



Universidad  
de Alcalá

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL

**BIFUNCIONALIZACIÓN DE DENDRONES DE  
NATURALEZA CARBOSILANO. SÍNTESIS,  
CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES CATALÍTICAS**

Susana Vigo Monzón

Alcalá de Henares, 2012



Universidad  
de Alcalá

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL

**BIFUNCIONALIZACIÓN DE DENDRONES DE  
NATURALEZA CARBOSILANO. SÍNTESIS,  
CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES CATALÍTICAS**

Memoria presentada en la Universidad de Alcalá  
para optar al grado de Doctor en Química por la  
Licenciada Susana Vigo Monzón.



MANUEL GÓMEZ RUBIO, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá.

CERTIFICA:

Que la presente memoria titulada: "Bifuncionalización de dendrones de naturaleza carbosilano. Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas", ha sido dirigida por el Prof. Ernesto de Jesús Alcañiz y el Dr. Fco. Javier de la Mata de la Mata y realizada por la Licenciada Susana Vigo Monzón en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y cumple con todos los requisitos para su presentación como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Febrero de 2012

Fdo. Prof. Dr. Manuel Gómez Rubio



ERNESTO DE JESÚS ALCAÑIZ, Catedrático de Universidad del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá.

y FRANCISCO JAVIER DE LA MATA DE LA MATA, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá.

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada: "Bifuncionalización de dendrones de naturaleza carbosilano. Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas", ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá con nuestra inmediata dirección, y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Febrero de 2012

Fdo. Prof. Dr. Ernesto de Jesús Alcañiz

Fdo. Dr. D. Fco. Javier de la Mata



Llegado este momento me gustaría expresar mi agradecimiento a aquellas personas que, de alguna manera, han hecho posible este trabajo.

En especial quiero dar las gracias a:

Al Prof. Dr. Ernesto de Jesús y al Dr. Javier de la Mata, directores de este trabajo, por confiar en mí para realizar este proyecto y darme la oportunidad de participar en él.

A los Dres. Juan Carlos Flores y Rafael Gómez, siempre dispuestos a prestar su ayuda y dar buenos consejos.

A la Dr. Pilar Gómez-Sal, por la resolución de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X.

Al Dr. Mijail Galakhov por la realización de parte de los espectros de RMN de este trabajo.

Al Dr. Román Andrés, por toda la ayuda prestada durante todos estos años y aguantar hasta el final, por hacer siempre que las cosas resulten fáciles y compartir conmigo lo mucho que sabes, en fin GRACIAS POR TODO, sin ti este trabajo no hubiese sido posible.

A todos mis compañeros, los que estaban y los que están, a Alberto que empezamos juntos con mucha ilusión, a Virginia que nos enseñó muchas técnicas nuevas, gracias por tu amistad, a Alba que nos trajo la alegría al laboratorio, a Edu, ánimo que ya te queda poco, a Pili de las últimas en llegar y a todos los demás que han puesto su granito en este trabajo y con los que he compartido muchos buenos momentos.

A Patricia y María, gracias por ser mi referencia, por animarme siempre, por hacerme ver que sería capaz de llegar hasta aquí y sobre todo por vuestra amistad.

A M<sup>a</sup> Carmen, gracias por acogerme en Oxford y compartir tantos buenos momentos, a Lorena, Chema, Giuseppe, Cristina, porque sí, por formar parte del equipo ganador, por proporcionarme muy buenos recuerdos, os deseo lo mejor.

A mis nuevos compañeros de QS-Chemo, gracias por acogerme con cariño y enseñarme tanto, por estar siempre pendientes de mi tesis y animarme.

A mis amigos, Marce, Juan, el pequeño Gabriel, Olga, Jesús, gracias por intentar entenderlo, por estar ahí y compartir tantos buenos momentos.



Finalmente a mi familia, que siempre me ha apoyado en todas mis aventuras. Especialmente a mi hermano Ángel, que nos ha dado a todos una lección con sus ganas de seguir adelante, ¡no decaigas!

En especial quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi madre, GRACIAS mamá por creer siempre que lo conseguiría, por apoyarme, por cuidarme...por quererme.

A Ángel, que ha compartido conmigo desde el principio este trabajo, gracias por hacerme ver siempre el lado positivo de las cosas, por tu paciencia, GRACIAS por estar a mi lado.

*A mi abuela*



## Índice

### Introducción y objetivos

➤ Definición, características y propiedades de los dendrímeros	3
➤ Construcción y arquitectura	5
➤ Aplicaciones	9
➤ Metalodendrímeros	10
➤ Dendrones funcionalizados con metales en el punto focal	13
➤ Objetivos del trabajo	20
➤ Distribución de la Memoria	22

### Capítulo 1: Estudio de rutas de síntesis de ligandos y complejos modelo

1.1- Introducción	27
1.2- Síntesis y caracterización de ligandos difosfina	31
1.3- Complejos de paladio	36
1.4- Complejos de rodio	41
1.5- Funcionalización con grupos hidrofílicos	44
1.6- Intentos de preparación de sistemas dendríticos tipo Fréchet	47

### Capítulo 2: Dendrones carbosilano funcionalizados en el punto focal

2.1- Dendrímeros tipo carbosilano. Introducción	51
2.2- Síntesis y caracterización de dendrones carbosilano	56
➤ Dendrones birramificados	56
➤ Dendrones trirramificados	64
2.3- Síntesis y caracterización de monofosfinas y difosfinas dendronizadas y de sus complejos de paladio y rodio	71

### Capítulo 3: Dendrones carbosilano funcionalizados en el punto focal y en la periferia

3.1- Introducción	91
3.2- Síntesis y caracterización de dendrones	94
3.3- Síntesis y caracterización de dendrones bifuncionalizados y de sus complejos metálicos	98

**Capítulo 4: Ensayos catalíticos**

4.1- Introducción	109
4.2- Reacciones catalíticas de acoplamiento C-C tipo Heck	115

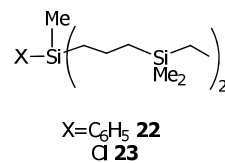
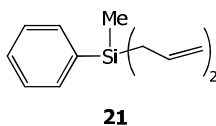
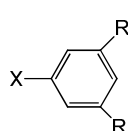
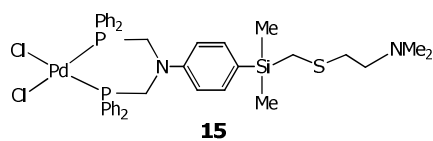
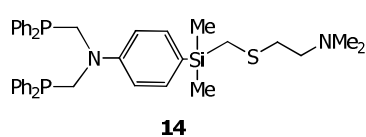
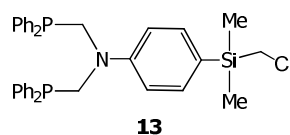
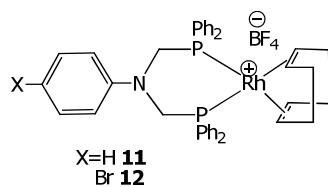
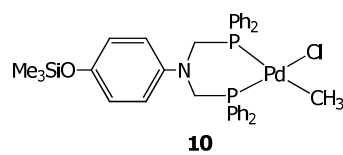
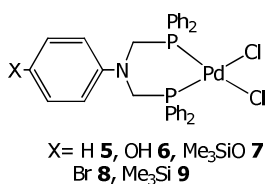
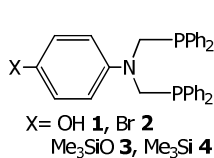
**Capítulo 5: Parte experimental**

5.1- Condiciones generales de trabajo	123
5.2- Técnicas instrumentales	123
5.3- Productos de partida utilizados	125
5.4- Descripción de las preparaciones	127
5.5- Ensayos catalíticos	170

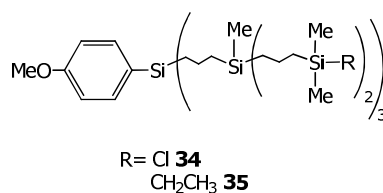
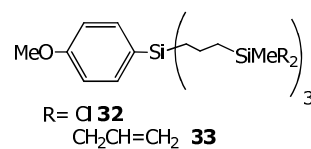
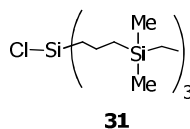
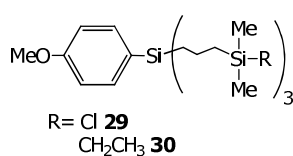
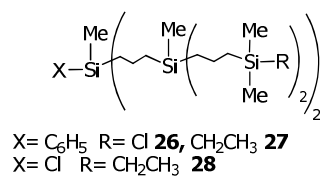
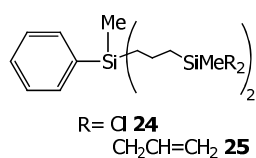
Conclusiones	175
--------------	-----

