]^+$  al observarse un pico a  $m/z = 1080,3$  que corresponde al pico molecular del catión  $[M-OTf]^+$  (figura 5.16).

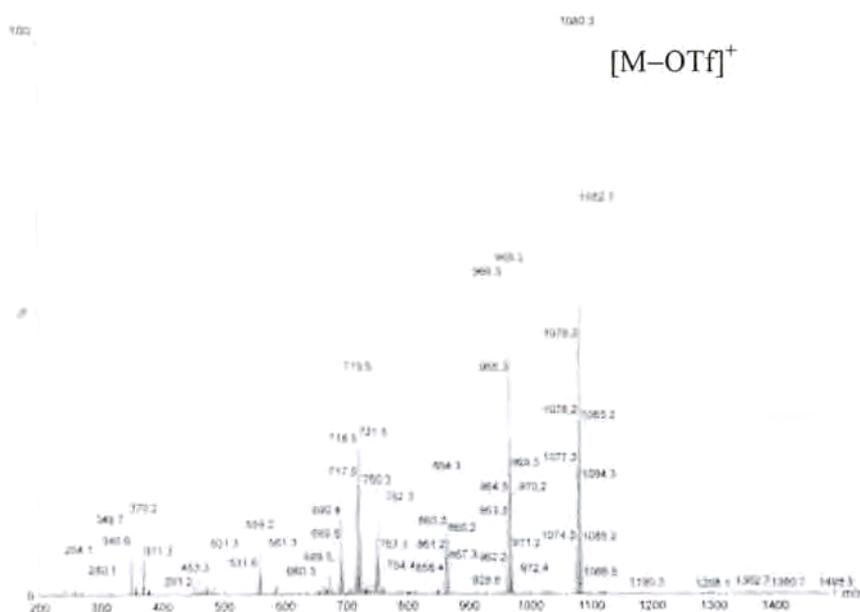
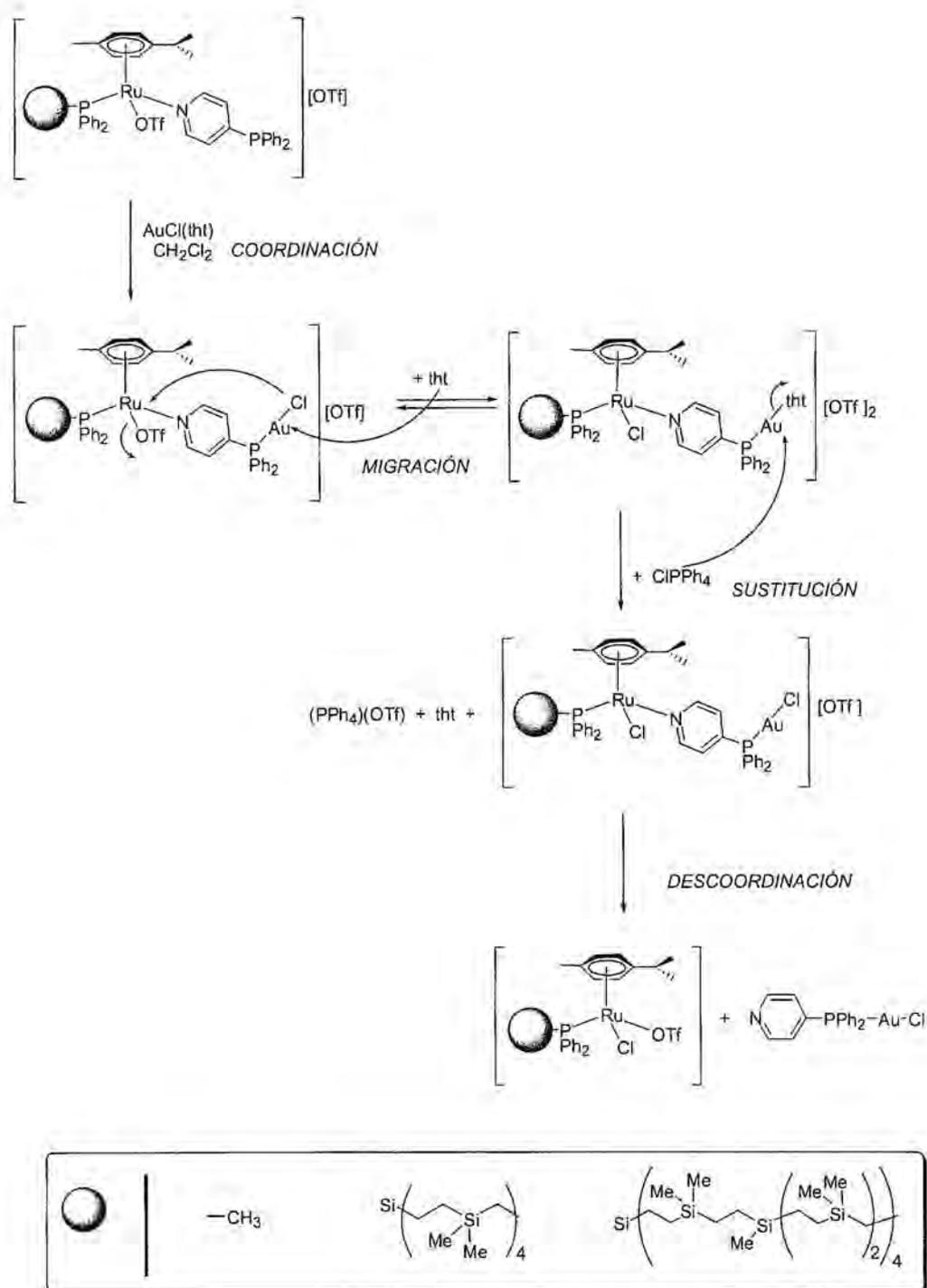


Figura 5.16 Espectro de masas electrospray (+) del compuesto  $M[Ru(OTf)-pyPPh_2-Au(Cl)]^+$ .

*Estudio del proceso de migración del ligando cloro en los dendrímeros del tipo  $D[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_n^{n+}$ .*

El hecho más relevante de esta reacción tuvo lugar al dejar una solución de  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$  en diclorometano a temperatura ambiente. Transcurridos unos minutos, se observó la aparición de una nueva señal en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a  $\delta=26,1$  ppm para el fragmento  $\text{PPh}_2\text{Ru}$  y otra a  $\delta=34,4$  ppm para el fragmento  $\text{PPh}_2\text{Au}$ . Estas señales se asignaron, respectivamente, a los grupos  $\text{-PPh}_2\text{RuCl}$  y  $\text{-PPh}_2\text{Au}(\text{tht})$  resultantes de la migración espontánea del ligando cloro desde el centro metálico de oro hacia el de rutenio, como se muestra en el esquema 5.7.

## 5. Dendrímeros con dos capas metálicas.



Esquema 5.7 Síntesis de dendrímeros bimetalicos de rutenio y oro y proceso de migración del ligando cloro.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  también mostró variaciones significativas en algunas de las señales como resultado de la migración. Así, apareció una nueva señal para  $\text{H}_\alpha$  a

campos más bajos (8,86 ppm). Además, las señales del ligando tetrahidrotiofeno se desplazaron considerablemente, desde 2,79 y 1,91 ppm hasta 3,21 y 2,09 ppm, revelando su coordinación al centro metálico de oro. Por otro lado, en el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  también se manifestó una disminución de la proporción relativa de la señal de triflato coordinado al Ru con respecto a la señal del ligando triflato libre, a medida que se producía la migración. Tras dejar la solución cuatro horas a temperatura ambiente, la migración del ligando cloro hacia el centro de rutenio progresó, aunque no llegó a ser completa, y se encontró una relación entre  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$  y  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{tht})]_4^{8+}$  de 2:3, aproximadamente.

Este comportamiento sugería que el ligando tht presente en la solución sustituía al ión cloruro unido al átomo de oro y éste atacaba posteriormente al átomo de rutenio.

Para corroborar esta hipótesis se repitió de nuevo la reacción, pero, una vez formado el producto  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-AuCl}]_4^{4+}$ , se precipitó rápidamente del medio de reacción por adición de éter dietílico. El sólido obtenido se redisolvió en diclorometano (ahora en ausencia de tht) y se mantuvo en solución. En estas condiciones, no se observó migración del haluro después de varias horas, confirmando la hipótesis que apuntaban los cálculos teóricos.

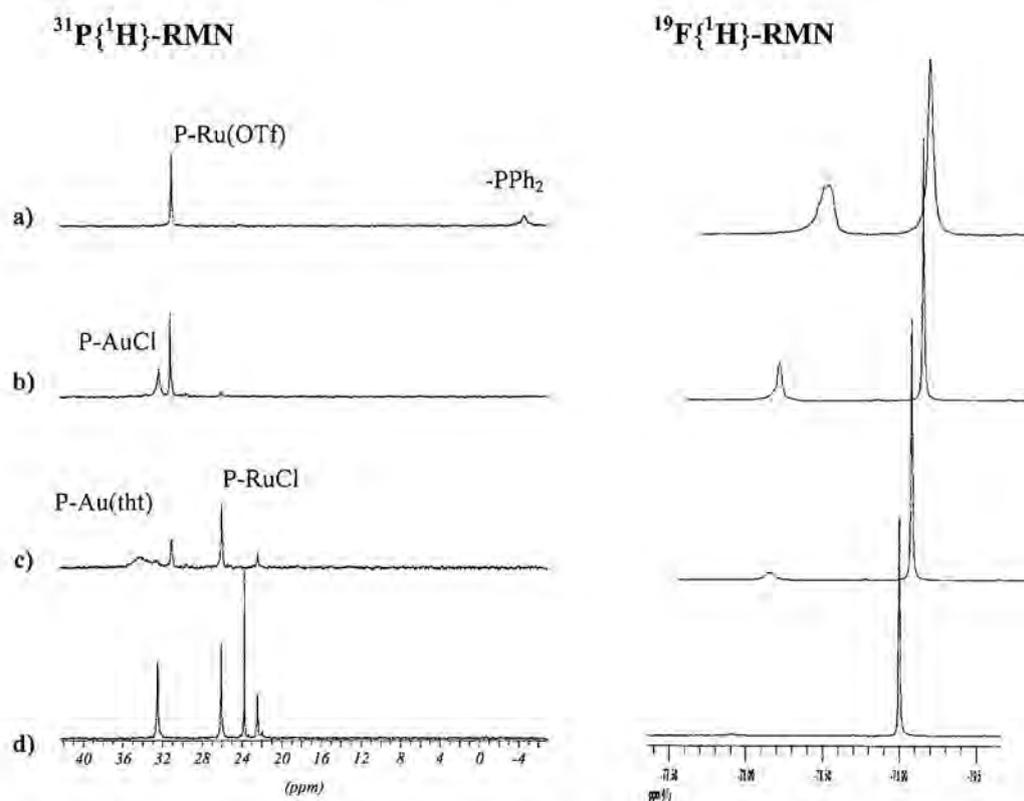
En un nuevo ensayo, la adición a la solución de reacción (mezcla de  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$  y  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{tht})]_4^{8+}$ ) de la cantidad estequiométrica de  $(\text{PPh}_4)\text{Cl}$  llevó a la obtención del dendrímero  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$  (esquema 5.7). El nuevo compuesto se aisló en forma de un sólido amarillo y se caracterizó por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

Es un hecho interesante que, tras dejar la solución del compuesto  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$  en solución durante unas horas, se produjo la descoordinación parcial de  $[\text{AuCl}(\kappa^1\text{-P-PPh}_2\text{py})]$  y se obtuvo el rutenodendrímero con un ligando cloro y un ligando triflato (esquema 5.7). La labilidad de este metaloligando puede ser atribuida a la presencia del ligando cloro que reduce la carga positiva del centro metálico de rutenio y facilita, por lo tanto, la descoordinación del metaloligando  $[\text{AuCl}(\kappa^1\text{-P-PPh}_2\text{py})]$ . Este hecho fue ratificado mediante un estudio teórico que se

discutirá más adelante y en el que las cargas obtenidas con los orbitales naturales de enlace (cargas NBO) permitieron confirmar que se producía una reducción significativa de la carga atómica del rutenio cuando pasaba de estar coordinado al ligando triflato al ligando cloro: desde +0,25 para Ru-OTf hasta +0,09 para Ru-Cl.

Dado que el proceso de migración del ligando cloro entre dos centros metálicos no tenía precedente en la literatura decidimos estudiar el comportamiento de los compuestos  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_8^{8+}$  y  $\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_8^+$ .

El metalodendrímico de tercera generación  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_8^{8+}$  mostró el mismo comportamiento que el metalodendrímico de primera generación. En la figura 5.17 se muestra la evolución de los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  durante la migración del ligando cloro.



**Figura 5.17** a) Espectros de RMN de  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$ . b) Espectros de RMN de  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_8^{8+}$  registrado a los 5 minutos de la adición de  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  sobre una solución a. c) Espectros de RMN de la solución anterior tras permanecer 7 horas a  $T^\circ$  ambiente: mezcla de  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_8^{8+}$  y  $3[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{tht})]_8^{16+}$ . d) Espectros de RMN de  $3[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_8^{8+}$  obtenido tras la adición de  $(\text{PPh}_4)\text{Cl}$ .

El espectro a) de la figura muestra el RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto de partida  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$ . En él se observan dos señales, una a 31,0 ppm generada por el grupo  $\text{-PPh}_2\text{Ru}(\text{OTf})$  y la otra a  $-4,6$  ppm debida al grupo difenilfosfina terminal. Cuando a una solución de este compuesto en diclorometano se le adiciona el compuesto  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  se obtiene el espectro b), que corresponde al espectro del compuesto  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_8^{8+}$ . Como se puede observar en la figura, la señal debida a la unidad  $\text{-PPh}_2\text{Ru}(\text{OTf})$  no varía su posición mientras que la señal del grupo difenilfosfina se desplaza desde  $-4,6$  ppm hasta 32,4 ppm como resultado de la metalación. Cuando la solución de reacción se deja a temperatura ambiente durante siete horas el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  varía considerablemente (espectro c). Así, aparece una nueva señal a 26,1 ppm que se asigna al grupo  $\text{-PPh}_2\text{RuCl}$  como resultado de la migración del ligando cloro desde el oro hacia el centro de rutenio. Del mismo modo aparece una nueva señal ancha que se asigna al grupo  $\text{-PPh}_2\text{Au}(\text{tht})$ . La adición de  $(\text{PPh}_4)\text{Cl}$  a la solución c) da lugar al espectro d). En este espectro se pueden observar las señales de las unidades  $\text{-PPh}_2\text{RuCl}$  y  $\text{-PPh}_2\text{AuCl}$ , a  $\delta = 26,1$  y 32,5 ppm, respectivamente, del compuesto  $3[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_8^{8+}$ . La señal que aparece a 23,7 ppm es la generada por el catión  $\text{PPh}_4^+$  y la que aparece a 22,4 ppm se debe al metalodendrímico de rutenio con un ligando cloro y un ligando triflato, resultado de la descoordinación del fragmento metálico de oro de la periferia del dendrímico.

El compuesto modelo  $\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]^+$  en solución de diclorometano también evolucionó hacia la especie  $\text{M}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{tht})]^{2+}$ . Sin embargo, cabe remarcar que en este caso la migración tuvo lugar mucho más lentamente (la composición de la mezcla de reacción fue, aproximadamente, 1:10 tras 12 horas en solución, frente a la 3:2 observada para los metalodendrímeros tras permanecer 4 horas en solución). Debido a que el entorno electrónico del rutenio es prácticamente el mismo en los tres compuestos,  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$ ,  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_8^{8+}$  y  $\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]^+$ , el diferente comportamiento para el proceso de transferencia del ligando cloro sólo puede ser explicado a través de efectos estéricos. En otras palabras, la congestión estérica existente alrededor del núcleo de rutenio en los metalodendrímeros facilitaría la salida

del grupo triflato más voluminoso, favoreciendo su substitución por el ligando cloro. De este modo, se puede hablar de un efecto dendrítico provocado por la congestión estérica que éste genera.

Debido a la singularidad de la reacción de migración nos pareció interesante sintetizar otros dendrímeros que contuviesen otros metales con ligando cloro en la superficie, para examinar de este modo el alcance del proceso. Dado el interés que presentan los metalodendrímeros para su aplicación en el campo de la catálisis, se sintetizaron especies que contuvieran metales activos en procesos catalíticos, como son el paladio y el rodio. A continuación se describirán los resultados obtenidos.

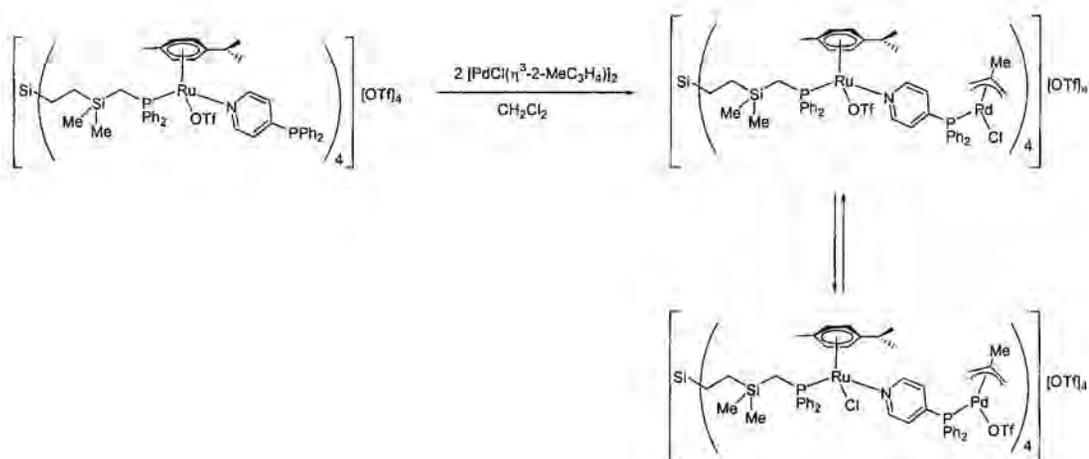
#### 5.4.2 Metalodendrímeros de rutenio y paladio.

Siguiendo la misma estrategia sintética utilizada en la obtención de dendrímeros de rutenio y oro, se abordó la síntesis de nuevos dendrímeros con dos capas de metales, en este caso de rutenio y paladio.

Para ello se hizo reaccionar el dendrímero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  con el compuesto  $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-2-Me-C}_3\text{H}_4)]_2^{19}$ , en cantidades estequiométricas y utilizando diclorometano como disolvente (esquema 5.8). La reacción condujo a la rápida paladación del dendrímero, de acuerdo con las observaciones ya descritas por nuestro grupo de investigación<sup>12</sup>. No obstante, al mantener la mezcla de reacción en agitación a temperatura ambiente durante una hora se observó la precipitación de un sólido amarillo, que se filtró y se secó al vacío.

El nuevo compuesto se caracterizó por resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y de  $^1\text{H}$  utilizando nitrometano deuterado como disolvente, debido a su insolubilidad en cloroformo, diclorometano y acetona.

El análisis espectroscópico de los resultados reveló que se había obtenido el producto esperado  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$  pero no de forma pura sino mezclado, en proporción molar 1:1, con el compuesto  $1[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{OTf})]_4^{4+}$ , resultado de la migración del ligando cloro desde del paladio hacia el rutenio (esquema 5.8).

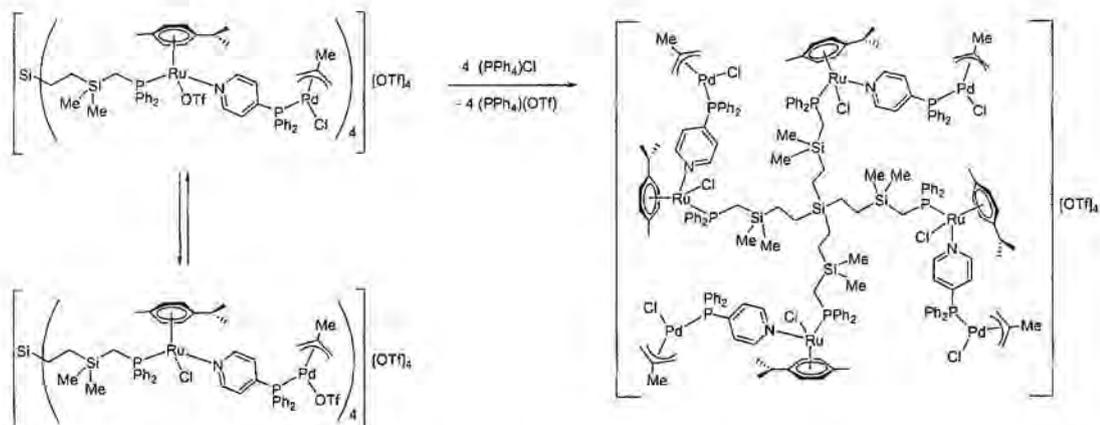


**Esquema 5.8** Síntesis de los metalodendrimeros  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$  y  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{OTf})]_4^{4+}$ .

De nuevo, la resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  resultó muy útil en la detección del proceso de migración del ligando cloro. Así, el núcleo de fósforo de la unidad  $\text{-PPh}_2\text{RuX}$  resuena a  $\delta = 27,9$  ppm si X es triflato y a  $\delta = 23,4$  ppm si es el ligando cloro el coordinado. La señal generada por el núcleo de fósforo de la unidad  $\text{-PPh}_2\text{Pd}$  también se desplaza como resultado de la migración del ligando cloro, desde 21,6 ppm en  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$  hacia 20,8 ppm en  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{OTf})]_4^{4+}$ .

La adición de la cantidad equimolar de  $(\text{PPh}_4)\text{Cl}$  sobre la mezcla de  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$  y  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{OTf})]_4^{4+}$  llevó a la obtención del compuesto  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$  que posee ligandos cloro unidos a los centros metálicos de rutenio y de paladio (esquema 5.9).

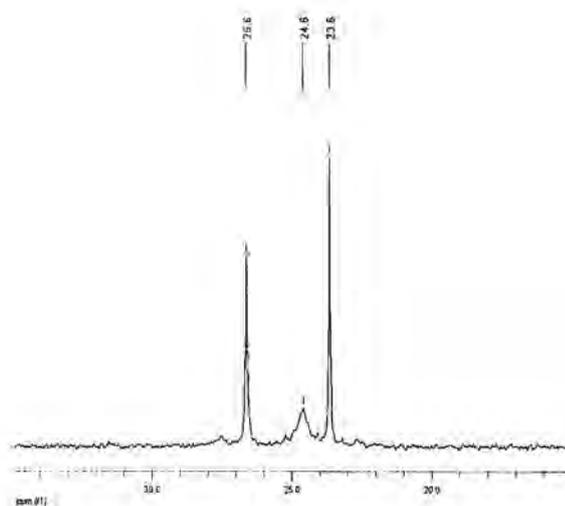
## 5. Dendrímeros con dos capas metálicas.



**Esquema 5.9** Síntesis del compuesto  $\mathbf{I}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$ .

Este compuesto es soluble en diclorometano o acetona, al contrario que sus precursores, y se caracterizó por resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y de  $^1\text{H}$ .

En la figura 5.18 se muestra el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del metalodendrímtero  $\mathbf{I}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$ . En él se observan tres señales: la señal a  $\delta = 26,6$  ppm se asigna al ligando fosfina coordinado al rutenio mientras que la señal ancha que aparece a  $\delta = 24,6$  ppm se asigna al grupo Pd-PPh<sub>2</sub>; por último, la señal estrecha a  $\delta = 23,6$  ppm es la generada por la unidad (PPh<sub>4</sub>)OTf, que impurifica el producto.



**Figura 5.18** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $\mathbf{I}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$  realizado en  $\text{CDCl}_3$ .

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $1[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$ , realizado en cloroformo deuterado, dio lugar a señales anchas, algunas de ellas mal definidas (figura 5.19). No obstante, es posible diferenciar una única señal para  $\text{H}_\alpha$  a  $\delta = 8,72$  ppm. Los hidrógenos enlazados a los carbonos  $sp^2$  del ligando *p*-cimeno se observan como singuletes anchos en la zona comprendida entre 4,57-5,48 ppm. Los metilos del grupo isopropilo se observan como dos dobletes, a  $\delta = 1,07$  y  $0,93$  ppm. También se observan bien definidos los dos metilos diastereotópicos unidos al átomo de silicio, a desplazamientos químicos de  $-0,38$  y  $-0,65$  ppm. Por otro lado las señales más anchas se observan para los protones del ligando alilo ( $\delta = 1,98\text{-}3,58$  ppm).

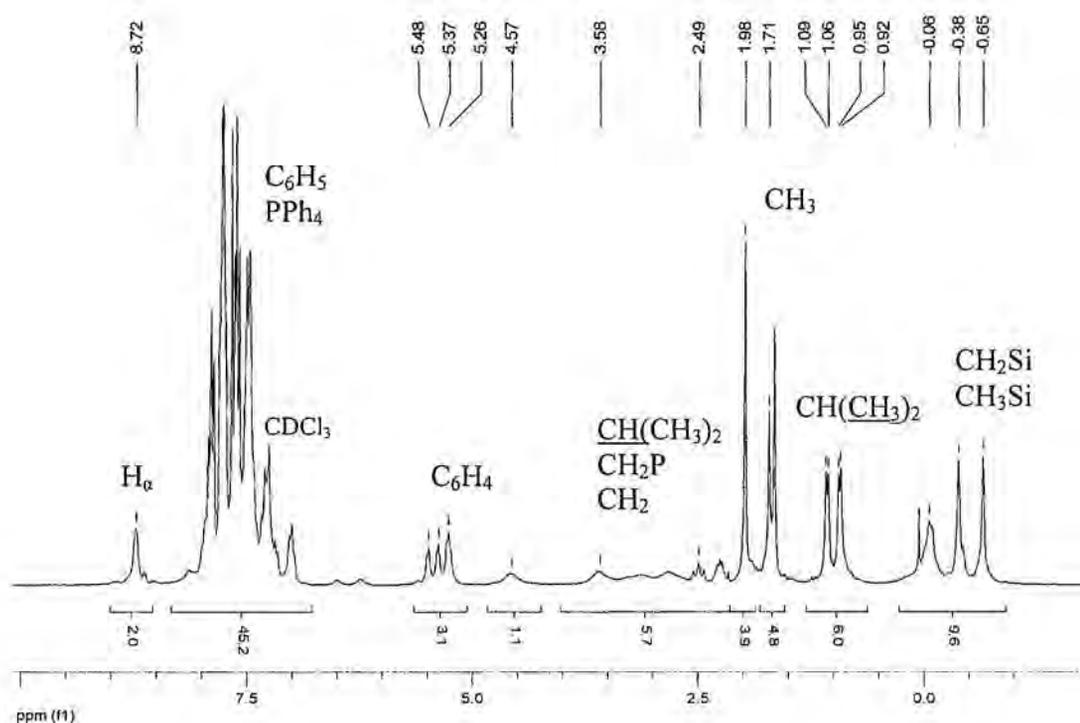


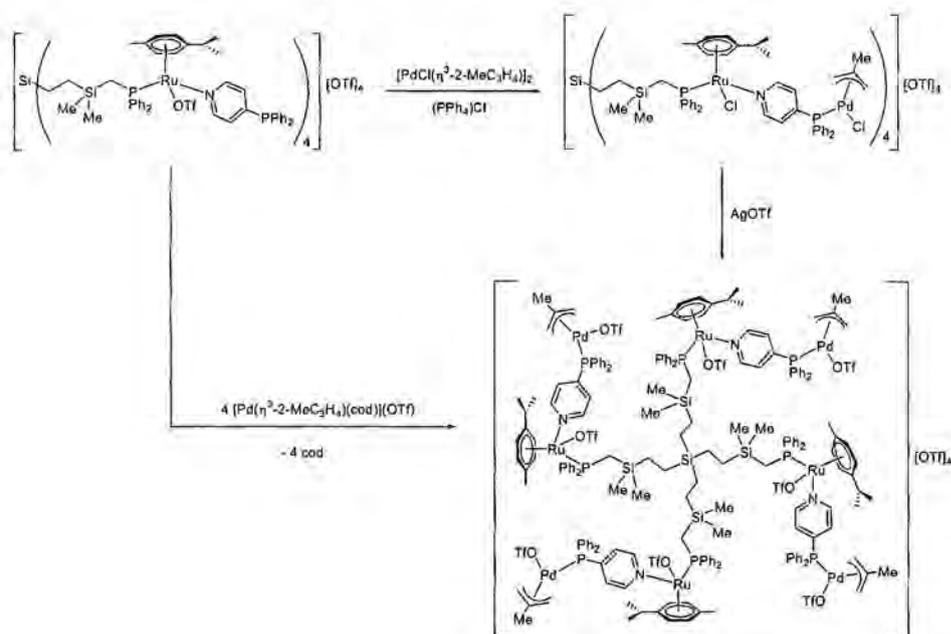
Figura 5.19 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $1[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$  realizado en  $\text{CDCl}_3$ .

De nuevo, tal y como ocurría con el compuesto análogo de rutenio y oro, este dendrímero resultó ser inestable en solución y se observó la descoordinación del fragmento de paladio  $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-}2\text{-Me-C}_3\text{H}_4)(\kappa^1\text{-}P\text{-PPh}_2\text{py})]$ , favorecida por la coordinación de un ligando cloro al centro de rutenio, que hace disminuir su carga y labiliza el enlace Ru-N.

El mismo compuesto  $1[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$  puede ser obtenido mediante la reacción directa del dendrímero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  con  $(\text{PPh}_4)\text{Cl}$  y  $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-2-Me-C}_3\text{H}_4)]_2$ , utilizando diclorometano como disolvente. Sin embargo, no es posible purificar el producto, que se obtiene mezclado con  $(\text{PPh}_4)\text{OTf}$ , debido a su inestabilidad en solución (esquema 5.10).

Así pues, el siguiente objetivo fue obtener un compuesto puro que fuese estable en solución. La abstracción de todos los ligandos cloro, tanto del rutenio como del paladio, utilizando triflato de plata, podría ser una vía sintética. Así, a la solución en diclorometano de  $1[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$  se adicionó  $\text{AgOTf}$  y precipitó un sólido amarillo, que resultó ser el dendrímero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{OTf})]_4^{4+}$ , estable en solución y libre de impurezas.

Un proceso alternativo, más simple, de obtener el mismo producto era la reacción del dendrímero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  con el compuesto  $\text{Pd}(\eta^3\text{-2-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{cod})][\text{OTf}]^{20}$ . Para ello, sobre una solución del dendrímero en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se adicionó la cantidad estequiométrica de  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{cod})][\text{OTf}]$  disuelta en el mismo disolvente. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante una hora y el sólido amarillo obtenido se filtró y se lavó sucesivas veces con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



Esquema 5.10 Síntesis del compuesto  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{OTf})]_4^{4+}$ .

El nuevo dendrímero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{OTf})]_4^{4+}$ , obtenido con un 63 % de rendimiento, se caracterizó por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ , utilizando nitrometano deuterado como disolvente.

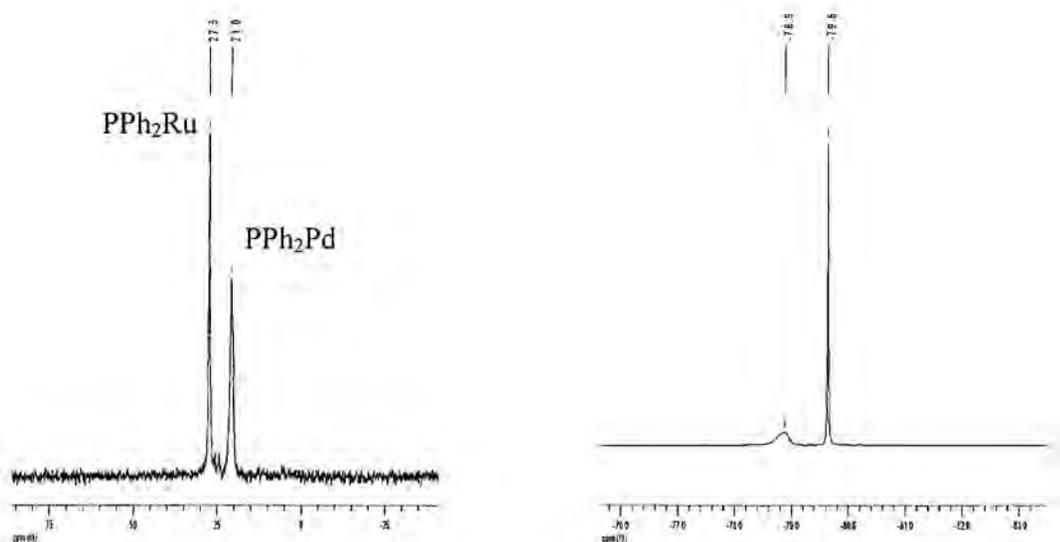


Figura 5.20 Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  de  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{OTf})]_4^{4+}$  en  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ .

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostró dos señales a 27,5 ppm y 21,0 ppm que se asignaron, respectivamente, a los grupos  $\text{Ru-PPh}_2$  y  $\text{Pd-PPh}_2$ . En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  se observa una estrecha a -79,6 ppm que corresponde al ligando triflato libre y otra señal más ancha a -78,9 ppm que se asignó al ligando triflato coordinado al centro metálico de rutenio (figura 5.20).

Como se puede observar en la figura 5.21, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  dio lugar a señales anchas, mal definidas, probablemente debido a la existencia de procesos dinámicos en solución como consecuencia de la presencia de ligandos triflato lábiles, tanto en la esfera de coordinación del rutenio como en la del paladio.

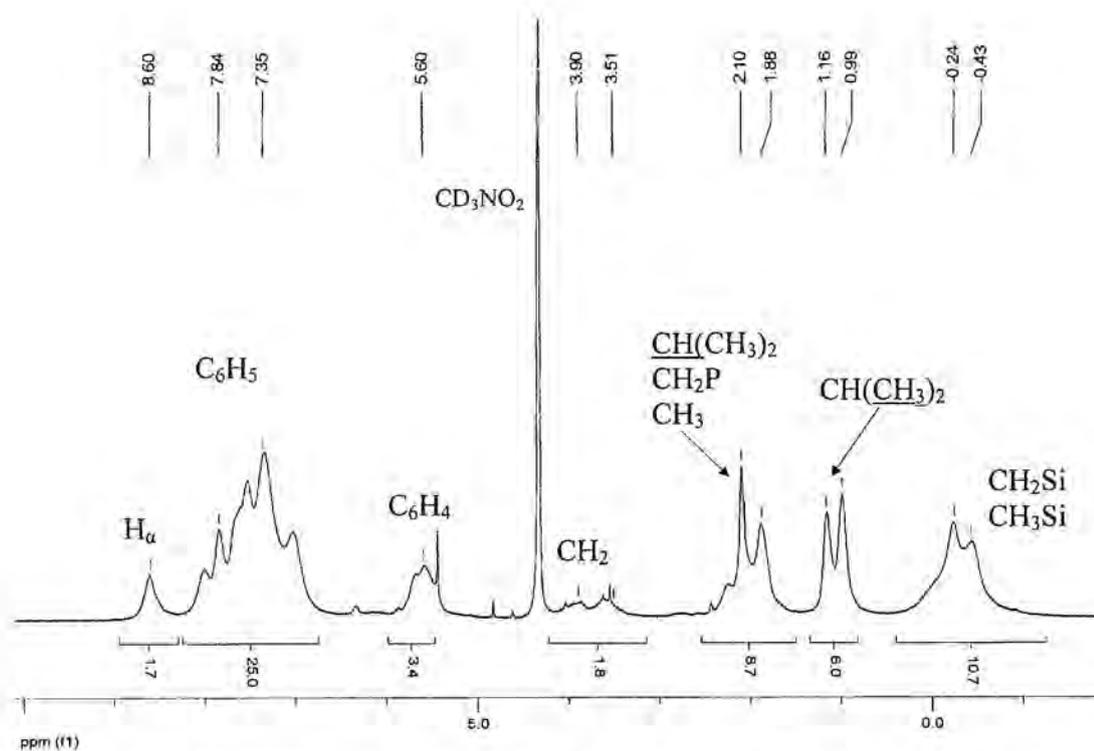


Figura 5.21 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{OTf})]_4^{4+}$  realizado en  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ .

De los resultados expuestos anteriormente, es importante remarcar que ha sido posible obtener cuatro isómeros del dendrímico que posee una capa de rutenio y una de paladio en la periferia, en función del ligando que se encuentre coordinado a cada metal, ya sea cloro o triflato (figura 5.22).

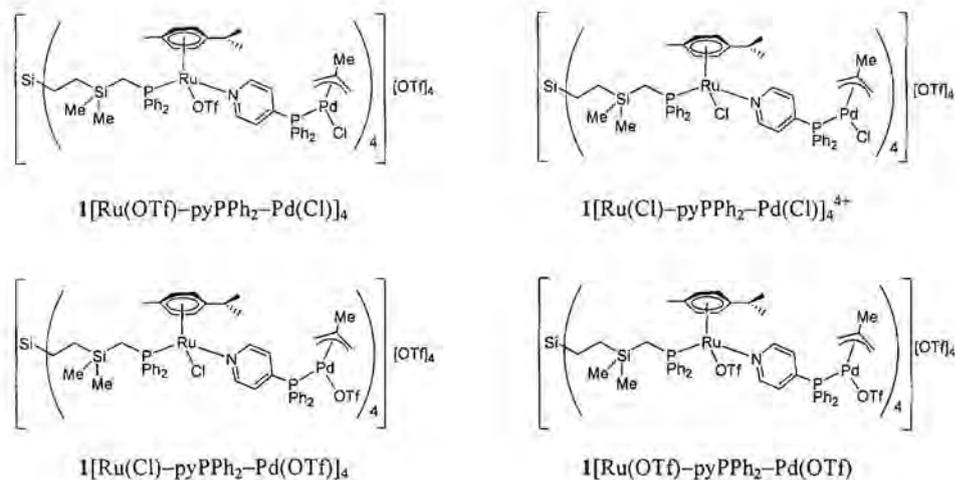


Figura 5.22 Isómeros del metalodendrímico bimetalico de rutenio y paladio.

Además, el compuesto  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{OTf})]_4^{4+}$ , que es el más estable de los cuatro dendrímeros, abre la posibilidad de ser usado como producto de partida para la obtención de dendrímeros con tres capas de metales debido a que los átomos de paladio poseen un ligando triflato lábil que podría facilitar la entrada de un nuevo fragmento metálico a la periferia del dendrímero.