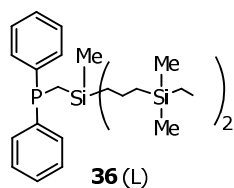
Summary	179
---------	-----

## Índice de compuestos

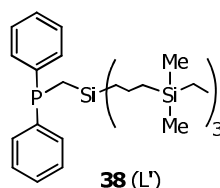


X= OSiMe<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu R= COOMe **16**, CH<sub>2</sub>OH **17**  
Br **18**, CH<sub>2</sub>C(COOEt)<sub>3</sub> **19**  
X= OH R= CH<sub>2</sub>C(COOEt)<sub>3</sub> **20**

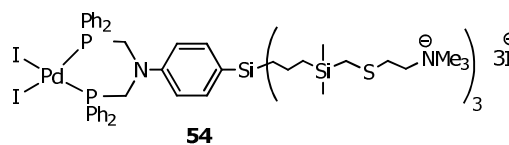
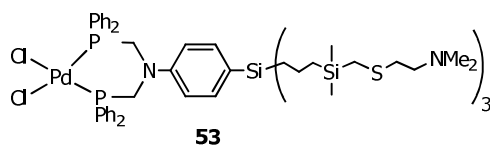
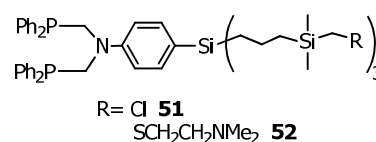
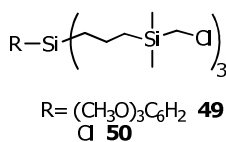
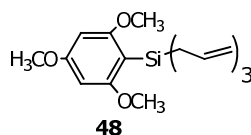
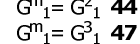
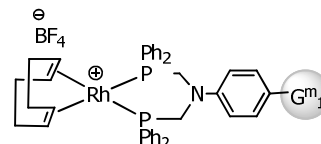
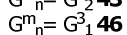
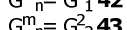
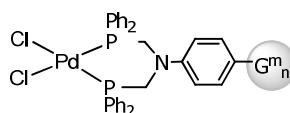
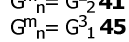
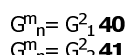
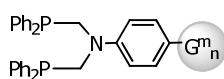
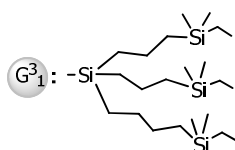
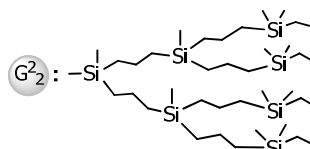
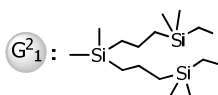




[PdCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]  
**37**



[PdCl<sub>2</sub>L'<sub>2</sub>]  
**39**



---

*Índice de abreviaturas*

Å	Åmstrong
Ar	arilo
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -butilo ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -butilo ( <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
C <sub>ipso</sub>	C cuaternario <i>ipso</i> (RMN)
cod	1,5-ciclooctadieno
°C	grados centígrados
d	doblete (RMN)
dd	doblete de dobletes (RMN)
DMF	dimetilformamida
Et	etilo (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )
G	generación de un dendrímero o dendrón
g	gramos
h	hora
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation (RMN)
Hz	Hertzio
<sup>n</sup> J	Acoplamiento espín-espín a través de <i>n</i> enlaces químicos (RMN)
M	molaridad
m	multiplete (RMN)
<i>m</i>	<i>meta</i>
Me	metilo (CH <sub>3</sub> )
mg	miligramo
MHz	Megahertzio
mL	mililitro



---

mmol	milimol
<i>o</i>	<i>orto</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	fenilo
ppm	partes por millón
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 a protón
RMN- <sup>19</sup> F	resonancia magnética nuclear de flúor-19
RMN- <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	resonancia magnética nuclear de fósforo-31 desacoplado a protón
s	singlete (RMN)
t	triplete (RMN)
tmen	N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina
THF/thf	tetrahidrofurano (disolvente/ligando)
TMS	trimetilsilil (tetrametilsilano RMN)
δ	desplazamiento químico (RMN)

## Introducción y objetivos

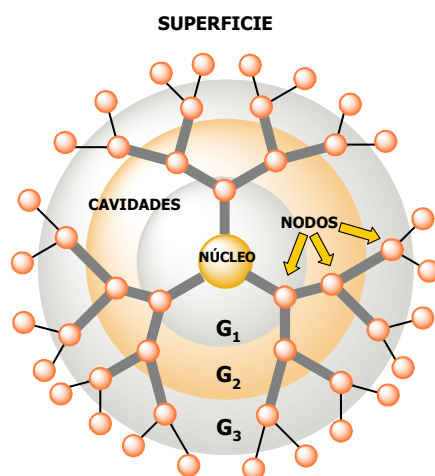
---



## DEFINICIÓN, CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LOS DENDRÍMEROS

Los dendrímeros son macromoléculas tridimensionales, de construcción arborescente a través de una secuencia iterativa de reacciones que permite un elevado control sobre su estructura, dimensiones y peso molecular. Este tipo de moléculas se describieron por primera vez a mediados de los 80 por Tomalia<sup>1</sup> que las denominó *dendrimeros* por su aspecto característico (en griego, *dendron* significa árbol). Al mismo tiempo, y de manera independiente, Newkome<sup>2</sup> publicó la síntesis de macromoléculas similares pero las denominó *arboroles*. El término *moléculas en cascada* también se ha utilizado para estos compuestos, tanto por su estructura como por la forma de prepararlos.

La estructura general de un dendrímero se muestra en la figura 1. Consta de un **núcleo**, del que parten un número determinado de ramas, de **nodos** o puntos de ramificación en los que la estructura se ramifica en su crecimiento y finalmente de **grupos terminales** que se encuentran en la periferia y confieren al dendrímero propiedades específicas. Se denomina *generación* de un dendrímero al número de nodos de ramificación que hay entre el núcleo y la periferia en cada una de sus ramas.



**Figura 1.** Estructura de un dendrímero.

<sup>1</sup> D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117.

<sup>2</sup> G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003.

En principio, el margen de libertad en la elección de cada uno de los componentes mencionados permite adaptar la estructura de los dendrímeros a una gran variedad de aplicaciones. Como núcleo podemos encontrar desde moléculas pequeñas, nanopartículas, hasta otros dendrímeros o incluso polímeros. El esqueleto dendrítico, que conecta el núcleo con los grupos terminales, confiere robustez al dendrímero por tratarse de una estructura generalmente covalente. La naturaleza de la estructura dendrítica puede variarse con distintos tipos y número de nodos, con grupos más o menos polares y con diferentes longitudes de cadena entre nodos. Los grupos terminales son, probablemente, la parte del dendrímero que mayor variedad presenta, pudiendo ser aniónicos, catiónicos, neutros, hidrofóbicos, hidrofílicos, orgánicos, inorgánicos, etc.

La construcción de los dendrímeros da lugar a la formación de **cavidades** internas y canales que pueden ser modificados con el diseño de la macromolécula, de tal forma que puedan encapsular moléculas en su interior de forma reversible o irreversible.<sup>3</sup>

Los dendrímeros de generaciones bajas adoptan conformaciones asimétricas y de estructura más abierta que los de generaciones más altas cuyas estructuras son más globulares.<sup>4</sup> Durante el crecimiento del dendrímero, el número de grupos terminales aumenta exponencialmente con la generación, mientras que el volumen disponible solo crece proporcionalmente al cubo de su radio. Esta limitación física hace que se pueda llegar a una congestión superficial que puede producir defectos estructurales. De Gennes<sup>5</sup> definió el límite de empaquetamiento denso ("*Dense Packing Limit*") como el punto en el que la superficie total del dendrímero no es suficiente para albergar la cantidad estequiométrica de monómero a incorporar en la siguiente etapa de crecimiento.

Desde el punto de vista de la química de los polímeros, los dendrímeros son macromoléculas prácticamente monodispersas, con una estructura bien definida que les confiere una serie de características que las diferencian de los polímeros

---

<sup>3</sup> D. Boris, M. Rubinstein, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7251.

<sup>4</sup> G. Caminati, N. J. Turro, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8515.