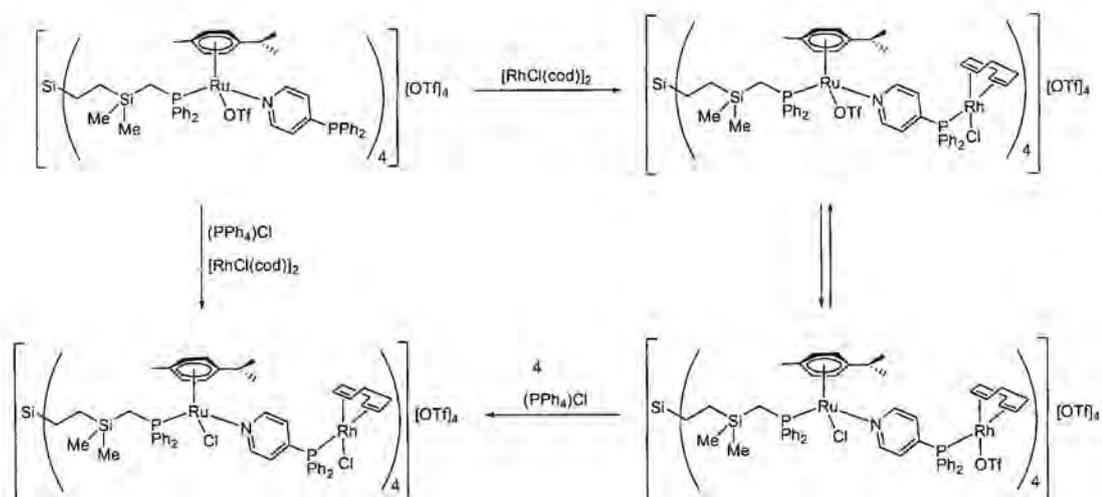
### 5.4.3 Metalodendrímeros de rutenio y rodio.

Llegados a este punto habíamos comprobado que la migración del ligando cloro desde el centro metálico de la capa más externa hacia el rutenio más interno era un proceso que se daba tanto si el segundo metal era oro como si se trataba de paladio aunque se habían observado diferencias significativas. En el caso del compuesto de rutenio y oro  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$  la migración solamente se producía si el medio de reacción contenía el ligando tetrahidrotiofeno, por lo que fue posible obtener el compuesto mencionado en forma pura y caracterizarlo. Sin embargo, para los dendrímeros con una capa metálica de rutenio y una de paladio, en ningún caso se pudo aislar el compuesto  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$  puro, dado que aparecía siempre mezclado con  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{OTf})]_4^{4+}$ .

Así, decidimos proseguir este estudio investigando el comportamiento de un nuevo dendrímero con dos capas de metales: rutenio y rodio. Una vez más, el dendrímero de partida fue  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$ . La reacción de este compuesto, en diclorometano, con el dímero  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  llevó a la obtención del compuesto  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Rh}(\text{Cl})]_4^{4+}$  (esquema 5.11). El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la solución mostró dos señales, una a  $\delta=31,0$  ppm debida a la unidad  $\text{-PPh}_2\text{Ru}$ , que no varió prácticamente su posición con respecto a la señal del producto de partida, y la otra a  $\delta=31,8$  ppm, en forma de doblete, con una constante de acoplamiento  $^1J(\text{PRh})=150\text{Hz}$ , atribuida al grupo  $\text{-PPh}_2\text{Rh}$ .

El comportamiento en solución de diclorometano del compuesto  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Rh}(\text{Cl})]_4^{4+}$  fue similar al observado en los anteriores dendrímeros con dos capas metálicas. Así, el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la solución mostró, tras pocos minutos, la aparición de dos nuevas señales a  $\delta=26,4$  ppm para  $\text{-PPh}_2\text{RuCl}$  y

a  $\delta = 23,1$  ppm (doblete,  $^1J(\text{PRh}) = 148\text{Hz}$ ) para la unidad  $-\text{PPh}_2\text{Rh}(\text{OTf})$  que evidenciaban de nuevo la existencia del proceso de migración del ligando cloro, en este caso, desde el centro metálico de rodio(I) hacia el rutenio(II).



Esquema 5.11 Síntesis de los metalodendrímeros de rutenio y rodio.

La adición de  $(\text{PPh}_4)\text{Cl}$  a la mezcla de reacción permitió la obtención del compuesto  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Rh}(\text{Cl})]_4^{4+}$  como resultado de la coordinación del ligando cloro a los centros metálicos de rutenio y de rodio. A diferencia de  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$  y  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$ , el dendrímero  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Rh}(\text{Cl})]_4^{4+}$  resultó ser estable en solución y solo se observaron trazas de descoordinación del fragmento  $[\text{RhCl}(\kappa^1\text{-P-pyPPh}_2)]$  tras dejar el producto en solución durante 24 horas. Por ello, fue posible registrar, además de los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y de  $^1\text{H}$ , el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

En la figura 5.23 se muestra el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Rh}(\text{Cl})]_4^{4+}$ . Se observa una señal a 29,6 ppm, en forma de doblete ( $^1J(\text{PRh}) = 155\text{ Hz}$ ) generada por el grupo difenilfosfina enlazado al rodio. La señal que aparece a un desplazamiento químico de 25,0 ppm se asigna al grupo  $\text{Ru-PPh}_2$  mientras

que la que se observa a 22,1 ppm corresponde al compuesto  $(PPh_4)OTf$ , que impurifica el producto.

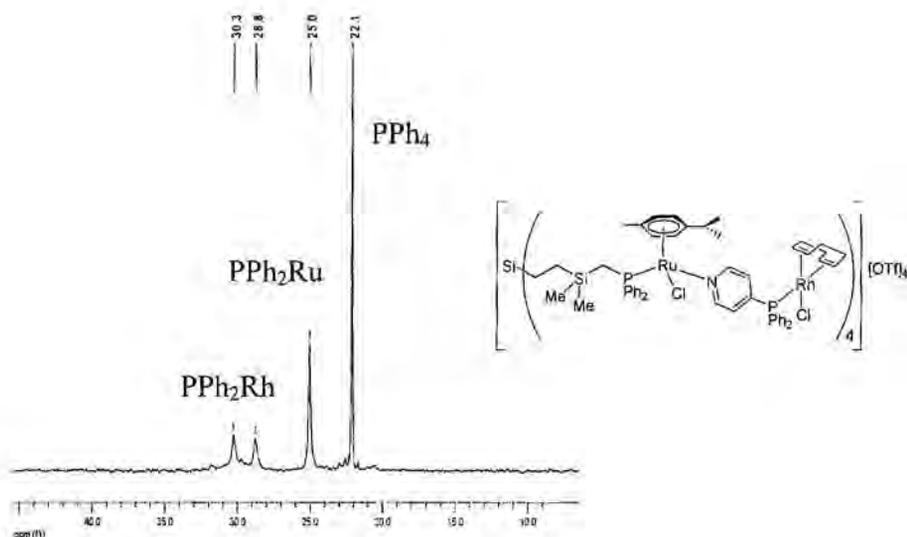


Figura 5.23 Espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  de  $1[Ru(Cl)-pyPPh_2-Rh(Cl)]_4^{4+}$  realizado en  $CDCl_3$ .

El espectro de RMN de  $^1H$  del mismo metalodendrímtero se muestra en la figura 5.24. Las integrales relativas de las señales de los diferentes grupos están de acuerdo con la estructura que se propone y los valores que se observan tanto para el dendrímtero como para los ligandos *p*-cimeno y 4-piridildifenilfosfina son comparables a los observados para los metalodendrímteros previamente descritos. Los protones enlazados a los carbonos  $sp^2$  del ligando ciclooctadieno se observan en forma de dos singuletes anchos, a 3,10 ppm o en la zona 5,2-5,6 ppm, según ocupen la posición *cis* o *trans* con respecto al ligando fosfina, respectivamente. En el intervalo de desplazamientos químicos de 5,2-5,6 ppm se observan también, los protones del anillo aromático del ligando *p*-cimeno, por lo que no es posible asignarlos con precisión.

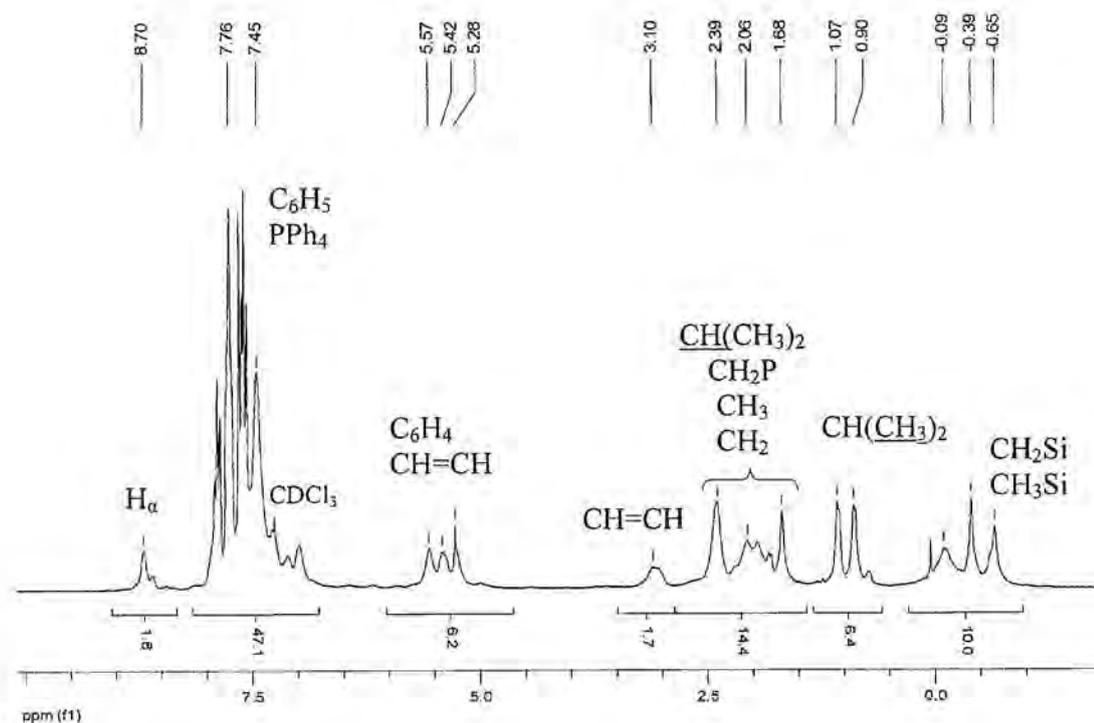


Figura 5.24 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Rh}(\text{Cl})]_4^{4+}$  realizado en  $\text{CDCl}_3$ .

En resumen, podemos concluir que el comportamiento de los dendrímeros bimetalicos de rutenio y rodio es muy similar al comportamiento de los dendrímeros de rutenio/oro y de rutenio/paladio.

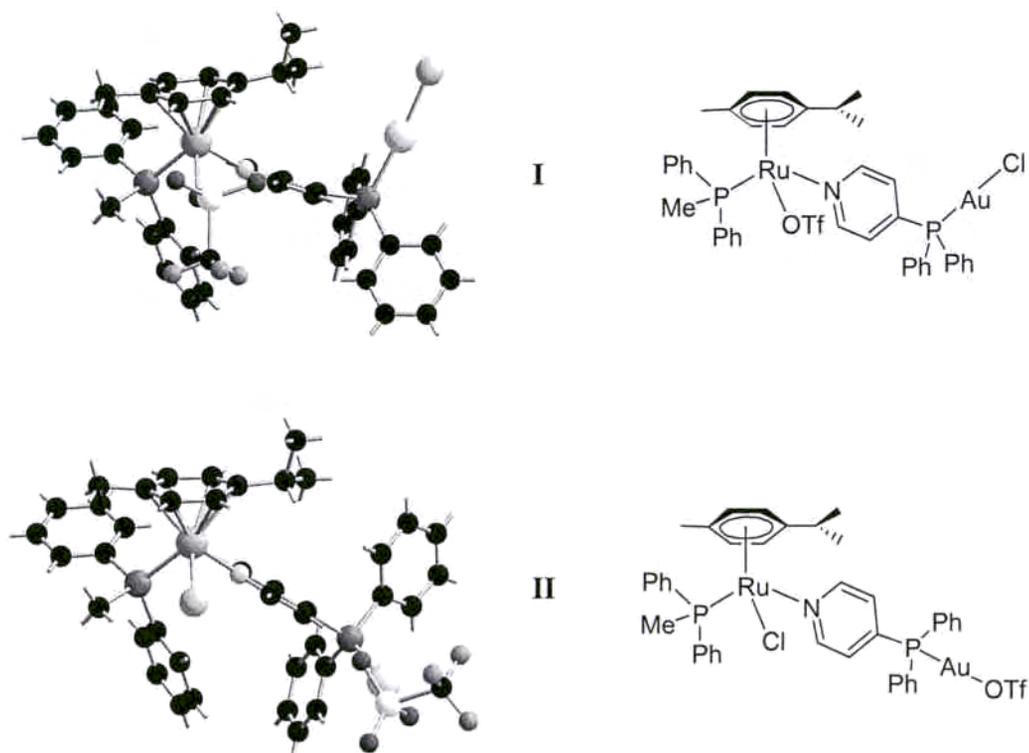
La presencia de un ligando lábil ciclooctadieno en la esfera de coordinación del centro metálico de rodio de la periferia hizo que nos planteáramos la síntesis de un dendrímero con tres capas metálicas. Para ello, se adicionó sobre una solución de  $[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Rh}(\text{Cl})]_4^{4+}$  en diclorometano el compuesto 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (dppf). Sin embargo, la rotura del enlace fósforo-rodio del compuesto de partida para generar la especie  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dppf})]\text{Cl}$  fue el proceso predominante y no fue posible obtener el dendrímero trimetalico de Ru/Rh/Fe.

### 5.4.4 Cálculos teóricos.

La singularidad del proceso de migración del ligando cloro observado para los dendrimeros con dos capas de metales aconsejó la realización de cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad para conocer las estabilidades relativas de las diferentes especies involucradas en este proceso, en colaboración con el Dr. Eliseo Ruiz del grupo de *Estructura Electrónica del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona*.

Las especies estudiadas fueron los dendrimeros de rutenio/oro y los de rutenio/paladio. A continuación, se describirán los resultados obtenidos.

En el caso de los compuestos de rutenio/oro se optimizó la geometría de tres estructuras modelo:  $\mathbf{M}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]^+$  (**I**),  $\mathbf{M}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{OTf})]^+$  (**II**) y  $\mathbf{M}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{tht})]^{2+}$  (**III**). En todas ellas el ligando fosfina enlazado al rutenio es la metildifenilfosfina, que se utilizó como modelo de los ligandos dendríticos para facilitar los cálculos. En la figura 5.25 se muestran las geometrías optimizadas de estas estructuras modelo.



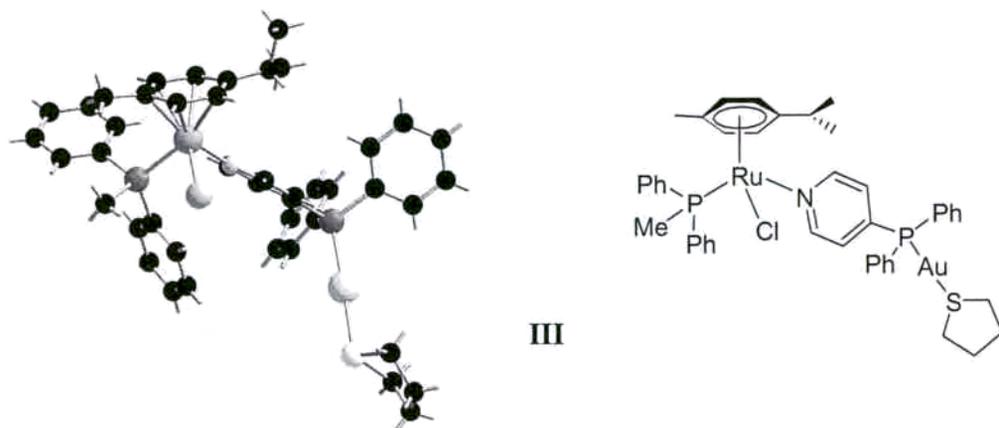
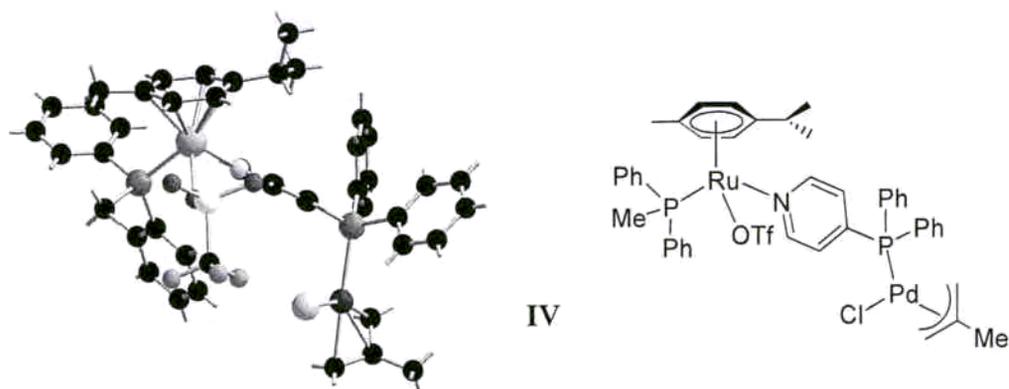


Figura 5.25 Estructuras optimizadas para los compuestos de rutenio y oro.

Para los compuestos de rutenio/paladio se optimizaron las geometrías de los compuestos  $M[Ru(OTf)-pyPPh_2-Pd(Cl)]^+$  (IV) y  $M[Ru(Cl)-pyPPh_2-Pd(OTf)]^+$  (V) con la metildifenilfosfina como modelo simplificado del ligando dendrítico (figura 5.26). Las coordenadas cartesianas de todos estos compuestos modelo optimizados se incluyen en el anexo de esta memoria.



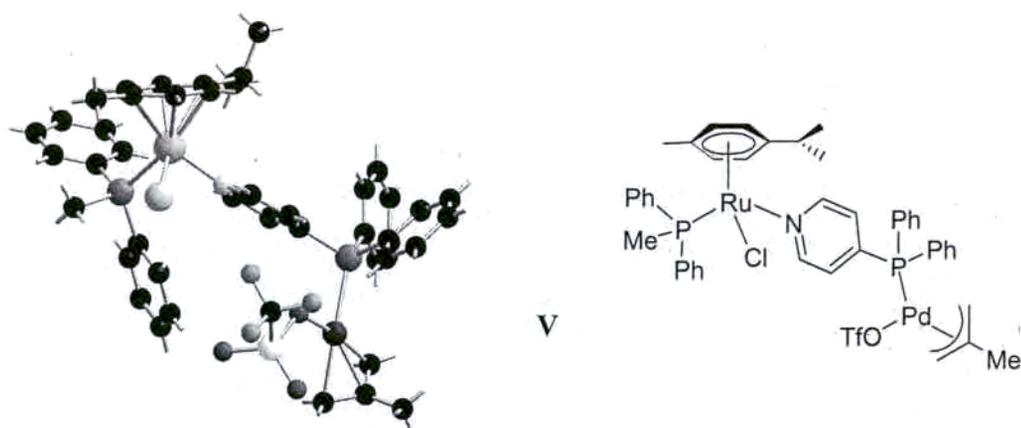


Figura 5.26 Estructuras optimizadas para los compuestos de rutenio y paladio.

La diferencia de energías calculada para la migración del ligando cloro muestra un comportamiento diferente entre los sistemas de rutenio/oro y rutenio/paladio.

En ambos casos, el isómero más estable es el que posee el ligando triflato coordinado al centro de rutenio y el cloro unido al otro centro metálico (Au: estructura **I** o Pd: estructura **IV**), frente a los isómeros con el ligando cloro unido al rutenio y el triflato al segundo centro metálico (estructuras **II** y **V**). Sin embargo, la diferencia de energías entre ambos isómeros es de 12,4 Kcal/mol para los sistemas de Ru/Au y de solamente 1,8 Kcal/mol para los sistemas de Ru/Pd.

Estos valores estarían de acuerdo con nuestras observaciones experimentales en cuanto a que con el sistema de rutenio y paladio se obtenía una mezcla, en proporción molar 1:1, de  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{Cl})]_4^{4+}$  y  $1[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Pd}(\text{OTf})]_4^{4+}$ . Estos dos compuestos tendrían, pues, energías similares. Del mismo modo, la mayor diferencia de energías entre los isómeros  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$  y  $1[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{OTf})]_4^{4+}$  justificaría la posibilidad de aislar y caracterizar el primero de ellos sin que tuviera lugar la migración de ligando cloro. Experimentalmente se corroboró esta hipótesis ya que al eliminar del medio el ligando tetrahidrotiofeno, el compuesto  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$  resultó ser estable en solución.

Por otro lado, los cálculos muestran que la energía del enlace Ru-O es solamente 4,4 Kcal/mol mayor que el valor de la energía del enlace Ru-Cl. Esta pequeña diferencia de energía entre ambos enlaces explica el equilibrio entre las especies **I** y **II-III** y entre

IV y V. Sin embargo, esta diferencia parece estar compensada por efectos estéricos, debido al mayor volumen del ligando triflato con respecto del ligando cloro. Experimentalmente, para los sistemas de rutenio/oro se observó una migración mucho más rápida del ligando cloro desde el oro hacia el rutenio en los sistemas dendríticos (tras pocos minutos) frente al modelo mononuclear, para el cual solamente se observó un 10% del compuesto resultante de la migración tras permanecer 12 horas en solución.

Una explicación simple del diferente comportamiento entre los sistemas Ru/Au y Ru/Pd podría basarse en el hecho de que el centro metálico de oro es más blando que el de paladio y, por consiguiente, con una mayor preferencia para unirse al ligando cloro que al ligando triflato. Desde un punto de vista geométrico, si se observan las figuras de los modelos optimizados, vemos que la proximidad entre los ligandos cloro y triflato en los sistemas de paladio podría también favorecer la migración del ligando en estos sistemas dendríticos de Ru/Pd.

Para los sistemas de rutenio y oro la migración parcial del ligando cloro, posiblemente, esté inducida tanto por la presencia del tetrahidrotiofeno en el medio de reacción como por efectos estéricos. El enlace Au-S es especialmente fuerte y puede competir en la coordinación del metal con los ligandos aniónicos triflato y cloruro, aunque esta última energía de enlace sea la más fuerte. Así, la energía calculada para el enlace Au-S es 35,1 Kcal/mol mayor que la calculada para el enlace Au-O cuando el ligando es el triflato. De este modo, ésta podría ser la fuerza conductora del proceso de migración del cloro para la obtención de  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{tht})]_4^{8+}$ . Experimentalmente, se observó que la migración del ligando cloro producía un desplazamiento de las señales generadas por el tetrahidrotiofeno en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , como resultado de su coordinación al oro. Sin embargo, el sistema más estable es el que corresponde al producto  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$ . Este hecho se corroboró de nuevo experimentalmente, ya que la adición de  $(\text{PPh}_4)\text{Cl}$  sobre una solución de  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{tht})]_4^{4+}$  llevó a la obtención del producto resultante del desplazamiento del ligando lábil tetrahidrotiofeno por el ligando cloro.

## 5.5 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] a) G. R. Newkome, F. Vögtle, C. N. Moorefield, *Dendrimers and Dendrons*, Wiley: New York, **2001**. b) D. A. Tomalia, H. D. Durst, *Top. Curr. Chem.* Ed. E. Weber, Springer, Berlin, **1993**. c) G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689. d) A. W. Bosman, H. M. Janssen, W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665. e) J. P. Majoral, A. M. Caminade, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 845. f) J. P. Majoral, A. M. Caminade, V. Maraval, *Chem. Commun.* **2002**, 2929. g) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 884. h) V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, F. Puntoriero, S. Serroni, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219-221*, 545. i) V. Balzani, F. Vögtle, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 867.
- [2] N. Feeder, J. Geng, P. G. Goh, B. F. G. Johnson, C. M. Martin, D. S. Shephard, W. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1661.
- [3] a) D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2991. b) G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1828. c) R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3717. d) G. D. Engel, L. H. Gade, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8(18)*, 4319.
- [4] a) F. J. Stoddart, T. Welton, *Polyhedron* **1999**, *18*, 3575. b) A. M. Caminade, R. Laurent, B. Chaudret, J. P. Majoral, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 793. c) M. Dasgupta, M. B. Peori, A. K. Kakkar, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 223. d) O. Rossell, M. Seco, I. Angurell, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 803. e) I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, C. M. Casado, C. Pascual, B. Alonso, F. Lobete, *Advances in dendritic Macromolecules* (Ed.: Newkome G. R.), JAI Press: Greenwich, CT, **1996**, *3*, 151-195. f) I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 395. g) P. A. Chase, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *J. Organometal. Chem.* **2004**, *689*, 4016. h) S. Arévalo, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Organometallics* **2001**, *20*, 2583.
- [5] G.-X. Liu, J. R. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, *15*, 5257.
- [6] S. Achar, C.E. Immoos, M. G. Hill, V. J. Catalano, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2314.

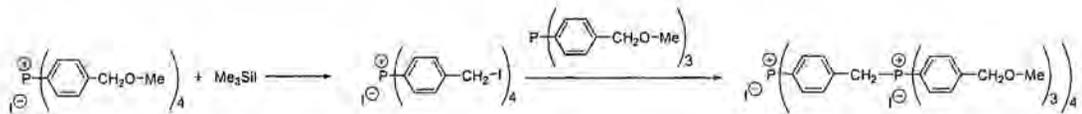
- [7] K. Onitsuka, A. Iuchi, M. Fugimoto, S. Takahashi, *Chem. Commun.* **2001**, 741.
- [8] K. Onitsuka, H. Kitajima, M. Fugimoto, A. Iuchi, F. Takei, S. Takahashi, *Chem. Commun.* **2002**, 2576.
- [9] a) H. Lang, B. Lüthmann, *Adv. Mat.* **2001**, *13*, 1523. b) S. Back, T. Stein, J. Kralik, C. Weber, G. Rheinwald, L. Zsolnai, G. Huttner, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 123. c) T. Stein, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 142.
- [10] a) G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2944. b) A. Juris, V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, G. Frei, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1491. c) V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serón, M. Ventura, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26.
- [11] E. C. Constable, P. Haverson, M. Oberholzer, *Chem. Commun.* **1996**, 1821.
- [12] M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Muller, J. I. Ordinas, M. Font-Bardia, X. Solans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2477.
- [13] a) Benito, M.; Rossell, O.; Seco, M.; Segalés, G. *Organometallics* **1999**, *18*, 5191. b) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 247. c) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, V. Maraval, R. Laurent, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 33. d) O. Rossell, M. Seco, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Gold Bulletin* **2001**, *34(3)*, 88.
- [14] M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 245.
- [15] M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1526.
- [16] C. M. Casado, B. González, I. Cuadrado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2135.
- [17] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, G. Bianchini, A. Drozdov, V. Vertlib, S. Troyanov, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *651*, 5.
- [18] M. B. Peori, A. K. Kakkar, *Organometallics* **2002**, *21*, 3860.
- [19] W. T. Dent, R. Long, A. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1964**, 1585.
- [20] D.A. White, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 55-62.

## **6. Dendrímeros de fósforo.**

## 6.1 INTRODUCCIÓN.

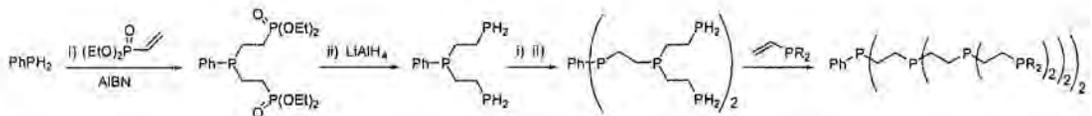
Los dendrímeros que contienen átomos de fósforo en su estructura han merecido la atención de diversos grupos de investigación dada la conocida capacidad coordinativa de este elemento, que, según su localización, puede ofrecer interesantes centros reactivos, ya sea en el *core*, en las ramas o en la superficie del dendrímero<sup>1</sup>.

Para la obtención de este tipo de dendrímeros se ha utilizado, en todos los casos, procedimientos divergentes. El primer ejemplo fue descrito por Rengan y Engel, en 1990, utilizando la repetición de dos etapas las cuales permitían obtener una sal de fosfonio en cada punto de ramificación<sup>2</sup> (esquema 6.1).



Esquema 6.1 Síntesis de un dendrímero de fósforo mediante un método divergente.

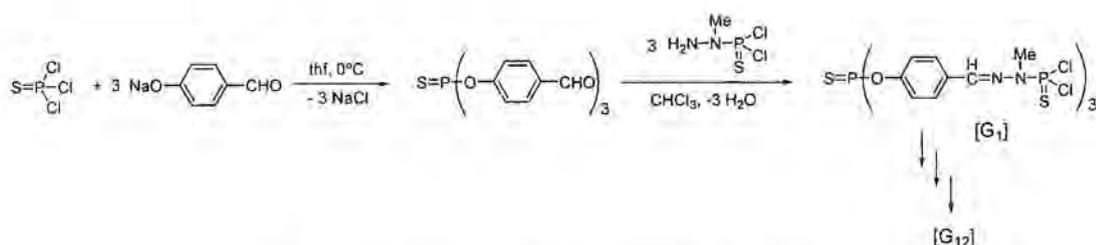
Posteriormente, DuBois y colaboradores describieron la síntesis de primeras generaciones de dendrímeros con grupos fosfina en los nodos de ramificación<sup>3</sup> (esquema 6.2).



Esquema 6.2 Síntesis de un dendrímero con grupos fosfina en los puntos de ramificación.

Aunque otros grupos han descrito rutas sintéticas alternativas<sup>4-6</sup>, la aportación más importante a la química de este tipo de dendrímeros ha sido la llevada a cabo por el grupo de J. P. Majoral y A. M. Caminade que describieron, en 1994, el primer método de obtención de dendrímeros neutros de fósforo<sup>7</sup> (esquema 6.3). Se trataba de un proceso en dos etapas que consistía, primero, en la reacción del 4-hidroxibenzaldehído,

en condiciones básicas, con compuestos que poseían funciones P-Cl, como el  $S=PCl_3$ . La segunda etapa, era una reacción de condensación entre los aldehídos y el compuesto  $H_2NNMeP(S)Cl_2$ . Se trata de procesos cuantitativos, con cloruro de sodio y agua como únicos subproductos en las síntesis. La repetición de estas dos etapas llevó a la obtención de dendrímeros hasta la generación doce, que es el dendrímero de generación más elevada descrito hasta la actualidad<sup>8</sup>.

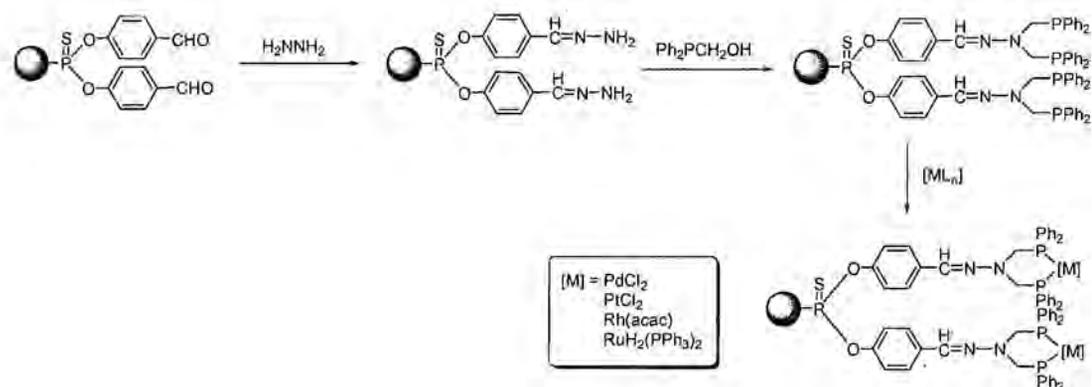


Esquema 6.3 Síntesis de dendrímeros neutros de fósforo.

La misma metodología puede ser aplicada a otros *cores* que contengan funciones P-Cl, como el  $N_3P_3Cl_6$ <sup>9</sup> o también a aquellos que posean grupos aldehído.

La presencia de grupos terminales  $P(S)Cl_2$  o aldehído al final de cada etapa de síntesis permite desarrollar una gran variedad de procesos<sup>10-17</sup> utilizando, principalmente, reacciones de sustitución nucleofílicas del ligando cloro con aminas o fenoles, y reacciones de condensación con hidrazinas funcionalizadas.

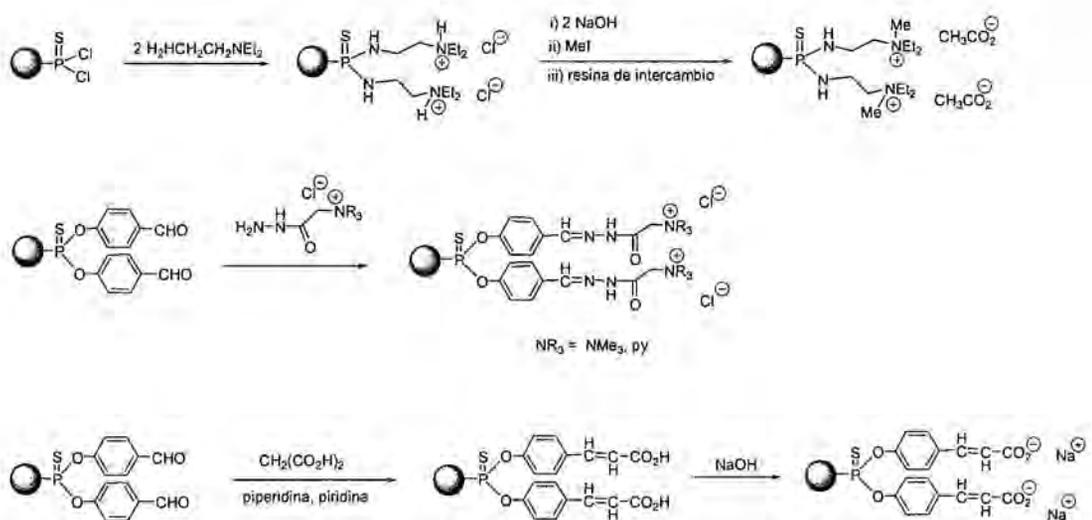
Es precisamente este último proceso el que permitió funcionalizar la periferia de dendrímeros con grupos mono o difosfina, capaces de complejar metales de transición como el Au, Fe, W, Rh, Pd, Pt y Ru<sup>10-14,18</sup> (esquema 6.4).



**Esquema 6.4** Síntesis de dendrimeros de fósforo funcionalizados periféricamente con complejos metálicos coordinados a difosfinas.

Algunos de estos metalodendrimeros poseen propiedades que los hacen aptos para actuar como catalizadores de procesos homogéneos, como son las reacciones de acoplamiento, las condensaciones de Knoevenagel y las adiciones de Michael<sup>19,20</sup>.

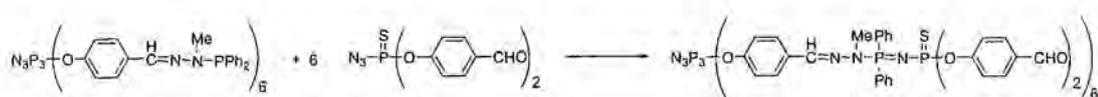
También fue posible la obtención de dendrimeros solubles en agua mediante estrategias diversas<sup>21-24</sup>, algunas de las cuales se muestran en el esquema 6.5.



**Esquema 6.5** Síntesis de dendrimeros de fósforo solubles en agua, partiendo de dendrimeros con unidades P-Cl o P-aldehído.

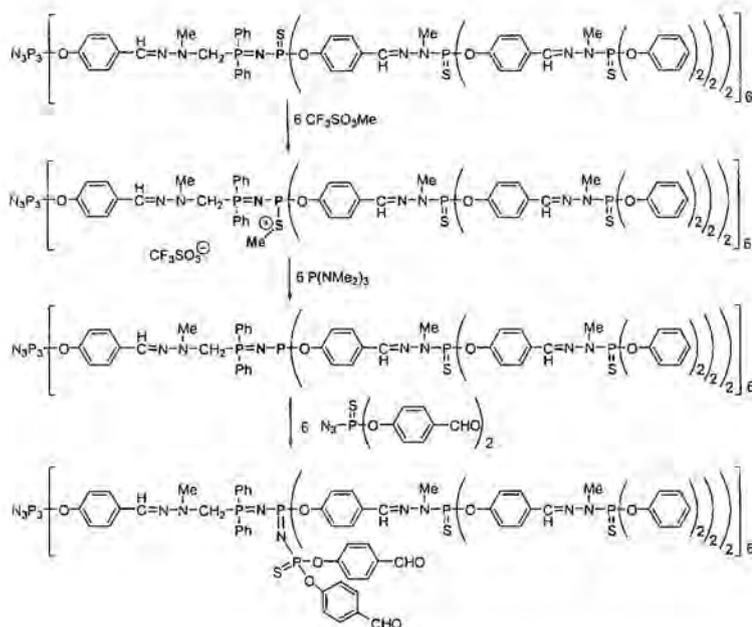
Al contrario que la mayoría de los dendrímeros solubles en agua, que poseen grupos hidrofílicos en el interior y en la superficie, en este tipo de dendrímeros el interior es hidrofóbico. Esta característica los hace interesantes para aplicaciones en el campo de la biología.

Otra de las reacciones que ha permitido obtener dendrímeros de generaciones más elevadas e introducir funciones P=N-P=S en el dendrímero es la reacción de Staudinger, entre una azida y un grupo fosfina<sup>25</sup> (esquema 6.6).