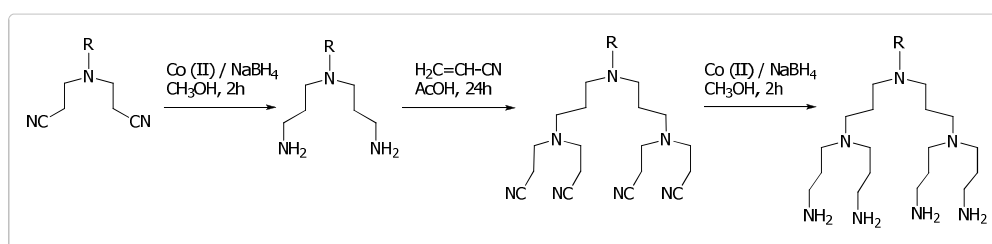
<sup>5</sup> P. G. De Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, 351.

tradicionales. Se pueden destacar como principales diferencias, la forma esférica de los dendrímeros, su elevada solubilidad influenciada tanto por la naturaleza de los grupos terminales como por la matriz dendrítica, así como su mayor reactividad debido a la elevada carga y variedad de grupos funcionales que pueden estar presentes en la estructura.

## ➤ CONSTRUCCIÓN Y ARQUITECTURA

La estrategia general de síntesis de un dendrímero se basa en la elección de un monómero adecuado para construir el esqueleto y de la molécula que pueda convertirse con buen rendimiento en el núcleo central del mismo. El otro aspecto fundamental consiste en seleccionar una secuencia de reacciones que por iteración, produzcan el crecimiento ramificado de la molécula dendrítica.<sup>6</sup>

La primera estrategia sintética fue propuesta por Vögtle en 1978 y consistía en la síntesis en cascada de aminas ramificadas de bajo peso molecular.<sup>7</sup> Con esta síntesis demostró que se podía hacer crecer controladamente moléculas ramificadas mediante la repetición de una secuencia de reacciones (esquema 1).



**Esquema 1.** Síntesis en cascada de Vögtle

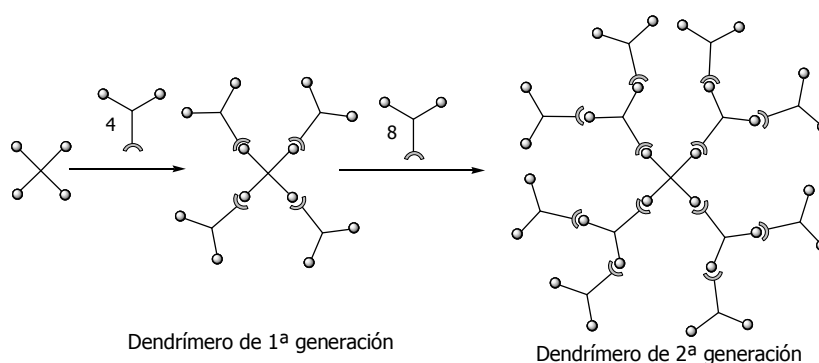
Básicamente existen dos estrategias para la síntesis de dendrímeros. En el primer método, denominado **método divergente**, el dendrímero crece generación a generación desde el interior hacia la periferia, a partir del núcleo central o *core*, sobre el que se adicionan las unidades de repetición (esquema

<sup>6</sup> D. A Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138.

<sup>7</sup> E. W. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, **1978**, 155.

2). Este método fue desarrollado, de forma independiente, por los grupos de Denkewalter,<sup>8</sup> Tomalia<sup>9</sup> y Newkome.<sup>10</sup>

En este método, es necesario utilizar un exceso de reactivos para asegurar la reacción de todas las posiciones y asegurar un crecimiento regular. Cada etapa precisa de una gran selectividad y una conversión idealmente cuantitativa. El principal inconveniente de este método reside en la necesidad de eliminar el exceso de reactivos y en la dificultad de separar de los dendrímeros que presenten imperfecciones, puesto que presentan propiedades y tamaño similares a las moléculas perfectas.



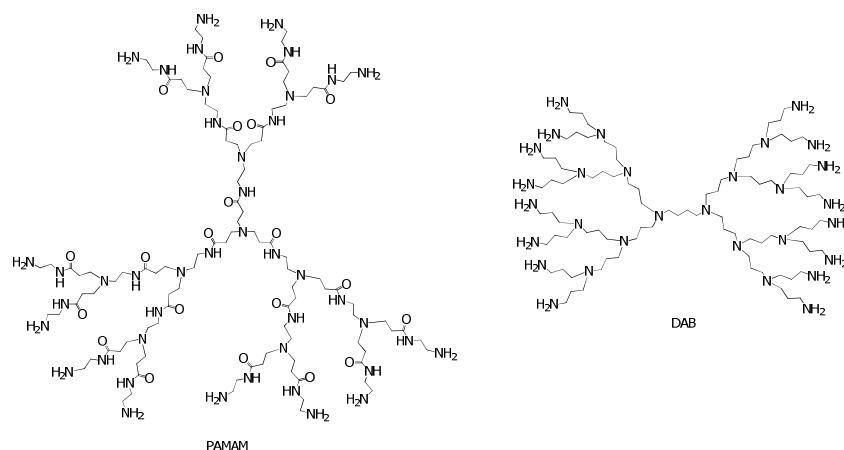
**Esquema 2.** Síntesis de un dendrímero por el método divergente.

En la figura 2, se muestran algunos ejemplos de dendrímeros sintetizados por el método divergente y que, en la actualidad, son productos comerciales.

<sup>8</sup> 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**.

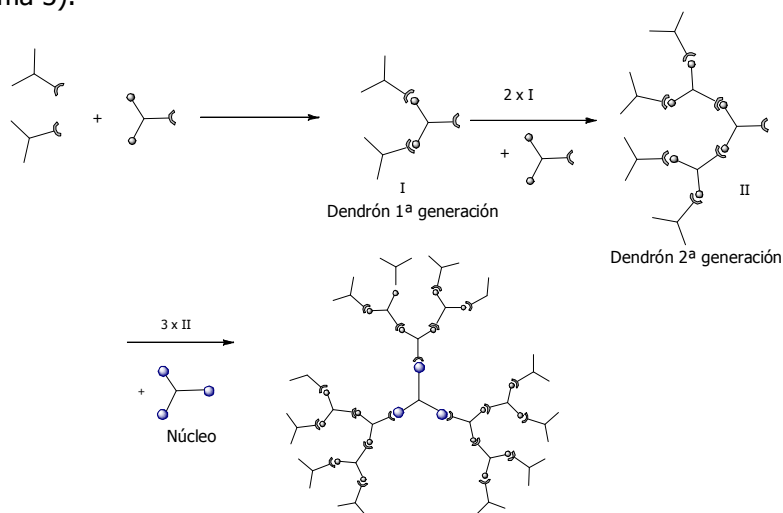
<sup>9</sup> D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117.

<sup>10</sup> G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003.



**Figura 2.** Dendrímeros obtenidos por síntesis divergente.

El segundo método, denominado **método convergente**, fue introducido por Fréchet en 1990.<sup>11</sup> La síntesis se realiza desde la periferia hacia el interior. El primer paso consiste en preparar una serie de moléculas hiperramificadas denominadas *dendrones* o *cuñas dendríticas*, que poseen una función reactiva en el punto focal. La formación del dendrímtero se completa mediante la unión de estos dendrones a un núcleo central polifuncional, a través del punto focal (esquema 3).



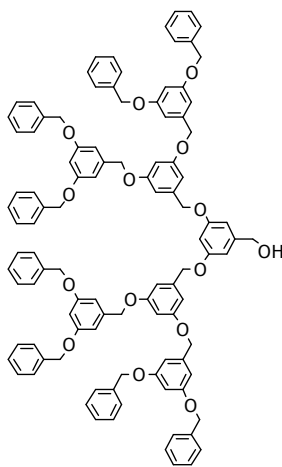
**Esquema 3.** Síntesis de un dendrímtero por el método convergente.

<sup>11</sup> 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.



Este método permite minimizar los defectos estructurales del dendrímero, evita el uso de gran exceso de reactivos y facilita la purificación, puesto que las moléculas con defectos presentan un tamaño muy diferente al de las moléculas perfectas. Sin embargo, si los dendrones son muy voluminosos la unión al núcleo central puede estar impedida estéricamente y el dendrímero dejaría de ser monodisperso.

En la figura 3, se muestra un dendrón de tercera generación basado en grupos poli(aril éter) y preparado por el método convergente. Esta familia de dendrones se conoce habitualmente con el nombre de "dendrones de Fréchet" y su preparación ha sido escalada con éxito.<sup>11c</sup>



**Figura 3.** Dendrón de Fréchet de tercera generación sintetizado por el método convergente.

Se han descrito otras estrategias sintéticas orientadas a minimizar los pasos necesarios para la obtención de dendrímeros de generaciones altas. Estas nuevas estrategias combinan los principios del método convergente y divergente.<sup>12</sup> Estos métodos generalmente mantienen la versatilidad y

<sup>12</sup> a) A. V. Maraval, J. Pyzowsky, A. M. Caminade, J. P. Mayoral, *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. Fréchet, R. Spindler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1993**, 913. g) F. Zeng, C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5326.

monodispersidad del producto pero reducen el número de pasos sintéticos para acceder a dendrímeros de generaciones altas.

## ➤ APLICACIONES

Las propiedades físicas y químicas y la capacidad para modificarlas, cambiando el número, la naturaleza química y la posición de los grupos funcionales de su estructura ha dado lugar a aplicaciones de los dendrímeros en multitud de campos que van desde la biología hasta ciencia de los materiales.<sup>13</sup> Estas aplicaciones están basadas fundamentalmente en la uniformidad molecular de los dendrímeros, su superficie multifuncional y la presencia de cavidades internas. Estas características hacen de los dendrímeros moléculas adecuadas para diferentes aplicaciones tecnológicas, tanto biomédicas como industriales.

Debido a su estructura organizada, su fácil modificación y su fuerte adsorción a una gran variedad de sustancias, los dendrímeros pueden ser usados como sensores y detectores por ejemplo de gases o vapores peligrosos. La uniformidad de tamaño y peso molecular de varias generaciones de dendrímeros PAMAM, hacen de ellos excelentes estándares para la calibración de instrumental analítico. Otra aplicación de los dendrímeros es en inyectores de tinta y tóner, ya que pueden mejorar la resistencia al agua y la adhesión de la tinta a una multitud de sustancias como el papel, el metal, el vidrio, etc. Los dendrímeros también están siendo usados como aditivos en plásticos y polímeros, mejorando sus propiedades. Como aplicaciones biomédicas, los dendrímeros pueden actuar como transportadores de fármacos, como agentes transfectantes<sup>14</sup> (portadores de ácidos nucleicos). Son utilizados para fabricar

---

<sup>13</sup> a) J. F. Nierengarten, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 2830. b) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 884.

<sup>14</sup> a) M. Ravina, P. Paolicelli, B. Seijo, A. Sanchez, *Mini Rev Med Chem*, **2010**, *10*, 73. b) J. Zhou, J. Wu, N. Hafdi, J. P. Behr, P. Erbacher, L. Peng, *Chem Commun*, **2006**, 2362. c) Y. Inoue, R. Kurihara, A. Tsuchida, M. Hasegawa, T. Nagashima, T. Mori, T. Niidome, Y. Katayama, O. Okitsu, *J Control Release*, **2008**, *126*, 59. d) N. Weber, P. Ortega, M.I. Clemente, D. Shcharbin, M. Bryszewska, F.J. de la Mata, R. Gomez, M.A. Munoz-Fernandez, *J Control Release* **2008**, *132*, 55. e) I. Posadas, B. López-Hernández, M. I. Clemente, J. L. Jiménez, P.

prótesis óseas, en diagnosis *in Vitro*, como modelos de proteínas y enzimas, etc.

## ➤ METALODENDRÍMEROS

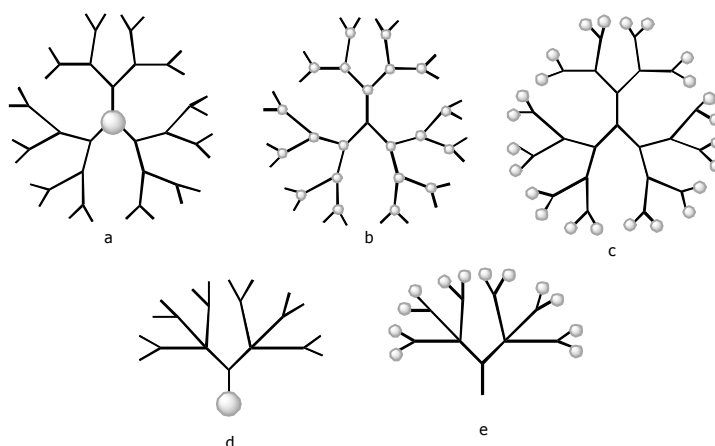
En los últimos años ha crecido el interés por la síntesis de dendrímeros funcionalizados con ligandos que permiten la unión de metales de transición al dendrímero, dando lugar a la formación de los denominados **metalodendrímeros**. La incorporación de centros metálicos a dendrímeros fue iniciada por Balzani<sup>15</sup> y Newkome,<sup>16</sup> utilizando los metales como puntos de ramificación o introduciéndolos mediante complejación en puntos de unión específicos, respectivamente. Debido a la estructura de los dendrímeros, el centro o centros metálicos pueden situarse en el núcleo, protegido por el dendrímero como en las enzimas, pueden formar parte de la unidad repetitiva o pueden situarse en la periferia, acumulando una gran concentración del metal en una sola molécula. En el caso de las *cuñas dendríticas* o *dendrones*, el centro metálico se puede situar en la periferia o en el punto focal (figura 4).

---

Ortega, J. de la Mata, R. Gómez, M. A. Muñoz-Fernández, V. Cena, *Pharmaceutical Research*, **2009**, *26*, 1181. f) T. Gonzalo, M. I. Clemente, L. Chonco, N. D. Weber, L. Díaz, M. J. Serramía, R. Gras, P. Ortega, F. J. de la Mata, R. Gómez, L. A. López-Fernández, M. A. Muñoz-Fernández, J. L. Jiménez, *Chem. Med. Chem.*, **2010**, *5*, 921.

<sup>15</sup> 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.

<sup>16</sup> G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, A. L. Johnson, R. K. Behera, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1176.



**Figura 4.** Localización de los centros metálicos en la estructura de un dendrímero: a) en el núcleo, b) en la unidad repetitiva, c) en la periferia, d) dendrón funcionalizado en el punto focal, e) dendrón funcionalizado en la periferia.

Estos metalodendrimeros poseen novedosas propiedades físicas, ópticas, electroquímicas, fotoquímicas, biológicas y catalíticas.<sup>17</sup> Por ello, ofrecen una gran variedad de potenciales aplicaciones.

Los metalodendrimeros se han estudiado, por ejemplo, como máquinas moleculares en fotoquímica, como antenas para almacenaje de energía, en reconocimiento celular, como precursores de materiales cerámicos, en formación de complejos supramoleculares, como agentes de transporte, como modelos para mimetizar sistemas biológicos, como agentes de contraste MRI y como catalizadores en procesos químicos muy diversos.<sup>18</sup> También han sido usados para encapsular moléculas activas de diferentes tipos, obteniendo sistemas de reconocimiento molecular o *host-guest*.<sup>19</sup> La **catálisis** ha sido uno de los campos que más ha movido al desarrollo de métodos para la síntesis de

<sup>17</sup> a) G. R. Newkome, E. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689. b) M. Dasgupta, M. B. Peori, A. K. Kakkar, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 223. c) I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, J. Losada, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 395. d) F. J. Stoddart, T. Welton, *Polyhedron* **1999**, *18*, 3575. e) P. A. Chase, R. J. M. Klein Gebbink, G. Van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4016. f) P. Ceroni, V. Vicinelli, M. Maestri, V. Balzani, S. Lee, J. van Heyst, M. Gorka, F. Vögtle, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4375.

<sup>18</sup> J. M. J. Fréchet, D. A. Tomalia, *Dendrimers and other dendritic polymers*. Wiley Series in Polymer Science, 2001.

<sup>19</sup> a) W. Ong, M. Gómez-Kaifer, A. E. Kaifer, *Chem. Común.* **2004**, 1677. b) C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *C. R. Chimie*, **2003**, *6*, 715.