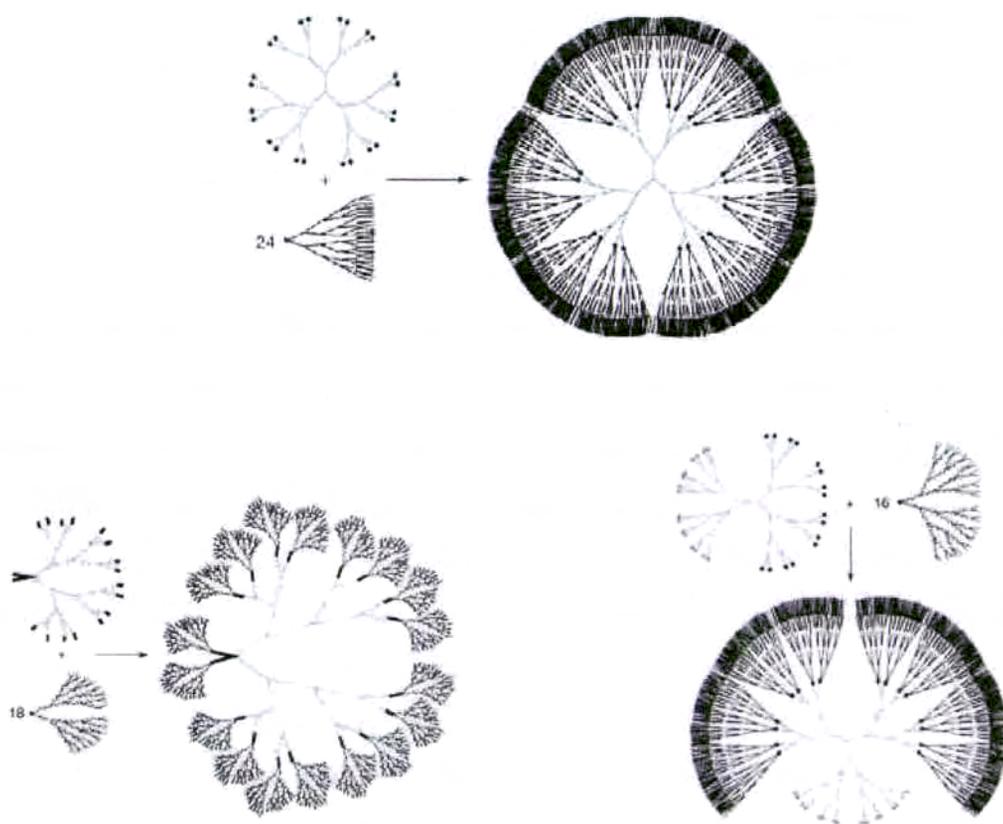
Esquema 6.6 Reacción de Staudinger entre una azida y una fosfina.

Estas funciones P=N-P=S localizadas en las capas internas del dendrímero permitieron hacer modificaciones post-sintéticas, debido a la existencia de una forma mesomérica ( $\text{P}^+-\text{N}=\text{P}-\text{S}^-$ ) que favorece el ataque de electrófilos sobre el azufre<sup>26-31</sup> (esquema 6.7).



Esquema 6.7 Reactividad de los grupos P=N-P=S del interior del dendrímero.

Las metodologías de síntesis comentadas también pueden ser aplicadas a la síntesis de dendrones. Éstos se pueden funcionalizar a través de los grupos localizados en el punto focal de los mismos<sup>32,33</sup> y pueden ser utilizados como reactivos en la síntesis de arquitecturas dendríticas más complejas, algunas de las cuales se muestran en el esquema 6.8. Éstas se obtienen mediante reacciones de acoplamiento punto focal-punto focal o punto focal-periferia.



**Esquema 6.8** Estructuras dendríticas complejas obtenidas a partir de dendrones.

En este capítulo se resumen los resultados obtenidos durante una estancia en el grupo del Prof. Majoral en el *Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS* de Toulouse, Francia. El objeto de este capítulo es la síntesis de dendrímeros de fósforo bifuncionales (“bis-dendrímeros”) para su aplicación en catálisis bifásica.

## 6.2 SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS DE FÓSFORO DE TIPO “SURFACE-BLOCK”.

Los dendrímeros de tipo “surface-block” se obtienen por ensamblaje, sobre un *core* plurifuncional, de varios dendrones de una misma constitución pero con grupos funcionales diferentes en la periferia. Cuando se ensamblan únicamente dos dendrones, se habla también de “bis-dendrímeros”<sup>32</sup>(figura 6.1).

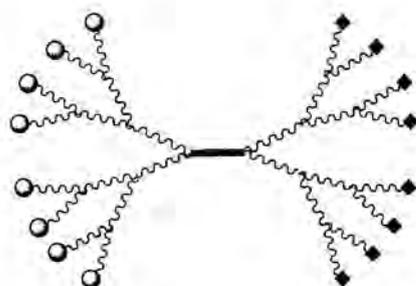


Figura 6.1

La estrategia que se ha utilizado, en nuestro caso, para sintetizar “bis-dendrímeros” ha consistido, en primer lugar, en obtener dos dendrones mediante un método divergente. En una segunda etapa, se modifica la superficie de los mismos, introduciéndose las funciones deseadas. Por último, se realiza su acoplamiento a través del punto focal. La principal dificultad de utilizar una estrategia divergente para la síntesis de los dendrones radica en la elección de la función localizada en el *core*. Ésta debe ser lo suficientemente reactiva para que pueda ser modificada una vez acabada la síntesis del dendrón, pero lo suficientemente inerte para que permanezca inalterada durante las etapas de crecimiento del mismo. Los dendrones descritos en esta memoria poseen en el punto focal una función vinilo.

El presente capítulo se ha estructurado en tres apartados. En el primero, se describe la obtención de un dendrón funcionalizado en la periferia con grupos que le confieren solubilidad en agua. En el segundo, se presenta la síntesis de dendrones funcionalizados con metales de transición como precursores catalíticos. Y, por último,

el tercero de los apartados describe las modificaciones necesarias para poder acoplar los dos dendrones, así como la obtención de un “bis-dendrímero”.

### 6.2.1 Síntesis y caracterización de un dendrón soluble en agua.

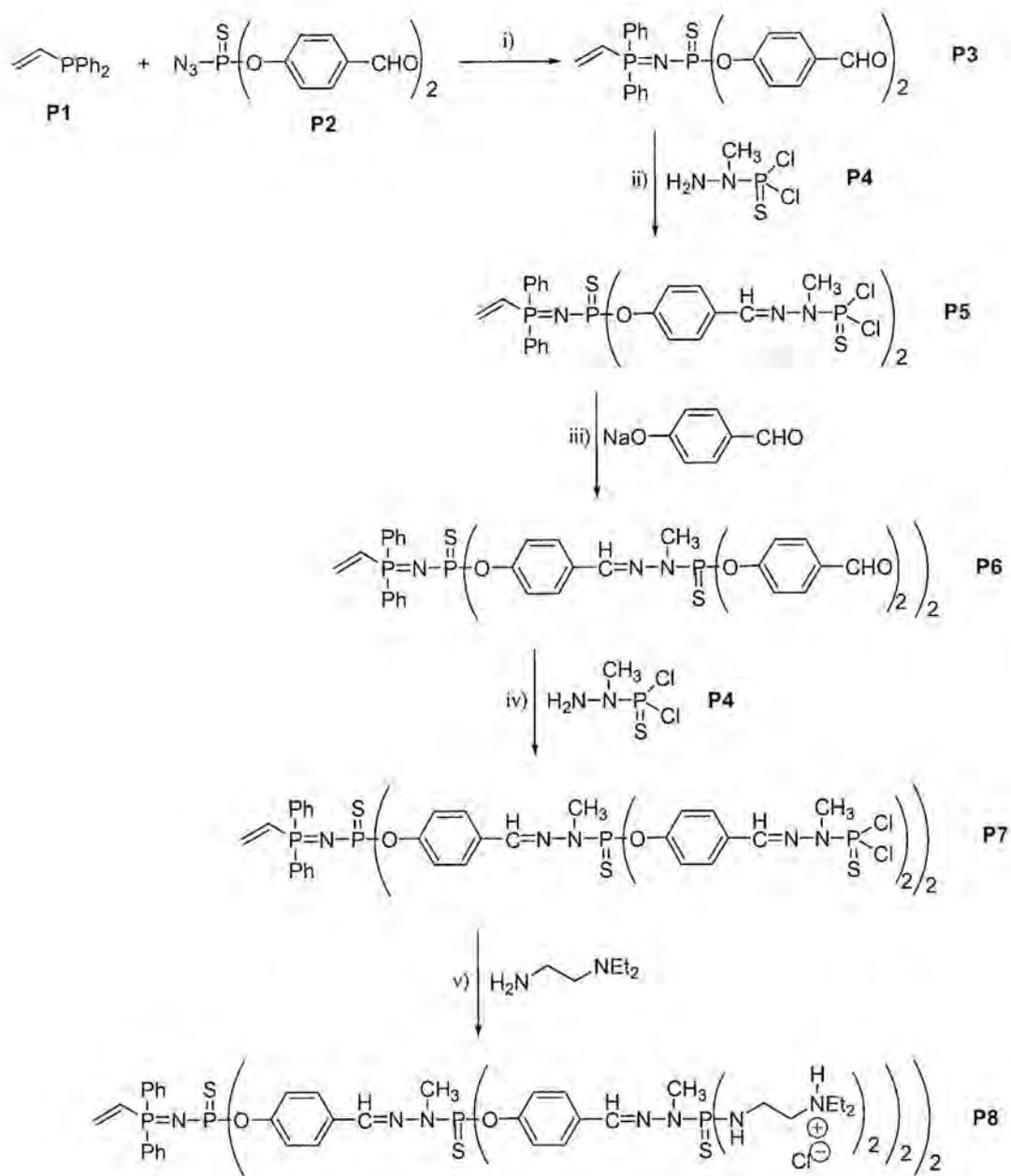
Los compuestos que se describen en este apartado se encontraban ya descritos en la literatura<sup>32</sup>. El procedimiento utilizado se muestra en el esquema 6.9.

La síntesis del dendrón soluble en agua parte de la difenilvinilfosfina (**P1**) y de la azida de fósforo **P2**. Estos dos compuestos, mediante una reacción de Staudinger, dieron lugar al dendrón **P3**, que posee un grupo vinilo en el punto focal y dos grupos aldehído en la periferia. El rendimiento de la reacción es del 77 % y el único subproducto es N<sub>2</sub>(g).

El RMN de fósforo-31 resultó ser una herramienta de caracterización muy útil, ya que permitió seguir fácilmente la evolución de los productos en cada una de las etapas de la síntesis. Así, el espectro de **P3** mostró dos señales generadas por la agrupación P<sub>0</sub>'=N-P<sub>0</sub>=S, a  $\delta = 50,9$  ppm (P<sub>0</sub>) y a  $\delta = 10,6$  ppm (P<sub>0</sub>'), en forma de dobletes, con una constante de acoplamiento  $^2J(PP) = 31$  Hz.

Las señales más destacables del espectro de <sup>1</sup>H son un singulete a  $\delta = 9,94$  ppm del grupo aldehído y un sistema de tipo ABCX, entre 7,00 y 6,00 ppm, generados por los protones del vinilo del punto focal.

6. Dendrímeros de fósforo.



**Esquema 6.9** Síntesis de un dendrón de fósforo soluble en agua.

i) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0°C; ii) thf, 12h; iii) thf, 12h; iv) thf, 12h, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, tamiz molecular; v) thf, 12h.

El crecimiento del dendrón se continuó mediante una reacción de condensación entre los grupos aldehído terminales y el compuesto  $\text{H}_2\text{NNMeP(S)Cl}_2$  (**P4**). La síntesis se llevó a cabo disolviendo **P3** en tetrahidrofurano y adicionando, gota a gota, una solución 0,25M de **P4** en cloroformo. La mezcla de reacción se dejó agitando a temperatura ambiente durante 12 horas y se obtuvo el dendrón de primera generación **P5**, con un 88 % de rendimiento. Una posible complicación hubiera podido ser la reacción de adición de Michael del grupo  $\text{NH}_2$  sobre el vinilo. No obstante, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  mostró que la señal del vinilo permanecía inalterada mientras que la del aldehído desaparecía completamente. A partir de esta observación se deduce que la reacción de condensación es más rápida que la reacción de adición de Michael de la amina primaria.

En el espectro de RMN de fósforo-31 se observaron tres señales (figura 6.2). La más desapantallada, a  $\delta = 63,5$  ppm, en forma de singulete, se asignó al grupo  $\text{P}=\text{S}$  más periférico. Las otras dos señales se observaron como dobletes, a 52,7 y 11,8 ppm, ( $^2J(\text{PP}) = 32,2$  Hz) y corresponden a los dos fósforos de la agrupación  $\text{P}_0'=\text{N}-\text{P}_0=\text{S}$ .



Figura 6.2 Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **P5** en  $\text{CDCl}_3$ .

El compuesto **P5**, que posee unidades  $\text{P}-\text{Cl}$  en la periferia, reacciona con la sal sódica del 4-hidroxibenzaldehído para dar lugar al dendrón **P6**, donde los dos cloros han sido substituidos por funciones benzaldehído. Este compuesto se obtuvo con un 93 % de rendimiento.

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **P6** mostró un apantallamiento de la señal de fósforo que pasa de  $-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$  a  $-\text{P}(\text{S})[\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}]_2$ , desde 63,5 ppm a 60,3 ppm. Las señales de la agrupación  $\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{S}$  se observaron a  $\delta= 52,2$  y  $9,8$  ppm (d,  $^2J(\text{PP})= 31,5$  Hz).

Las señales más características del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **P6** son, de nuevo, la del grupo aldehído, que se observa a 9,9 ppm en forma de singulete y la del sistema ABCX del vinilo. El metilo unido al nitrógeno se observa como un doblete a  $\delta= 3,4$  ppm, al acoplarse con el átomo de fósforo vecino con una constante  $^3J(\text{HP})= 11$  Hz.

Una nueva reacción de condensación entre los grupos aldehído terminales de **P6** y  $\text{H}_2\text{NNMeP}(\text{S})\text{Cl}_2$  (**P4**) permitió obtener el dendrón de segunda generación **P7**, con un 93 % de rendimiento. En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observó una nueva señal generada por el grupo  $\text{P}=\text{S}$  introducido, a  $\delta= 66,6$  ppm (figura 6.3). La señal de  $\text{P}_1$  sufrió ahora un ligero desapantallamiento, como resultado de la reacción (de  $\delta = 60,3$  ppm en **P6** a  $\delta = 62,1$  ppm en **P7**).

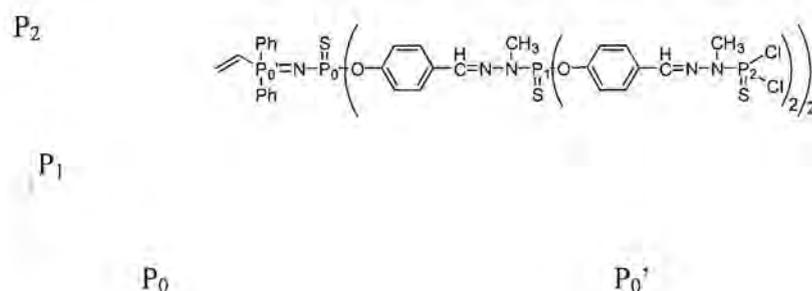


Figura 6.3 Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **P7** en  $\text{CDCl}_3$ .

La obtención del dendrón soluble en agua **P8** fue posible mediante la reacción entre **P7** y la N,N-dietilendiamina. El procedimiento seguido consistió en adicionar sobre una solución de **P7** en tetrahidrofurano, la cantidad estequiométrica de N,N-dietilendiamina, gota a gota. Nótese que un exceso de ligando podría conllevar la

adición de la amina sobre el vinilo del *core* así como la desprotonación del grupo –NH de la periferia, que daría lugar a ramas neutras. No obstante, ninguno de estos procesos secundarios fue observado.

Los grupos amonio existentes en la periferia de **P8** le confieren al dendrón solubilidad en agua. Además, el compuesto posee, en el punto focal, una función vinilo inalterada. Esta característica hace del dendrón **P8** un potencial precursor de sistemas multidendríticos.

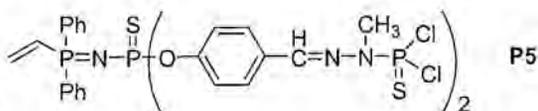
En la tabla 6.1 se muestran, a modo de resumen, los desplazamientos químicos de los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los dendrones sintetizados.

Dendrón	$\text{P}_0^3$	$\text{P}_0$	$\text{P}_1$	$\text{P}_2$
<b>P3</b>	10,6 (d, $^2J(\text{PP})=31,3$ Hz)	50,9 (d, $^2J(\text{PP})=31,3$ Hz)	-	-
<b>P5</b>	11,8 (d, $^2J(\text{PP})=32,2$ Hz)	52,7 (d, $^2J(\text{PP})=32,2$ Hz)	63,5 (s)	-
<b>P6</b>	9,8 (d, $^2J(\text{PP})=31,5$ Hz)	52,2 (d, $^2J(\text{PP})=31,5$ Hz)	60,3 (s)	-
<b>P7</b>	15,1 (d, $^2J(\text{PP})=30,2$ Hz)	56,2 (d, $^2J(\text{PP})=30,2$ Hz)	65,5 (s)	66,6 (s)
<b>P8</b>	14,4 (d, $^2J(\text{PP})=28$ Hz)	55,3 (d, $^2J(\text{PP})=28$ Hz)	66,1 (s)	73,6 (s)

**Tabla 6.1** Desplazamientos químicos de los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los dendrones sintetizados ( $\text{CDCl}_3$  para P3, P5, P6, P7;  $\text{D}_2\text{O}/\text{acetona-}d_6$  para P8).

## 6.2.2 Síntesis y caracterización de dendrones funcionalizados con metales de transición.

Para la obtención del dendrón funcionalizado con un metal de transición (precursor catalítico) se partió del compuesto **P5**. Se trata de un dendrón de primera generación, con uniones P-Cl en la periferia y una función vinilo en el punto focal. Un modo sencillo de introducir un metal de transición en la periferia de un dendrímero o de un dendrón es funcionalizarlo, primero, con grupos fosfina. Así, en primer lugar se optó por sintetizar fenoles funcionalizados con dichos grupos para, a



continuación, formar la sal sódica, apta para reaccionar con los grupos  $P(S)Cl_2$ . En una etapa posterior, se introduciría el metal por reacción con estos grupos fosfina.

Las fosfinas que se eligieron para funcionalizar la periferia de **P5** se muestran en la figura 6.4.

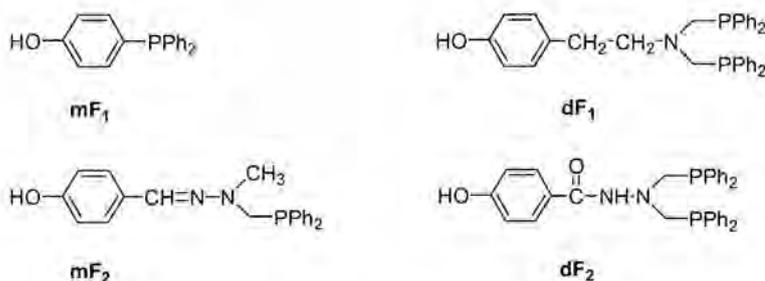
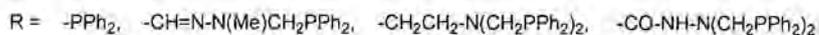
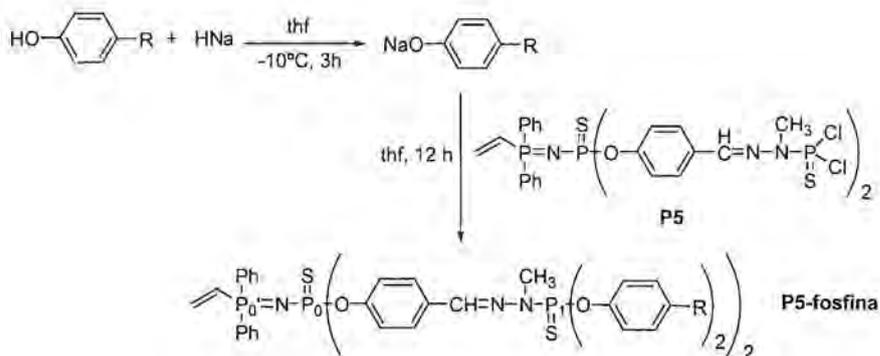


Figura 6.4 Mono y difosfinas utilizadas para funcionalizar la periferia del dendrón **P5**.

De todas ellas, se sintetizaron la **mF<sub>2</sub>** y la **dF<sub>2</sub>**; las fosfinas **mF<sub>1</sub>** y **dF<sub>1</sub>** fueron proporcionadas por el grupo de Toulouse. El procedimiento utilizado se describe detalladamente en la parte experimental de esta memoria.

La metodología seguida para la funcionalización de **P5** se muestra en el esquema 6.10:



Esquema 6.10 Funcionalización de la periferia del dendrón **P5** con fosfinas.

Sobre una solución del dendrón **P5** en tetrahidrofurano se adicionó la sal sódica de la hidroxifosfina. Tras mantener la mezcla en agitación durante 12 horas se evaporó el disolvente a sequedad. Todos los compuestos se recrystalizaron en tetrahidrofurano/pentano. En la tabla 6.2 se muestran los desplazamientos químicos observados en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

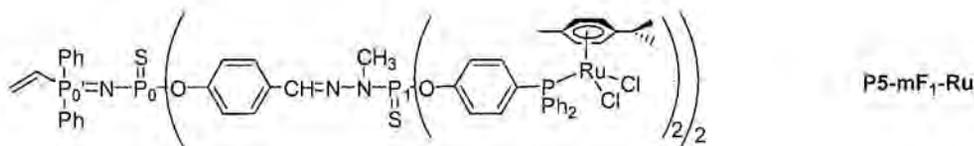
Dendrón	$\text{P}_0'$	$\text{P}_0$	$\text{P}_1$	$\text{PPh}_2$
<b>P5-mF<sub>1</sub></b>	14,9 (d, $^2J(\text{PP})=30$ Hz)	56,2 (d, $^2J(\text{PP})=30$ Hz)	65,3 (s)	-3,1 (s)
<b>P5-mF<sub>2</sub></b>	14,8 (d, $^2J(\text{PP})=30$ Hz)	56,1 (d, $^2J(\text{PP})=30$ Hz)	62,3 (s)	-19,6 (s)
<b>P5-dF<sub>1</sub></b>	14,9 (d, $^2J(\text{PP})=29$ Hz)	56,3 (d, $^2J(\text{PP})=29$ Hz)	66,8 (s)	-25,1 (s)
<b>P5-dF<sub>2</sub></b>	15,1 (d, $^2J(\text{PP})=32$ Hz)	56,3 (d, $^2J(\text{PP})=32$ Hz)	65,4 (s)	-22,7 (s)

Tabla 6.2 Desplazamientos químicos (ppm) observados en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

Cabe mencionar que los dendrones **P5-dF<sub>1</sub>** y **P5-dF<sub>2</sub>** no pudieron ser obtenidos puros, probablemente debido a problemas estéricos, por lo que se optó por continuar la síntesis de los dendrones metálicos partiendo de los compuestos derivados de las monofosfinas: **P5-mF<sub>1</sub>** y **P5-mF<sub>2</sub>**.

La siguiente etapa del proceso consistió en ensayar la reactividad de éstos frente al compuesto  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ .

Para ello, se disolvió el dendrón en tetrahidrofurano y se adicionó la cantidad estequiométrica del complejo metálico. La mezcla se mantuvo en agitación, a temperatura ambiente, durante dos horas, se evaporó el disolvente a sequedad y se lavó el residuo con pentano. Se obtuvieron los compuestos **P5-mF<sub>1</sub>-Ru** y **P5-mF<sub>2</sub>-Ru** en forma de sólidos de color naranja, con rendimientos del orden del 85 % (figura 6.4).



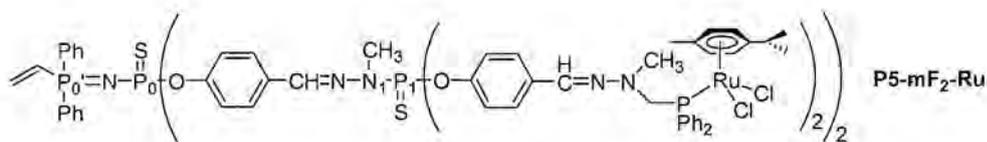


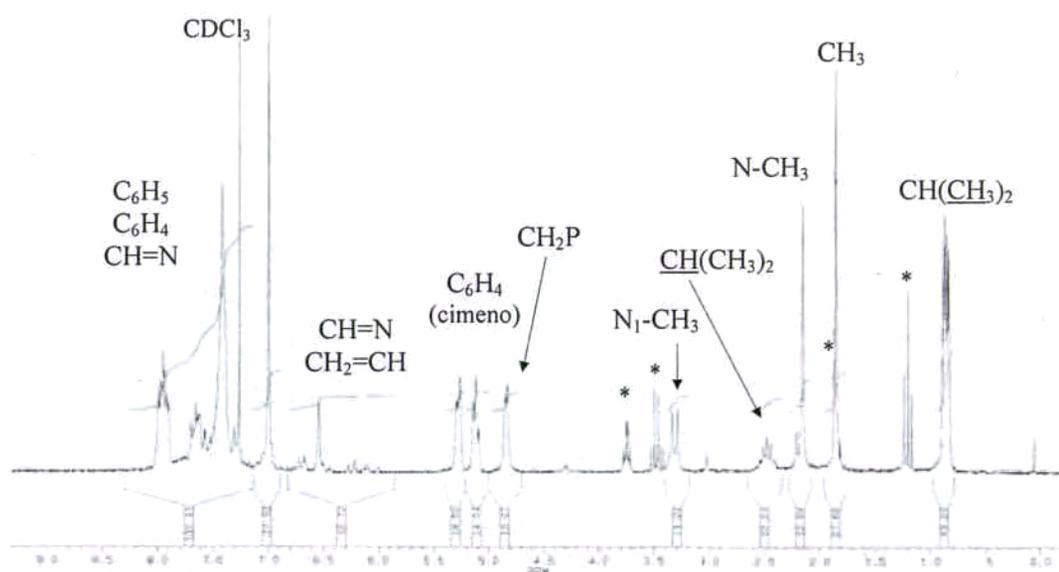
Figura 6.4 Dendrones funcionalizados en la periferia con fragmentos  $-\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})$ .

En la tabla 6.3 se muestran los desplazamientos químicos observados en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . La metalación de los grupos fosfina se confirmó por el desapantallamiento considerable de la señal de la difenilfosfina: desde  $-3,1$  a  $27,2$  ppm para la  $\mathbf{mF}_1$  y desde  $-19,6$  a  $29,2$  ppm para la  $\mathbf{mF}_2$ .

	$\text{P}_0'$	$\text{P}_0$	$\text{P}_1$	$\text{Ru-PPh}_2$
<b>P5-mF<sub>1</sub>-Ru</b>	14,7 (d, $^2J(\text{PP})= 29,4$ Hz)	55,6 (d, $^2J(\text{PP})= 29,4$ Hz)	64,2 (s)	27,2 (s)
<b>P5-mF<sub>2</sub>-Ru</b>	15,0 (d, $^2J(\text{PP})= 30,0$ Hz)	56,1 (d, $^2J(\text{PP})= 30,0$ Hz)	62,3 (s)	29,2 (s)

Tabla 6.3 Desplazamientos químicos (ppm) observados en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$ .

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  corroboraron de nuevo la obtención de los productos. En la figura 6.5 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **P5-mF<sub>2</sub>-Ru**. En él se observan las señales características del ligando *para*-cimeno: a  $\delta = 2,47$  y  $0,86$  ppm aparecen las señales del isopropilo, a  $\delta = 1,85$  ppm la del metilo, y a  $\delta = 5,25$  y  $5,10$  ppm las generadas por los protones  $sp^2$  del anillo. El grupo  $\text{CH}_2\text{P}$  aparece a  $\delta = 4,83$  ppm, significativamente desplazado con respecto a su señal en el espectro del precursor **P5-mF<sub>2</sub>** ( $\delta = 4,18$  ppm). Otras señales características del dendrón son las debidas a los grupos  $\text{N-CH}_3$ : mientras el más externo aparece a  $\delta = 2,15$  ppm como un singulete, el interno se observa a  $\delta = 3,31$  ppm, en forma de doblete, al acoplarse a  $\text{P}_1$  con una constante  $^3J(\text{HP}) = 10,4$  Hz. Las señales del vinilo aparecen a desplazamientos químicos comprendidos entre  $6,0$  y  $6,7$  ppm, solapadas con la señal del protón  $\text{CH=N}$ .



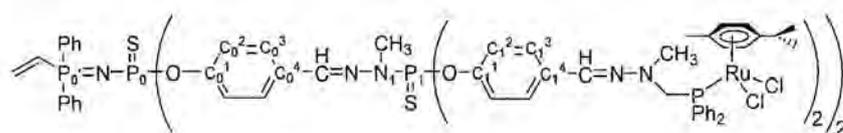
\* Disolventes: tetrahidrofurano, éter dietílico.

Figura 6.5 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de  $\text{P5-mF}_2\text{-Ru}$  en  $\text{CDCl}_3$ .

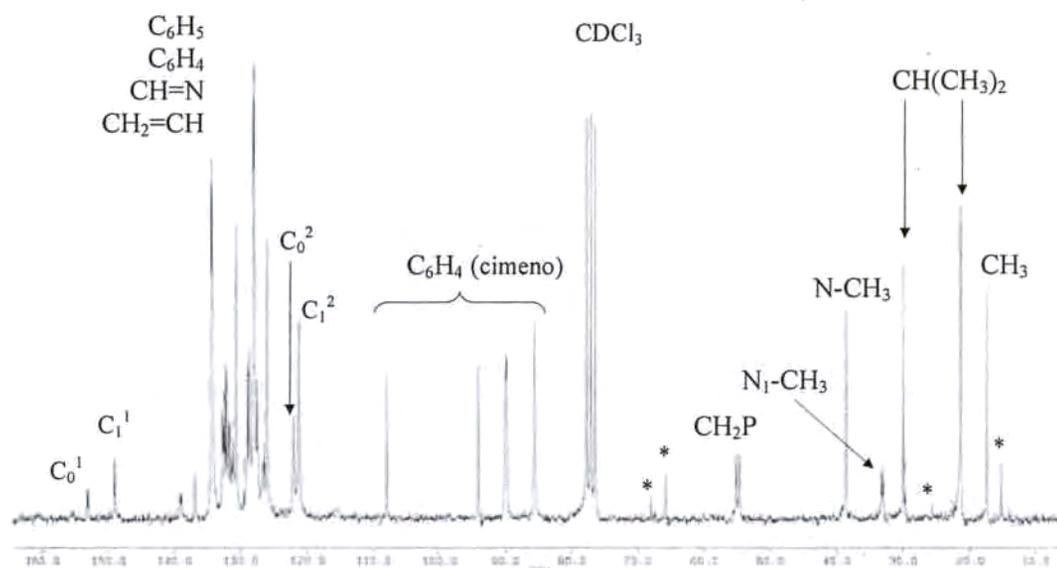
En la tabla 6.4 se resumen los desplazamientos químicos observados en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los dos metalodendrones.

Asignación	P5-mF <sub>1</sub> -Ru	P5-mF <sub>2</sub> -Ru
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>0</sub> <sup>4</sup> -CH=N	7,8-7,1 (m, 76H)	7,94-6,99 (m, 76H)
CH <sub>2</sub> =CH-	6,8 (m, 2H)	6,72- 6,0 (m, 7H)
	6,3 (m, 1H)	
C <sub>1</sub> <sup>4</sup> -CH=N	-	
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <i>p</i> -cimeno)	5,16 (d, 8H, <sup>3</sup> J(HH)= 6 Hz)	5,25 (s <sub>br</sub> , 8H)
	4,95 (d, 8H, <sup>3</sup> J(HH)= 6 Hz)	5,10 (s <sub>br</sub> , 8H)
CH <sub>2</sub> P	-	4,83 (s <sub>br</sub> , 8H)
N-CH <sub>3</sub>	3,33 (d, 6H, <sup>3</sup> J(HP)= 10,8 Hz)	3,31 (d, 6H, <sup>3</sup> J(HP)= 10,4 Hz)
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,79 (sep, 4H, <sup>3</sup> J(HH)= 7 Hz)	2,47 (sep, 4H, <sup>3</sup> J(HH)= 7,0 Hz)
-N(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> P	-	2,15 (s, 12H)
CH <sub>3</sub>	1,81 (s, 12H)	1,85 (s, 12H)
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,06 (d, 24H, <sup>3</sup> J(HH)= 7 Hz)	0,86 (d+d, 24H, <sup>3</sup> J(HH)= 7 Hz)

Tabla 6.4 Desplazamientos químicos (ppm) observados en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>.



En el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de **P5-mF<sub>2</sub>-Ru** (figura 6.6) las señales del ligando *p*-cimeno se observaron a los desplazamientos químicos esperados para este tipo de compuestos (análogos a los descritos para los dendrímeros carbosilanos). Como ocurría en el espectro de <sup>1</sup>H, los metilos unidos a nitrógeno dieron lugar a dos señales bien diferenciadas. El grupo CH<sub>2</sub>P resonó a 54,9 ppm (doblete, <sup>1</sup>J(CP) = 22,9 Hz).



\* Disolventes: tetrahidrofurano, éter dietílico.

Figura 6.6 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de  $\text{P5-mF}_2\text{-Ru}$  en  $\text{CDCl}_3$ .

Por otro lado, si observamos la zona más desapantallada del espectro, vemos que aparecen un grupo numeroso de señales, que se asignan a los carbonos  $sp$  y  $sp^2$  del dendrón.

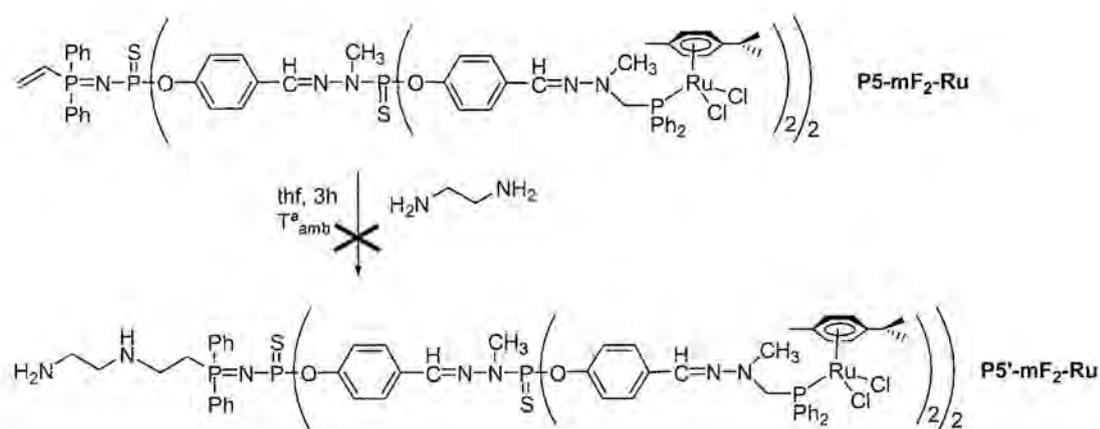
En el espectro se diferencian las señales generadas por los anillos de  $\text{C}_6\text{H}_4$  de cada generación. Así, a  $\delta = 153,1$  y  $149,1$  ppm se observan las señales del  $\text{C}^1$  de los anillos interno (*anillo 0*) y externo (*anillo 1*), respectivamente y, a  $\delta = 122,0$  y  $121,2$  ppm aparecen  $\text{C}_0^2$  y  $\text{C}_1^2$ .

### 6.2.3 Síntesis y caracterización de “bis-dendrímeros”.

Una vez sintetizados tanto el dendrón soluble en agua como el dendrón funcionalizado con un precursor catalítico de rutenio, se procedió a la síntesis del “bis-dendrímero”.

Para este propósito era necesario modificar la función vinílica del punto focal de uno de los dos dendrones y, posteriormente, llevar a cabo la reacción de acoplamiento entre los mismos. Dicha función vinílica se encuentra activada por la presencia del grupo atractor  $\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{S}$  ( $\leftrightarrow\text{P}^+-\text{N}=\text{P}-\text{S}^-$ ), lo que permite realizar adiciones de Michael.

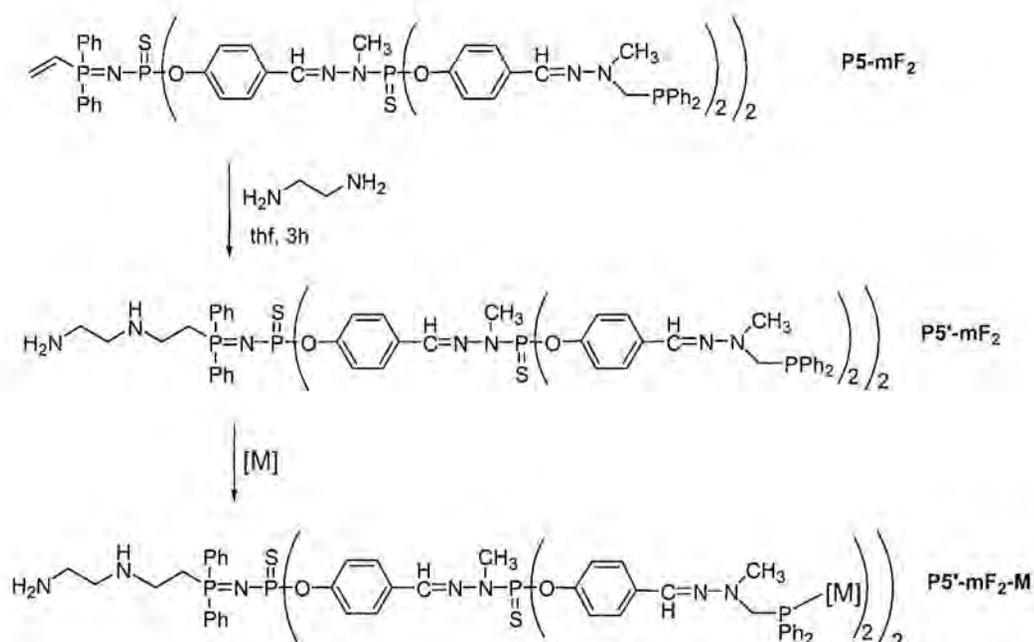
Se optó por realizar la adición de Michael de la etilendiamina sobre la función vinilo del dendrón metálico. El procedimiento utilizado, que se muestra en el esquema 6.11 para el compuesto **P5-mF<sub>2</sub>-Ru**, consistió en adicionar sobre una solución del dendrón de rutenio en tetrahidrofurano, un exceso de etilendiamina (100 equivalentes), rápidamente y con agitación vigorosa para evitar la adición de una misma molécula de etilendiamina sobre dos dendrones.



Esquema 6.11

Sin embargo, no se obtuvo el producto deseado sino que apareció, en el medio de reacción, un precipitado y se observó la descoordinación del metal del grupo  $-\text{PPh}_2$ .

Por consiguiente, para poder obtener el “bis-dendrímico” fue necesario un cambio de estrategia. Se optó por llevar a cabo la adición de Michael directamente sobre el dendrón **P5-mF<sub>n</sub>** ( $n=1, 2$ ) y, en una segunda etapa, metalar la fosfina de la periferia, tal y como se muestra en el esquema 6.12.



Esquema 6.12

En este caso, la adición de un exceso de etilendiamina sobre una solución del dendrón **P5-mF<sub>2</sub>** sí condujo a la formación del compuesto **P5'-mF<sub>2</sub>**. La misma reacción partiendo del compuesto **P5-mF<sub>1</sub>** llevó a la obtención del compuesto análogo con la otra monofosfina (figura 6.7).

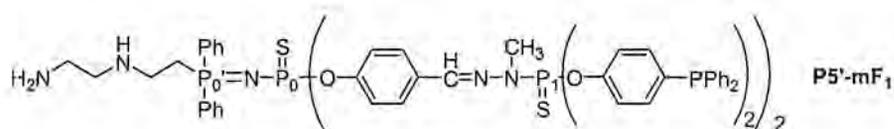


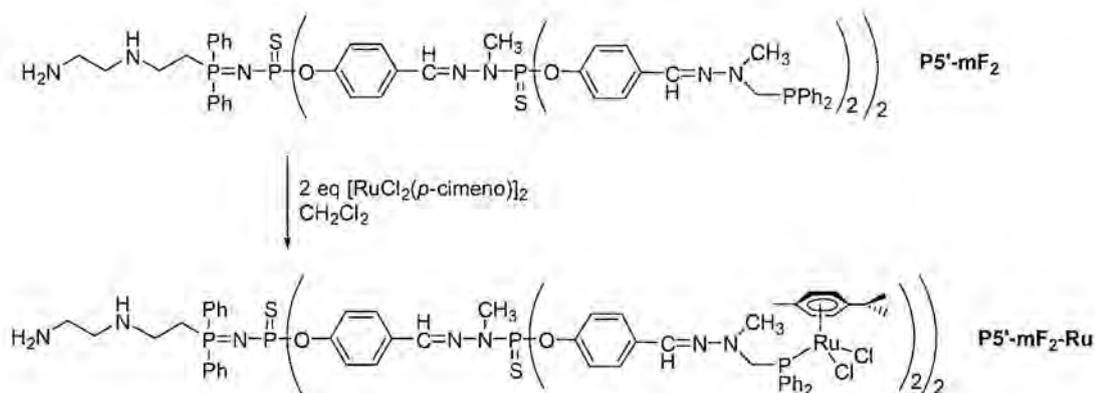
Figura 6.7

Los dos nuevos dendrones **P5'-mF<sub>1</sub>** y **P5'-mF<sub>2</sub>** se caracterizaron por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Los datos espectroscópicos concuerdan con la obtención de los productos.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observó un desplazamiento hacia campos más débiles de la señal de  $\text{P}_0'$ , como consecuencia de la reacción: desde 14,8 a 17,8 ppm para **P5'-mF<sub>1</sub>** y desde 14,9 a 21,1 ppm para **P5'-mF<sub>2</sub>**. Los espectros de  $^1\text{H}$  y de

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  confirmaron la obtención de los productos. La señal del vinilo, que aparecía entre 6,0 y 7,0 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$ , desapareció y se observaron nuevas señales en la zona comprendida entre 2,9 y 2,4 ppm de los grupos  $\text{CH}_2$ . En el espectro de carbono se observó un espectacular desapantallamiento de las señales de los carbonos del vinilo después de la adición: desde  $\delta = 136$  ppm y 131 ppm para  $\text{CH}_2=\text{CH}$ , respectivamente, a  $\delta = 41$  y 27 ppm.

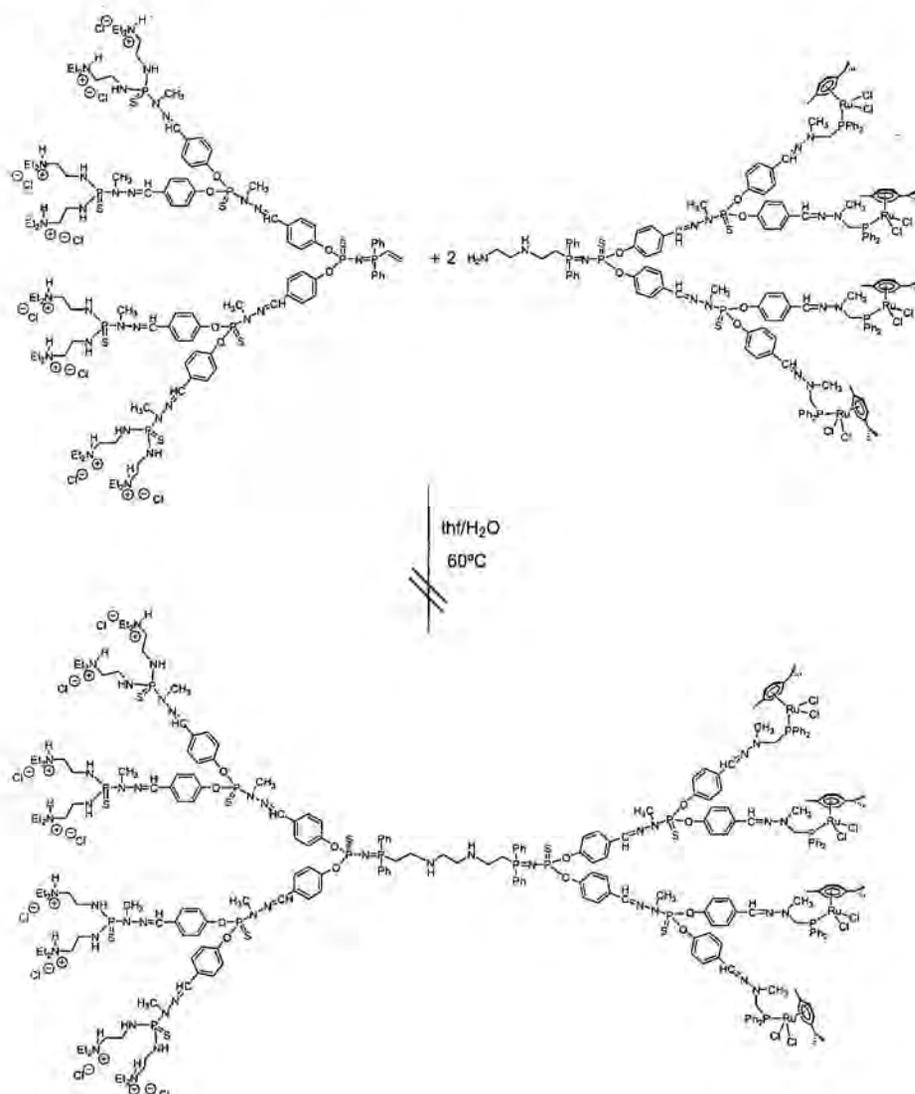
A continuación, se procedió de nuevo a la metalación de los dendrones. La reacción del dendrón **P5'-mF<sub>1</sub>**, en diclorometano, con  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ , en cantidades estequiométricas, no dio lugar a la formación, únicamente, del compuesto **P5'-mF<sub>1</sub>-Ru**. Se observaron subproductos que no pudieron ser identificados. En cambio, la metalación de **P5'-mF<sub>2</sub>** con  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  permitió obtener el compuesto deseado **P5'-mF<sub>2</sub>-Ru** (esquema 6.13). Probablemente la diferente basicidad de las fosfinas, junto con aspectos estéricos sean los responsables de este diferente comportamiento.



Esquema 6.13 Síntesis del dendrón **P5'-mF<sub>2</sub>-Ru**.

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se observó el desplazamiento a campos bajos de la señal de  $\text{PPh}_2$ , desde  $-19,6$  a  $29,1$  ppm, como resultado de la metalación.

Así, una vez obtenido el dendrón metálico con un grupo amina en el punto focal, se procedió a la adición de Michael de éste grupo sobre el vinilo del dendrón soluble en agua, según se muestra en el esquema 6.14.



**Esquema 6.14** Acoplamiento de dos dendrones para la obtención de un “bis-dendrimer”.

La reacción se realizó empleando un exceso de amina para asegurar que fuera completa. Como medio de reacción se utilizó una mezcla de agua y tetrahidrofurano, a una temperatura de 60°C. A pesar de mantener la mezcla en agitación durante dos días, los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y de  $^1\text{H}$  revelaron que los productos de partida

permanecían inalterados. Probablemente, el impedimento estérico generado por el volumen de los dendrones así como la baja solubilidad de los compuestos sean las causas por las que no fue posible la obtención del “bis-dendrímero”.

Una alternativa para la obtención de este tipo de dendrímeros “surface-block” podría ser la síntesis de dendrones con otros metales de transición, de manera que aumentara su solubilidad en tetrahidrofurano, facilitando la reacción.

Otra estrategia sería realizar en primer lugar el acoplamiento entre el dendrón soluble en agua y el dendrón funcionalizado con fosfinas y, en una posterior etapa, introducir el centro metálico.

Por otro lado, una tercera vía de síntesis podría implicar la adición de Michael de una diamina con una cadena alquílica de mayor longitud para así poder minimizar el impedimento estérico de la reacción de acoplamiento.

En todas las alternativas aquí mencionadas la reacción de acoplamiento supondría adicionar un exceso del metalodendrón (o del dendrón funcionalizado con difenilfosfina), que tendría que ser eliminado del medio una vez acabada la síntesis. La separación de este exceso no supondría, a priori, un problema debido a las diferentes propiedades de solubilidad que presentaría con respecto al producto de acoplamiento.

### 6.3 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] a) J. P. Majoral, A. M. Caminade, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 845. b) J. P. Majoral, A. M. Caminade, R. Laurent, P. Sutra, *Heteroatom Chem.* **2002**, *13*, 474. c) A. M. Caminade, V. Maraval, R. Laurent, C. O. Turrin, P. Sutra, F. Leclaire, L. Griffe, P. Marchand, C. Baudoin-Dehoux, C. Rebout, J. P. Majoral, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 791. d) J. P. Majoral, A. M. Caminade, V. Maraval, *Chem. Commun.* **2002**, 2929.
- [2] K. Rengan, R. Engel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1084.
- [3] A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkley, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5482.
- [4] M. Petrucci-Samija, V. Guillemette, M. Dasgupta, A. K. Kakkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *33*, 5482.
- [5] R. Roy, *Top. Curr. Chem.* **1997**, *187*, 241.
- [6] a) G. Salamonczyk, M. Kuznikowski, A. S. Kowronska, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1643. b) G. Salamonczyk, M. Kuznikowski, E. Poniatowska, *Chem. Commun.* **2001**, 2202.
- [7] N. Launay, A. M. Caminade, R. Lahana, J. P. Majoral, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1589.
- [8] M. L. Lartigue, B. Donnadieu, C. Galliot, A. M. Caminade, J. P. Majoral, J. P. Fayet, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7335.
- [9] N. Launay, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 51.
- [10] N. Launay, M. Slany, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3799.
- [11] A. M. Caminade, R. Laurent, B. Chaudret, J. P. Majoral, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 793.
- [12] M. Slany, M. Bardají, M. J. Casanove, A. M. Caminade, J. P. Majoral, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9764.
- [13] M. Bardají, M. Kustos, A. M. Caminade, J. P. Majoral, B. Chaudret, *Organometallics* **1997**, *16*, 403.
- [14] M. Bardají, A. M. Caminade, J. P. Majoral, B. Chaudret, *Organometallics* **1997**, *16*, 3489.

- [15] M. L. Lartigue, M. Slany, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1417.
- [16] D. Prévôté, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4834.
- [17] J. P. Majoral, A. M. Caminade, *Topics Curr. Chem.* **1998**, *197*, 79.
- [18] M. Slany, M. Bardají, A. M. Caminade, B. Chaudret, J. P. Majoral, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1939.
- [19] V. Maraval, R. Laurent, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Organometallics* **2000**, *19*, 4025.
- [20] M. Koprowski, R. M. Sebastián, V. Maraval, M. Zabočka, V. Cardierno, B. Donnadieu, A. Igau, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Organometallics* **2002**, *21*, 4680.
- [21] A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30(3-4)*, 491.
- [22] a) C. Loup, M. A. Zanta, A. M. Caminade, J. P. Majoral, B. Meunier, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3644. b) C. Marmillon, G. Gauffre, T. Gulik-Krzywicki, C. Loup, A. M. Caminade, J. P. Majoral, J. P. Vors, E. Rump, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2626.
- [23] M. K. Boggiano, G. J. A. A. Soler-Illia, L. Rozes, C. Sanchez, C. O. Turrin, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4249.
- [24] R. M. Sebastián, G. Magro, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6269.
- [25] C. Gallito, D. Prévôté, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5470.
- [26] C. Larré, D. Bressolles, C. Turrin, B. Donnadieu, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 596.
- [27] C. Larré, B. Donnadieu, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4029.
- [28] C. Larré, D. Bressolles, C. Turrin, B. Donnadieu, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13070.
- [29] L. Brauge, A. M. Caminade, J. P. Majoral, S. Slomkowski, M. Wolszczak, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5599.
- [30] J. P. Majoral, C. Larré, R. Laurent, A. M. Caminade, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 3.

- [31] C. Larré, B. Donnadieu, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2031.
- [32] V. Maraval, R. Laurent, B. Donnadieu, M. Mauzac, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2499.
- [33] V. Maraval, R. Laurent, P. Marchand, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2458.

## **7. Conclusiones.**

## CONCLUSIONES.

1.- La reacción de los compuestos  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ ,  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  y  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  con los dendrímeros **1** y **3** a temperatura ambiente y en diclorometano es una ruta efectiva para funcionalizar dendrímeros carbosilano que poseen grupos fosfina en la periferia con metales de transición. De esta manera se aislaron los dendrímeros  $1[\text{Rh}]_4$ ,  $1[\text{Ir}]_4$ ,  $1[\text{Ru}]_4$ ,  $3[\text{Rh}]_8$ ,  $3[\text{Ir}]_8$  y  $3[\text{Ru}]_8$ .

2.- Los dendrímeros **2** y **4** están demasiado impedidos estéricamente para poder coordinar dos fragmentos metálicos por rama, independientemente de si el fragmento metálico es  $-\text{RhCl}(\text{cod})$ ,  $-\text{IrCl}(\text{cod})$  o  $-\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})$ . A partir de ellos es posible obtener los metalodendrímeros catiónicos  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$ ,  $2[\text{Ir}]_4^{4+}$ ,  $2[\text{Ru}]_4^{4+}$ ,  $4[\text{Rh}]_8^{8+}$  y  $4[\text{Ir}]_8^{8+}$  en los que cada metal está coordinado a dos ligandos difenilfosfina, aunque mediante métodos de síntesis diferentes.

3.- Los metalodendrímeros neutros y catiónicos de Rh e Ir son activos en el proceso de hidrogenación catalítica del 1-hexeno. Los compuestos catiónicos han mostrado ser más activos que los neutros. El efecto dendrítico de estos precursores se manifiesta por una disminución de la actividad al aumentar la generación del dendrímero.

4.- En el dendrímero bimetálico  $2[\text{Ru}_n\text{Au}_{8-n}]$  los fragmentos metálicos de  $-\text{AuCl}$  y  $-\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})$  se distribuyen de manera aleatoria en la periferia, según se deduce de la espectrometría de masas MALDI-TOF.

5.- La reacción del metalodendrímero  $1[\text{Ru}]_4$  con ligandos piridina substituidos, en metanol y en presencia de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ , es un método eficiente para la obtención de metalodendrímeros catiónicos con fragmentos  $-\text{RuClL}(p\text{-cimeno})$  en la periferia ( $L =$  piridina, 4-cianopiridina, 4,4'-bipiridina), en los que un cloro ha sido sustituido por el nuevo ligando ( $1[\text{Ru-py}]_4^{4+}$ ,  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$ ,  $1[\text{Ru-pyCN}]_4^{4+}$ ). El mismo método no es útil para la obtención de los metalodendrímeros con  $L = 4\text{-pyPPh}_2$  y  $[\text{AuCl}(\kappa^1\text{-P-PPh}_2\text{py})]$  debido, en el primer caso a problemas de selectividad y en el segundo, a la disminución de la basicidad del nitrógeno piridínico como consecuencia de la coordinación del Au.

6.- Los metalodendrímeros neutros  $1[\text{Ru}]_4$  y  $3[\text{Ru}]_8$  y el catiónico  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$  catalizan la reacción de transferencia de hidrógeno del 2-propanol a la ciclohexanona en condiciones de reflujo y en presencia de  $^t\text{BuOK}$  como base. El aumento de la

generación del dendrímero va acompañado por una disminución en la actividad del catalizador.

7.- La reacción de los metalodendrímeros  $1[\text{Ru}]_4$  y  $3[\text{Ru}]_8$  con un exceso de  $\text{AgOTf}$  permite la sustitución de todos los ligandos cloro por ligandos lábiles triflato mediante un método suave y rápido. Uno de los dos ligandos  $\text{OTf}$  coordinado a cada centro metálico puede ser sustituido por ligandos del tipo  $\text{py-R}$ ,  $\text{R} = \text{PPh}_2, \text{CHO}, \text{PPh}_2=\text{N-P(S)}-(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ . La congestión estérica existente alrededor del rutenio impide la sustitución del otro triflato por un segundo ligando.

8.- El ligando bifuncional 4-piridildifenilfosfina coordina de manera selectiva el centro metálico de rutenio en  $\text{D}[\text{Ru}(\text{OTf})_2]$  a través del átomo de nitrógeno, por sustitución de uno de los ligandos  $\text{OTf}$ .

9.- El nitrógeno piridínico terminal en  $1[\text{Ru-bipy}]_4^{4+}$  es capaz de coordinar metales de transición y dar lugar a sistemas homometálicos con dos capas de rutenio ( $1[\text{Ru-bipy-Ru}]_4^{4+}$ ) o a sistemas heterometálicos con una capa de rutenio y una de rodio ( $1[\text{Ru-bipy-Rh}]_4^{4+}$ ).

10.- La habilidad de los ligandos fosfina de coordinar una gran variedad de metales de transición ha permitido obtener, a partir de  $1[\text{Ru}(\text{OTf-pyPPh}_2)]_4^{4+}$ , sistemas dendríticos con dos capas de metales del tipo  $\text{D}[\text{Ru}(\text{OTf-pyPPh}_2-\text{M})_n^{n+}$  mediante un método rápido y eficaz.

11.- En los dendrímeros bimetálicos del tipo  $1[\text{Ru}(\text{OTf-pyPPh}_2-\text{M}(\text{Cl}))_4^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Pd}, \text{Rh}$ ) se produce una migración espontánea del ligando cloro desde  $\text{M}$  hacia el centro de  $\text{Ru}$ . El comportamiento es diferente en función del metal  $\text{M}$  que forma parte de la capa más externa. Si  $\text{M} = \text{Au}$ , la migración solamente se produce si el medio de reacción contiene el ligando tetrahidrotiofeno, por lo que es posible obtener el compuesto  $1[\text{Ru}(\text{OTf-pyPPh}_2-\text{Au}(\text{Cl}))_4^{4+}$  puro. Para  $\text{M} = \text{Pd}$ , en ningún caso es posible aislar el compuesto  $1[\text{Ru}(\text{OTf-pyPPh}_2-\text{Pd}(\text{Cl}))_4^{4+}$  puro, dado que aparece siempre mezclado con  $1[\text{Ru}(\text{Cl-pyPPh}_2-\text{Pd}(\text{OTf}))_4^{4+}$  debido a la pequeña diferencia energética entre las dos especies, obtenida mediante cálculos teóricos. Cuando  $\text{M} = \text{Rh}$ , la migración se produce de manera espontánea pero no tan rápidamente como en el caso de  $\text{M} = \text{Pd}$ .

**12.-** La existencia de un ligando cloro coordinado al centro metálico de rutenio en sistemas bimetalicos de tipo  $D[Ru(Cl)-pyR-M]_n^{m+}$  labiliza el enlace Ru-N y se produce la descoordinación del metaloligando [pyR-M].

**13.-** La funcionalización de dendrones de fósforo con unidades solubles en agua y con metales de transición ha permitido la obtención de sistemas precursores de dendrímeros de tipo “surface-block” aptos para su uso en catálisis bifásica. Éstos se obtienen por el ensamblaje de dos dendrones con funcionalizaciones periféricas diferentes a través del punto focal. La introducción de grupos amonio en la periferia de los dendrones permite obtener productos solubles en agua mientras que su funcionalización con grupos fosfina permite, en una etapa posterior, introducir metales de transición.

## **8. Parte Experimental.**

## 8.1 CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO.

Todas las manipulaciones se han realizado bajo atmósfera de nitrógeno utilizando línea de vacío y tubos de tipo Schlenk. Los disolventes tetrahidrofurano, éter, hexano y tolueno se han destilado sobre sodio y benzofenona, el diclorometano sobre  $\text{CaH}_2$ , la acetona y el metanol sobre  $\text{CaCl}_2$  y el etanol sobre magnesio, todos ellos bajo atmósfera de nitrógeno.

En este trabajo se han utilizado los reactivos comerciales:  $\text{CH}_3\text{PPh}_2$ ,  $n\text{-BuLi}$ ,  $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ ,  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$ ,  $\text{HSiMeCl}_2$ ,  $\text{dppf}$ ,  $\text{AgOTf}$ , sin ningún tratamiento previo. Además se ha usado el catalizador  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  disuelto en isopropanol y el catalizador de Karstedt<sup>1</sup>.

Los compuestos  $\text{CH}_2\text{CHPPh}_2=\text{NP}(\text{S})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ ,  $\text{N}_3\text{P}(\text{S})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ ,  $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ ,  $\text{H}_2\text{NNMeP}(\text{S})\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$  y  $\text{NaOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  fueron proporcionados por el grupo del Prof. Majoral de Toulouse.

Los compuestos  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2\text{-TMEDA}^2$ ,  $[\text{AuCl}(\text{tht})]^3$ ,  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2^4$ ,  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2^5$ ,  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2^6$ ,  $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{PPh}_3)]^7$ ,  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dppp})][\text{OTf}]^8$ ,  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2^9$ ,  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{PPh}_3)]^{10}$ ,  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})(\text{PMePh}_2)]^{11}$ ,  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{cod})][\text{OTf}]^{12}$ ,  $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-2-Me-C}_3\text{H}_4)]_2^{13}$ , 4-piridildifenilfosfina<sup>14</sup> y los dendrímeros carbosilano **1**, **2** y **3**<sup>15</sup> se sintetizaron siguiendo métodos descritos en la bibliografía.

## 8.2 MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

### Análisis Elemental.

Los análisis elementales de C, H y N se han llevado a cabo en el Servicio de Microanálisis del Centro de Investigación y Desarrollo del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

### **Espectroscopia de Infrarrojo.**

Los espectros de infrarrojo se han realizado en un espectrofotómetro FT-IR Impact 400 NICOLET o en un FT-IR 520 NICOLET en el intervalo comprendido entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  y se ha utilizado KBr como medio dispersante.

Para designar la intensidad de las bandas del espectro se han utilizado las siguientes abreviaturas: s, fuerte; m, media; w, débil. Cabe mencionar que no se han asignado todas las bandas de los espectros sino sólo aquellas que nos aportan información sobre la estructura del compuesto.

### **Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.**

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  y las correlaciones COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ), HSQC ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ), NOESY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) y ROESY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) han sido registrados, mayoritariamente, en los aparatos Bruker Avance 250 y Varian Mercury 400. En ocasiones se han utilizado los equipos Varian Unity 300, Varian Gemini 200 y Bruker DRX 500.

Los desplazamientos químicos vienen dados en ppm y las constantes de acoplamiento en Hertz (Hz). Como referencias externas se han utilizado el tetrametilsilano (TMS) para los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% para los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $\text{CF}_3\text{COOH}$  para los espectros de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ . Los espectros se han realizado a una temperatura de 298K a no ser que se especifique lo contrario.

Para indicar la multiplicidad se han utilizado las siguientes abreviaturas: s, singulete; d, doblete; t, triplete; q, cuadruplete; dd, doblete de dobletes; ddd, doblete de doblete de dobletes; m, multiplete; sep, septuplete;  $s_{\text{br}}$ , singulete ancho; pt, pseudotriplete.

### **Espectrometría de Masas.**

Los espectros de masas ES (*Electrospray*) y FAB (*Fast Atom Bombardement*) se han realizado en el Servei d'Espectrometría de Masses de la Universitat de Barcelona utilizando un espectrómetro de doble cuadrupolo VG Quattro (Fisons Instrument). En los espectros FAB se ha utilizado NBA (3-nitrobenzilalcohol) como matriz. Los

espectros de MALDI-TOF se han realizado en un Voyager DE-RP (Perspective Biosystems) time-of-flight (TOF) utilizando como matriz SA (ácido salicílico) o DBH (ácido 2,5-dihidrobenczoico).

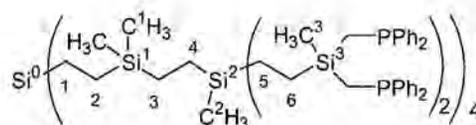
### Cromatografía de Gases.

Para llevar a cabo este tipo de análisis se ha utilizado un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Series II (50m, HP Ultra-2 ((5% fenil)-metilpolisiloxano) con un detector FID.

## 8.3 SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS CARBOSILANO.

### Dendrímtero 4

Sobre una solución de  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2 \cdot \text{TMEDA}$  (7,2 g, 0,022 mol) en 20 mL de tetrahidrofurano a  $-10^\circ\text{C}$  se añaden, gota a gota, 2,29 g (1,28 mmol) de



$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_2)_4$  disueltos en 10 mL de thf. La mezcla resultante se agita durante 4 horas a  $-10^\circ\text{C}$ , se concentra hasta la mitad del volumen inicial y se le añaden 40 mL de hexano para que precipiten las sales. La suspensión se filtra sobre celita y se evapora el disolvente a sequedad. El producto se purifica mediante una cromatografía en columna de gel de sílice bajo atmósfera inerte, utilizando como eluyente una mezcla de thf/hexano en proporción 3:10. El producto se obtiene como un aceite incoloro con un 50 % de rendimiento.

**RMN  $^1\text{H}$**  (250,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,26\text{-}7,38$  (m, 160H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1,26 (s<sub>br</sub>, 32H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 0,18-0,4 (m, 64H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); -0,03 (s,  $\text{C}^3\text{H}_3$ ); -0,23 (s,  $\text{C}^1\text{H}_3$ ); -0,27 (s,  $\text{C}^2\text{H}_3$ ) (60H).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (50,0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 140,9$  (s<sub>br</sub>,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 132,6 (d,  $^2J(\text{PC}) = 18,6$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 131,0 (d,  $^1J(\text{PC}) = 42,8$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 128,4 (s<sub>br</sub>,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 12,6 (d,  $^1J(\text{PC}) = 28$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 8,2, 7,1 (s<sub>br</sub>); 4,5 (s<sub>br</sub>); 3,0, 1,2 ( $\text{CH}_2\text{Si}$ ); -2,8 (s,  $\text{C}^3\text{H}_3$ ); -4,1 (s,  $\text{C}^1\text{H}_3$ ); -6,5 (s,  $\text{C}^2\text{H}_3$ ).

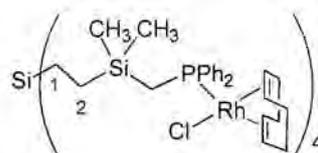
RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  (49,66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9,4$  ( $\text{Si}^0$ );  $8,3$  ( $\text{Si}^2$ );  $5,9$  ( $\text{Si}^1$ );  $4,4$  (t,  $^2J(\text{PSi}) = 14,0$  Hz,  $\text{Si}^3$ ).

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (101,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -21,4$  (s,  $\text{PPh}_2$ ).

## 8.4 SÍNTESIS DE METALODENDRÍMEROS DE Rh e Ir.

### 1[Rh]<sub>4</sub>

A una solución del dendrímero **1** (0,22 g, 0,19 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) se le añaden 0,19 g (0,38 mmol) de  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante una hora. Se evapora el disolvente a



sequedad, se lava el residuo con éter y se seca al vacío. Se obtiene el complejo **1**[Rh]<sub>4</sub> como un sólido amarillo con un 88 % de rendimiento (360 mg).

RMN  $^1\text{H}$  (250,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,64$ - $7,24$  (m, 40H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $5,42$  (s<sub>br</sub>, 8H, cod CH=CH);  $3,01$  (s<sub>br</sub>, 8H, cod CH=CH);  $2,38$  (s<sub>br</sub>, 16H, cod  $\text{CH}_2$ );  $2,01$ - $1,8$  (m, 16H, cod  $\text{CH}_2$ );  $1,74$  (d, 8H,  $^2J(\text{HP}) = 14,9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ );  $0,35$  (m, 40H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 135,2$  (d,  $^1J(\text{CP}) = 39,7$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $133,9$  (d,  $^2J(\text{CP}) = 10,9$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $129,7$  (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $128,0$  (d,  $^3J(\text{CP}) = 9,5$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $103,7$  (dd,  $^1J(\text{CRh}) = 12,5$  Hz,  $^2J(\text{CP}) = 7,0$  Hz, cod CH=CH);  $69,8$  (d,  $^1J(\text{CRh}) = 14,0$  Hz, cod CH=CH);  $32,9$  (d,  $J(\text{CRh}) = 2,4$  Hz, cod  $\text{CH}_2$ );  $28,7$  (s, cod  $\text{CH}_2$ );  $12,8$  (d,  $^1J(\text{CP}) = 13,1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ );  $10,0$  (d,  $^3J(\text{CP}) = 3,8$  Hz,  $\text{C}^2\text{H}_2$ );  $2,9$  (s,  $\text{C}^1\text{H}_2$ );  $-0,6$  (d,  $^3J(\text{CP}) = 2,9$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  (49,66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9,41$  (s,  $\text{Si}^0$ );  $3,30$  (s,  $\text{Si}^1$ ).

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (101,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25,2$  (d,  $^1J(\text{PRh}) = 147,8$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ).

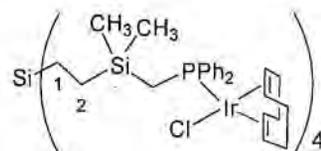
**Análisis Elemental.** Calculado para  $\text{C}_{100}\text{H}_{136}\text{Cl}_4\text{P}_4\text{Rh}_4\text{Si}_5$  (M 2155,95): C, 55,71, H, 6,36 %. Encontrado: C, 54,64, H, 5,72 %.

**MS (ES<sup>+</sup>):**  $m/z = 2120,8$   $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ;  $1874,4$   $[\text{M}-\text{Cl}-\text{RhCl}(\text{cod})]^+$ ;  $1042,3$   $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$ ;  $919,2$   $[\text{M}-2\text{Cl}-\text{RhCl}(\text{cod})]^{2+}$ ;  $795,8$   $[\text{M}-2\text{Cl}-2\text{RhCl}(\text{cod})]^{2+}$ ;  $683,2$   $[\text{M}-3\text{Cl}]^{3+}$ .

**MS (FAB<sup>+</sup>):**  $m/z = 2121,3 [M-Cl]^+$ ;  $1800,1 [M-Cl-3cod]^+$ ;  $1627,9 [M-Cl-2RhCl(cod)]^+$ .

### 1[Ir]<sub>4</sub>

El método experimental seguido en este caso es igual al anterior. Se obtiene **1**[Ir]<sub>4</sub> como un sólido de color naranja (501 mg, 92 %).



**RMN <sup>1</sup>H** (250,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7,2-7,8$  (m, 40H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5,00 (s<sub>br</sub>, 8H, cod CH=CH); 2,68 (s<sub>br</sub>, 8H, cod CH=CH); 2,16-2,14 (m, 16H, cod CH<sub>2</sub>); 1,84 (d+m, 16H, <sup>2</sup>J(HP) = 13,8 Hz, CH<sub>2</sub>P, cod CH<sub>2</sub>); 1,68 (s<sub>br</sub>, 8H, cod CH<sub>2</sub>); 0,3-0,2 (m, 40H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Si).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (62,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 134,4$  (d, <sup>1</sup>J(CP) = 47,8 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 133,3 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 10,6 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129,8 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 127,9 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 9,7 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 91,9 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 13,5 Hz, cod CH=CH); 52,9 (s, cod CH=CH); 32,3 (s, cod CH<sub>2</sub>); 29,3 (s, cod CH<sub>2</sub>); 12,1 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 19,4 Hz, CH<sub>2</sub>P); 9,7 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 3,5 Hz, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>); 2,8 (s, C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>); -0,8 (s, CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (49,66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9,5$  (s, Si<sup>0</sup>); 3,2 (s, Si<sup>1</sup>).

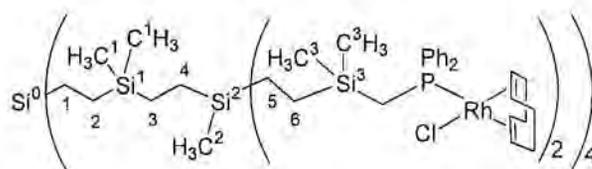
**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 15,6$  (s, PPh<sub>2</sub>).

**Análisis Elemental.** Calculado para C<sub>100</sub>H<sub>136</sub>Cl<sub>4</sub>Ir<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Si<sub>5</sub> (M 2513,19): C, 47,78, H, 5,45 %. Encontrado: C, 46,90, H, 5,52 %.

**MS (ES<sup>+</sup>)** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/z = 2477,0 [M-Cl]^+$ ; 2143,5 [M-Cl-IrCl(cod)]<sup>+</sup>; 1053,4 [M-2Cl-IrCl(cod)]<sup>2+</sup>.

**MS (FAB<sup>+</sup>)** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $m/z = 2477,0 [M-Cl]^+$ ; 2143,3 [M-Cl-IrCl(cod)]<sup>+</sup>; 1807,6 [M-Cl-2IrCl(cod)]<sup>+</sup>.

### 3[Rh]<sub>8</sub>



El método sintético utilizado es el mismo que se ha descrito para la síntesis del compuesto 1[Rh]<sub>4</sub> pero utilizando tetrahydrofurano como disolvente. Se obtiene un sólido de color amarillo con un 81 % de rendimiento.

**RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,60 (m, 32H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7,31 (m, 48H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5,42 (s, 16H, cod CH=CH); 3,01 (s, 16H, cod CH=CH); 2,31 (m, 32H, cod CH<sub>2</sub>); 1,97 (m, 16H, cod CH<sub>2</sub>); 1,83 (m, 16H, cod CH<sub>2</sub>); 1,73 (d, 16H, <sup>2</sup>J(HP) = 14,7 Hz, CH<sub>2</sub>P); 0,5-0,3 (m, 112H, CH<sub>2</sub>Si, C<sup>3</sup>H<sub>3</sub>); -0,09 (s, C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>), -0,12 (s, C<sup>2</sup>H<sub>3</sub>) (36H).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (62,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 135,4 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 39,4 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 133,3 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 10,9 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129,9 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128,2 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 9,7 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 104,0 (dd, <sup>1</sup>J(CRh) = 18,2 Hz, <sup>2</sup>J(CP) = 6,7 Hz, cod CH=CH); 70,0 (d, <sup>1</sup>J(CRh) = 14,0 Hz, cod CH=CH); 33,1 (s, cod CH<sub>2</sub>); 28,9 (s, cod CH<sub>2</sub>); 13,0 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 10,3 Hz, CH<sub>2</sub>P); 10,1 (s<sub>br</sub>, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>Si); 6,9, 4,8, 4,5, 3,8, 2,8, (s, CH<sub>2</sub>Si); -0,48 (s, C<sup>3</sup>H<sub>3</sub>); -4,19 (s, C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>); -6,3 (s, C<sup>2</sup>H<sub>3</sub>).

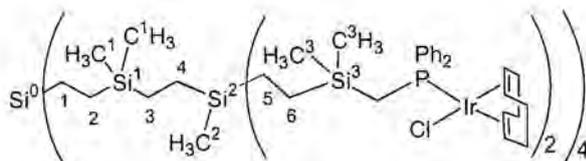
**RMN <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (49,66 MHz, thf/acetona-d<sub>6</sub>): δ= 8,7 (s, Si<sup>0</sup>); 7,3 (s, Si<sup>2</sup>); 5,0 (s, Si<sup>1</sup>); 2,5 (s, Si<sup>3</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 24,2 (d, <sup>1</sup>J(PRh) = 149,1 Hz, PPh<sub>2</sub>).

**Análisis Elemental.** Calculado para C<sub>228</sub>H<sub>340</sub>Cl<sub>8</sub>P<sub>8</sub>Rh<sub>8</sub>Si<sub>17</sub> (M 4913,34): C, 55,74, H, 6,97 %. Encontrado: C, 56,11, H, 7,42 %.

**MS (ES<sup>+</sup>):** *m/z* = 1531,8 [M-3Cl-2cod]<sup>3+</sup>.

### 3[Ir]<sub>8</sub>



El método sintético utilizado es el mismo que se usa en la obtención del compuesto 3[Rh]<sub>8</sub>. Se obtiene un sólido de color naranja con un 94 % de rendimiento.

**RMN <sup>1</sup>H** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,59-7,34 (m, 80H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5,00 (s, 16H, cod CH=CH); 2,65 (s, 16H, cod CH=CH); 2,19 (m, 32H, cod CH<sub>2</sub>); 1,8 (m, 32H, cod CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>P); 1,54

(m, 16H, cod CH<sub>2</sub>); 0,45-0,3 (m, CH<sub>2</sub>Si), 0,22 (s, C<sup>3</sup>H<sub>3</sub>) (112 H); -0,08 (s, C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>), -0,16 (s, C<sup>2</sup>H<sub>3</sub>) (36H).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (50,0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 134,5 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 47,8 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 133,5 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 10,5 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130,1 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128,1 (d, <sup>3</sup>J(CP) = 9,5 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 92,2 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 14,1 Hz, cod CH=CH); 53,1 (s, cod CH=CH); 33,6 (s, cod CH<sub>2</sub>); 29,6 (s, cod CH<sub>2</sub>); 12,3 (d, <sup>1</sup>J(CP) = 19 Hz, CH<sub>2</sub>P); 10,0 (s<sub>br</sub>, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>Si); 6,9, 4,8, 2,8, 1,2 (s, CH<sub>2</sub>Si); -0,5 (s, C<sup>3</sup>H<sub>3</sub>); -4,1 (s, C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>); -6,3 (s, C<sup>2</sup>H<sub>3</sub>).

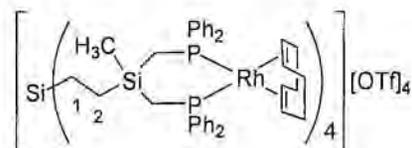
**RMN <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (49,66 MHz, thf/acetona-d<sub>6</sub>): δ= 8,8 (s, Si<sup>0</sup>); 7,3 (s, Si<sup>2</sup>); 4,9 (s, Si<sup>1</sup>); 2,4 (s, Si<sup>3</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 14,8 (s, PPh<sub>2</sub>).

**Análisis Elemental.** Calculado para C<sub>228</sub>H<sub>340</sub>Cl<sub>8</sub>Ir<sub>8</sub>P<sub>8</sub>Si<sub>17</sub> (M 5627,78): C, 48,66, H, 6,09 %. Encontrado: C, 49,02, H, 6,39 %.