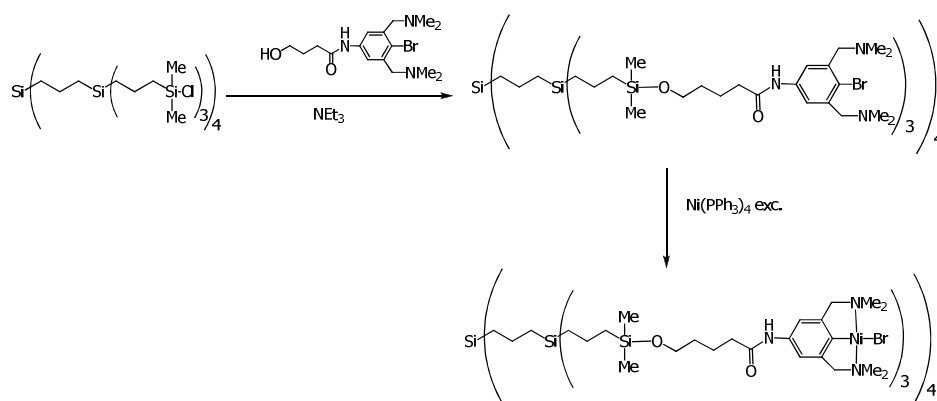
metalodendrimeros.<sup>20</sup> El primer ejemplo de un metalodendrímtero usado como catalizador fue publicado conjuntamente por los grupos de van Koten y van Leeuwen.<sup>21</sup> Fue preparado por reacción de los enlaces Si-Cl terminales de un dendrímtero carbosilano con un alcohol (ligando anclante) en presencia de una base, que posteriormente se hizo reaccionar con el compuesto  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$  para dar un metalodendrímtero esférico con doce centros catalíticos en la periferia (esquema 4). El diseño de un sistema dendrítico para su uso en catálisis<sup>22</sup> requiere seleccionar un complejo metálico adecuado, un dendrímtero y la manera de anclar el complejo metálico al dendrímtero. La elección del punto de unión del complejo metálico al dendrímtero (núcleo, periferia o unidad repetitiva) depende de las propiedades que pretendamos que el esqueleto dendrítico induzca. El posible interés industrial de los catalizadores dendríticos está limitado por el coste de la síntesis de dendrimeros a escala industrial, sin embargo algunas empresas están desarrollando nuevos materiales poliméricos hiperramificados que se preparan en un solo paso y que no precisan de una purificación exhaustiva.<sup>23</sup> Estos polímeros hiperramificados conservan las propiedades de los polímeros no lineales y poseen un gran número de grupos activos en la periferia, permitiendo un uso más extendido debido a que compiten en coste con otros soportes.

<sup>20</sup> a) P. A. Chase, R. J. M. K. Gebbink, G. Van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4016. b) K. Onitsuka, S. Takahashi *Top. Curr. Chem.* **2003**, *228*, 39. c) D. de Groot, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 1085. d) I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, J. Losada *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 395.

<sup>21</sup> 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.

<sup>22</sup> a) D. Méry, D. Astruc *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1965. b) J. N. H. Reek, D. De Groot, G. E. Oosterom, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 1061. c) G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1828. d) D. Astruc, E. Boisselier, C. Ornelas, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 1857.

<sup>23</sup> 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.



**Esquema 4.** Síntesis de la segunda generación de un dendrímero carbosilano de níquel.

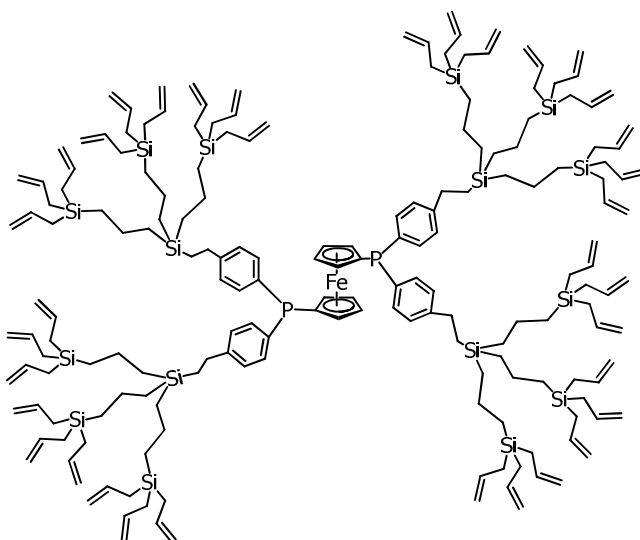
## ➤ DENDRONES FUNCIONALIZADOS CON METALES EN EL PUNTO FOCAL

Los metalodendrímeros más usuales en la bibliografía son aquellos en los que los complejos metálicos se encuentran situados en la periferia. Esta configuración presenta ciertas ventajas en catálisis ya que los sitios catalíticos situados en la superficie son fácilmente accesibles para los sustratos. Menos habituales han sido los ejemplos de dendrones o cuñas dendríticas funcionalizados en el punto focal a pesar de que, en estos sistemas, la estructura dendrítica puede ejercer un efecto protector del sitio catalítico. Si bien esta encapsulación suele estar ligada a efectos cinéticos negativos, resulta ventajosa en casos de desactivación bimetalica o por exceso de ligando.

En 1999 Van Leeuwen y colaboradores publicaron la síntesis de dendrones carbosilano con un núcleo [bis(difenilfosfanil)ferroceno] (dppf, figura 5).<sup>24</sup> Los complejos de paladio de estos dendrones mostraron que son catalizadores activos en procesos de alquilación alílica, observándose cambios significativos en la selectividad del producto, obteniéndose mayor cantidad de producto ramificado cuando se usa la estructura de mayor generación. Este cambio de

<sup>24</sup> G. E. Oosterom, R. J. van Haaren, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.*, **1999**, 1119.

selectividad se atribuye por una parte, a que el aumento del volumen estérico podría dificultar la reacción entre el nucleófilo y el intermedio alil-paladio y, por otra, al efecto del medio apolar creado por la cuña dendrítica. Otro hecho destacable es la mayor estabilidad del complejo de paladio encapsulado en el dendrón de mayor generación en comparación con aquellos situados en la superficie de un dendrímero, donde están más accesibles.<sup>25</sup> Los mismos autores han descrito también cuñas dendríticas similares funcionalizadas en el núcleo con diferentes ligando fosfina mono y bidentados (trifenilfosfina y xantphos). Los complejos de rodio preparados han resultado tan activos en procesos de hidroformilación de 1-octeno, como los complejos modelo que no presentan la estructura dendrítica, pero además su tamaño permite separarlos por técnicas de nanofiltración.<sup>26</sup>

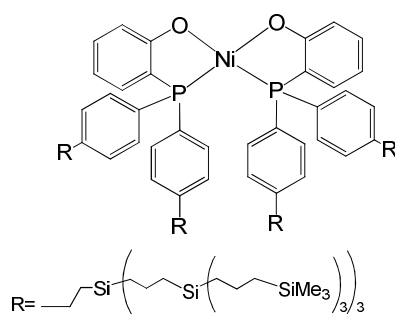


**Figura 5.** Dendrón funcionalizado en el núcleo con el ligando dppf.

<sup>25</sup> J. N. H. Reek, D. de Groot, G. E. Oosterom, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 1061.

<sup>26</sup> G. E. Oosterom, S. Steffens, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Top. Catal.*, **2002**, *19*, 61.

Por otra parte, Van Leeuwen ha demostrado que la protección de complejos de níquel con ligandos bidentados P,O derivados del *o*-difenilfosfinofenol (figura 6), mediante dendrones carbosilano evita la desactivación de los mismos en disolventes polares por formación de complejos bis (P,O) de níquel y mejora la actividad de los mismos en la oligomerización de etileno.<sup>27</sup>



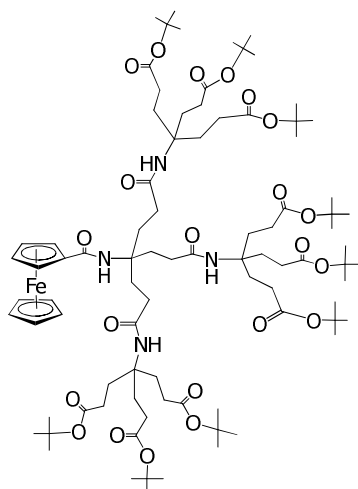
**Figura 6.** Dendrón funcionalizado en el núcleo con ligando P, O bidentado.

Existen algunos precedentes de complejos metálicos que han sido solubilizados en agua mediante su embebimiento en el núcleo de un esqueleto dendrítico hidrosoluble. Así, en 1998 Kaifer y colaboradores describieron la síntesis de cuñas dendríticas de naturaleza poliamido con unidades ferroceno en el punto focal y grupos éster en la periferia (figura 7). La hidrólisis de estos grupos éster en el correspondiente ácido genera sistemas dendríticos solubles en agua de hasta tercera generación.<sup>28</sup> Las propiedades electroquímicas de estos sistemas se ven fuertemente afectadas por los grupos dendríticos unidos a la unidad ferroceno. Por otro lado, existen interacciones de tipo *host-guest* entre estos sistemas dendríticos hidrosolubles y receptores de  $\beta$ -ciclodextrinas.

<sup>27</sup> C. Müller, L. J. Ackerman, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14960.