## 2[Rh]<sub>4</sub><sup>4+</sup>

A una solución de [RhCl(cod)]<sub>2</sub> (0,16 g, 0,33 mmol) en 10 mL de thf se le añaden 0,17 g (0,67 mmol) de AgOTf. La mezcla, protegida de



la luz, se agita durante una hora a temperatura ambiente y el AgCl que se forma se elimina por filtración sobre celita. La solución resultante se adiciona sobre otra del dendrímero **2** (0,315 g, 0,165 mmol en 10 mL de thf) y se agita durante 1 hora. A continuación se concentra la solución hasta un volumen de 3 mL y se añaden 5 mL de éter dietílico. El producto precipita como un sólido de color amarillo que se filtra, se lava dos veces con éter y se seca al vacío (443 mg, 80 %).

**RMN <sup>1</sup>H** (250,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,71-7,25 (m, 80H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4,36 (s, 16H, cod CH=CH); 2,25 (m, 32H, cod CH<sub>2</sub>); 1,57 (s<sub>br</sub>, 16H, CH<sub>2</sub>P); -0,41, -0,71 (m, 28H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Si).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (50,0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 133,3-129,4 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 121,0 (q, <sup>1</sup>J(CF) = 320 Hz, OTf); 100,0 (d, <sup>2</sup>J(CP) = 25 Hz, cod CH=CH); 30,4 (cod CH<sub>2</sub>); 10,8 (s<sub>br</sub>, CH<sub>2</sub>P); 7,8 (C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>); 0,87 (C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>); -2,5 (CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (49,66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 0,81 (s, Si<sup>1</sup>).

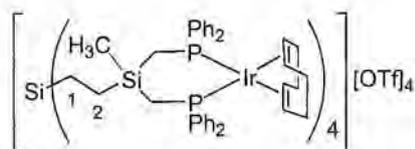
RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (101,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18,9$  (d,  $^1J(\text{PRh}) = 145,3$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ).

RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -80,2$  (s, OTf).

**Análisis Elemental.** Calculado para  $\text{C}_{152}\text{H}_{172}\text{F}_{12}\text{O}_{12}\text{P}_8\text{Rh}_4\text{S}_4\text{Si}_5$  (M 3347,10): C, 54,54, H 5,18 %. Encontrado: C, 54,72, H, 5,36 %.

### $2[\text{Ir}]_4^{4+}$

El método sintético utilizado es el mismo que se ha descrito para el compuesto  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$ . Se obtiene  $2[\text{Ir}]_4^{4+}$  como un sólido naranja con un 88 % de rendimiento.



RMN  $^1\text{H}$  (250,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,64-7,30$  (m, 80H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 3,95 (s, 16H, cod  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 2,16-1,8 (m, 48H,  $\text{CH}_2\text{P}$ , cod  $\text{CH}_2$ );  $-0,1-(-0,71)$  (m, 28H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (50,0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 133,5-129,1$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 120,7 (q,  $^1J(\text{CF}) = 319$  Hz, OTf); 88,0 (d,  $^2J(\text{CP}) = 30$  Hz, cod  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 31,0 (s, cod  $\text{CH}_2$ ); 10,7 (s<sub>br</sub>,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 7,9 (s,  $\text{C}^2\text{H}_2$ ); 0,92 (s,  $\text{C}^1\text{H}_2$ );  $-2,5$  (s,  $\text{CH}_3$ ).

RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  (49,66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,31$  (s,  $\text{Si}^1$ ).

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (101,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9,2$  (s,  $\text{PPh}_2$ ).

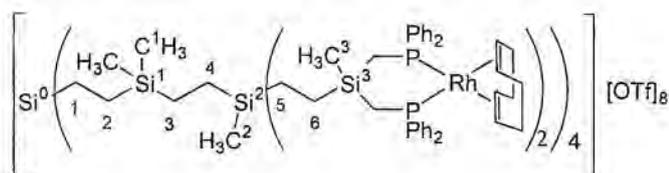
RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -80,0$  (s, OTf).

**Análisis Elemental.** Calculado para  $\text{C}_{152}\text{H}_{172}\text{F}_{12}\text{Ir}_4\text{O}_{12}\text{P}_8\text{S}_4\text{Si}_5$  (M 3704,34): C, 49,29, H, 4,68 %. Encontrado: C, 49,01, H, 4,72 %.

MS ( $\text{ES}^+$ ):  $m/z = 777,8$   $[\text{M}]^{4+}$ ; 2202,3  $[\text{M}-3\text{Ir}(\text{cod})]^+$ .

MS ( $\text{ES}^-$ ):  $m/z = 149,4$   $[\text{OTf}]^-$ .

### $4[\text{Rh}]_8^{8+}$



El método sintético utilizado es el mismo que se ha descrito para el compuesto  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$ . Se obtiene  $4[\text{Rh}]_8^{8+}$  como un sólido de color amarillo con un 73 % de rendimiento.

**RMN  $^1\text{H}$**  (250,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,5$  (m, 160H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4,37 (s<sub>br</sub>, 32H, cod CH=CH); 2,23 (m, 64H, cod  $\text{CH}_2$ ); 1,57 (s<sub>br</sub>, 32H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 0,06 (m, 64H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); -0,19, -0,47, -0,69 (m, 60H,  $\text{C}^3\text{H}_3$ ,  $\text{C}^1\text{H}_3$ ,  $\text{C}^2\text{H}_3$ ).

**RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (49,66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,5$  (s,  $\text{Si}^2$ ); 5,9 (s,  $\text{Si}^1$ ); 0,79 (s,  $\text{Si}^3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19,3$  (d,  $^1J(\text{PRh}) = 145,4$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ).

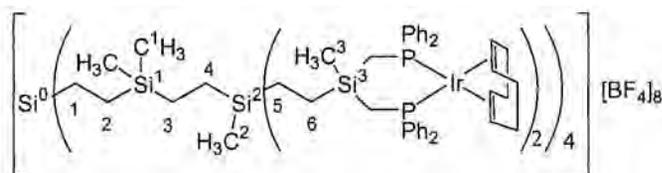
**RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -79,9$  (s, OTf).

**Análisis Elemental.** Calculado para  $\text{C}_{332}\text{H}_{412}\text{F}_{24}\text{O}_{24}\text{P}_{16}\text{Rh}_8\text{S}_8\text{Si}_{17}$  (M 7295,30): C, 54,66, H, 5,69 %. Encontrado: C, 54,33, H, 5,66 %.

**Reacción de  $4[\text{Rh}]_8^{8+}$  con CO.** Se burbujea CO sobre una suspensión de  $4[\text{Rh}]_8^{8+}$  en 15 mL de tetrahidrofurano durante 2 horas. El sólido amarillo  $4[\text{Rh}(\text{CO})]_8^{8+}$  se filtra y se seca al vacío.

**IR:**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (CO) 2064w, 1999m, 1966s (KBr).

### $4[\text{Ir}]_8^{8+}$



El método sintético utilizado es el mismo que se ha descrito para el compuesto  $2[\text{Rh}]_4^{4+}$ . Se obtiene  $4[\text{Ir}]_8^{8+}$  como un sólido de color naranja con un 71 % de rendimiento.

**RMN  $^1\text{H}$**  (250,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,26-7,7$  (m, 160H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 3,98 (s<sub>br</sub>, 32H, cod CH=CH); 2,1-1,8 (m, 96H,  $\text{CH}_2\text{P}$ , cod  $\text{CH}_2$ ); 0,1-(-0,65) (m, 124H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,6$  (s,  $\text{PPh}_2$ ).

**RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (49,66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,5$  (s,  $\text{Si}^2$ ); 5,9 (s,  $\text{Si}^1$ ); 0,9 (s,  $\text{Si}^3$ ).

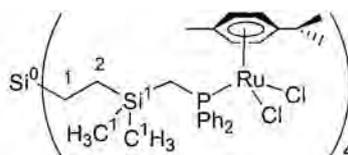
**RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -148,4$  (s,  $\text{BF}_4$ ).

**Análisis Elemental.** Calculado para  $\text{C}_{324}\text{H}_{412}\text{B}_8\text{F}_{32}\text{Ir}_8\text{P}_{16}\text{Si}_{17}$  (M 7512,04): C, 51,80, H, 5,53 %. Encontrado: C, 51,44, H, 5,50 %.

## 8.5 SÍNTESIS DE METALODENDRÍMEROS DE Ru.

### 1[Ru]<sub>4</sub>

A una solución del dendrímero **1** (180 mg, 0,15 mmol) en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se adiciona  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeneno})]_2$  (188 mg, 0,30 mmol) y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante una hora. El



disolvente se evapora a sequedad, se lava el residuo con éter y se seca el sólido al vacío. Se aísla el producto **1[Ru]<sub>4</sub>** en forma de un sólido rojo (360 mg, 98 %).

**RMN  $^1\text{H}$**  (250,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,95$  (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7,47 (m, 24H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 5,19 (d, 8H,  $^3J(\text{HH}) = 6$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4,99 (d, 8H,  $^3J(\text{HH}) = 6$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,50 (sep, 4H,  $^3J(\text{HH}) = 7,0$  Hz,  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,93 (d, 8H,  $^2J(\text{HP}) = 14,5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 1,81 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 0,74 (d, 24H,  $^3J(\text{HH}) = 7,0$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ );  $-0,3$ - $(-0,55)$  (m, 40H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 134,8$  (d,  $^1J(\text{CP}) = 43,3$ , *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 132,7 (d,  $^2J(\text{CP}) = 8,7$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 130,8 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 128,4 (d,  $^3J(\text{CP}) = 9,6$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 107,8 (s,  $\underline{\text{C}}\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 92,5 (s,  $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ); 91,0 (d,  $^2J(\text{CP}) = 4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 85,3 (d,  $^2J(\text{CP}) = 6$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 30,1 (s,  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ); 21,3 (s,  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ); 17,4 (s,  $\text{CH}_3$ ); 10,7 (m,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 8,6 (s,  $\text{C}^2\text{H}_2\text{Si}^1$ ); 2,2 (s,  $\text{C}^1\text{H}_2\text{Si}^0$ );  $-2,2$  (s,  $\text{CH}_3\text{Si}^1$ ).

**RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (49,66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,9$  (s,  $\text{Si}^0$ ); 3,6 (d,  $^2J(\text{SiP}) = 14,8$  Hz,  $\text{Si}^1$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22,7$  (s,  $\text{PPh}_2$ ).

**MS ( $\text{ES}^+$ ):**  $m/z = 2361,4$   $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ; 1162,1  $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$ ; 762,6  $[\text{M}-3\text{Cl}]^{3+}$ .

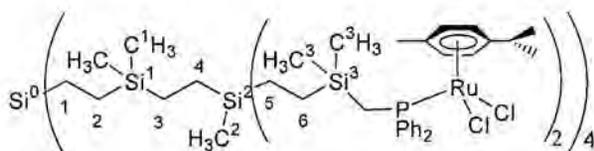
**Análisis Elemental.** Calculado para  $\text{C}_{108}\text{H}_{144}\text{Cl}_8\text{P}_4\text{Ru}_4\text{Si}_5$  (M 2394,6): C, 54,17, H, 6,06 %. Encontrado: C, 54,32, H, 6,12 %.

**3[Ru]<sub>8</sub>**

El procedimiento sintético es el mismo que el utilizado en la obtención del compuesto **1**[Ru]<sub>4</sub>.

Se obtiene el producto **3**[Ru]<sub>8</sub>

como un sólido rojo con un 88 % de rendimiento.



**RMN <sup>1</sup>H** (400,0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,99 (m, 32H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7,47 (m, 48H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5,20 (d, 16H, <sup>3</sup>J(HH)= 6,0 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 5,00 (d, 16H, <sup>3</sup>J(HH)= 6,0 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 2,50 (sep, 8H, <sup>3</sup>J(HH)= 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,95 (d, 16H, <sup>2</sup>J(HP)= 14,4 Hz, CH<sub>2</sub>P); 1,82 (s, 24H, CH<sub>3</sub>); 0,73 (d, 48H, <sup>3</sup>J(HH)= 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,28-(-0,53) (m, 148H, CH<sub>2</sub>Si, CH<sub>3</sub>Si).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (100,0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 134,9 (d, <sup>1</sup>J(CP)= 43,0, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 132,8 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 8,5 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130,8 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128,4 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 9,1 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 107,7 (s, C-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 92,4 (s, C-CH<sub>3</sub>); 91,1 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 85,3 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 5,5 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 30,1 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 21,3 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 17,4 (s, CH<sub>3</sub>); 8,7 (d, <sup>1</sup>J(CP)= 14,3 Hz, CH<sub>2</sub>P); 8,9 (s, C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>Si<sup>3</sup>); 6,9, 6,6, 4,6, 4,2, 2,7 (s, CH<sub>2</sub>Si); -2,1 (s, CH<sub>3</sub>Si<sup>3</sup>); -4,2 (s, CH<sub>3</sub>Si<sup>1</sup>); -6,6 (s, CH<sub>3</sub>Si<sup>2</sup>).

**RMN <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (49,66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,9 (s, Si<sup>2</sup>); 5,7 (s, Si<sup>1</sup>); 3,7 (d, <sup>2</sup>J(SiP)= 15,1 Hz, Si<sup>3</sup>).

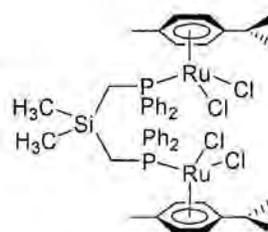
**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 22,7 (s, PPh<sub>2</sub>).

**Análisis Elemental.** Calculado para C<sub>244</sub>H<sub>356</sub>Cl<sub>16</sub>P<sub>8</sub>Ru<sub>8</sub>Si<sub>17</sub> (M 5390,6): C, 54,37, H, 6,66 %. Encontrado: C, 54,10, H, 6,48 %.

**MS (ES<sup>+</sup>):** *m/z* = 1761,6 [M-3Cl]<sup>3+</sup>; 1314,2 [M-4Cl]<sup>4+</sup>; 1162,4 [M-4Cl-2RuCl<sub>2</sub>(*p*-cimeno)]<sup>4+</sup>; 1008,3 [M-4Cl-4RuCl<sub>2</sub>(*p*-cimeno)]<sup>4+</sup>.

**M[Ru]<sub>2</sub>**

El método sintético utilizado es el mismo que el utilizado para el compuesto **1**[Ru]<sub>4</sub>. Se obtiene **M**[Ru]<sub>2</sub> como un sólido rojo con un 93 % de rendimiento.



**RMN  $^1\text{H}$**  (250,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 7,83(m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7,42 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 5,11 (d, 4H,  $^3J(\text{HH})$ = 6,2 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4,93 (d, 4H,  $^3J(\text{HH})$ = 6,2 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,43 (sep, 2H,  $^3J(\text{HH})$ = 6,9 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,74 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,71 (d, 4H,  $^2J(\text{HP})$ =13,7 Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 0,74 (d, 12H,  $^3J(\text{HH})$ = 6,9 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); -1,04 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 134,8 (d,  $^1J(\text{CP})$ = 43,3, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 132,9 (d,  $^2J(\text{CP})$ = 8,9 Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 130,6 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 128,4 (d,  $^3J(\text{CP})$ = 9,7 Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 108,0 (s,  $\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 92,9 (s,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ); 90,7 (d,  $^2J(\text{CP})$ = 4,3 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 85,2 (d,  $^2J(\text{CP})$ = 6,2 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 30,1 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 21,4 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 17,3 (s,  $\text{CH}_3$ ); 11,8 (d,  $^1J(\text{CP})$ = 22,4 Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 0,19 (s,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

**RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (49,66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 1,96 (t,  $^2J(\text{SiP})$ = 13,5 Hz, Si).

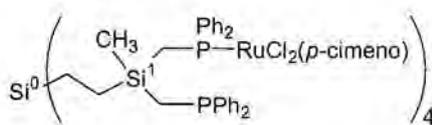
**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 20,3 (s,  $\text{PPh}_2$ ).

**Análisis Elemental.** Calculado para  $\text{C}_{48}\text{H}_{58}\text{Cl}_4\text{P}_2\text{Ru}_2\text{Si}$  (M 1069,0): C, 53,93, H, 5,47 %. Encontrado: C, 53,80, H, 5,49 %.

**MS ( $\text{ES}^+$ ):**  $m/z$  = 1035,7  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ; 499,2  $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$ .

## **$2[\text{Ru}]_n$ ( $n=0-8$ )**

El método sintético seguido es el mismo que para el compuesto **1** $[\text{Ru}]_4$  utilizando 190 mg (0,10 mmol) de dendrímero **2** y 122 mg (0,20 mmol) de  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ . Se obtiene **2** $[\text{Ru}]_n$  como un sólido de color naranja con un rendimiento del 74 %.



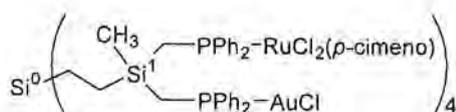
**RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (49,66 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ = 9,4 (s,  $\text{Si}^0$ ); 4,0 (m,  $\text{Si}^I$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298K):  $\delta$ = 21,3 (m,  $\text{PPh}_2\text{Ru}$ ); -23,3 (m,  $\text{PPh}_2$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 220K):  $\delta$ = 21,7, 21,3 (s,  $\text{PPh}_2\text{Ru}$ ); -24,6, -24,9 (s,  $\text{PPh}_2$ ).

## **$2[\text{Ru}_n\text{Au}_{8-n}]$**

Las condiciones experimentales son idénticas a las utilizadas para la síntesis de



$1[\text{Ru}]_4$  partiendo de 190 mg (0,10 mmol) de dendrímero **2**, 122 mg (0,20 mmol) de  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  y 128 mg (0,40 mmol) de  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ .

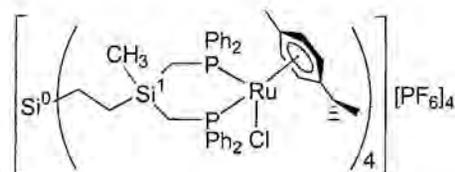
**MS (MALDI-TOF)**, matriz SA:  $m/z = 2335,1$   $[\text{M}-6\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})-\text{Cl}]^+$ ; 2566,9  $[\text{M}-5\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})-\text{Cl}]^+$ ; 2799,9  $[\text{M}-4\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})-\text{Cl}]^+$ ; 3032,4  $[\text{M}-3\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})-\text{Cl}]^+$ ; 3264,2  $[\text{M}-2\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})-\text{Cl}]^+$ .

**RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (49,66 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8,8$  (s,  $\text{Si}^0$ ); 2,0 (m,  $\text{Si}^1$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 21,8$ -20,1 (m,  $\text{PPh}_2\text{Ru}$ ,  $\text{PPh}_2\text{Au}$ ).

## $2[\text{Ru}]_4^{4+}$

A una solución de  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  (74 mg, 0,12 mmol) en 20 mL de acetonitrilo se le adiciona  $(\text{NH}_4)\text{PF}_6$  (42 mg, 0,24 mmol). La mezcla se agita una



noche y el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  que se forma se elimina por filtración por celita. A esta solución se le añade otra del dendrímero **2** (115 mg, 0,06 mmol) en 10 mL de thf y la mezcla se deja agitando a temperatura ambiente durante 27 días. El disolvente se evapora a sequedad y el producto se recristaliza en acetonitrilo/éter dietílico. Se obtiene un sólido amarillo (132 mg, 73 %).

**RMN  $^1\text{H}$**  (400,1 MHz, acetona- $d_6$ ):  $\delta = 7,7$ -7,1 (m, 80H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6,02 (m, 8H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 5,41 ( $d_{br}$ , 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 5,32 ( $d_{br}$ , 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,61 (m, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,38 (m, 10H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 1,58-1,44 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 1,19 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,02 (d, 12H,  $^3J(\text{HH}) = 6,8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,84 (d, 12H,  $^3J(\text{HH}) = 6,8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,26-(-0,39) (m, 28H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,0 MHz, acetona- $d_6$ ):  $\delta = 133,5$ -128,8 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 96,4 ( $s_{br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 91,8 ( $s_{br}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 30,9 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 20,9, 20,8 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 15,0 (s,  $\text{CH}_3$ ); 10,5 (m,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 8,4 (s,  $\text{C}^2\text{H}_2\text{Si}^1$ ); 2,8 (s,  $\text{C}^1\text{H}_2\text{Si}^0$ ); 1,9 (s,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ); -1,2 (s,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

**RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (49,66 MHz, acetona- $d_6$ ):  $\delta = 2,0$  ( $s_{br}$ ,  $\text{Si}^1$ ).

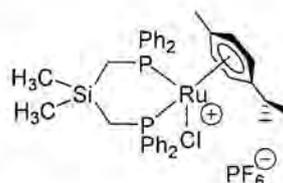
**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz, acetona- $d_6$ ):  $\delta = 31,0$ , 30,6 (s,  $\text{PPh}_2$ ); -144,2 (sep,  $\text{PF}_6^-$ ).

**Análisis Elemental.** Calculado para  $C_{156}H_{180}Cl_4F_{24}P_{12}Ru_4Si_5$  (M 3569,3): C, 52,50, H, 5,08 %. Encontrado: C, 53,01, H, 4,98.

**MS (ES<sup>+</sup>):**  $m/z = 1639,6 [M-2PF_6]^{2+}$ ;  $1045,8 [M-3PF_6]^{3+}$ ;  $747,4 [M-4PF_6]^{4+}$ .

### **M[Ru]<sup>+</sup>**

El método sintético utilizado es análogo al previamente descrito para  $2[Ru]_4^{4+}$  pero utilizando acetonitrilo como disolvente. Es necesario agitar la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante diez días para que finalice (445 mg, 89 %).



**RMN <sup>1</sup>H** (250,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,66-7,34 (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5,66 (d, 2H, <sup>3</sup>J(HH)= 6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 5,25 (d, 2H, <sup>3</sup>J(HH)= 6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 2,34 (m, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>P); 1,31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 0,98 (d, 6H, <sup>3</sup>J(HH)= 7,0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>Si); -0,37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>Si).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (62,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 138,7 (d, <sup>1</sup>J(CP)= 24,4, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 133,3 (pt, <sup>2</sup>J(CP)= 5 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 132,2 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 131,3 (pt, <sup>2</sup>J(CP)= 4,4 Hz, *o'*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 131,0 (s, *p'*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129,3 (pt, <sup>3</sup>J(CP)= 5 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128,9 (pt, <sup>3</sup>J(CP)= 5 Hz, *m'*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 126,6 (s, C-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 101,4 (s, C-CH<sub>3</sub>); 94,9, 92,9 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 30,7 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 21,6 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 16,5 (s, CH<sub>3</sub>); 10,8 (pt, <sup>1</sup>J(CP)= 11,6 Hz, CH<sub>2</sub>P); 1,4 (s<sub>br</sub>, CH<sub>3</sub>Si); 1,1 (s<sub>br</sub>, CH<sub>3</sub>Si).

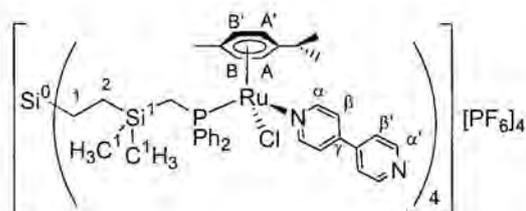
**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 29,3 (s, PPh<sub>2</sub>); -144,3 (sep, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

**Análisis Elemental.** Calculado para  $C_{38}H_{44}ClF_6P_3RuSi$  (M 872,3): C, 52,32, H, 5,08 %. Encontrado: C, 52,81, H, 5,31 %.

**MS (ES<sup>+</sup>):**  $m/z = 727,6 [M-PF_6]^{2+}$ .

### **1[Ru-bipy]<sub>4</sub><sup>4+</sup>**

Una solución de  $1[Ru]_4$  (215 mg, 0,09 mmol) en 10 mL de metanol se adiciona sobre una solución de 4,4'-bipiridina (280 mg, 1,76 mmol) en 10



mL de metanol, gota a gota y con agitación vigorosa y se mantiene durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se adicionan 63 mg (0,36 mmol) de  $(\text{NH}_4)\text{PF}_6$  disueltos en 5 mL de metanol y se agita la solución resultante durante 2 horas más. El sólido naranja que se obtiene se filtra, se lava diversas veces con éter dietílico y se seca al vacío (195 mg, 63 %).

**RMN  $^1\text{H}$**  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ = 8,74 (m, 16H,  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_{\alpha'}$ ); 7,91 (m, 8H,  $o$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7,71 (m, 8H,  $m$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7,66 (m, 4H,  $p$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7,51 (m, 8H,  $\text{H}_\beta$ ); 7,46 (d, 8H,  $^3J(\text{HH})$ = 6,8 Hz,  $\text{H}_\beta$ ); 7,39 (m, 8H,  $o'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7,20 (m, 4H,  $p'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7,08 (m, 8H,  $m'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 5,36 (d, 4H,  $^3J(\text{HH})$ = 6 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{A}')$ ); 5,28 (d, 4H,  $^3J(\text{HH})$ = 6 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{A})$ ); 5,25 (d, 4H,  $^3J(\text{HH})$ = 6 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{B}')$ ); 5,18 (d, 4H,  $^3J(\text{HH})$ = 6 Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{B})$ ); 2,34 (d, 4H,  $^2J(\text{HP})$ = 15 Hz,  $\text{CH}_a\text{H}_b\text{P}$ ); 2,30 (sep, 4H,  $^3J(\text{HH})$ = 7 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,76 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,73 (m, 4H,  $\text{CH}_a\text{H}_b\text{P}$ ); 1,10 (d, 12H,  $^3J(\text{HH})$ = 7 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,99 (d, 12H,  $^3J(\text{HH})$ = 7 Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); -0,17 (m,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); -0,24 (m,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); -0,40 (s,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ); -0,60 (s,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ) (40H).

**RMN  $^1\text{H}$**  (250,1 MHz, acetona- $d_6$ ):  $\delta$ = 8,92 (d, 8H,  $^3J(\text{HH})$ = 5,9 Hz,  $\text{H}_\alpha$ ); 8,76 (m, 8H,  $\text{H}_{\alpha'}$ ); 8,15- 7,13 (m, 56H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_\beta$ ,  $\text{H}_{\beta'}$ ); 5,75 (d,  $^3J(\text{HH})$ = 6 Hz); 5,61 (d,  $^3J(\text{HH})$ = 6 Hz); 5,47 (d,  $^3J(\text{HH})$ = 6 Hz); 5,34 (d,  $^3J(\text{HH})$ = 6 Hz) (16H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,41 (m, 8H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_a\text{H}_b\text{P}$ ); 1,83 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,14 (d,  $^3J(\text{HH})$ = 6,8 Hz); 1,02 (d,  $^3J(\text{HH})$ = 6,8 Hz) (24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,1-(-0,52) (m, 40H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ = 156,8 (s,  $\text{C}_\alpha$ ); 151,1 (s,  $\text{C}_{\alpha'}$ ); 148,2 (s,  $\text{C}_\gamma$ ); 143,1 (s,  $\text{C}_{\gamma'}$ ); 132,7-132,5 (m,  $o$ -,  $o'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 132,0, 130,9 (s,  $p$ -,  $p'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129,6 (m,  $m$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 128,6 (m,  $m'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 123,3 (s,  $\text{C}_\beta$ ); 121,4 (s,  $\text{C}_{\beta'}$ ); 110,4 (s,  $\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 100,4 (s,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ); 91,7 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{B})$ ); 90,4 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{A}')$ ); 89,1 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{B}')$ ); 88,0 ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{A})$ ); 30,7 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 22,1, 21,8 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 17,6 (s,  $\text{CH}_3$ ); 12,45 (d,  $^1J(\text{CP})$ = 25,4 Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 8,8 (s,  $\text{C}^2\text{H}_2\text{Si}^1$ ); 2,3 (s,  $\text{C}^1\text{H}_2\text{Si}^0$ ); -2,1, -2,5 (s,  $\text{CH}_3\text{Si}^1$ ).

**RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (49,66 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ = 9,2 (s,  $\text{Si}^0$ ); 4,5 (m,  $\text{Si}^1$ ).

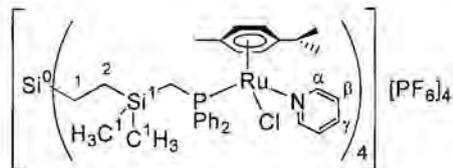
**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ = 25,2 (s,  $\text{PPh}_2$ ); -144,2 (sep,  $\text{PF}_6^-$ ).

**MS ( $\text{ES}^+$ ):**  $m/z$  = 1583,2 [ $\text{M}-2\text{PF}_6$ ] $^{2+}$ ; 1505,8 [ $\text{M}-2\text{PF}_6$ -bipy] $^{2+}$ ; 1426,8 [ $\text{M}-2\text{PF}_6$ -2bipy] $^{2+}$ ; 1008,6 [ $\text{M}-3\text{PF}_6$ ] $^{2+}$ ; 956,6 [ $\text{M}-3\text{PF}_6$ -bipy] $^{3+}$ ; 904,1 [ $\text{M}-3\text{PF}_6$ -2bipy] $^{3+}$ .

**IR:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  (CN) 1613, 1595 (KBr).

### **1[Ru-py]<sub>4</sub><sup>4+</sup>**

El método sintético utilizado es análogo al previamente descrito para **1[Ru-bipy]<sub>4</sub><sup>4+</sup>**. Se obtiene **1[Ru-py]<sub>4</sub><sup>4+</sup>** como un sólido de color amarillo con un 76 % de rendimiento.



**RMN <sup>1</sup>H** (250,1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$ = 8,65 (m, 8H, H <sub>$\alpha$</sub> ); 7,90-7,11 (m, 52H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H <sub>$\beta$</sub> , H <sub>$\gamma$</sub> ); 5,33-5,19 (m, 16H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 2,23 (m, 8H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>H<sub>b</sub>P); 1,78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>H<sub>b</sub>P); 1,72 (s, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,09 (d, 12H, <sup>3</sup>J(HH)= 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,96 (d, 12H, <sup>3</sup>J(HH)= 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); -0,1-(-0,58) (m, 40H, CH<sub>2</sub>Si, CH<sub>3</sub>Si).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (62,9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$ = 156,2 (s, C <sub>$\alpha$</sub> ); 139,0 (s, C <sub>$\gamma$</sub> ); 132,8- 132,4 (m, *o*-*o'*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 131,9, 131,1 (s, *p*-, *p'*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129,5 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 9,6 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128,6 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 9,6 Hz, *m'*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 125,9 (s, C <sub>$\beta$</sub> ); 110,7 (s, C-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 100,1 (s, C-CH<sub>3</sub>); 92,0, 90,2, 88,5, 87,8 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 30,7 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 22,0, 21,8 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 17,5 (s, CH<sub>3</sub>); 12,1 (m, CH<sub>2</sub>P); 8,8 (s, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>); 2,3 (s, C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>Si<sup>0</sup>); -2,2, -2,5 (s, CH<sub>3</sub>Si<sup>1</sup>).

**RMN <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (49,66 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$ = 9,2 (s, Si<sup>0</sup>); 4,4 (d, <sup>2</sup>J(SiP)= 14,2 Hz, Si<sup>1</sup>).

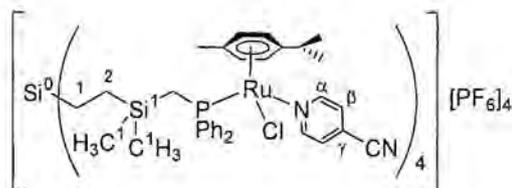
**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101,1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$ = 25,2 (s, PPh<sub>2</sub>); -144,2 (sep, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

**MS (ES<sup>+</sup>):** 1429,7 [M-2PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, 906,0 [M-3PF<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>.

**IR:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  (CN) 1603 (KBr).

### **1[Ru-pyCN]<sub>4</sub><sup>4+</sup>**

El método sintético utilizado es análogo al previamente descrito para **1[Ru-bipy]<sub>4</sub><sup>4+</sup>**. Se obtiene **1[Ru-pyCN]<sub>4</sub><sup>4+</sup>** como un sólido naranja con una 71 % de rendimiento.



**RMN  $^1\text{H}$**  (250,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8,76$  (m, 8H,  $\text{H}_\alpha$ ); 7,70-7,14 (m, 48H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_\beta$ ); 5,39-5,24 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,22 (m, 8H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2\text{H}_b\text{P}$ ); 1,82 (m, 4H,  $\text{CH}_a\text{H}_b\text{P}$ ); 1,75 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,08 (d, 12H,  $^3J(\text{HH}) = 6,8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,98 (d, 12H,  $^3J(\text{HH}) = 6,8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); -0,16 (m,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); -0,38 (s,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ); -0,57 (s,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ) (40H).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (62,9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 157,0$  (s,  $\text{C}_\alpha$ ); 132,8 (m, *o*-, *o'*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 132,2, 131,4 (s, *p*-, *p'*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129,8 (m, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129,0 (m, *m'*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 123,3 (s,  $\text{C}_\beta$ ); 121,1 (s,  $\text{C}_\gamma$ ); 110,8 (s,  $\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 100,6 (s,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ); 92,2, 90,5, 89,0, 88,5 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 30,9 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 22,3, 21,9 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 17,8 (s,  $\text{CH}_3$ ); 12,4 (m,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 9,0 (m,  $\text{C}^2\text{H}_2\text{Si}^1$ ); 2,5 (m,  $\text{C}^1\text{H}_2\text{Si}^0$ ); -1,9, -2,3 (s,  $\text{CH}_3\text{Si}^1$ ).

**RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (49,66 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3,4$  (d,  $^2J(\text{SiP}) = 14$  Hz,  $\text{Si}^1$ ).

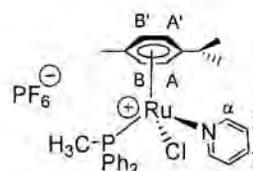
**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 25,3$  (s,  $\text{PPh}_2$ ); -144,2 (sep,  $\text{PF}_6^-$ ).

**MS ( $\text{ES}^+$ )**: 937 [ $\text{M}-3\text{PF}_6$ ] $^{3+}$ , 667,0 [ $\text{M}-4\text{PF}_6$ ] $^{4+}$ .

**IR**:  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (CN) 1647, 1616 (KBr).

### **$\text{M}[\text{Ru-py}]^+$**

El procedimiento experimental es análogo al anterior. Se obtiene  $\text{M}[\text{Ru-py}]^+$  como un sólido amarillo con un 94 % de rendimiento.



**RMN  $^1\text{H}$**  (400,0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,76$  (m, 2H,  $\text{H}_\alpha$ ); 7,48-7,20 (m, 13H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_\beta$ ,  $\text{H}_\gamma$ ); 5,76 (dd, 1H,  $^3J(\text{HH}) = 6$  Hz,  $J = 1,2$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{A}')$ ); 5,65 (d, 1H,  $^3J(\text{HH}) = 6$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{A})$ ); 5,61 (d, 1H,  $^3J(\text{HH}) = 6$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{B}')$ ); 5,44 (d, 1H,  $^3J(\text{HH}) = 6$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{B})$ ); 2,30 (sep, 1H,  $^3J(\text{HH}) = 6,9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,17 (d, 3H,  $^2J(\text{HP}) = 9,9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{P}$ ); 1,72 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,11 (d, 3H,  $^3J(\text{HH}) = 6,9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,00 (d, 3H,  $^3J(\text{HH}) = 6,9$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 155,8$  (s,  $\text{C}_\alpha$ ); 138,7 (s,  $\text{C}_\gamma$ ); 132,1 (pt,  $^2J(\text{CP}) = 9,3$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 131,4, 131,0 (s, *p*-, *p'*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129,2 (d,  $^3J(\text{CP}) = 10,1$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 128,8 (d,  $^3J(\text{CP}) = 10,8$  Hz, *m'*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 126,1 (s,  $\text{C}_\beta$ ); 112,2 (d,  $^2J(\text{CP}) = 4,7$  Hz,  $\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 103,6 (s,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ); 91,4, 90,1, 88,5, 85,9 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 30,9 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 22,3, 22,2 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 18,0 (s,  $\text{CH}_3$ ); 14,0 (d,  $^1J(\text{CP}) = 34,7$  Hz,  $\text{CH}_3\text{P}$ ).

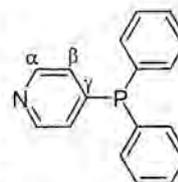
**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16,8$  (s,  $\text{PPh}_2$ ); -144,2 (sep,  $\text{PF}_6^-$ ).

**MS (ES<sup>+</sup>):**  $m/z = 550,8$  [M-PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

**IR:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$  (CN) 1602 (KBr).

#### 4-pyPPh<sub>2</sub>

Sobre una solución de 10 g (38 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 30 mL de tetrahidrofurano se adicionan 0,58 g (84 mmol) de litio. La solución se mantiene en agitación, a temperatura ambiente y bajo nitrógeno, durante 12 horas. Tras filtrar para eliminar el exceso de litio, se le adicionan 3,75 g (38 mmol) de NH<sub>4</sub>Br a -78°C con el fin de eliminar el fenil litio. Transcurridos 15 minutos a baja temperatura, se deja que alcance la temperatura ambiente lentamente. Por otro lado, se disuelven 7,41 g (38 mmol) de 4-bromopiridina·HCl en 50 mL de agua desoxigenada y se adicionan 1,70 g (42 mmol) de NaOH y 30 mL de éter dietílico. Se mantiene en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz durante una hora y se separa la fase etérea. La fase acuosa se extrae dos veces más con 30 mL de éter. A continuación, se seca la fase orgánica, primero con MgSO<sub>4</sub> anhidro y después con CaH<sub>2</sub>, se concentra la solución hasta aproximadamente 2 mL y se adicionan 10 mL de tetrahidrofurano. Una vez obtenida la solución con la 4-bromopiridina se enfría hasta -78°C y se le añade la solución de LiPPh<sub>2</sub> preparada anteriormente. Se agita la solución a baja temperatura durante 6 horas y, a continuación, se deja que alcance la temperatura del ambiente. El quenching de la reacción se realiza adicionando a la mezcla, a -78°C, una solución de HCl 3M. Se adiciona cloroformo y se realizan sucesivas extracciones. La fase orgánica se seca y se evapora a sequedad. Se obtiene el compuesto 4-piridildifenilfosfina en forma de un sólido blanco. El producto se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice utilizando como eluyente, primero diclorometano y después una mezcla de diclorometano y acetonitrilo en proporción 3:1. Se obtienen 8,25 g de 4-piridildifenilfosfina (sólido blanco; rendimiento: 83 %).



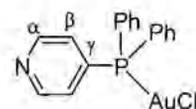
**RMN <sup>1</sup>H** (250,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8,50$  (m, 2H, H <sub>$\alpha$</sub> ); 7,38 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7,10 (m, 2H, H <sub>$\beta$</sub> ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 149,5 (d,  $^3J(\text{CP})$ = 4,6 Hz,  $\text{C}_\alpha$ ); 149,0 (s,  $\text{C}_\gamma$ ); 135,4 (d,  $^1J(\text{CP})$ = 9,9 Hz, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 134,4 (d,  $^2J(\text{CP})$ = 19,8 Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129,7 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129,0 (d,  $^3J(\text{CP})$ = 7,6 Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 127,3 (d,  $^2J(\text{CP})$ = 15,2 Hz,  $\text{C}_\beta$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = -8,0 (s).

### [AuCl( $\kappa^1$ -*P*-PPh<sub>2</sub>py)]

A una solución de 4-piridildifenilfosfina (98 mg, 0,37 mmol) en 10 mL de diclorometano se le adicionan 119 mg (0,37 mmol) del compuesto [AuCl(tht)]. La mezcla se deja agitando a



temperatura ambiente durante una hora y se evapora el disolvente a sequedad. El residuo que se obtiene se lava sucesivas veces con hexano y se obtiene [AuCl( $\kappa^1$ -*P*-PPh<sub>2</sub>py)] como un sólido blanco con un 74 % de rendimiento.

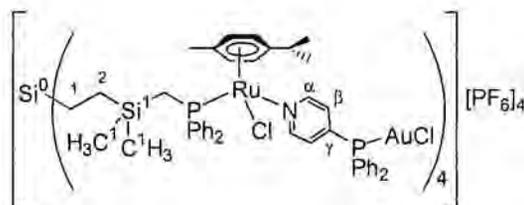
**RMN  $^1\text{H}$**  (250,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 8,72 (m, 2H,  $\text{H}_\alpha$ ); 7,57 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7,36 (dd,  $^3J(\text{HP})$ = 12,4 Hz,  $^3J(\text{HH})$ = 6,0 Hz, 2H,  $\text{H}_\beta$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (50,0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 149,5 (sbr,  $\text{C}_\alpha$ ); 134,5 (d,  $^2J(\text{CP})$ = 14,1 Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 132,9 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129,8 (d,  $^3J(\text{CP})$ = 12,3 Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 127,8 (d,  $^2J(\text{CP})$ = 11,3 Hz,  $\text{C}_\beta$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 30,9 (s, AuPPh<sub>2</sub>).

### **1**[Ru-pyPPh<sub>2</sub>AuCl]<sub>4</sub><sup>4+</sup>

Una solución de **1**[Ru]<sub>4</sub> (43 mg, 18  $\mu\text{mol}$ ) en 5 mL de metanol se adiciona sobre una solución de [AuCl( $\kappa^1$ -*P*-PPh<sub>2</sub>py)] (53 mg, 0,108 mmol en 5 mL de metanol), gota a gota



y con agitación vigorosa. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 20 días. Transcurrido este tiempo se adicionan 12 mg (0,72  $\mu\text{mol}$ ) de  $(\text{NH}_4)\text{PF}_6$  disueltos en 3 mL de metanol y se agita la solución resultante durante 2 horas más. El sólido naranja que precipita se filtra y se seca al vacío (46 mg, 53 %). Este método no permite la

obtención del producto  $1[\text{Ru-pyPPh}_2\text{AuCl}]_4^{4+}$  puro sino que una tercera parte de las ramas del dendrímero no reaccionan.

**RMN  $^1\text{H}$**  (250,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8,77$  ( $s_{\text{br}}$ , 8H,  $\text{H}_\alpha$ ); 7,98-7,05 (m, 88H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_\beta$ ); 5,47-4,99 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,44 (m, 8H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 1,91 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 1,75 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,16 (m, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,03 (m, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,1-(-0,58) (m, 40H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (62,9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 156,3$  (s,  $\text{C}_\alpha$ ); 134,7-128,1 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 125,0 (s,  $\text{C}_\beta$ ); 90,9, 89,3, 86,2, 85,2 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 30,6 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 21,8, 20,9 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 17,4 (s,  $\text{CH}_3$ ); 15,0 (m,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 8,6 ( $\text{C}^2\text{H}_2\text{Si}^1$ ); 2,2 ( $\text{C}^1\text{H}_2\text{Si}^0$ ); -2,6 ( $\text{CH}_3\text{Si}^1$ ).

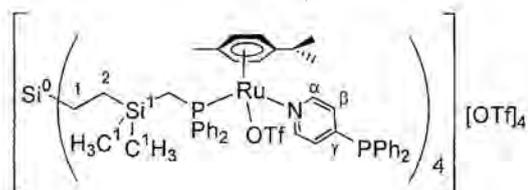
**RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (49,66 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9,2$  (s,  $\text{Si}^0$ ); 4,6 (d,  $^2J(\text{SiP}) = 14,7$  Hz,  $\text{Si}^1$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 32,1$  (s,  $\text{PPh}_2\text{Au}$ ); 25,5 (s,  $\text{PPh}_2\text{Ru}$ ); -144,4 (sep,  $\text{PF}_6^-$ ).

**IR:**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (CN) 1628, 1603 (KBr).

### $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$

A una solución del dendrímero  $1[\text{Ru}]_4$  (148 mg, 0,062 mmol) en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se le adiciona  $\text{AgOTf}$  (190 mg, 0,740 mmol). La mezcla se agita durante 2 horas y el  $\text{AgCl}$  formado se



elimina por filtración con celita. Esta solución se adiciona sobre otra de 4-

piridildifenilfosfina (130 mg, 0,49 mmol) en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla se agita durante 1 hora más y se evapora el disolvente hasta sequedad. El residuo se lava con éter y el producto se recristaliza con diclorometano/éter. El complejo se obtiene como un sólido amarillo con un 75 % (203 mg) de rendimiento.

**RMN  $^1\text{H}$**  (400,0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8,28$  ( $s_{\text{br}}$ , 8H,  $\text{H}_\alpha$ ); 7,80-7,70 (m, 88H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_\beta$ ); 5,87, 5,81, 5,58, 5,35 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,11 (m, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,8 (m, 20H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1,09, 0,97 (m, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,04-(-0,59) (m, 40H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

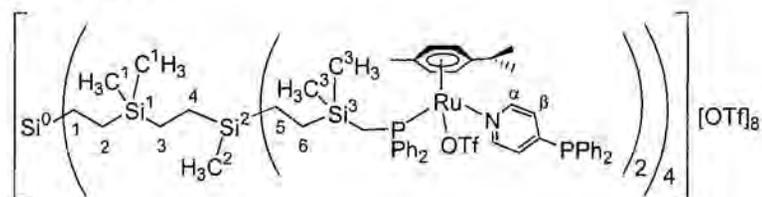
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 153,6$  ( $s_{\text{br}}$ ,  $\text{C}_\alpha$ ); 134,3 (d,  $^2J(\text{CP}) = 8,3$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 134,3-127,5 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_\beta$ ); 120,7 (q,  $^1J(\text{CF}) = 321$  Hz, OTf); 118,0 (q,  $^1J(\text{CF}) = 321$  Hz, OTf); 114,1 (s,  $\underline{\text{C}}\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 103,3 (s,  $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ); 90,4, 89,0, 83,9, 80,8 ( $s_{\text{br}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 30,5 (s,  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ); 21,8, 21,1 (s,  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ); 17,6 (s,  $\text{CH}_3$ ); 10 (m,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 8,8 (s,  $\text{C}^2\text{H}_2\text{Si}^1$ ); 1,8 (s,  $\text{C}^1\text{H}_2\text{Si}^0$ ); -2,5, -3,0 (s,  $\text{CH}_3\text{Si}^1$ ).

**RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (49,66 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8,3$  (s,  $\text{Si}^0$ ); 4,3 (d,  $^2J(\text{SiP}) = 14,8$  Hz,  $\text{Si}^1$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 31,3$  (s, Ru-PPh<sub>2</sub>); -4,2 ( $s_{\text{br}}$ , pyPPh<sub>2</sub>).

**RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (376,5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -78,2$  ( $s_{\text{br}}$ ); -79,0 (s) (OTf)

### $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$



El procedimiento seguido es el mismo que el utilizado en la síntesis del producto  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$ . Se obtiene  $3[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_8^{8+}$  como un sólido amarillo con un 71 % de rendimiento.

**RMN  $^1\text{H}$**  (400,0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8,28$  ( $s_{\text{br}}$ , 16H,  $\text{H}_\alpha$ ); 7,89-6,90 (m, 176H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_\beta$ ); 5,81, 5,70, 5,37 (m, 32H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,11 (m, 8H,  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,75 (m, 40H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1,07, 0,92 (m, 48H,  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ); 0,21-(-0,53) (m, 148H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 154,4$  ( $s_{\text{br}}$ ,  $\text{C}_\alpha$ ); 134,3- 128,9 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_\beta$ ); 121,0 (q,  $^1J(\text{CF}) = 319$  Hz, OTf); 118,3 (q,  $^1J(\text{CF}) = 317$  Hz, OTf); 91,0, 83,1, 81,3 ( $s_{\text{br}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 30,7 (s,  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ); 21,8 ( $s_{\text{br}}$ ,  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ); 17,9 (s,  $\text{CH}_3$ ); 10 (m,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 9,0 (s,  $\text{C}^6\text{H}_2\text{Si}^3$ ); 6,9, 6,6, 4,2, 2,6 (s,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); -1,9, -2,5, -4,7 (s,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

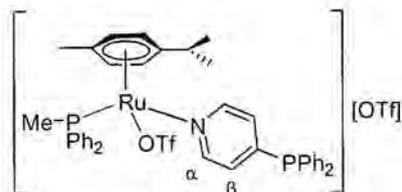
**RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (49,66 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9,22$  (s,  $\text{Si}^0$ ); 8,06 (s,  $\text{Si}^2$ ); 5,30 (s,  $\text{Si}^1$ ); 5,60 ( $s_{\text{br}}$ ,  $\text{Si}^3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 31,0$  (s, Ru-PPh<sub>2</sub>); -4,6 ( $s_{\text{br}}$ , pyPPh<sub>2</sub>).

**RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (376,5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -77,9$  ( $s_{\text{br}}$ ); -78,5 (s) (OTf).

**M[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>**

El procedimiento sintético seguido es el mismo que el utilizado en la síntesis del producto **1**[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>]<sub>4</sub><sup>4+</sup>. Se obtiene el producto en forma de un sólido amarillo con un 91 % de rendimiento.



**RMN <sup>1</sup>H** (400,0 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8,20 (d, <sup>3</sup>J(HH)= 5 Hz, 2H, H <sub>$\alpha$</sub> ); 7,40-7,14 (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6,88 (pt, <sup>3</sup>J(HH)= <sup>3</sup>J(HP)= 5 Hz, 2H, H <sub>$\beta$</sub> ); 6,34 (d, <sup>3</sup>J(HH)= 6 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 5,90 (d, <sup>3</sup>J(HH)= 6 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 5,80 (dd, <sup>3</sup>J(HH)= 6,2 Hz, <sup>3</sup>J(HP)= 1,2 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 5,70 (dd, <sup>3</sup>J(HH)= 6,2 Hz, <sup>3</sup>J(HP)  $\approx$  1,5 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 2,38 (d, <sup>2</sup>J(HP)= 9,9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>P); 2,13 (sep, <sup>3</sup>J(HH)= 6,9 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,01, 1,00 (d+d, <sup>3</sup>J(HH)= 6,9 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (62,9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 153,2 (s, C <sub>$\alpha$</sub> ); 134,7-128,7 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C <sub>$\beta$</sub> ); 121,0 (q, <sup>1</sup>J(CF)= 320 Hz, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>); 118,1 (q, <sup>1</sup>J(CF)= 318 Hz, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>); 117,4 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 5,8 Hz, C-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 103,9 (s, C-CH<sub>3</sub>); 91,4 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 6,5 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 84,3 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 83,5 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 31,3 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 22,6, 20,9 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 18,7 (s, CH<sub>3</sub>); 13,6 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>= 33 Hz, CH<sub>3</sub>P).

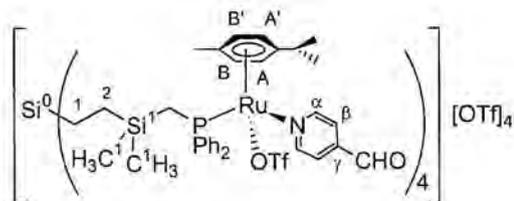
**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101,1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 20,4 (s, Ru-PPh<sub>2</sub>); -4,2 (s<sub>br</sub>, pyPPh<sub>2</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}** (376,5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -78,3 (s), -79,2 (s) (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>).

**MS (ES<sup>+</sup>):**  $m/z$  = 848,3 [M-OTf]<sup>+</sup>; 349,6 [M-2OTf]<sup>2+</sup>.

**1**[Ru(OTf)-pyCHO]<sub>4</sub><sup>4+</sup>

El método sintético utilizado es análogo al descrito para la síntesis de **1**[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>]<sub>4</sub><sup>4+</sup>. Se obtiene como un sólido amarillo con un 92 % de rendimiento.



**RMN <sup>1</sup>H** (250,1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 10,02 (s, 4H, CHO); 8,79 (d, 8H, <sup>3</sup>J(HH)= 6,2 Hz, H <sub>$\alpha$</sub> ); 7,85-7,70 (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7,64 (d, 8H, <sup>3</sup>J(HH)= 6,2 Hz, H <sub>$\beta$</sub> ); 7,23-7,00 (m, 20H,

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5,94 (s, 4H, B); 5,89 (s, 4H, A); 5,72 (d, 4H,  $J \approx 6$  Hz, A'); 5,40 (d, 4H,  $J \approx 6$  Hz, B') (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 2,08 (sep, 4H,  $^3J(\text{HH}) = 6,8$  Hz,  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,95-1,88 (m, 20H, CH<sub>2</sub>P, CH<sub>3</sub>); 1,11 (d, 12H,  $^3J(\text{HH}) = 6,8$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,98 (d, 12H,  $^3J(\text{HH}) = 6,8$  Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,03 (m, 16H, CH<sub>2</sub>Si); -0,31 (s, 12H, CH<sub>3</sub>Si); -0,56 (s, 12H, CH<sub>3</sub>Si).

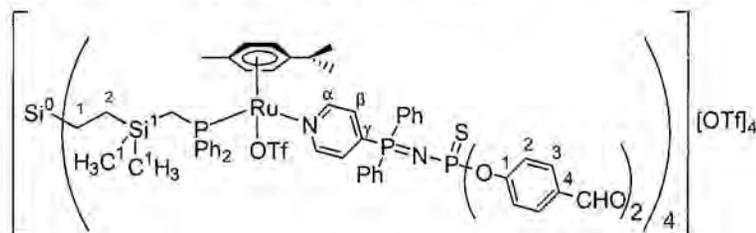
**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 189,8$  (s, CHO); 157,2 (s<sub>br</sub>, C <sub>$\alpha$</sub> ); 142,8 (s, C <sub>$\gamma$</sub> ); 133,0 (d,  $^2J(\text{CP}) = 9,1$  Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 132,9 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 132,0 (d,  $^2J(\text{CP}) = 9,1$  Hz, *o'*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 131,6 (s, *p'*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130,1 (d,  $^3J(\text{CP}) = 10,3$  Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129,0 (d,  $^3J(\text{CP}) = 10,1$  Hz, *m'*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128,8 (d,  $^1J(\text{CP}) = 46$  Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 127,9 (d,  $^1J(\text{CP}) = 44,3$  Hz, *i'*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 124,6 (s<sub>br</sub>, C <sub>$\beta$</sub> ); 121,2 (q,  $^1J(\text{CF}) = 318$  Hz, OTf); 118,3 (q,  $^1J(\text{CF}) = 318$  Hz, OTf); 115,4 (s,  $\underline{\text{C}}\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 103,9 (s,  $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ); 91,1, 89,3, 84,2, 81,3 (s<sub>br</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 30,9 (s,  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ); 22,3, 21,2 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 18,1 (s, CH<sub>3</sub>); 9,6 (m, CH<sub>2</sub>P); 9,4 (s, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>); 2,2 (s, C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>Si<sup>0</sup>); -2,0, -2,4 (s, CH<sub>3</sub>Si<sup>1</sup>).

**RMN <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}** (49,66 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 9,3$  (s, Si<sup>0</sup>); 5,5 (d,  $^2J(\text{SiP}) = 14,9$  Hz, Si<sup>1</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101,1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta = 29,6$  (s, Ru-PPh<sub>2</sub>).

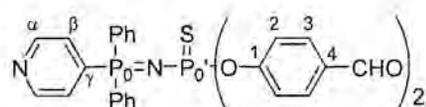
**RMN <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}** (376,5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = -78,2$  (s<sub>br</sub>); -78,9 (s) (OTf).

### 1[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>=N-P(S)(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO)<sub>2</sub>]<sub>4</sub><sup>4+</sup>



#### Síntesis y caracterización del ligando:

Se disolvieron 157 mg (0,60 mmol) de 4-pyPPh<sub>2</sub> en 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se le adicionaron 207 mg (0,60 mmol) de azida N<sub>3</sub>-P(S)(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO)<sub>2</sub> disueltos en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente durante una noche, se evaporó a sequedad el disolvente y se lavó con hexano. Se obtuvo el ligando en forma de un sólido blanco (326 mg, 94 %).



**RMN  $^1\text{H}$**  (400,0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9,86$  (s, 2H, CHO); 8,65 (m, 2H,  $\text{H}_\alpha$ ); 7,72 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{H}^3)$ ); 7,56-7,43 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_\beta$ ); 7,24 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{H}^2)$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 191,0$  (s, CHO); 156,8 (d,  $^2J(\text{CP}) = 8,5$  Hz,  $\text{C}_1$ ); 150,3 (d,  $^3J(\text{CP}) = 9,9$  Hz,  $\text{C}_\alpha$ ); 133,6 (d,  $^4J(\text{CP}) = 3$  Hz,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 133,2 (d,  $^1J(\text{CP}) = 0,9$  Hz,  $\text{C}_\gamma$ ); 132,9 (d,  $^2J(\text{CP}) = 10,7$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 131,7 (s,  $\text{C}^4$ ); 131,3 (s,  $\text{C}^3$ ); 129,2 (d,  $^3J(\text{CP}) = 12,9$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 127,0 (dd,  $^1J(\text{CP}) = 103$  Hz,  $^3J(\text{CP}) = 3,6$  Hz,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 126,3 (d,  $^3J(\text{CP}) = 8,4$  Hz,  $\text{C}_\beta$ ); 122,2 (d,  $^4J(\text{CP}) = 5,3$  Hz,  $\text{C}^2$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 49,5$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 30,3$  Hz,  $\text{P}_0'$ ); 11,9 (d,  $^2J(\text{PP}) = 30,3$  Hz,  $\text{P}_0$ ).

Síntesis y caracterización del dendrímero:

El procedimiento sintético utilizado es el mismo que en la síntesis de  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$ . El producto se purifica lavando sucesivas veces con tolueno. El dendrímero  $\mathbf{1}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2=\text{N-P}(\text{S})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2]_4$  se obtiene en forma de un sólido amarillo con un 72 % de rendimiento.

**RMN  $^1\text{H}$**  (400,0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9,94$  (s, 8H, CHO); 8,72 ( $s_{\text{br}}$ , 8H,  $\text{H}_\alpha$ ); 7,85-6,88 (m, 120H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{H}_\beta$ ); 5,90 ( $s_{\text{br}}$ , 4H); 5,67 (m, 8H); 5,41 ( $s_{\text{br}}$ , 4H) ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,17-1,86 (m, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1,05 ( $s_{\text{br}}$ , 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,86 ( $s_{\text{br}}$ , 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,03 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); -0,34 (s, 12H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ); -0,62 ( $s_{\text{br}}$ , 12H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 190,6$  (s, CHO); 155,4 ( $s_{\text{br}}$ ,  $\text{C}_\alpha+\text{C}^1$ ); 134,2 ( $s_{\text{br}}$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 133,5 (s,  $\text{C}_\gamma$ ); 132,9 (m,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 131,4 (s,  $\text{C}^3$ ); 129,6 (d,  $^3J(\text{CP}) = 13$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 128,6 (m,  $\text{C}_\beta$ ); 122,2 (d,  $^4J(\text{CP}) = 4,6$  Hz,  $\text{C}^2$ ); 121,0 (q,  $^1J(\text{CF}) = 318$  Hz, OTf); 103,7 (s,  $\text{C-CH}_3$ ); 90,7, 90,0, 83,7, 80,7 ( $s_{\text{br}}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 30,4 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 21,6, 21,0 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 17,6 (s,  $\text{CH}_3$ ); 9,5 (m,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 8,7 (s,  $\text{C}^2\text{H}_2\text{Si}^1$ ); 1,7 (s,  $\text{C}^1\text{H}_2\text{Si}^0$ ); -2,3, -2,9 (s,  $\text{CH}_3\text{Si}^1$ ).

**RMN  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$**  (49,66 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 5,5$  ( $d_{\text{br}}$ ,  $^2J(\text{SiP}) = 14,5$  Hz,  $\text{Si}^1$ ).

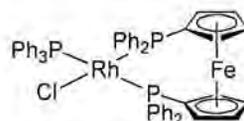
**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 47,5$  (m,  $\text{P}_0'$ ); 29,7 (s, Ru-PPh<sub>2</sub>); 11,9 (d,  $^2J(\text{PP}) = 28$  Hz,  $\text{P}_0$ ).

**RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (376,5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -78,6$  ( $s_{\text{br}}$ ); -79,3 (s) (OTf).

## 8.6 SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS CON DOS CAPAS METÁLICAS.

### M[Rh-dppf]<sup>+</sup>

A una solución de 50 mg (0,098 mmol) del complejo [RhCl(cod)(PPh<sub>3</sub>)] en 10 mL de tetrahidrofurano se le adicionan 53 mg (0,098 mmol) de 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno. La mezcla de reacción se deja



agitando a temperatura ambiente durante quince minutos, se evapora el disolvente a sequedad y se recrystaliza el producto en tetrahidrofurano y éter dietílico. Se obtienen 42 mg de un sólido de color naranja (45 % de rendimiento).

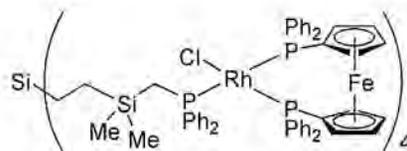
**RMN <sup>1</sup>H** (250,1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8,15-7,04 (m, 35H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4,56, 4,23, 4,06, 3,79 (s, 8H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (62,9 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 137,8-127,2 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 75,9 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 10,5 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 75,0 (m, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 72,9 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 6,6 Hz, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>); 72,3 (s<sub>br</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101,1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 48,7 (pt, <sup>1</sup>J(PRh)= 194 Hz, <sup>2</sup>J(PP)= 37 Hz); 32,9 (dd, <sup>1</sup>J(PRh)= 143 Hz, <sup>2</sup>J(PP)= 37 Hz); 32,7 (dd, <sup>1</sup>J(PRh)= 145 Hz, <sup>2</sup>J(PP)= 37 Hz).

### 1[Rh-dppf]<sub>4</sub><sup>4+</sup>

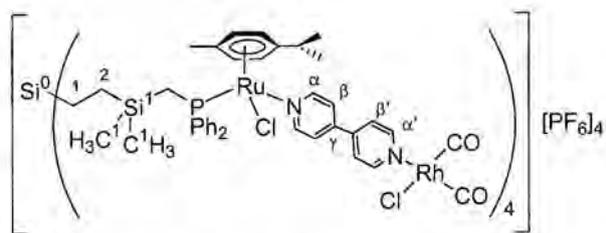
El procedimiento sintético utilizado es análogo al anterior pero la reacción se llevó a cabo a una temperatura de -50°C. El producto que se obtiene descompone muy rápidamente.



**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101,1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 44,4 (ddd, <sup>1</sup>J(PRh)= 192 Hz, <sup>2</sup>J(PP)= 39 Hz, <sup>2</sup>J(PP)= 36 Hz); 24,3 (dd, <sup>1</sup>J(PRh)= 141 Hz, <sup>2</sup>J(PP)= 36 Hz); 22,5 (dd, <sup>1</sup>J(PRh)= 152 Hz, <sup>2</sup>J(PP)= 39 Hz).

**1[Ru-bipy-Rh]<sub>4</sub><sup>4+</sup>**

El dendrímero **1**[Ru-bipy]<sub>4</sub><sup>4+</sup> (12 mg, 3,5 μmol) se disuelve en 2 mL de acetona-d<sub>6</sub> y se adicionan 2 mg (7 μmol) de [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. El control de la

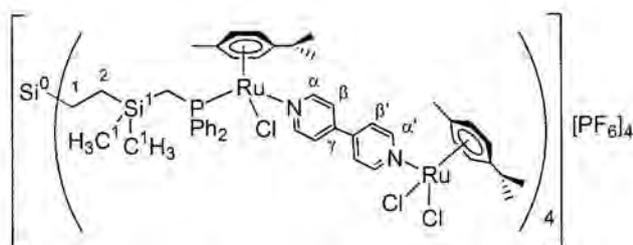


reacción se sigue por RMN. Se obtiene el compuesto **1**[Ru-bipy-Rh]<sub>4</sub><sup>4+</sup> como un sólido de color naranja.

**RMN <sup>1</sup>H** (250,1 MHz, acetona-d<sub>6</sub>): δ= 8,97 (d, 8H, <sup>3</sup>J(HH)= 5 Hz, H<sub>α</sub>); 8,85 (m, 8H, H<sub>α'</sub>); 8,14- 7,13 (m, 56H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>β'</sub>); 5,75 (d, <sup>3</sup>J(HH)= 6 Hz); 5,61 (d, <sup>3</sup>J(HH)= 6 Hz); 5,47 (d, <sup>3</sup>J(HH)= 6 Hz); 5,34 (d, <sup>3</sup>J(HH)= 6 Hz) (16H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 2,41 (m, 8H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>H<sub>b</sub>P); 1,83 (s, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,14 (d, <sup>3</sup>J(HH)= 6,8 Hz); 1,02 (d, <sup>3</sup>J(HH)= 6,8 Hz) (24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 0,1-(-0,52) (m, 40H, CH<sub>2</sub>Si, CH<sub>3</sub>Si).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101,1 MHz, acetona-d<sub>6</sub>): δ= 25,4 (s, PPh<sub>2</sub>Ru); -144,1 (sep, PF<sub>6</sub>).

**IR:** ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup> (C≡O) 2088, 2010, (CN) 1609 (KBr).

**1[Ru-bipy-Ru]<sub>4</sub><sup>4+</sup>**

El dendrímero **1**[Ru-bipy]<sub>4</sub><sup>4+</sup> (12 mg, 3,5 μmol) se disuelve en 2 mL de acetona-d<sub>6</sub> y se adicionan 4 mg (7 μmol) de [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cimeno)]<sub>2</sub>. El control de la reacción se sigue por RMN. El compuesto **1**[Ru-bipy-Ru]<sub>4</sub><sup>4+</sup> se obtiene como un sólido rojizo.

**RMN <sup>1</sup>H** (250,1 MHz, acetona-d<sub>6</sub>): δ= 8,84 (m, 8H, H<sub>α</sub>); 9,31 (m, 8H, H<sub>α'</sub>); 8,15- 7,13 (m, 56H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H<sub>β</sub>, H<sub>β'</sub>); 5,7-5,4 (m, 32H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 3,05 (m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,41 (m, 8H,

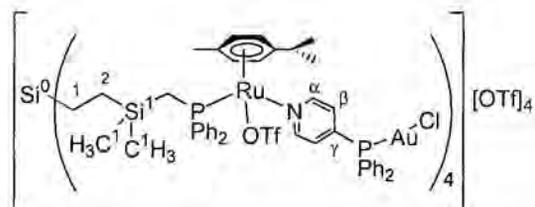
$\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\underline{\text{C}}_a\text{H}_b\text{P}$ ); 2,13 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,80 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 1,37 (m, 24H,  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ); 1,14 (m); 1,02 (m) (24H,  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ); 0,1-(-0,52) (m, 40H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz, acetona- $d_6$ ):  $\delta = 25,5, 25,4$  (s,  $\text{PPh}_2\text{Ru}$ );  $-144,1$  (sep,  $\text{PF}_6$ ).

**IR:**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$  (CN) 1609 (KBr).

### **$1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$**

Sobre una solución del dendrímero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  (22 mg, 0,005 mmol) en 3 mL de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  se adicionan 6,5 mg (0,020 mmol) de



$[\text{AuCl}(\text{tht})]$ . El avance de la reacción se evalúa mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . El compuesto  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$  se obtiene como un sólido de color naranja.

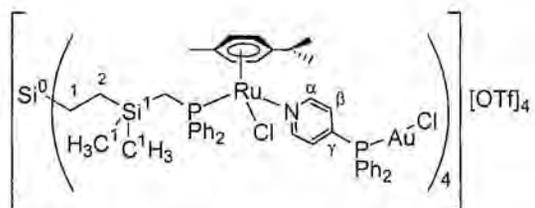
**RMN  $^1\text{H}$**  (400,0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8,64$  ( $s_{\text{br}}$ , 8H,  $\text{H}_\alpha$ ); 7,87-6,88 (m, 88H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_\beta$ ); 5,93, 5,82, 5,68, 5,37 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,95 (m, 16H, tht); 2,25 (sep,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6,8\text{Hz}$ , 16H,  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,06-1,60 (m, 36H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $\text{CH}_3$ , tht); 1,14, 0,97 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6,8\text{Hz}$ , 24H,  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ );  $-0,03$  (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ );  $-0,24, -0,56$  (m, 24H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 32,3$  (s,  $\text{Au-PPh}_2$ ); 31,2 (s,  $\text{Ru-PPh}_2$ ).

**RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (376,5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -78,1$  ( $s_{\text{br}}$ );  $-79,0$  (s) (OTf).

### **$1[\text{Ru}(\text{Cl})\text{-pyPPh}_2\text{-Au}(\text{Cl})]_4^{4+}$**

Se prepara una solución de dendrímero  $1[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]_4^{4+}$  (22 mg, 0,005 mmol) en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se le adicionan 7,6 mg (0,020 mmol) de  $(\text{PPh}_4)\text{Cl}$  y 6,5 mg (0,020 mmol) de  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ . El disolvente se evapora a sequedad y el residuo se lava con éter.



**RMN  $^1\text{H}$**  (400,0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8,84$  ( $s_{\text{br}}$ , 8H,  $\text{H}_\alpha$ ); 7,93-7,03 (m, 88H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_\beta$ ); 5,50, 5,43, 5,28 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,79 (m, 16H, tht); 2,38 (m, 4H,  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,91-1,74



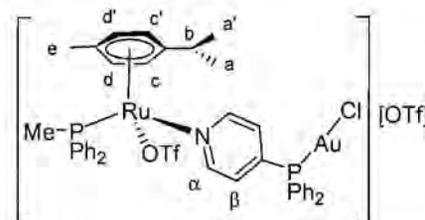
**RMN  $^1\text{H}$**  (400,0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8,83$  (s<sub>br</sub>, 16H,  $\text{H}_\alpha$ ); 7,92-7,01 (m, 176H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_\beta$ ); 5,48, 5,20, (s, 32H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 2,80 (m, 32H, tht); 2,34 (sep,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6,8\text{Hz}$ , 8H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2,08-1,85 (m, 72H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $\text{CH}_3$ , tht); 1,12, 0,95 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6,8\text{Hz}$ , 48H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,29-(-0,48) (m, 148H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 32,5$  (s, Au-PPh<sub>2</sub>); 26,1 (s, Ru-PPh<sub>2</sub>); 23,7 (s, PPh<sub>4</sub>).

**RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (376,5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -79,1$  (s, OTf).

### **$\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2\text{-AuCl}]^+$**

Sobre una solución del compuesto  $\text{M}[\text{Ru}(\text{OTf})\text{-pyPPh}_2]^+$  (30 mg, 0,03 mmol) en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se adicionan 9,6 mg (0,03 mmol) de  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ . La solución se mantiene en agitación a temperatura ambiente



durante quince minutos. A continuación se evapora el disolvente a sequedad. El residuo resultante se lava repetidas veces con éter dietílico y se seca al vacío. Se obtiene el producto en forma de un sólido naranja con un 85 % de rendimiento.

**RMN  $^1\text{H}$**  (400,0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8,53$  (s<sub>br</sub>, 2H,  $\text{H}_\alpha$ ); 7,49-7,10 (m, 22H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_\beta$ ); 6,37 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{c})$ ); 5,94 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{d})$ ); 5,91 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{c}')$ ); 5,68 (d<sub>br</sub>,  $^3J_{\text{HH}} = 6$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{d}')$ ); 2,39 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 10,0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{P}$ ); 2,22 (sep,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9$  Hz, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,87 (s, 3H,  $\text{CH}_3(\text{e})$ ); 1,03, 1,02 (d+d,  $^3J_{\text{HH}} = 6,9$  Hz, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (a, a')).

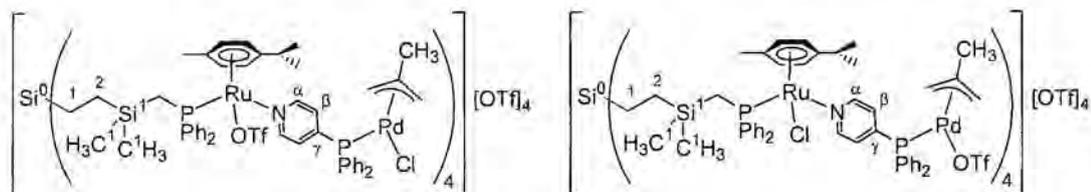
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (100,0 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 155,1$  (s<sub>br</sub>,  $\text{C}_\alpha$ ); 134,8- 128,4 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_\beta$ ); 121,0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 321$  Hz,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ); 118,0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 318$  Hz,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ); 117,3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6,6$  Hz,  $\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 104,2 (s,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ); 91,9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5,9$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 84,7 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 83,9 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 83,8 (s,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 31,4 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 22,5, 21,1 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 18,7 (s,  $\text{CH}_3$ ); 13,4 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 33,4$  Hz,  $\text{CH}_3\text{P}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 20,5$  (s, Ru-PPh<sub>2</sub>); 32,2 (s, Au-PPh<sub>2</sub>).

**RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (376,5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -78,2$  (s),  $-79,1$  (s) ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ).

MS (ES<sup>+</sup>):  $m/z = 1080,3 [M-OTf]^+$ .

**1[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>-Pd(Cl)]<sub>4</sub><sup>4+</sup> y 1[Ru(Cl)-pyPPh<sub>2</sub>-Pd(OTf)]<sub>4</sub><sup>4+</sup>**



Se han ensayado dos métodos sintéticos diferentes para la síntesis de estos compuestos pero ambos llevan a la obtención de una mezcla de los dos productos.

**Método a:** Sobre una solución de 25 mg (0,0057 mmol) del dendrímtero **1**[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>]<sub>4</sub><sup>4+</sup> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se adicionan 4,5 mg (0,011 mmol) de [PdCl(η<sup>3</sup>-2-Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>2</sub> y la mezcla se agita durante 1 hora. Durante este tiempo va precipitando un sólido amarillo que se filtra y se seca al vacío.

**Método b:** Se prepara una solución del dendrímtero **1**[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>]<sub>4</sub><sup>4+</sup> (26 mg, 0,006 mmol), (PPh<sub>4</sub>)Cl (9 mg, 0,024 mmol) y [Pd(η<sup>3</sup>-2-Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(cod)][OTf] (10 mg, 0,024 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) y se agita durante 15 minutos. El precipitado amarillo que se forma se filtra y se seca al vacío.

**1[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>-Pd(Cl)]<sub>4</sub><sup>4+</sup>:**

RMN <sup>1</sup>H (400,0 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): δ = 8,60 (s<sub>br</sub>, H<sub>α</sub>).

RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (101,1 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): δ = 27,9 (s<sub>br</sub>, Ru-PPh<sub>2</sub>); 21,6 (s<sub>br</sub>, Pd-PPh<sub>2</sub>).

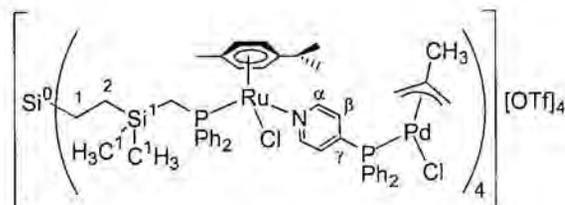
**1[Ru(Cl)-pyPPh<sub>2</sub>-Pd(OTf)]<sub>4</sub><sup>4+</sup>:**

RMN <sup>1</sup>H (400,0 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): δ = 8,81 (s<sub>br</sub>, H<sub>α</sub>).

RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (101,1 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): δ = 23,4 (s<sub>br</sub>, Ru-PPh<sub>2</sub>); 20,8 (s<sub>br</sub>, Pd-PPh<sub>2</sub>).

### **1[Ru(Cl)-pyPPh<sub>2</sub>-Pd(Cl)]<sub>4</sub><sup>4+</sup>**

Una solución de 20 mg (0,0045 mmol) de dendrímero **1**[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>]<sub>4</sub><sup>4+</sup>, (PPh<sub>4</sub>)Cl (7 mg, 0,018 mmol) y [PdCl(η<sup>3</sup>-2-Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>2</sub> (3,6 mg, 0,009 mmol) en



5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se agita a temperatura ambiente durante 15 minutos y se evapora a sequedad el disolvente. El compuesto **1**[Ru(Cl)-pyPPh<sub>2</sub>-Pd(Cl)]<sub>4</sub><sup>4+</sup> se obtiene como un sólido amarillo impurificado con (PPh<sub>4</sub>)(OTf).

**RMN <sup>1</sup>H** (400,0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,72 (s<sub>br</sub>, 8H, H<sub>α</sub>); 8,00-7,00 (m, 168H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H<sub>β</sub>, PPh<sub>4</sub>); 5,49, 5,38, 5,26, 4,57 (m, 16H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 3,55, 3,16, 2,89 (s<sub>br</sub>, 16H, CH<sub>2</sub>); 2,49 (vt, <sup>3</sup>J(H,P)= 14,5 Hz, 8H, CH<sub>2</sub>P); 2,26 (m, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,98 (s, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,71 (m, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,07, 0,93 (d, <sup>3</sup>J(H,H)= 6,6 Hz, 24H, CH(CH)<sub>2</sub>); -0,06 (m, 16H, CH<sub>2</sub>Si); -0,38, -0,65 (s, 24H, CH<sub>3</sub>Si).

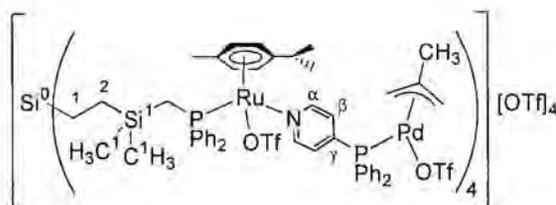
**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (100,0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 155,6 (s<sub>br</sub>, C<sub>α</sub>); 138,8-116,9 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 121,1 (q, <sup>1</sup>J(CF)= 321 Hz, OTf); 110,2 (s, C-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 101,2 (s, C-CH<sub>3</sub>); 90,6, 88,2, 78,3 (s<sub>br</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 62,1 (s<sub>br</sub>, CH<sub>2</sub>); 30,6 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 23,0 (s, CH<sub>3</sub>); 22,1, 21,8 (s, CH(CH)<sub>2</sub>); 17,4 (s, CH<sub>3</sub>); 12,7 (m, CH<sub>2</sub>P); 8,7 (s, C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>); 2,3 (s, C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>Si<sup>0</sup>); -2,1, -2,6 (s, CH<sub>3</sub>Si<sup>1</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26,6 (s, Ru-PPh<sub>2</sub>); 24,6 (s, Pd-PPh<sub>2</sub>); 23,6 (s, PPh<sub>4</sub>).