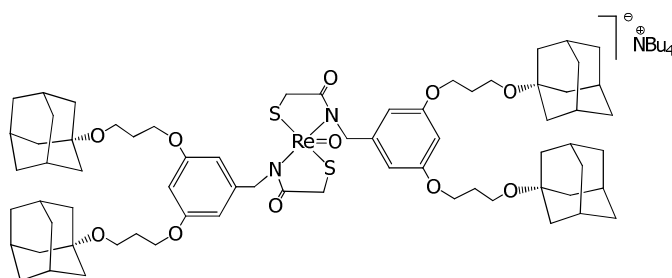
<sup>28</sup> a) C. M. Cardona, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4023. b) C. M. Cardona, T. D. McCarley, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 1857.





**Figura 7.** Complejo ferroceno funcionalizado con dendrón poliamido.

En el año 2001, Reinhoudt y colaboradores describieron la síntesis de sistemas dendríticos poli(aril éter) con grupos adamantilo en la periferia y con un complejo de renio en el punto focal (figura 8).<sup>29</sup> La complejación de los grupos terminados de adamantilo con  $\beta$ -ciclodextrinas convierte estos sistemas en complejos hidrosolubles con aplicaciones en radioterapia.

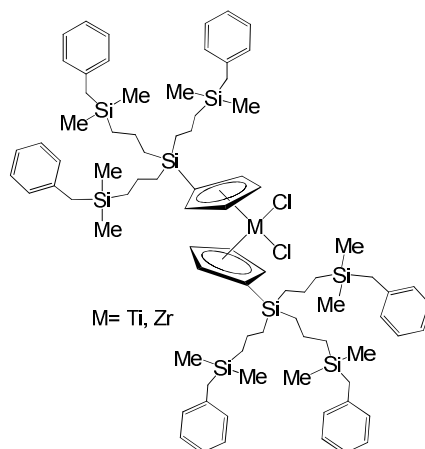


**Figura 8.** Complejo metálico de renio soluble en agua con cuñas dendríticas poli(aril éter).

En el marco de sus estudios sobre las aplicaciones en catálisis de complejos metálicos con ligandos dendríticos, nuestro grupo de investigación ha descrito

<sup>29</sup> K. J. C. van Bommel, G. A. Metselaar, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 5405.

la síntesis de complejos metalloceno de titanio y circonio que presentan cuñas dendríticas como sustituyentes del anillo ciclopentadienilo (figura 9).<sup>30</sup>



**Figura 9.** Complejo metalloceno con sustituyentes dendríticos en el anillo ciclopentadienilo.

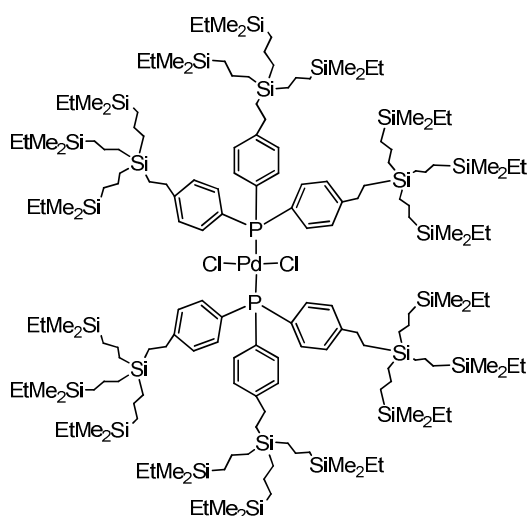
En estos complejos, las cuñas dendríticas introducen un impedimento alrededor del anillo ciclopentadienilo lo cual puede permitir un cierto control de la estereoquímica en reacciones de polimerización de olefinas. El comportamiento de estos complejos en reacciones de polimerización de etileno presenta un moderado descenso en la actividad respecto de los complejos metalloceno sin sustituyentes dendríticos, siendo este descenso mayor en el caso de los complejos de titanio, ya que el menor tamaño de éste hace que el efecto de los voluminosos sustituyentes en el comportamiento catalítico sea más acusado que en los análogos de circonio. Relacionados con los sistemas anteriores, también se han desarrollado dendrones carbosilano funcionalizados en la periferia con metallocenos y en su punto focal con enlaces Si-Cl que han servido para la preparación de materiales híbridos inorgánico-orgánico por interacción del enlace con la superficie de partículas de sílice.<sup>31</sup>

<sup>30</sup> a) R. Andrés, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2281. b) R. Andrés, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3742.

<sup>31</sup> R. Andrés, E. de Jesús, J. L. G. Fierro, P. Terreros, *New. J. Chem.*, **2011**, 35, 2203.

Por otra parte y en colaboración con el grupo de A. Galindo, nuestro grupo ha demostrado que es posible solubilizar complejos metálicos en CO<sub>2</sub> supercrítico mediante la introducción de dendrones carbosilano como sustituyentes en los ligandos.<sup>32</sup>

La solubilización por este método de complejos de paladio(II) con ligandos trifenilfosfina, como el mostrado en la figura 10, ha permitido usarlos en reacciones de acoplamiento carbono-carbono de tipo Heck en dicho disolvente, cuando el complejo [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] es insoluble e inactivo en dichas condiciones.



**Figura 10.** Complejo metálico de paladio soluble en sCCO<sub>2</sub>.

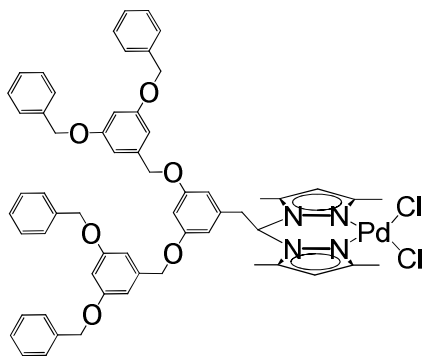
Con un enfoque relacionado con el anterior, se han sintetizado complejos de tipo fosfina con sustituyentes dendríticos pero cuya periferia se encuentra funcionalizada con grupos hidrofílicos.<sup>33</sup> A diferencia de los complejos convencionales, el centro metálico de estos complejos se inserta en un entorno hidrofóbico, pudiendo actuar como catalizadores organometálicos solubles en agua a la vez de cómo agentes de transferencia de fase. Sin embargo, los resultados obtenidos en la aplicación de dichos complejos como catalizadores

<sup>32</sup> F. Montilla, A. Galindo, R. Andrés, M. Córdoba, E. de Jesús, C. Bo, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4138.

<sup>33</sup> I. Dorado, R. Andrés, E. de Jesús, J. C. Flores, *J. Organometallic Chem.*, **2008**, *693*, 2147.

en reacciones de acoplamiento carbono-carbono de tipo Hiyama en agua fueron inferiores a los obtenidos con  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

Más recientemente se ha descrito la síntesis de complejos de paladio con ligandos bis(pirazolil) metano unidos a dendrones poli(aril éter) (figura 11).<sup>34</sup>



**Figura 11.** Complejo de paladio con ligando bis(pirazolil)metano dendronizado.

La estabilidad del complejo de paladio se ha estudiado en las condiciones reductoras de la reacción de formación de enlaces C-C tipo Heck. El comportamiento de estos complejos depende más de la naturaleza del precursor de paladio que del tamaño de la cuña dendrítica. El similar comportamiento de todos los precursores catalíticos puede ser debido a que la reducción de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  a  $\text{Pd}^0$  va acompañada de una descoordinación del ligando bis(pirazolil)metano, lo cual también explica la formación de agregados de  $\text{Pd}^0$  y la precipitación de paladio metálico.

<sup>34</sup> A. Sánchez-Méndez, E. de Jesús, J. C. Flores, P. Gómez-Sal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 141.