**RMN <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}** (376,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -79,6 (s, OTf).

### **1[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>-Pd(OTf)]<sub>4</sub><sup>4+</sup>**

Se prepara una solución del dendrímero **1**[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>]<sub>4</sub><sup>4+</sup> (52 mg, 0,012 mmol) en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se adiciona sobre otra de [Pd(η<sup>3</sup>-2-Me-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)(cod)][OTf] (20



mg, 0,048 mmol) en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla se agita a temperatura ambiente 1 hora durante la cual aparece un precipitado amarillo, que se filtra, se lava con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se seca al vacío (42 mg, 63 %).

**RMN  $^1\text{H}$**  (400,0 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 8,60$  (s<sub>br</sub>, 8H,  $\text{H}_\alpha$ ); 8,00-7,02 (m, 88H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_\beta$ ); 5,7-5,44 (m, 16H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 4,2-3,4 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ); 2,26-1,88 (m, 36H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $\text{CH}_3$ ); 1,16, 0,99 (s<sub>br</sub>, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 0,1-(-0,43) (m, 40H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

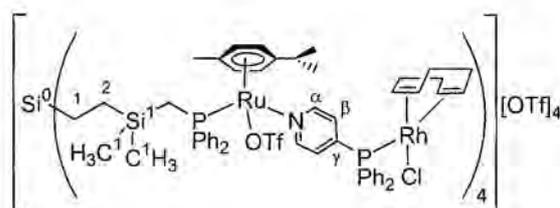
**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (62,9 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 155,3$  (br,  $\text{C}_\alpha$ ); 134,9-128,7 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 121,2 (q,  $^1J(\text{CF}) = 321$  Hz, OTf); 118,3 (q,  $^1J(\text{CF}) = 320$  Hz, OTf); 112,1 (s<sub>br</sub>,  $\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 104,5 (s<sub>br</sub>,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ); 91,0, 81,7 (m<sub>br</sub>,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 30,7 (s,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 22,6 (s,  $\text{CH}_3$ ); 21,6 (s<sub>br</sub>,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 17,3 (s,  $\text{CH}_3$ ); 10,7 (m,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 8,5 (s<sub>br</sub>,  $\text{C}^2\text{H}_2\text{Si}^1$ ); 1,8 (s<sub>br</sub>,  $\text{C}^1\text{H}_2\text{Si}^0$ ); -2,7, -3,0 (s<sub>br</sub>,  $\text{CH}_3\text{Si}^1$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 27,5$  (s<sub>br</sub>, Ru-PPh<sub>2</sub>); 21,0 (s, Pd-PPh<sub>2</sub>).

**RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$**  (376,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = -78,9$  (s<sub>br</sub>); -79,6 (s) (OTf).

### **1[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>-Rh(Cl)]<sub>4</sub><sup>4+</sup>**

Una solución del dendrímico **1[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>]<sub>4</sub><sup>4+</sup>** (30 mg, 0,007 mmol) y **[RhCl(cod)]<sub>2</sub>** (7 mg, 0,014 mmol) en 3 mL de  $\text{CDCl}_3$  se agita durante 15 minutos y se controla la



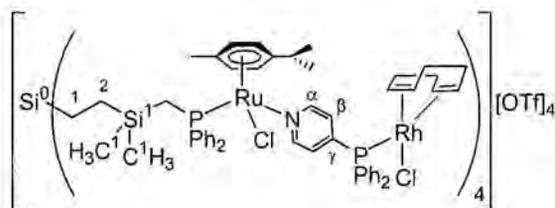
evolución de la reacción por RMN. Se obtiene **1[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>-Rh(Cl)]<sub>4</sub><sup>4+</sup>** como un sólido de color amarillo.

**RMN  $^1\text{H}$**  (400,0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8,45$  (s<sub>br</sub>, 8H,  $\text{H}_\alpha$ ); 8,00-6,93 (m, 88H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{H}_\beta$ ); 5,92, 5,80, 5,72, 5,60, 5,34 (m, 24H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , cod(CH=CH)); 3,08 (s<sub>br</sub>, 8H, cod(CH=CH)); 2,43 (m, 16H, cod(CH<sub>2</sub>)); 2,09-1,65 (m, 40H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $\text{CH}_3$ , cod(CH<sub>2</sub>)); 1,07, 0,94 (d,  $^3J(\text{H,H}) \approx 6$  Hz, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); -0,01 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); -0,33, -0,65 (m, 24H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31,8$  (d,  $^1J(\text{P,Rh}) \approx 150$  Hz, Rh-PPh<sub>2</sub>); 31,0 (s, Ru-PPh<sub>2</sub>).

### 1[Ru(Cl)-pyPPh<sub>2</sub>-Rh(Cl)]<sub>4</sub><sup>4+</sup>

Una solución de 1[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>]<sub>4</sub><sup>4+</sup> (30 mg, 0,007 mmol), [RhCl(cod)]<sub>2</sub> (7 mg, 0,014 mmol) y (PPh<sub>4</sub>)Cl (10 mg, 0,028 mmol) en 5 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se agita durante 5



minutos. A continuación se evapora el disolvente a sequedad y el residuo resultante se lava con éter. De este modo se obtiene 1[Ru(Cl)-pyPPh<sub>2</sub>-Rh(Cl)]<sub>4</sub><sup>4+</sup> como un sólido amarillo, impurificado con (PPh<sub>4</sub>)(OTf).

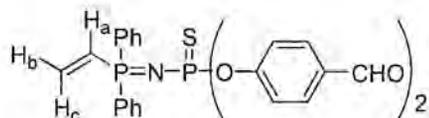
**RMN <sup>1</sup>H** (400,0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,70 (s<sub>br</sub>, 8H, H<sub>α</sub>); 7,89-6,98 (m, 168H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H<sub>β</sub>, PPh<sub>4</sub>); 5,56, 5,42, 5,27 (m, 24H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, cod(CH=CH)); 3,10 (s<sub>br</sub>, 8H, cod(CH=CH)); 2,4-1,68 (m, 56H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>P, CH<sub>3</sub>, cod(CH<sub>2</sub>)); 1,08, 0,89 (s<sub>br</sub>, 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); -0,09 (m, 16H, CH<sub>2</sub>Si); -0,39, -0,65 (s<sub>br</sub>, 24H, CH<sub>3</sub>Si).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (100,0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 155,1 (s<sub>br</sub>, C<sub>α</sub>); 135,8-128,7 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>β</sub>); 121,2 (q, <sup>1</sup>J(CF) = 321 Hz, OTf); 108-103 (m, cod(CH=CH)); 90,4, 89,0 (s<sub>br</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 73 (m, cod(CH=CH)); 32,9 (s<sub>br</sub>, cod(CH<sub>2</sub>)); 30,7 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 29,0 (s<sub>br</sub>, cod(CH<sub>2</sub>)); 21,9 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 17,4 (s, CH<sub>3</sub>); 10 (m, CH<sub>2</sub>P); 8,7 (s, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>Si<sup>1</sup>); 1,8 (s, C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>Si<sup>0</sup>); -2,1, -2,6 (s, CH<sub>3</sub>Si<sup>1</sup>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 29,6 (d, <sup>1</sup>J(P,Rh) = 155 Hz, Rh-PPh<sub>2</sub>); 25,0 (s, Ru-PPh<sub>2</sub>); 22,1 (s, PPh<sub>4</sub>).

## 8.7 SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS DE FÓSFORO.

### P3



La síntesis de este producto se realiza siguiendo el método descrito en la bibliografía<sup>16</sup>.

**RMN <sup>1</sup>H** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 9,9 (s, 2H, -CHO); 7,8-7,2 (m, 18H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6,8 (dddd, 1H, <sup>2</sup>J(HP) = 25,2 Hz, <sup>3</sup>J(HH<sub>c</sub>) = 18,2 Hz, <sup>3</sup>J(HH<sub>b</sub>) = 12,4 Hz, <sup>4</sup>J(HP) = 1,2 Hz, H<sub>a</sub>);

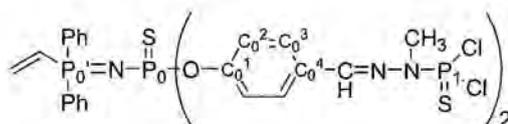
6,4 (ddd, 1H,  $^3J(\text{HP})= 58,5$  Hz,  $^3J(\text{HH}_a)= 12,4$  Hz,  $^2J(\text{HH}_c)= 1,0$  Hz, H<sub>b</sub>); 6,1 (ddd, 1H,  $^3J(\text{HP})= 24,3$  Hz,  $^3J(\text{HH}_a)= 18,2$  Hz,  $^2J(\text{HH}_b)= 1,0$  Hz, H<sub>c</sub>).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (50,0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta= 190,9$  (s, -CHO); 156,6 (d,  $^2J(\text{CP})= 8,5$  Hz,  $\text{C}_0^1$ ); 136,9 (s,  $\text{CH}_2=$ ); 132,7 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 132,5 (s,  $\text{C}_0^4$ ); 131,9 (d,  $^2J(\text{CP})= 11,3$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 131,1 (s,  $\text{C}_0^3$ ); 129,8 (dd,  $^1J(\text{CP})= 135,9$  Hz,  $^3J(\text{CP})= 4,7$  Hz, =CH- $\text{P}_0'$ ); 128,7 (d,  $^3J(\text{CP})= 13,1$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 127,2 (dd,  $^1J(\text{CP})= 97,2$  Hz,  $^3J(\text{CP})= 2,4$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 121,9 (d,  $^3J(\text{CP})= 5,6$  Hz,  $\text{C}_0^2$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta= 50,9$  (d,  $^2J(\text{PP})= 31,3$  Hz,  $\text{P}_0$ ); 10,6 (d,  $^2J(\text{PP})= 31,3$  Hz,  $\text{P}_0'$ ).

## P5

Se disuelven 1,00 g (1,88 mmol) de **P3** en 15 mL de tetrahidrofurano a los que se adicionan 17 mL de una solución



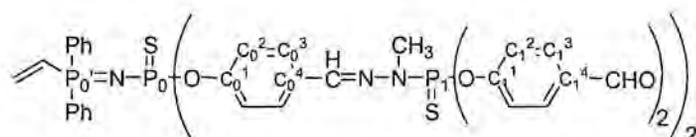
0,25M en cloroformo de  $\text{H}_2\text{N-NMeP}(\text{S})\text{Cl}_2$ , gota a gota. Una vez finalizada la adición se mantiene la solución en agitación constante durante 12 horas. A continuación, se evapora el disolvente a sequedad y el residuo aceitoso que se obtiene se recristaliza, tres veces, disolviendo en el mínimo volumen de tetrahidrofurano y adicionando pentano. Se obtiene un sólido blanco con un 96 % de rendimiento (1,54 g).

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta= 7,7$ - $7,2$  (m, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , CH=N); 6,8 (dddd, 1H,  $^2J(\text{HP})= 25,2$  Hz,  $^3J(\text{HH}_c)= 18,3$  Hz,  $^3J(\text{HH}_b)= 12,4$  Hz,  $^4J(\text{HP})= 1,0$  Hz, H<sub>a</sub>); 6,4 (ddd, 1H,  $^3J(\text{HP})= 46$  Hz,  $^3J(\text{HH}_a)= 12,4$  Hz,  $^2J(\text{HH}_c)= 1,0$  Hz, H<sub>b</sub>); 6,1 (ddd, 1H,  $^3J(\text{HP})= 24,2$  Hz,  $^3J(\text{HH}_a)= 18,3$  Hz,  $^2J(\text{HH}_b)= 1,0$  Hz, H<sub>c</sub>); 3,4 (d, 6H,  $^3J(\text{HP})= 14,1$  Hz, N- $\text{CH}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta= 153,6$  (d,  $^2J(\text{CP})= 9,7$  Hz,  $\text{C}_0^1$ ); 141,4 (d,  $^3J(\text{CP})= 18,2$  Hz, CH=N); 136,9 (s,  $\text{CH}_2=$ ); 132,7 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 132,1 (d,  $^2J(\text{CP})= 11,0$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 130,4 (dd,  $^1J(\text{CP})= 135,9$  Hz,  $^3J(\text{CP})= 4,7$  Hz, =CH- $\text{P}_0'$ ); 130,2 (s,  $\text{C}_0^4$ ); 128,8 (d,  $^3J(\text{CP})= 13,6$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 128,4 (s,  $\text{C}_0^3$ ); 128,0 (dd,  $^1J(\text{CP})= 97,2$  Hz,  $^3J(\text{CP})= 4,5$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 122,0 (d,  $^3J(\text{CP})= 4,3$  Hz,  $\text{C}_0^2$ ); 31,8 (d,  $^2J(\text{CP})= 13,1$  Hz, N- $\text{CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 63,5 (s,  $\text{P}_1$ ); 52,7 (d,  $^2J(\text{PP})$ = 32,2 Hz,  $\text{P}_0$ ); 11,8 (d,  $^2J(\text{PP})$ = 32,2 Hz,  $\text{P}_0'$ ).

## P6



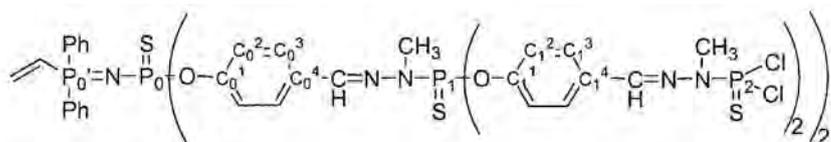
A una solución de 600 mg (0,70 mmol) de **P5** en 15 mL de tetrahidrofurano se adicionan 446 mg (3,09 mmol) de  $\text{NaO-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$  y la mezcla se mantiene 12 horas en agitación. El  $\text{NaCl}$  que se forma se elimina por filtración y se evapora el disolvente a sequedad. A continuación, se realizan tres lavados con  $\text{thf}$ /pentano en proporción 1:5 y se acaba de purificar el producto mediante cromatografía en columna de gel de sílice, utilizando como eluyente una mezcla  $\text{thf}$ /éter dietílico en proporción 1:1. Se obtiene **P6** como un sólido blanco con un 77 % de rendimiento.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 9,9 (s, 4H, -CHO); 7,9-7,2 (m, 36H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH=N}$ ); 6,8 (dddd, 1H,  $^2J(\text{HP})$ = 25,3 Hz,  $^3J(\text{HH}_c)$ = 18,2 Hz,  $^3J(\text{HH}_b)$ = 12,4 Hz,  $^4J(\text{HP})$ = 1,1 Hz,  $\text{H}_a$ ); 6,4 (ddd, 1H,  $^3J(\text{HP})$ = 45,9 Hz,  $^3J(\text{HH}_a)$ = 12,4 Hz,  $^2J(\text{HH}_c)$ = 1,1 Hz,  $\text{H}_b$ ); 6,1 (ddd, 1H,  $^3J(\text{HP})$ = 24,2 Hz,  $^3J(\text{HH}_a)$ = 18,2 Hz,  $^2J(\text{HH}_b)$ = 1,1 Hz,  $\text{H}_c$ ); 3,4 (d, 6H,  $^3J(\text{HP})$ = 11,1 Hz,  $\text{N-CH}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (50,0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 190,9 (s, -CHO); 155,0 (d,  $^2J(\text{CP})$ = 7,0 Hz,  $\text{C}_1^1$ ); 153,1 (d,  $^2J(\text{CP})$ = 10,4 Hz,  $\text{C}_0^1$ ); 140,1 (d,  $^3J(\text{CP})$ = 13,7 Hz,  $\text{CH=N}$ ); 136,7 (s,  $\text{CH}_2=$ ); 133,4 (s,  $\text{C}_1^4$ ); 132,6 (d,  $^4J(\text{CP})$ = 2,3 Hz,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 132,0 (d,  $^2J(\text{CP})$ = 10,8 Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 131,3 (s,  $\text{C}_1^3$ ); 130,4 (s,  $\text{C}_0^4$ ); 128,6 (d,  $^3J(\text{CP})$ = 13,0 Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 127,9 (s,  $\text{C}_0^3$ ); 127,8 (dd,  $^1J(\text{CP})$ = 91,2 Hz,  $^3J(\text{CP})$ = 4,5 Hz,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 121,9 (d,  $^3J(\text{CP})$ = 5,2 Hz,  $\text{C}_0^2$ ,  $\text{C}_1^2$ ); 32,8 (d,  $^2J(\text{CP})$ = 16,0 Hz,  $\text{N-CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 60,3 (s,  $\text{P}_1$ ); 52,2 (d,  $^2J(\text{PP})$ = 31,5 Hz,  $\text{P}_0$ ); 9,8 (d,  $^2J(\text{PP})$ = 31,5 Hz,  $\text{P}_0'$ ).

## P7



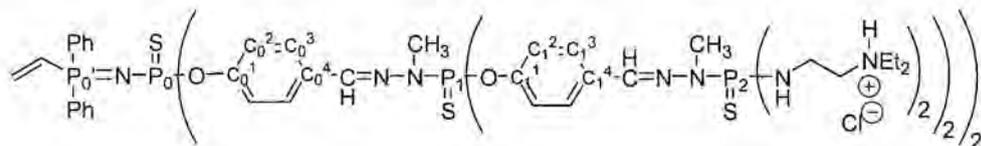
Se disuelven 340 mg (0,284 mmol) en 10 mL de tetrahidrofurano y se adicionan tamiz molecular de 4Å, 170 mg de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 5 mL de una solución 0,25M de H<sub>2</sub>N-NMeP(S)Cl<sub>2</sub> en cloroformo, gota a gota. La solución se mantiene a temperatura ambiente durante dos días, el primero con agitación lenta y el segundo en reposo. Se filtra la solución resultante y se evapora el disolvente a sequedad. Tras realizar cinco lavados con una mezcla de tetrahidrofurano y pentano en proporción 1:5, se obtiene un sólido blanco con un 74 % de rendimiento (387 mg).

**RMN <sup>1</sup>H** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,8-7,2 (m, 40H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH=N); 6,8 (dddd, 1H, <sup>2</sup>J(HP)= 25,2 Hz, <sup>3</sup>J(HH<sub>c</sub>)= 18,3 Hz, <sup>3</sup>J(HH<sub>b</sub>)= 12,4 Hz, <sup>4</sup>J(HP)= 1,1 Hz, H<sub>a</sub>); 6,6 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J(HP)= 45,9 Hz, <sup>3</sup>J(HH<sub>a</sub>)= 12,4 Hz, <sup>2</sup>J(HH<sub>c</sub>)= 1,1 Hz, H<sub>b</sub>); 6,1 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J(HP)= 24,2 Hz, <sup>3</sup>J(HH<sub>a</sub>)= 18,3 Hz, <sup>2</sup>J(HH<sub>b</sub>)= 1,1 Hz, H<sub>c</sub>); 3,4 (m, 18H, P<sub>1</sub>-N-CH<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (50,0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 153,3 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 9,2 Hz, C<sub>0</sub><sup>1</sup>); 151,6 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 6,2 Hz, C<sub>1</sub><sup>1</sup>); 141,1 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 18,4 Hz, C<sub>1</sub><sup>4</sup>-CH=N); 139,4 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 13,2 Hz, C<sub>0</sub><sup>4</sup>-CH=N); 136,7 (s, CH<sub>2</sub>=); 132,7 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 132,1 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 11,2 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 131,5 (s, C<sub>1</sub><sup>4</sup>); 130,3 (s, C<sub>0</sub><sup>4</sup>); 128,8 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 12,0 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128,7 (s, C<sub>1</sub><sup>3</sup>); 128,0 (s, C<sub>0</sub><sup>3</sup>); 128,0 (dd, <sup>1</sup>J(CP)= 91,2 Hz, <sup>3</sup>J(CP)= 3,6 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 122,0 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 6,7 Hz, C<sub>0</sub><sup>2</sup>, C<sub>1</sub><sup>2</sup>); 33,1 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 12,7 Hz, P<sub>1</sub>-N-CH<sub>3</sub>); 31,9 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 13,1 Hz, P<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 66,6 (s, P<sub>2</sub>); 65,5 (s, P<sub>1</sub>); 56,2 (d, <sup>2</sup>J(PP)= 30,2 Hz, P<sub>0</sub>); 15,1 (d, <sup>2</sup>J(PP)= 30,2 Hz, P<sub>0</sub><sup>'</sup>).

## P8



Sobre una solución de **P7** (271 mg, 0,147 mmol) en 20 mL de thf se adicionan, gota a gota, 166  $\mu\text{L}$  de N,N-dietilendiamina destilada (1,18 mmol). La solución se deja agitando a temperatura ambiente durante 12 horas, se evapora el disolvente a sequedad y se realizan tres lavados con tetrahidrofurano/pentano. Se obtiene **P8** como un sólido blanco.

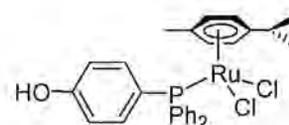
**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ /acetona- $\text{d}_6$ ):  $\delta$ = 7,9-7,13 (m, 43H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}=\text{N}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -); 3,34-2,89 (m, 82H,  $-\text{N}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{N}-\text{CH}_2$ ); 1,16 (m, 48H,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (50,0 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ /acetona- $\text{d}_6$ ):  $\delta$ = 153,6 (d,  $^2J(\text{CP})=9$  Hz,  $\text{C}_0^1$ ); 151,4 (d,  $^2J(\text{CP})=6,9$  Hz,  $\text{C}_1^1$ ); 141,3 (m,  $\text{C}_0^4-\text{CH}=\text{N}$ ); 138,3 (d,  $^3J(\text{CP})=13,1$  Hz,  $\text{C}_1^4-\text{CH}=\text{N}$ ); 138,1 (s,  $\text{CH}_2=$ ); 134,1 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 133,7 (s,  $\text{CH}_2=$ ); 132,5 (d,  $^2J(\text{CP})=10,9$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 132,2 (s,  $\text{C}_1^4$ ); 129,8 (s,  $\text{C}_0^4$ ); 129,7 (d,  $^3J(\text{CP})=12,9$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 128,8 (s,  $\text{C}_1^3$ ,  $\text{C}_0^3$ ); 127,3 (dd,  $^1J(\text{CP})=41,3$  Hz,  $^3J(\text{CP})=4$  Hz,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 122,5 (sbr,  $\text{C}_0^2$ ); 122,1 (sbr,  $\text{C}_1^2$ ); 53,0 (d,  $^2J(\text{CP})=6,8$  Hz,  $-\text{P}_2\text{-NH}-\text{CH}_2-$ ); 48,1 (s,  $-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ); 37,3  $-\text{P}_2\text{-NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ; 33,4 (d,  $^2J(\text{CP})=13$  Hz,  $\text{P}_1\text{-N}-\text{CH}_3$ ); 32,2 (d,  $^2J(\text{CP})=9,5$  Hz,  $\text{P}_2\text{-N}-\text{CH}_3$ ); 9,6 (s,  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (81 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ /acetona- $\text{d}_6$ ):  $\delta$ = 73,6 (s,  $\text{P}_2$ ); 66,1 (s,  $\text{P}_1$ ); 55,3 (d,  $^2J(\text{PP})=28$  Hz,  $\text{P}_0$ ); 14,4 (d,  $^2J(\text{PP})=28$  Hz,  $\text{P}_0'$ ).

### **mF<sub>1</sub>-Ru**

Se disuelven 61 mg (0,22 mmol) de **mF<sub>1</sub>** ( $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$ ) en 8 mL de tetrahidrofurano y se adicionan 67 mg (0,11 mmol) de  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ . La mezcla se



mantiene a temperatura ambiente y en agitación constante durante una hora, se evapora el disolvente a sequedad y se lava el residuo con éter dietílico. Se obtiene el compuesto **mF<sub>1</sub>-Ru** como un sólido naranja con un 89 % de rendimiento (114 mg).

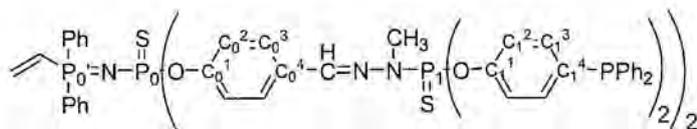
**RMN  $^1\text{H}$**  (250,1 MHz,  $\text{dmsO}-\text{d}_6$ ):  $\delta$ = 9,96 (s, 1H,  $-\text{OH}$ ); 7,69 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7,55 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7,35 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6,76 (d, 2H,  $^3J(\text{H,H})=7,3$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 5,27 (d, 2H,  $^3J(\text{H,H})=5,9$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4(p\text{-cimeno})$ ); 5,18 (d, 2H,  $^3J(\text{H,H})=5,9$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4(p\text{-cimeno})$ );

2,51 (sep, 1H,  $^3J(\text{H,H}) = 6,9$  Hz,  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,73 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 0,92 (d, 6H,  $^3J(\text{H,H}) = 6,9$  Hz,  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (62,9 MHz,  $\text{dms}\text{-d}_6$ ):  $\delta = 161,6$  (s,  $\text{C}^1$ ); 138,3 (d,  $^3J(\text{CP}) = 10,9$  Hz,  $\text{C}^3$ ); 137,2 (d,  $^1J(\text{CP}) = 83$  Hz,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 136,2 (d,  $^2J(\text{CP}) = 9,2$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 132,2 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 130,0 (d,  $^3J(\text{CP}) = 9,6$  Hz,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 124,6 (d,  $^1J(\text{CP}) = 50$  Hz,  $\text{C}^4$ ); 117,2 (d,  $^3J(\text{CP}) = 10,8$  Hz,  $\text{C}^2$ ); 110,7 (s,  $\underline{\text{C}}\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 97,4 (s,  $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ); 91,7 (d,  $^2J(\text{CP}) = 3,5$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4(p\text{-cimeno})$ ); 89,0 (d,  $^2J(\text{CP}) = 5,6$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4(p\text{-cimeno})$ ); 32,1 (s,  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ); 23,7 (s,  $\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ ); 19,5 (s,  $\text{CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (101,1 MHz,  $\text{dms}\text{-d}_6$ ):  $\delta = 18,7$  (s,  $\text{RuPPh}_2$ ).

### P5-mF<sub>1</sub>



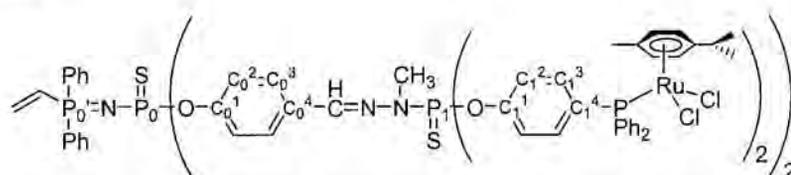
A una solución de  $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2$  (0,390 g, 1,40 mmol) en 5 mL de tetrahidrofurano se le añade  $\text{HNa}$  (0,035 g, 1,47 mmol) y se agita durante tres horas a  $-20^\circ\text{C}$  para obtener su sal sódica. A continuación, se filtra para eliminar restos de  $\text{HNa}$  y se adicionan 0,240 g (0,28 mmol) del dendrón **P5** disueltos en 15 mL de thf. La solución que resulta se mantiene 12 horas en agitación y se evapora el disolvente a sequedad. El residuo se recristaliza tres veces con una mezcla de tetrahidrofurano y pentano en proporción 1:5. Se obtiene **P5-mF<sub>1</sub>** como un sólido blanco con un 92 % de rendimiento.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,6\text{-}7,2$  (m, 76H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 6,8 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ); 6,3 (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{N}$ ); 3,3 (d, 6H,  $^3J(\text{H,P}) = 10,7$  Hz,  $\text{N-CH}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (50,0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152,9$  (d,  $^2J(\text{CP}) = 8,8$  Hz,  $\text{C}_0^1$ ); 151,0 (d,  $^2J(\text{CP}) = 7,2$  Hz,  $\text{C}_1^1$ ); 139,2 (d,  $^3J(\text{CP}) = 13,6$  Hz,  $\text{C}_0^4\text{-}\underline{\text{CH}}=\text{N}$ ); 136,8 (d,  $^1J(\text{CP}) = 11,7$  Hz,  $i\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 136,6 (s,  $\text{CH}_2=\text{N}$ ); 134,8 (d,  $^2J(\text{CP}) = 20,4$  Hz,  $\text{C}_1^3$ ); 133,9 (d,  $^1J(\text{CP}) = 11,0$  Hz,  $\text{C}_1^4$ ); 133,4 (d,  $^2J(\text{CP}) = 19,9$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 132,5 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_5(\text{core})$ ); 132,0 (d,  $^2J(\text{CP}) = 10,8$  Hz,  $o\text{-C}_6\text{H}_5(\text{core})$ ); 130,7 (s,  $\text{C}_0^4$ ); 128,7 (s,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 128,5 (d,  $^3J(\text{CP}) =$

12,6 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(core)); 128,4 (d, <sup>3</sup>*J*(CP)= 6,9 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 127,8 (s, C<sub>0</sub><sup>3</sup>); 121,8 (d, <sup>3</sup>*J*(CP)= 4,8 Hz, C<sub>0</sub><sup>2</sup>); 121,3 (d, <sup>3</sup>*J*(CP)= 5,3 Hz, C<sub>1</sub><sup>2</sup>); 32,8 (d, <sup>2</sup>*J*(CP)= 13,1 Hz, N-CH<sub>3</sub>).  
**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 61,9 (s, P<sub>1</sub>); 52,9 (d, <sup>2</sup>*J*(PP)= 30,3 Hz, P<sub>0</sub>); 11,6 (d, <sup>2</sup>*J*(PP)= 30,3 Hz, P<sub>0</sub><sup>'</sup>); -6,3 (s, PPh<sub>2</sub>).

### P5-mF<sub>1</sub>-Ru



Se disuelven 187 mg (0,10 mmol) de **P5-mF<sub>1</sub>** en 10 mL de thf y se adicionan 125 mg (0,20 mmol) de [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cimeno)]<sub>2</sub>. La mezcla se agita durante 2 horas a temperatura ambiente y se evapora el disolvente a sequedad. El residuo se lava con pentano y se obtiene **P5-mF<sub>1</sub>-Ru** como un sólido de color naranja con un 83 % de rendimiento.

**RMN <sup>1</sup>H** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,8-7,1 (m, 76H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH=N); 6,8 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=); 6,3 (m, 1H, CH=); 5,16 (d, 8H, <sup>3</sup>*J*(HH)= 6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(cimeno)); 4,95 (d, 8H, <sup>3</sup>*J*(HH)= 6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(cimeno)); 3,33 (d, 6H, <sup>3</sup>*J*(HP)= 10,8 Hz, N-CH<sub>3</sub>); 2,79 (sep, 4H, <sup>3</sup>*J*(HH)= 7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1,81 (s, 12H, CH<sub>3</sub>); 1,06 (d, 24H, <sup>3</sup>*J*(HH)= 7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (62,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 153,1 (s, C<sub>0</sub><sup>1</sup>); 152,0 (s, C<sub>1</sub><sup>1</sup>); 139,7 (m, CH=N); 136,7 (d, *J*(CP)= 3 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> o vinilo); 135,9 (d, <sup>2</sup>*J*(CP)= 10,1 Hz, C<sub>1</sub><sup>3</sup>); 134,2 (d, <sup>2</sup>*J*(CP)= 9,4 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 132,1 (d, <sup>2</sup>*J*(CP)= 10,1 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(core)); 130,4 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130,7-130,0 (m, vinilo); 128,8 (d, <sup>3</sup>*J*(CP)= 12,4 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(core)); 128,7 (s, C<sub>0</sub><sup>3</sup>); 128,1 (d, <sup>3</sup>*J*(CP)= 9,6 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 122,0 (s<sub>br</sub>, C<sub>0</sub><sup>2</sup>); 120,7 (m, C<sub>1</sub><sup>2</sup>); 111,2 (s, C-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 96,0 (s, C-CH<sub>3</sub>); 89,1 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(*p*-cimeno)); 87,2 (d, <sup>2</sup>*J*(CP)= 5,2 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(*p*-cimeno)); 32,8 (d, <sup>2</sup>*J*(CP)= 13 Hz, N-CH<sub>3</sub>); 30,3 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 21,9 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 17,8 (s, CH<sub>3</sub>).  
**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 64,2 (s, P<sub>1</sub>); 55,6 (d, <sup>2</sup>*J*(PP)= 29,4 Hz, P<sub>0</sub>); 27,2 (s, RuPPh<sub>2</sub>); 14,7 (d, <sup>2</sup>*J*(PP)= 29,4 Hz, P<sub>0</sub><sup>'</sup>).



metilhidrazina y se refluje la mezcla durante 5 horas. Tras evaporar el disolvente a sequedad se recristaliza el producto con acetato de etilo en caliente. Se obtienen 3,9 g de un sólido blanco (81 % de rendimiento).

**RMN  $^1\text{H}$**  (acetona- $d_6$ ):  $\delta$ = 8,50 (s<sub>br</sub>, 1H, -OH); 7,50 (s, 1H, CH=N); 7,42 (d, 2H,  $^3J(\text{HH})$ = 8,7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6,81 (d, 2H,  $^3J(\text{HH})$ = 8,7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6,27 (s<sub>br</sub>, 1H, -NH); 2,87 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (acetona- $d_6$ ):  $\delta$ = 160,5 (s, C<sup>1</sup>); 137,5 (s, CH=N); 132,4 (s, C<sup>4</sup>); 130,2 (s, C<sup>3</sup>); 118,7 (s, C<sup>2</sup>); 37,5 (s, N-CH<sub>3</sub>).

*Síntesis y caracterización de la monofosfina:*

En un schlenk se introducen 0,59 g (0,019 mol) de *p*-formaldehído y 3,5 mL de Ph<sub>2</sub>PH (0,020 mol). Se purga el sistema y se mantiene a 120°C, bajo atmósfera inerte, durante 4 horas. A continuación, se deja enfriar el schlenk y se disuelve la fosfina Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>OH formada en tetrahidrofurano. Esta solución se adiciona sobre otro schlenk que contiene la imina (2,64 g, 0,018 mol). Se evapora a sequedad el disolvente y la mezcla se deja una noche a 85°C. El agua que se forma durante la reacción se elimina al vacío a 60°C. Para obtener el producto puro es necesario disolver el residuo en una mezcla CHCl<sub>3</sub>/pentano 1:1, dejar que cristalice y lavar sucesivas veces con la misma mezcla de disolventes. Se obtiene la monofosfina **mF<sub>2</sub>** como un sólido blanco con un 38 % de rendimiento.

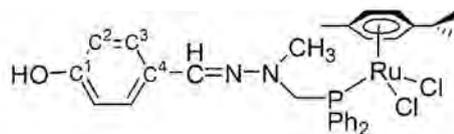
**RMN  $^1\text{H}$**  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 7,50 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7,34 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7,27 (d, 2H,  $^3J(\text{HH})$ = 8,7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7,20 (s, 1H, CH=N); 6,72 (d, 2H,  $^3J(\text{HH})$ = 8,7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 5,05 (s<sub>br</sub>, 1H, OH); 4,18 (d, 2H,  $^2J(\text{HP})$ = 2,7 Hz, CH<sub>2</sub>P); 2,95 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = 155,1 (s, C<sup>1</sup>); 137,9 (d,  $^1J(\text{CP})$ = 13,5 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 133,1 (d,  $^2J(\text{CP})$ = 18,3 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 133,0 (s, CH=N); 129,7 (s, C<sup>4</sup>); 128,5 (s, C<sup>3</sup>); 128,5 (d,  $^3J(\text{CP})$ = 11,9 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 127,2 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 115,3 (s, C<sup>2</sup>); 61,3 (d,  $^1J(\text{CP})$ = 10,3 Hz, CH<sub>2</sub>-P); 39,2 (s, N-CH<sub>3</sub>).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ = -19,8 (s, PPh<sub>2</sub>).

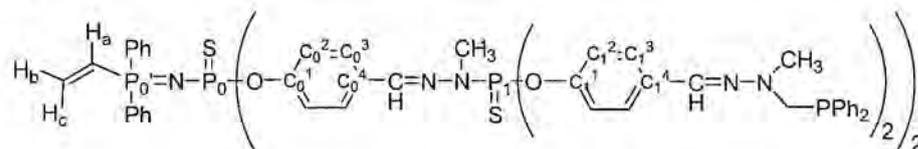
**mF<sub>2</sub>-Ru**

Sobre una solución de 84 mg (0,24 mmol) de **mF<sub>1</sub>** en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se adicionan 74 mg (0,12 mmol) de [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cimeno)]<sub>2</sub>. La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante una hora, se evapora el disolvente a sequedad y se lava el residuo con éter dietílico. Se obtienen 143 mg del compuesto **mF<sub>2</sub>-Ru** como un sólido naranja (rendimiento: 91 %).



**RMN <sup>1</sup>H** (250,1 MHz, dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>): δ= 9,34 (s, 1H, -OH); 7,88 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7,45 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6,97 (d, 2H, <sup>3</sup>J(HH)= 8,0 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6,65 (s, 1H, CH=N); 6,57 (d, 2H, <sup>3</sup>J(HH)= 8,0 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 5,45 (d, 2H, <sup>3</sup>J(HH)= 5,8 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(cimeno)); 5,23 (d, 2H, <sup>3</sup>J(HH)= 5,8 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(cimeno)); 4,61 (s<sub>br</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>P); 2,26 (sep, 1H, <sup>3</sup>J(H,H)= 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,06 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 1,77 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 0,73 (d, 6H, <sup>3</sup>J(HH)= 6,8 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (101,1 MHz, dms<sub>o</sub>-d<sub>6</sub>): δ= 22,4 (s, -PPh<sub>2</sub>).

**P5-mF<sub>2</sub>**

Se obtiene como un sólido blanco mediante el procedimiento utilizado en la obtención de **P5-mF<sub>1</sub>**. Rendimiento: 95 %.