## OBJETIVOS DEL TRABAJO

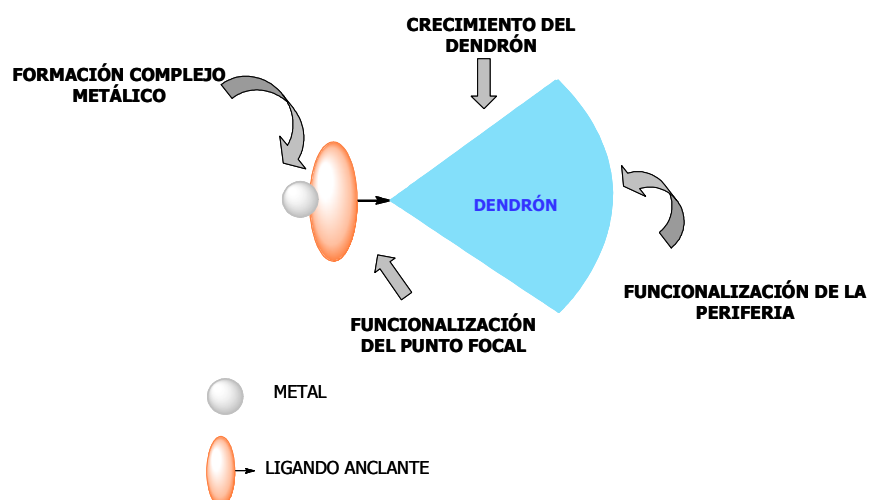
La utilización en procesos químicos de disolventes más benignos para el medio ambiente, como el agua, es un aspecto fundamental del desarrollo sostenible. El agua como disolvente presenta significativas ventajas, frente a los disolventes orgánicos tradicionales, por su bajo coste, escasa toxicidad y menor impacto ambiental. Los procesos químicos más eficaces suelen hacer uso de catalizadores, lo que explica el interés actual en el desarrollo de catalizadores metálicos hidrosolubles. La estrategia de solubilización más utilizada consiste en la incorporación de sustituyentes iónicos o polares a los ligandos del complejo metálico. En este trabajo se pretende aprovechar las posibilidades que ofrecen los dendrones para su funcionalización con grupos hidrosolubles en la periferia y fragmentos organometálicos de metales de transición en el punto focal para preparar catalizadores apropiados para reacciones catalíticas en medio acuoso o bifásico. Una de las ventajas de tales sistemas es que pueden constituir micelas moleculares ya que la periferia es hidrofílica pero su interior puede ser hidrofóbico, facilitando la solubilización de los sustratos orgánicos en el entorno del centro catalítico.<sup>35</sup>

Para ello se plantea el estudio de las diferentes rutas sintéticas involucradas en cada una de las etapas presentes en la construcción de las cuñas dendríticas hidrosolubles y los correspondientes complejos metálicos (figura 12):

- Preparación de los complejos metálicos con los correspondientes ligandos anclantes.
- Funcionalización de las cuñas dendríticas en el punto focal con los complejos metálicos.
- Crecimiento de las cuñas dendríticas a generaciones superiores.
- Funcionalización de la periferia de las cuñas con grupos hidrosolubles.

---

<sup>35</sup> C. Liang, J. M. J. Fréchet, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, *30*, 385.



**Figura 12.** Posibilidades de funcionalización de un dendrón.

Como complejos metálicos se han utilizado para este trabajo derivados de paladio y rodio con ligandos de tipo fosfina que son catalizadores activos en numerosos procesos de relevancia práctica. Como cuñas dendríticas se han elegido carbosilanos debido a que proporcionan una estructura estable e hidrófoba, relativamente inerte, con dos posiciones, periferia y punto focal, que pueden ser funcionalizadas de forma diferenciada. Como grupos hidrosolubles se utilizan grupos amino terminales que permiten fácilmente su cuaternización para dar grupos amonio hidrofílicos. Finalmente, los complejos de paladio sintetizados se estudian como catalizadores en procesos de formación de enlaces C-C.

## ➤ DISTRIBUCIÓN DE LA MEMORIA

Los resultados que se presentan en esta Memoria se han distribuido en los siguientes capítulos:

- ✘ En el presente capítulo introductorio, se ha dado una visión general de las características de los dendrímeros y los objetivos planteados en este trabajo.
- ✘ En el capítulo 1, se describen las rutas sintéticas ensayadas en modelos sencillos para preparar cuñas dendríticas tipo carbosilano bifuncionalizadas en la periferia con grupos hidrófilos y en el punto focal con un complejo metálico.
- ✘ En el capítulo 2, se describe la síntesis de cuñas dendríticas tipo carbosilano funcionalizadas en el punto focal con un complejo metálico a través de un ligando anclante.
- ✘ En el capítulo 3, se muestra la síntesis de cuñas dendríticas tipo carbosilano bifuncionalizadas en el punto focal y en la periferia.

Cada uno de estos tres capítulos se inicia con una introducción donde se recoge la bibliografía más relevante y prosigue con la discusión de los resultados sintéticos y de los estudios estructurales realizados para caracterizar los compuestos sintetizados.

- ✘ En el capítulo 4, se recogen los resultados de los estudios catalíticos realizados con los complejos de paladio preparados en la reacción de Heck.
- ✘ El capítulo 5 recoge con detalle los procedimientos experimentales utilizados en los procesos sintéticos y ensayos catalíticos descritos en

esta Memoria, así como los detalles de caracterización estructural de cada compuesto.

- ✘ Por último, se exponen las conclusiones más relevantes extraídas del trabajo, así como un breve resumen de la Memoria en inglés.

Las referencias bibliográficas se reflejan como notas al pie de la página donde son citadas.





## Capítulo 1

---

Estudio de rutas de síntesis  
de ligandos y complejos modelo

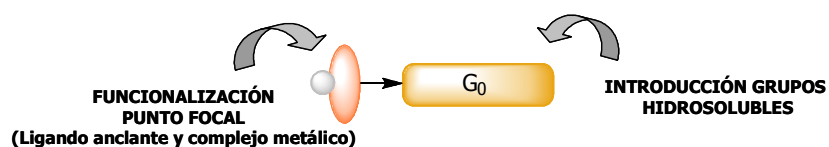


## 1.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo, se presenta un estudio de diferentes rutas sintéticas involucradas en cada una de las etapas presentes en la construcción de dendrones de estructura carbosilano hidrosolubles y sus correspondientes complejos metálicos. Para ello, se han preparado inicialmente moléculas sencillas que nos sirven como modelos de dichos sistemas dendríticos. Estas moléculas modelo, que no contienen ramificaciones y, por tanto, no son dendrímeros, se suelen denominar usualmente como generación cero ( $G_0$ ).

En primer lugar, se aborda la síntesis de los ligandos fosfina que posteriormente se van a anclar al punto focal de las cuñas, se estudian distintas funcionalidades que permitan una unión estable del ligando al punto focal, y las reacciones de formación de los complejos metálicos de rodio y paladio.

En segundo lugar, se tratan las reacciones implicadas en la funcionalización del dendrón, tanto en el punto focal como en la periferia (figura 1.1).



**Figura 1.1.** Funcionalización de la generación cero ( $G_0$ ).

Por último, se estudian las diferentes alternativas para la síntesis de sistemas dendríticos hidrosolubles.

Las fosfinas son uno de los tipos de ligandos más ampliamente utilizados en química de la coordinación y en catálisis homogénea.<sup>1</sup> Entre las razones podríamos destacar las siguientes: i) forman complejos metálicos con la mayoría de los metales de transición, ii) presentan facilidad para coordinar metales en estado de oxidación bajo,<sup>2</sup> iii) los complejos metálicos con ligandos

<sup>1</sup> O. Stelzer, K. P. Langhans, *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, F. R. Hartley, Ed. John Wiley & Sons, New York, **1990**, Vol. 1.

<sup>2</sup> 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.

fosfina forman catalizadores activos en numerosos procesos catalíticos y iv) el seguimiento de las reacciones puede realizarse fácilmente mediante resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$ .

Por otra parte, las alquil y aril fosfinas terciarias son también utilizadas frecuentemente como ligandos en procesos catalíticos en fase acuosa. La hidrofília se puede introducir en fosfinas con grupos no iónicos como sustituyentes hidroxilo, oxoalquilo o poliéteres ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$   $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ) o, más frecuentemente, grupos iónicos como sulfonato ( $-\text{SO}_3^-$ ), amonio ( $-\text{NR}_3^+$ ), carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) o fosfonio ( $-\text{PR}_3^+$ ).<sup>3</sup> Estos ligandos fosfina hidrosolubles constituyen la base de numerosos procesos catalíticos en fase acuosa, tanto de interés académico como industrial.<sup>4, 5, 6, 7</sup>

La naturaleza del ligando fosfina influye tanto en la estabilidad del catalizador como en su comportamiento en las reacciones catalizadas.<sup>8</sup> La utilización de difosfinas es usual en catálisis, debido a la estabilidad y rigidez estereoquímica aportada por la coordinación quelato, así como la posibilidad de modular el ángulo de mordida y, de esta forma, la reactividad del complejo. En la figura 1.2 se muestran ejemplos representativos de difosfinas frecuentemente utilizadas como ligando quelato.

<sup>3</sup> N. Pinault, D. W. Bruce, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *241*, 1.

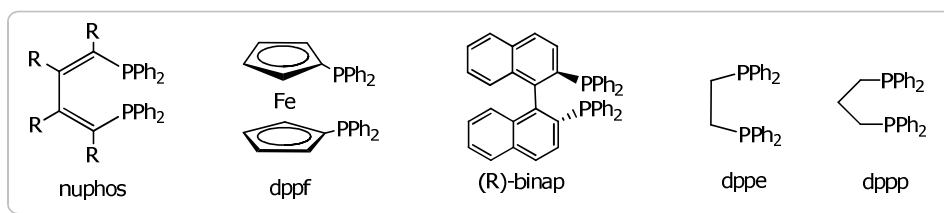
<sup>4</sup> B. Cornils; W. A. Herrmann "Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds". Wiley-VCH, 2002.