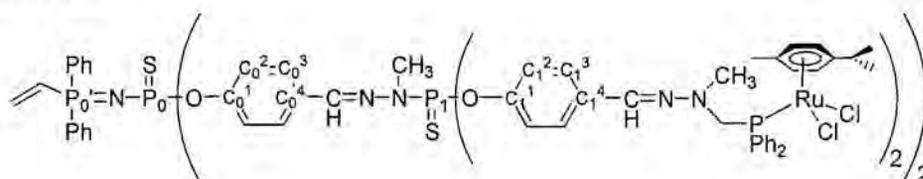
**RMN <sup>1</sup>H** (250,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,8-7,1 (m, 80H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH=N); 6,8 (dddd, 1H, <sup>2</sup>J(HP<sub>0</sub>')= 25,2 Hz, <sup>3</sup>J(HH<sub>c</sub>)= 18,3 Hz, <sup>3</sup>J(HH<sub>b</sub>)= 12,4 Hz, <sup>4</sup>J(HP<sub>0</sub>)= 1,2 Hz, H<sub>a</sub>); 6,34 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J(HP<sub>0</sub>')= 45,9 Hz, <sup>3</sup>J(HH<sub>a</sub>)= 12,4 Hz, <sup>2</sup>J(HH<sub>b</sub>)= 1,2 Hz, H<sub>b</sub>); 6,10 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J(HP<sub>0</sub>')= 24,1 Hz, <sup>3</sup>J(HH<sub>c</sub>)= 18,3 Hz, <sup>2</sup>J(HH<sub>b</sub>)= 1,2 Hz, H<sub>c</sub>); 4,18 (d, 8H, <sup>2</sup>J(HP)= 3,1 Hz, CH<sub>2</sub>-P); 3,31 (d, 6H, <sup>3</sup>J(HP)= 10,5 Hz, N-CH<sub>3</sub>); 2,94 (s, 12H, -N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>P).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (62,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 153,1 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 9,1 Hz, C<sub>0</sub><sup>1</sup>); 149,7 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 7,3 Hz, C<sub>1</sub><sup>1</sup>); 139,0 (d, <sup>3</sup>J(CP<sub>1</sub>)= 14,9 Hz, C<sub>0</sub><sup>4</sup>-CH=N); 137,7 (d, <sup>1</sup>J(CP)= 13,3 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 136,8 (s, CH<sub>2</sub>=); 134,2 (s, C<sub>1</sub><sup>4</sup>-CH=N); 133,1 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 18,6 Hz, *o*-

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 132,7 (s, C<sub>0</sub><sup>4</sup>, C<sub>1</sub><sup>4</sup>); 132,2 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 10,9 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(core)); 131,3 (d, <sup>1</sup>J(CP)= 9 Hz, CH=); 131,0 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(core)); 128,8 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 13 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(core)); 128,6 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 8,7 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128,4 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128,0 (s, C<sub>0</sub><sup>3</sup>); 126,6 (s, C<sub>1</sub><sup>3</sup>); 122,0 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 4,9 Hz, C<sub>0</sub><sup>2</sup>); 121,5 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 5,3 Hz, C<sub>1</sub><sup>2</sup>); 61,1 (d, <sup>1</sup>J(CP)= 10,6 Hz, CH<sub>2</sub>-P); 38,9 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 6,7 Hz, -N(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>P); 32,6 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 13 Hz, N-CH<sub>3</sub>).

RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (101,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 62,3 (s, P<sub>1</sub>); 56,1 (d, <sup>2</sup>J(PP)= 30,3 Hz, P<sub>0</sub>); 14,8 (d, <sup>2</sup>J(PP)= 30,3 Hz, P<sub>0</sub>'); -19,6 (s, PPh<sub>2</sub>).

### P5-mF<sub>2</sub>-Ru



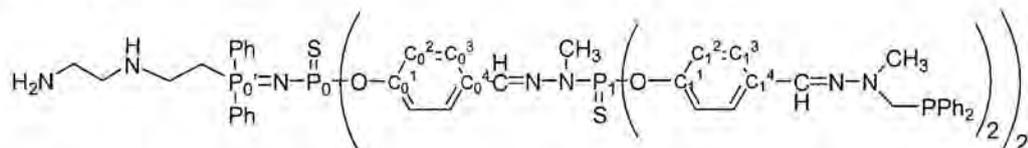
El procedimiento sintético utilizado es análogo al previamente descrito para **P5-mF<sub>1</sub>-Ru**. Se obtiene **P5-mF<sub>2</sub>-Ru** como un sólido naranja con un 86 % de rendimiento.

RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,94-6,99 (m, 76H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>0</sub><sup>4</sup>-CH=N); 6,72-6,0 (m, 7H, CH<sub>2</sub>=CH-, C<sub>1</sub><sup>4</sup>-CH=N); 5,25 (s<sub>br</sub>, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(cimeno)); 5,10 (s<sub>br</sub>, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(cimeno)); 4,83 (s<sub>br</sub>, 8H, CH<sub>2</sub>P); 3,31 (d, 6H, <sup>3</sup>J(HP)= 10,4 Hz, N-CH<sub>3</sub>); 2,47 (sep, 4H, <sup>3</sup>J(HH)= 7,0 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,15 (s, 12H, -N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>P); 1,85 (s, 12H, CH<sub>3</sub>); 0,86 (d+d, <sup>3</sup>J(HH)= 7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (50,0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 153,1 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 9,1 Hz, C<sub>0</sub><sup>1</sup>); 149,1 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 7,3 Hz, C<sub>1</sub><sup>1</sup>); 139,0 (d, <sup>3</sup>J(CP<sub>1</sub>)= 12,6 Hz, C<sub>0</sub><sup>4</sup>-CH=N); 136,9 (s, CH<sub>2</sub>=); 134,4 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 7,5 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 134,2 (s, C<sub>1</sub><sup>4</sup>-CH=N); 132,7 (s, C<sub>0</sub><sup>4</sup>, C<sub>1</sub><sup>4</sup>); 132,1 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 10,8 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(core)); 132,0 (dd, <sup>1</sup>J(CP)= 42,4 Hz, <sup>3</sup>J(CP)= 5,5 Hz, CH= *o ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(core)); 131,1 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(core)); 130,7 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130,4 (d, <sup>1</sup>J(CP)= 97,1 Hz, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128,8 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 12,8 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(core)); 128,0 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 8,5 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 127,5 (s, C<sub>0</sub><sup>3</sup>); 126,0 (s, C<sub>1</sub><sup>3</sup>); 122,0 (s<sub>br</sub>, C<sub>0</sub><sup>2</sup>); 121,2 (s<sub>br</sub>, C<sub>1</sub><sup>2</sup>); 108,0 (s, C-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 94,1 (s, C-CH<sub>3</sub>); 89,9 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 5,5 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(*p*-cimeno)); 85,6 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(*p*-cimeno)); 54,9 (d, <sup>1</sup>J(CP)= 22,9 Hz, CH<sub>2</sub>P); 38,6 (s, -N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>P); 33,1 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 12,7 Hz, N-CH<sub>3</sub>); 29,9 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 21,4 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 17,4 (s, CH<sub>3</sub>).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 62,3$  (s,  $\text{P}_1$ );  $56,1$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 30,0$  Hz,  $\text{P}_0$ );  $29,2$  (s,  $\text{RuPPh}_2$ );  $15,0$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 30,0$  Hz,  $\text{P}_0'$ ).

### **$\text{P5}'\text{-mF}_2$**



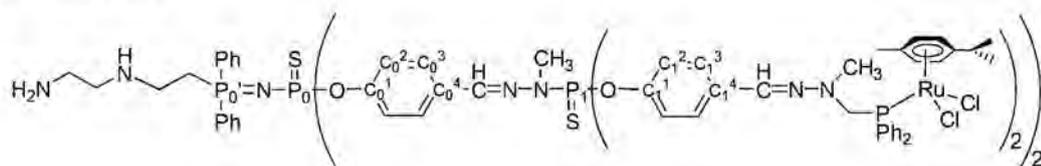
El procedimiento sintético utilizado es análogo al previamente descrito para  **$\text{P5}'\text{-mF}_1$** . Se obtiene el compuesto  **$\text{P5}'\text{-mF}_2$**  como un sólido blanco con un 84 % de rendimiento.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,70\text{-}7,00$  (m, 80H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}=\text{N}$ );  $4,17$  (d, 8H,  $^2J(\text{HP}) = 3,1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ );  $3,30$  (d, 6H,  $^3J(\text{HP}) = 10,6$  Hz,  $\text{P}_1\text{-N-CH}_3$ );  $2,93$  (m, 16H,  $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}$ ,  $\text{CH}_2\text{N}$ );  $2,54$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152,6$  (sbr,  $\text{C}_0^1$ );  $149,7$  (d,  $^2J(\text{CP}) = 7,5$  Hz,  $\text{C}_1^1$ );  $139,0$  (d,  $^3J(\text{CP}_1) = 15,1$  Hz,  $\text{C}_0^4\text{-CH}=\text{N}$ );  $137,7$  (d,  $^1J(\text{CP}) = 15,1$  Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $134,2$  (s,  $\text{C}_1^4\text{-CH}=\text{N}$ );  $133,1$  (d,  $^2J(\text{CP}) = 15,1$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $132,6$  (s,  $\text{C}_0^4$ ,  $\text{C}_1^4$ );  $131,4$  (d,  $^2J(\text{CP}) = 7,5$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{core})$ );  $130,9$  (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{core})$ );  $128,9$  (d,  $^3J(\text{CP}) = 15,1$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{core})$ );  $128,6$  (d,  $^3J(\text{CP}) = 15,1$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $128,4$  (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $128,0$  (s,  $\text{C}_0^3$ );  $126,6$  (s,  $\text{C}_1^3$ );  $122,0$  (sbr,  $\text{C}_0^2$ );  $121,4$  (sbr,  $\text{C}_1^2$ );  $61,1$  (d,  $^1J(\text{CP}) = 7,5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-P}$ );  $51,7$  (s,  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-}$ );  $42,3$ ,  $41,3$  (s,  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-}$ );  $39,0$  (d,  $^3J(\text{CP}) = 6,8$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}$ );  $33,1$  (d,  $^2J(\text{CP}) = 12,8$  Hz,  $\text{N-CH}_3$ );  $27,6$  (d,  $^1J(\text{CP}) = 64,9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}_0'$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 66,4$  (s,  $\text{P}_1$ );  $55,7$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 33,8$  Hz,  $\text{P}_0$ );  $21,1$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 33,8$  Hz,  $\text{P}_0'$ );  $-19,6$  (s,  $\text{PPh}_2$ ).

### **$\text{P5}'\text{-mF}_2\text{-Ru}$**



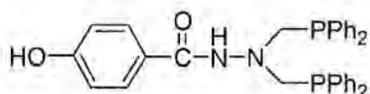
Sobre una solución de 134 mg (0,062 mmol) de **P5'-mF<sub>2</sub>** en 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se adiciona otra solución de [RuCl<sub>2</sub>(*p*-cimeno)]<sub>2</sub> (76 mg, 0,124mmol) en 5 mL del mismo disolvente. La mezcla se deja en agitación a temperatura ambiente durante treinta minutos, se evapora el disolvente a sequedad y se lava el residuo con éter dietílico. Se obtiene **P5'-mF<sub>2</sub>-Ru** como un sólido de color naranja, con un 80 % de rendimiento.

**RMN <sup>1</sup>H** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7,93-6,54 (m, 80H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, CH=N); 5,27 (d, 8H, <sup>2</sup>J(HP)= 6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(cimeno)); 5,10 (s<sub>br</sub>, 8H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(cimeno)); 4,82 (s<sub>br</sub>, 8H, CH<sub>2</sub>P); 3,30 (d, 6H, <sup>3</sup>J(HP)= 10,4 Hz, P<sub>1</sub>-N-CH<sub>3</sub>); 2,93-2,46 (m, 12H, CH<sub>2</sub>N, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,14 (s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>P); 1,84 (s, 12H, CH<sub>3</sub>); 0,84 (d, <sup>3</sup>J(HH)= 6,3 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (50,0 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 152,9 (s<sub>br</sub>, C<sub>0</sub><sup>1</sup>); 149,1 (m, C<sub>1</sub><sup>1</sup>); 139,2 (m, C<sub>0</sub><sup>4</sup>-CH=N); 134,3 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>1</sub><sup>4</sup>-CH=N); 132,6 (s, C<sub>0</sub><sup>4</sup>, C<sub>1</sub><sup>4</sup>); 131,4 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 7,5 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(core)); 130,7 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128,0 (d, <sup>3</sup>J(CP)= 8,4 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 126,5 (s, C<sub>0</sub><sup>3</sup>); 126,0 (s, C<sub>1</sub><sup>3</sup>); 122,0 (s<sub>br</sub>, C<sub>0</sub><sup>2</sup>); 121,2 (s<sub>br</sub>, C<sub>1</sub><sup>2</sup>); 109,0 (s, C-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 94,1 (s, C-CH<sub>3</sub>); 89,9 (s<sub>br</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(cimeno)); 85,5 (s, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(cimeno)); 54,9 (d, <sup>1</sup>J(CP)= 23,1 Hz, CH<sub>2</sub>P); 38,6 (s, N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>P); 33,1 (d, <sup>2</sup>J(CP)= 12,4 Hz, N-CH<sub>3</sub>); 30,7 (s, CH<sub>2</sub>-P<sub>0</sub><sup>'</sup>); 29,9 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 21,4 (s<sub>br</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 17,4 (s, CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 66,3 (s<sub>br</sub>, P<sub>1</sub>); 55,0 (d, <sup>2</sup>J(PP)= 34,7 Hz, P<sub>0</sub>); 29,1 (s, Ru-PPh<sub>2</sub>); 20,8 (d, <sup>2</sup>J(PP)= 33,7 Hz, P<sub>0</sub><sup>'</sup>).

## dF<sub>2</sub>



Se purgan 2,0 g (0,131 mol) de 4-hidroxibenzoato de metilo en un schlenk y se disuelven en 10 mL de tetrahidrofurano. Seguidamente, se adicionan 10 mL de hidracina hidratada. Se mantiene la solución en agitación durante 12 horas. La fase líquida superior se decanta y el sólido pastoso que queda en el schlenk se lava sucesivas veces con éter dietílico para eliminar el exceso de hidracina, hasta obtener un sólido blanco fino, que se seca al vacío. A continuación, se hicieron reaccionar 2,00 g (0,013 mol) de este sólido (HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-NHNH<sub>2</sub>) con 4-(hidroximetil)difenilfosfina (obtenida

*in situ* a partir de 5,38 g, 0,029 mol, de PPh<sub>2</sub> y 0,89 g, 0,028 mol, de *p*-formaldehído, a 120°C durante 4 horas), a 85°C durante 12 horas. El producto blanco obtenido se seca al vacío y se lava con éter frío.

RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 8,39 (s, 1H, OH); 7,7-7,28 (m, 22H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6,78 (d<sub>br</sub>, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 4,15 (s, 4H, CH<sub>2</sub>P).

RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= -22,9 (s, PPh<sub>2</sub>).

## 8.8 PROCEDIMIENTOS EN CATÁLISIS.

### 8.8.1 Hidrogenación del 1-hexeno.

Las reacciones de hidrogenación se realizaron en un reactor Berghoff de 50 mL de vidrio adaptado a una camisa de teflón. La temperatura interna se controló mediante un termopar. El análisis por cromatografía de gases se realizó en un cromatógrafo HP 5890 Series II equipado con una columna Ultra 2 de 50m x 0,2 mm x 0,33 μm, para la determinación cuantitativa de hexano, 1-hexeno y *cis*-, *trans*-2-hexeno.

Una solución de 10 mL de acetona y 1-hexeno (1,39 mmol) se introducen en el reactor previamente purgado por sucesivas aplicaciones de vacío y nitrógeno. A continuación, se introduce bajo nitrógeno una solución recién preparada del catalizador (en una relación Rh/ 1-hexeno = 1/500) y se carga el reactor de H<sub>2</sub> hasta una presión de 10 bar. La solución del catalizador se prepara bajo atmósfera de N<sub>2</sub> disolviendo 0,0150 g (6,96 10<sup>-3</sup> mmol) de 1[Rh]<sub>4</sub>, 0,0230 g (6,96 10<sup>-3</sup> mmol) de 2[Rh]<sub>4</sub><sup>4+</sup>, 0,0170 g (3,48 10<sup>-3</sup> mmol) de 3[Rh]<sub>8</sub> o 0,0175 g (6,96 10<sup>-3</sup> mmol) de 1[Ir]<sub>4</sub> en 5 mL de acetona destilada y desoxigenada. Después del tiempo deseado se despresuriza el reactor y se determina la conversión por cromatografía de gases.

### 8.8.2 Transferencia de hidrógeno.

Las reacciones de transferencia de hidrógeno se llevaron a cabo en tubos de tipo schlenk, bajo atmósfera de nitrógeno y utilizando baños de silicona calentados a 82°C para las reacciones a reflujo.

El análisis por cromatografía de gases se realizó en un cromatógrafo HP 5890 Series II equipado con una columna Ultra 2 de 50m x 0,2 mm x 0,33  $\mu\text{m}$ , para la determinación cuantitativa de ciclohexanona y de ciclohexanol.

El complejo precursor ( $6 \times 10^{-3}$  mmol de rutenio) se disolvió en 3 mL de una solución recién preparada de *tert*-butóxido potásico 0,012M (0,06 mmol) en propan-2-ol a temperatura ambiente. La solución resultante se agitó durante 30 minutos. A continuación, se adicionaron 10 mL de una solución de ciclohexanona 0,6M (0,6 mmol) en 2-propanol. La mezcla se agitó a la temperatura deseada el tiempo requerido.

Para preparar la solución del complejo precursor y conseguir una relación base/metal/sustrato de 6/1/1000 se utilizaron 3 mg ( $6 \times 10^{-3}$  mmol) de  $[\text{RuCl}_2(p\text{-címene})(\text{PMePh}_2)]$ , 3,4 mg ( $6 \times 10^{-3}$  mmol) de  $[\text{RuCl}_2(p\text{-címene})(\text{PPh}_3)]$ , 4,2 mg ( $6 \times 10^{-3}$  mmol) de  $[\text{RuClpy}(p\text{-címene})(\text{PMePh}_2)][\text{PF}_6]$ , 3,6 mg ( $1,5 \times 10^{-3}$  mmol) de  $\mathbf{1}[\text{Ru}]_4$ , 4,0 mg ( $0,74 \times 10^{-3}$  mmol) de  $\mathbf{3}[\text{Ru}]_8$  y 4,7 mg ( $1,5 \times 10^{-3}$  mmol) de  $\mathbf{1}[\text{Ru-py}]_4^{4+}$ .

Antes de la evaluación de la cantidad de ciclohexanol formado por cromatografía de gases la mezcla se diluyó con acetato de etilo y se pasó la solución por una columna corta de gel de sílice para eliminar el precursor metálico.

## 8.9 CÁLCULOS COMPUTACIONALES.

Los cálculos fueron realizados utilizando la versión Gaussian03 C01<sup>17</sup> con el funcional híbrido B3LYP<sup>18-20</sup>, con los pseudopotenciales Stoll-Preuss para los átomos metálicos<sup>21</sup> y la base de datos doble zeta Dunning-Huzinaga para los elementos de los grupos principales<sup>22</sup>. Las cargas atómicas fueron obtenidas con los orbitales naturales de enlace<sup>23</sup>.

## 8.10 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Catalizador de Karstedt  $[(CH_3)_2(CH_2=CH)Si]_2O/H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ . B.D. Karstedt, US Patent 3, 775, 452 (1973).
- [2] D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 199.
- [3] R. Usón and A. Laguna, *Organomet. Synth.* **1986**, *3*, 324.
- [4] J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 18.
- [5] S.Rojas, S. Murcia-Masarós, P. Terreros and J.L. García Fierro, *New. J. Chem.* **2001**, *25*, 1430.
- [6] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 218.
- [7] J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735.
- [8] a) A. Jacobi, G. Huttner, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 231. b) C. Bianchini, M. Frediani, G. Mantovani, F. Vizza, *Organometallics* **2001**, *20*, 2660.
- [9] M.A. Bennett, T.N. Huang, T.W. Matheson, A.K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74.
- [10] M. A. Bennett and A. K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 233.
- [11] M. A. Bennett and G. B. Robertson, A. K. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43(2)*, C41.
- [12] D.A. White, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 55-62.
- [13] W. T. Dent, R. Long, A. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1964**, 1585.
- [14] a) G. R. Newkome and D. C. Hager, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 947. b) L. Hirsivaara, M. Haukka and J. Pursiainen, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 633, 66.
- [15] a) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Muller, J. I. Ordinas, M. Font-Bardia, X. Solans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2477. b) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *Organometallics* **1999**, *18*, 5191. c) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, V. Maraval, R. Laurent, A. M. Caminade, J. P Majoral, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 622, 33. d) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 619, 245.
- [16] V. Maraval, R. Laurent, B. Donnadiou, M. Mauzac, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2499.

- [17] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, H. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03 (Revision C.1), Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, **2003**.
- [18] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [19] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [20] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [21] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [22] T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III, Plenum, New York, 1976; pp. 1-28.
- [23] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

**Anexo.**

## Anexo

Coordenadas cartesianas de los modelos optimizados utilizando el funcional híbrido B3LYP.

<b>M[Ru(OTf)-pyPPh<sub>2</sub>-Au(Cl)]<sup>+</sup></b>			
Ru	2.716399	-0.676681	-0.745183
O	2.952715	-1.198924	1.282181
P	3.743499	1.347115	0.165529
N	0.790595	-0.095061	-0.094098
C	0.203525	1.088549	-0.429046
C	-1.149405	1.354769	-0.189253
C	-1.951349	0.369874	0.417512
C	-1.328123	-0.829481	0.816115
C	0.031299	-1.029700	0.554955
C	5.251629	0.901098	1.191441
C	4.360312	2.592200	-1.092221
C	5.673585	3.106175	-1.038258
C	6.107842	4.054621	-1.985597
C	5.233178	4.504765	-2.991450
C	3.919131	3.998042	-3.050542
C	3.489662	3.045552	-2.109965
C	2.723963	2.360989	1.377213
C	2.134343	1.697886	2.477082
C	1.429502	2.433995	3.445532
C	1.296200	3.831332	3.318077
C	1.874309	4.489939	2.216988
C	2.590043	3.759116	1.248230
C	4.516111	-1.204275	-2.165579
C	3.553691	-0.330999	-2.803029
C	2.186718	-0.707680	-2.956767
C	1.712240	-1.991043	-2.489472
C	2.623925	-2.780828	-1.738284
C	4.007074	-2.392044	-1.579681
C	5.985947	-0.862702	-2.132154
C	0.301388	-2.506904	-2.759015
C	-0.701740	-1.439534	-3.245606
C	0.394951	-3.665594	-3.797416
H	-1.561084	2.310401	-0.496577
P	-3.821579	0.523092	0.485871
H	-1.885199	-1.625903	1.299352
H	0.517028	-1.955758	0.837510
H	5.658099	1.794742	1.673624
H	6.011149	0.426593	0.565373
H	6.365791	2.786433	-0.265763
H	7.121765	4.441398	-1.931296
H	5.568411	5.239321	-3.718422
H	3.235994	4.342439	-3.822424
H	2.473531	2.662891	-2.174979
H	2.229409	0.620923	2.579097
H	0.995458	1.919220	4.298907
H	0.757542	4.400095	4.071640
H	1.782694	5.568194	2.115616
H	3.046023	4.287284	0.416212
H	3.886874	0.622713	-3.194624
H	1.509002	-0.038766	-3.471914
H	2.283844	-3.703434	-1.280052
H	4.663157	-3.025512	-0.991918
H	6.465380	-1.223446	-3.052804
H	6.154054	0.218431	-2.082007
H	6.492783	-1.345179	-1.290025
H	-0.077208	-2.942774	-1.823052
H	-0.770851	-0.582802	-2.564539
H	-1.701949	-1.879511	-3.320532
H	-0.439390	-1.067659	-4.245613
H	-0.604938	-4.076647	-3.975567
H	1.039113	-4.479873	-3.445527
H	0.788572	-3.304130	-4.756310
H	0.830734	1.825636	-0.910188
C	-4.313825	-0.080156	2.175061
C	-5.519807	-0.802654	2.295329
H	-6.114918	-1.027356	1.413534
C	-5.949042	-1.244341	3.560395
H	-6.876998	-1.802064	3.648362
C	-5.174343	-0.972205	4.704015
H	-5.504896	-1.318098	5.679679
C	-3.965274	-0.258294	4.582199
H	-3.362738	-0.054209	5.463222
C	-3.534613	0.191630	3.321377
H	-2.593258	0.730700	3.239424
C	-4.184140	2.349345	0.370852
C	-4.549730	2.881757	-0.884461
H	-4.637842	2.230232	-1.751007
C	-4.831801	4.254999	-1.010179
H	-5.123811	4.657563	-1.976100
C	-4.757076	5.096401	0.116028
H	-4.988231	6.154111	0.021572
C	-4.401774	4.562143	1.371037
H	-4.359825	5.206525	2.245014
C	-4.115748	3.191103	1.501755
H	-3.867005	2.790235	2.480002
Au	-4.587191	-0.755388	-1.350333
Cl	-5.192494	-2.018228	-3.245940
H	4.930577	0.193076	1.955743
S	3.170442	-2.829646	1.732210
C	3.134608	-2.492855	3.717690
F	1.921915	-1.915766	4.047868
F	3.286557	-3.675493	4.392826
F	4.157996	-1.626546	4.044636
O	1.869166	-3.711379	1.360254
O	4.624313	-3.404645	1.357762

**M[Ru(Cl)-pyPPh<sub>2</sub>-Au(OTf)]<sup>+</sup>**

Ru	-3.412534	-1.548980	0.132844
O	5.312552	-0.902503	-1.479021
P	-4.323721	0.170142	-1.348369
N	-1.583830	-0.480837	0.280918
C	-1.523101	0.791367	0.775775
C	-0.317848	1.477125	0.954210
C	0.895876	0.844951	0.616032
C	0.838017	-0.467581	0.110643
C	-0.409302	-1.094584	-0.045184
C	-5.118016	-0.568846	-2.884329
C	-5.673178	1.249566	-0.607260
C	-6.883640	1.487672	-1.293322
C	-7.876616	2.312850	-0.729180
C	-7.669438	2.917789	0.524007
C	-6.461687	2.690911	1.213758
C	-5.475999	1.860071	0.652115
C	-3.103517	1.398764	-2.086395
C	-1.989282	0.899807	-2.798796
C	-1.092557	1.791538	-3.414012
C	-1.294232	3.182704	-3.317178
C	-2.400973	3.679342	-2.603873
C	-3.306095	2.791514	-1.990051
C	-5.516525	-2.367754	0.760013
C	-5.025574	-1.401338	1.722453
C	-3.776330	-1.585324	2.381556
C	-2.960149	-2.756799	2.132815
C	-3.394350	-3.637905	1.109922
C	-4.650721	-3.441545	0.424945
C	-6.892918	-2.237508	0.153762
C	-1.685214	-3.070320	2.912141
C	-1.085022	-1.872486	3.679062
C	-1.978225	-4.242894	3.893661
H	-0.349796	2.493911	1.330702
P	2.558439	1.721059	0.773780
H	1.724620	-1.022294	-0.193002
H	-0.479216	-2.087961	-0.467487
H	-5.400160	0.226569	-3.579870
H	-5.993596	-1.164339	-2.611290
H	-7.067170	1.045108	-2.266959
H	-8.802658	2.484102	-1.271262
H	-8.434404	3.557134	0.955954
H	-6.289243	3.158824	2.179565
H	-4.552639	1.696079	1.202197
H	-1.824230	-0.171145	-2.881457
H	-0.245856	1.398154	-3.970690
H	-0.601926	3.869485	-3.797247
H	-2.569335	4.750863	-2.532960
H	-4.164777	3.193065	-1.460311
H	-5.632822	-0.534817	1.956205
H	-3.451473	-0.848669	3.106444
H	-2.764551	-4.469291	0.812317
H	-4.927374	-4.129527	-0.365325
H	-7.635139	-2.663394	0.843265
H	-7.169804	-1.192298	-0.017915

H	-6.971155	-2.786415	-0.790372
H	-0.935748	-3.426333	2.190110
H	-0.900765	-1.010092	3.027607
H	-0.128337	-2.170556	4.123377
H	-1.737505	-1.551267	4.502381
H	-1.064243	-4.513139	4.435335
H	-2.332641	-5.135402	3.365147
H	-2.739674	-3.957675	4.631259
H	-2.464668	1.263976	1.017664
C	2.296800	3.446372	0.118461
C	2.677274	3.727099	-1.210568
H	3.138321	2.956163	-1.823719
C	2.478720	5.015314	-1.739798
H	2.785417	5.230663	-2.759622
C	1.904507	6.025201	-0.943783
H	1.762912	7.023489	-1.349447
C	1.530762	5.745611	0.385847
H	1.102052	6.527226	1.007302
C	1.724955	4.458682	0.919282
H	1.463189	4.264093	1.956508
C	2.876241	1.893701	2.605049
C	2.212277	1.087042	3.550336
H	1.457775	0.370036	3.238252
C	2.534915	1.198169	4.916382
H	2.023343	0.572521	5.642935
C	3.522105	2.107090	5.340061
H	3.772972	2.187401	6.394229
C	4.191964	2.906299	4.392231
H	4.961887	3.603115	4.711414
C	3.874866	2.799190	3.027296
H	4.407269	3.414236	2.305430
Au	4.116452	0.423714	-0.398717
Cl	-2.527659	-2.570892	-1.925980
H	-4.380394	-1.221777	-3.353230
S	4.500233	-2.346100	-1.894478
C	5.758486	-3.651989	-1.009281
F	5.828146	-3.354302	0.339066
F	5.270979	-4.932476	-1.168899
F	7.008177	-3.556110	-1.572627
O	3.107843	-2.447624	-1.065782
O	4.502935	-2.656707	-3.462054

**M[Ru(Cl)-pyPPh<sub>2</sub>-Au(tht)]<sup>2+</sup>**

Ru	3.662691	0.598246	-1.161827
S	-5.474314	-1.985262	-1.833041
P	4.009328	-1.702551	-0.388896
N	1.674908	0.597549	-0.413770
C	1.357176	0.298495	0.877229
C	0.045773	0.356602	1.371918
C	-0.998457	0.741747	0.512548
C	-0.671465	1.056760	-0.821085
C	0.658459	0.973792	-1.249737
C	4.746854	-2.791020	-1.731568
C	5.174773	-1.896483	1.069488
C	6.192349	-2.875092	1.070259



C	-5.276568	-0.261443	1.484400
C	-4.418727	0.693471	2.157019
C	-3.263141	0.276472	2.881232
C	-2.912281	-1.124397	2.979764
C	-3.674301	-2.036862	2.204960
C	-4.838960	-1.609902	1.461362
C	-6.576066	0.164409	0.846481
C	-1.773738	-1.643685	3.853606
C	-0.787424	-0.559823	4.338620
C	-2.387781	-2.395284	5.071289
H	1.470270	2.276966	0.946438
P	3.752765	0.302957	0.752175
H	1.801075	-2.033542	0.618855
H	-0.653101	-2.141676	0.525377
H	-4.612045	1.194437	-3.247848
H	-5.491305	0.242548	-2.004291
H	-5.913428	2.688590	-2.024452
H	-7.000515	4.795142	-1.341735
H	-6.011845	6.200048	0.472751
H	-3.907831	5.458326	1.604588
H	-2.818879	3.336915	0.941759
H	-1.060445	-0.145243	-2.197056
H	0.868206	0.565978	-3.566764
H	1.087001	2.955480	-4.290017
H	-0.619759	4.632151	-3.563941
H	-2.531688	3.936662	-2.155833
H	-4.676261	1.745485	2.127688
H	-2.665060	1.020502	3.392153
H	-3.380231	-3.080187	2.161549
H	-5.380905	-2.343594	0.874492
H	-7.365816	0.181670	1.610529
H	-6.515366	1.171020	0.420847
H	-6.890979	-0.536776	0.066852
H	-1.214055	-2.382377	3.261875
H	-0.349552	0.007283	3.509194
H	0.031995	-1.035786	4.889401
H	-1.271638	0.146823	5.026398
H	-1.586733	-2.819332	5.687805
H	-3.040107	-3.216997	4.754463
H	-2.975941	-1.713404	5.699419
H	-0.980219	2.011757	0.834526
C	4.040874	1.663424	2.009625
C	4.936384	2.707606	1.702611
H	5.436575	2.722818	0.740864
C	5.179639	3.735398	2.634215
H	5.873161	4.534546	2.386526
C	4.526578	3.728155	3.880331
H	4.715895	4.519747	4.600600
C	3.623870	2.690645	4.190691
H	3.117196	2.679234	5.152331
C	3.382370	1.663696	3.261419
H	2.680629	0.871951	3.512502
C	4.386042	-1.286828	1.536068
C	4.849709	-1.347532	2.866915
H	4.854366	-0.462815	3.495061
C	5.342050	-2.560208	3.387210
H	5.706147	-2.595955	4.410823

C	5.371592	-3.717015	2.585581
H	5.753501	-4.651192	2.989245
C	4.918579	-3.654517	1.253392
H	4.949785	-4.538967	0.622540
C	4.434896	-2.444383	0.723953
H	4.112642	-2.400485	-0.314015
H	-4.016653	-0.410443	-2.751188
S	-2.955881	-3.193796	-0.979916
C	-2.145048	-3.566303	-2.785596
F	-0.810307	-3.239078	-2.747951
F	-2.298635	-4.896262	-3.088046
F	-2.793669	-2.793418	-3.727604
O	-2.068180	-3.963940	0.130198
O	-4.528679	-3.524711	-1.062115
Pd	4.577748	0.439199	-1.537922
Cl	2.804681	-1.029176	-2.353743
C	5.460562	0.762282	-3.510489
H	5.382116	-0.048581	-4.228537
H	4.931051	1.678724	-3.769957
C	6.358259	1.715080	-1.479843
H	5.918380	2.693599	-1.676912
H	7.047627	1.670715	-0.639393
C	6.522300	0.780405	-2.556659
C	7.588605	-0.295167	-2.530883
H	8.428183	0.019405	-3.166407
H	7.977422	-0.458327	-1.520091
H	7.213954	-1.246194	-2.924332

### M[Ru(Cl)-pyPPh<sub>2</sub>-Pd(OTf)]<sup>+</sup>

Ru	3.428813	-0.190493	-1.168081
O	-3.045380	-1.514818	-0.173224
P	3.908264	-1.220932	1.001080
N	1.415858	0.255347	-0.666116
C	1.046512	0.906603	0.474605
C	-0.268828	1.313647	0.719638
C	-1.272825	1.061984	-0.238641
C	-0.893068	0.371379	-1.403180
C	0.439792	-0.018389	-1.582605
C	4.692587	-2.915700	0.791125
C	5.166980	-0.253017	2.005062
C	6.438621	-0.786195	2.305237
C	7.375088	-0.032090	3.040613
C	7.049170	1.260282	3.490475
C	5.779023	1.798119	3.199898
C	4.849572	1.047678	2.458772
C	2.505634	-1.587396	2.194859
C	1.379757	-2.288202	1.707343
C	0.348683	-2.666813	2.586967
C	0.434140	-2.336506	3.953918
C	1.551938	-1.631907	4.440328
C	2.590501	-1.259170	3.565264
C	5.288526	-0.411045	-2.534410
C	5.626264	0.363726	-1.390898
C	4.906980	1.569130	-1.045008
C	3.822805	2.022656	-1.845420

C	3.448803	1.217665	-2.993566	C	-4.237027	0.735816	-2.334370
C	4.155962	0.037427	-3.320688	H	-4.104766	-0.269394	-1.944835
C	6.042361	-1.657744	-2.925936	H	3.967044	-3.548759	0.278225
C	3.081004	3.332020	-1.597298	S	-3.079128	-3.198318	-0.185274
C	3.284034	3.929655	-0.190145	C	-2.520247	-3.439739	-2.110767
C	3.508164	4.359132	-2.686392	F	-3.416664	-2.770220	-2.933431
H	-0.488879	1.821163	1.652876	F	-1.256941	-2.904829	-2.308794
P	-3.066148	1.530434	0.113946	F	-2.507874	-4.773454	-2.443767
H	-1.610535	0.117534	-2.172844	O	-4.566121	-3.806058	-0.077762
H	0.739948	-0.589553	-2.450464	O	-1.911989	-3.850853	0.706032
H	4.929573	-3.340293	1.771206	Pd	-4.200054	-0.357350	1.175861
H	5.591709	-2.849637	0.172282	Cl	2.594818	-2.402801	-1.831390
H	6.710318	-1.787457	1.986027	C	-5.238968	-1.879393	2.409005
H	8.348894	-0.458624	3.265868	H	-5.460662	-2.835078	1.942890
H	7.769558	1.837791	4.063455	H	-4.527390	-1.895632	3.235092
H	5.513342	2.791048	3.553572	C	-5.555050	0.501462	2.615020
H	3.872742	1.476939	2.249655	H	-4.941402	0.566628	3.515002
H	1.303610	-2.554496	0.656426	H	-6.104110	1.405469	2.359030
H	-0.504736	-3.210587	2.191947	C	-6.110154	-0.771196	2.227798
H	-0.358820	-2.635562	4.635235	C	-7.395229	-0.883883	1.436827
H	1.626994	-1.385209	5.496571	H	-8.229796	-1.036088	2.135837
H	3.456990	-0.739111	3.962091	H	-7.604113	0.026945	0.864714
H	6.444543	0.045860	-0.753956	H	-7.373282	-1.738863	0.753419
H	5.210562	2.120390	-0.165031				
H	2.599153	1.516550	-3.598691				
H	3.821233	-0.575709	-4.150346				
H	6.594413	-1.489618	-3.860413				
H	6.766791	-1.949618	-2.158301				
H	5.351814	-2.493552	-3.087391				
H	2.007192	3.133299	-1.734946				
H	3.006551	3.223851	0.601296				
H	2.659567	4.823292	-0.075126				
H	4.324926	4.238945	-0.028745				
H	2.941125	5.289779	-2.565922				
H	3.325988	3.982659	-3.700026				
H	4.575806	4.598151	-2.599861				
H	1.821460	1.088601	1.205619				
C	-2.870907	3.200066	0.938479				
C	-3.604611	3.493497	2.105338				
H	-4.263802	2.747497	2.533181				
C	-3.483456	4.751945	2.725776				
H	-4.055445	4.966570	3.624414				
C	-2.625133	5.726541	2.185280				
H	-2.533294	6.698525	2.662691				
C	-1.883252	5.436718	1.022044				
H	-1.220520	6.186797	0.598205				
C	-2.005040	4.181269	0.401546				
H	-1.423669	3.969785	-0.492562				
C	-3.829332	1.855783	-1.572580				
C	-4.050847	3.157048	-2.069846				
H	-3.778336	4.030031	-1.485879				
C	-4.659781	3.335705	-3.326969				
H	-4.836419	4.341653	-3.698893				
C	-5.046614	2.220582	-4.094276				
H	-5.518317	2.362348	-5.063160				
C	-4.834765	0.921172	-3.593779				
H	-5.142810	0.053692	-4.171149				