<sup>5</sup> a) L. R. Moore, E. C. Western, R. Craciun, J. M. Spruell, D. A. Dixon, K. P. O'Halloran, K. H. Shaughnessy, *Organometallics*, **2008**, *27*, 576. b) Q. Lin, C. Yang, W. Jiang, H. Chen, X. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, *264*, 17. c) E. Paetzold, I. Jovel, G. Oehme, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, *214*, 241. d) X. Ma, X. Fu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, *195*, 47.

<sup>6</sup> a) Q. Lin, W. Jiang, H. Fu, H. Chen, X. Li, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**, *328*, 83. b) P. J. Baricelli, F. López-Linares, A. Bruss, R. Santos, E. Lujano, R. A. Sánchez-Delgado, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *239*, 130.

<sup>7</sup> M. Ahlquist, M. Gustafsson, M. Karlsson, M. Thaning, O. Axelsson, O. F. Wendt, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 1621.

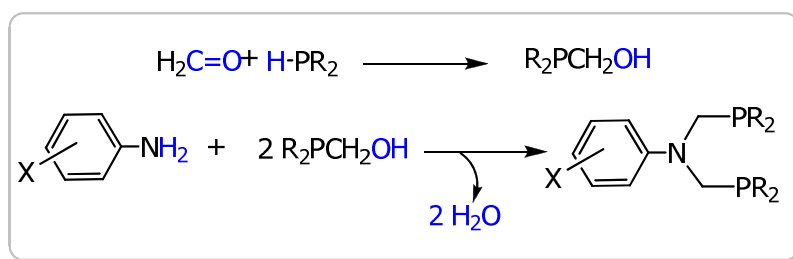
<sup>8</sup> M. Feuerstein, H. Doucet, M. Santelli, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 5923.



**Figura 1.2.** Ejemplos de fosfinas.

Para este trabajo se ha escogido utilizar amino bis(metilfosfinas) atendiendo a la simplicidad de su síntesis (esquema 1.1), la facilidad con la que pueden cambiarse los grupos R unidos a fósforo ( $\text{PR}_2$ ) y la posibilidad de funcionalizar el anillo fenilo para unirlos a dendrímeros. Por otra parte, la coordinación quelato de estas difosfinas está favorecida frente a la coordinación puente debido a la formación de un metalaciclo de 6 eslabones.<sup>2a</sup>

Las aminometilfosfinas son conocidas desde los años 60, cuando Coates y Hoye<sup>9</sup> descubrieron que hidroximetilfosfinas o sales de hidroximetilfosfonio reaccionan con aminas primarias y secundarias a través de una reacción de Mannich modificada (esquema 1.1).<sup>10</sup> La reacción transcurre a través de la formación de un intermedio de tipo alcohol que condensa con la amina para dar la correspondiente aminometilfosfina.



**Esquema 1.1** Síntesis de arilaminobis(metilfosfinas).

<sup>9</sup> a) H. Coates, P. A. T. Hoye, GB Patent 842593, **1960**. b) H. Coates, P. A. T. Hoye, GB Patent 854182, **1960**.

<sup>10</sup> J. Fawcett, P. A. T. Hoye, R. D. W. Kemmitt, D. J. Law, D. R. Rusell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 2563.

Complejos de paladio con ligandos difosfina del tipo representado en el esquema 1.1 han sido estudiados en reacciones de formación de enlaces C-C tipo Heck.<sup>11</sup> Complejos similares con rodio han resultado ser activos en procesos catalíticos de hidroformilación<sup>12</sup>, hidrogenación de olefinas<sup>13</sup> e hidrosililación de alquinos.<sup>14</sup>

En este capítulo se exploran vías de síntesis que permiten encadenar en torno a un silicio central, un ligando difosfina [arilaminobis(metilfosfina)] y un grupo solubilizador (figura 1.3). Los métodos de síntesis desarrollados en este capítulo serán aplicados en los Capítulos 2 y 3 de esta Memoria para la preparación de versiones dendríticas de estos ligandos, en los que la ramificación introducida por el dendrón carbosilano permitirá amplificar el número de grupos hidrofílicos por molécula. Como modelo de dendrón carbosilano, se utilizará cloro(clorometil)dimetilsilano,  $\text{SiCl}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{Me}_2$ , ya que la reactividad de sus enlaces Si-Cl y C-Cl es lo suficientemente diferente como para unir selectivamente el ligando difosfina en la posición del silicio, y el grupo hidrofílico en la posición del carbono. Entre los posibles grupos hidrosolubles se eligió el aminotiol  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ <sup>15</sup> disponible comercialmente como aducto con HCl y que reacciona con el grupo Si-CH<sub>2</sub>-Cl formando un enlace Si-C-S estable frente a procesos de hidrólisis. En la parte final de este capítulo, se presenta la síntesis de complejos de paladio y rodio con los ligandos sintetizados (figura 1.3).

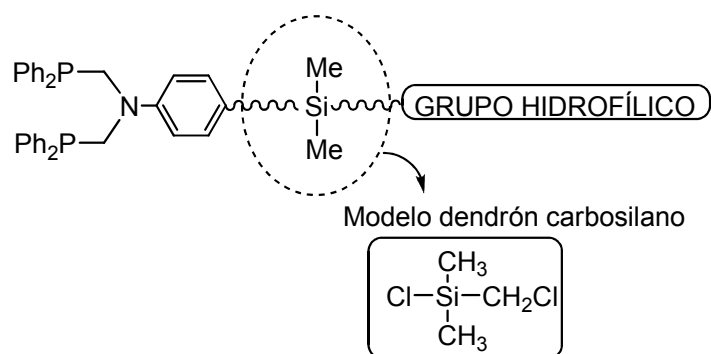
<sup>11</sup> a) H. Turkmen, T. Pape, F. E. Hahn, B. Cetinkaya, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2, 285. b) M. Keles, T. Keles, O. Serindag, *Transition Met. Chem.*, **2008**, 33, 717. c) M. Keles, Z. Aydin, O. Serindag, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1951. d) I. D. Kostas, B. R. Steele, A. Terzis, S. V. Amosova, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 3467. e) I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, N. B. Karlstedt, A. V. Mitin, A. V. Cheprakov, G. M. Kazankov, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 622, 89.

<sup>12</sup> a) M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, R. Goddard, *Heterocycles*, **2000**, 52, 935. b) I. D. Kostas, C. G. Screttas, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 585, 1. c) M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 865.

<sup>13</sup> A. Otero, F. Carrillo-Hermosilla, P. Terreros, T. Expósito, S. Rojas, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, I. López-Solera, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 17, 3233.

<sup>14</sup> B. Marciniak, *Silicon Chemistry*, **2002**, 1, 155.

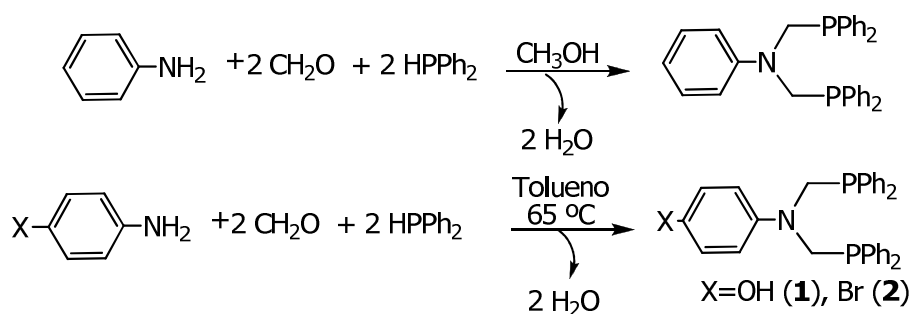
<sup>15</sup> S. W. Krska, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3604.



**Figura 1.3.** Modelo de dendrón.

## 1.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LIGANDOS DIFOSFINA

La síntesis del ligando difosfina ( $C_6H_5N(CH_2PPh_2)_2$ ) se lleva a cabo, tal como se describe en la bibliografía,<sup>16</sup> por reacción de dos equivalentes de hidroximetilfosfina, obtenida *in situ* a partir de difenilfosfina y paraformaldehído, con un equivalente de anilina en metanol desoxigenado, durante una noche (esquema 1.2).



**Esquema 1.2.** Síntesis de difosfinas.

<sup>16</sup> S. E. Durrán, M. R. J. Elsegood, N. Hawkins, M. B. Smith, S., Talib, *Tetrahedron Letters*, **2003**, *44*, 5255.



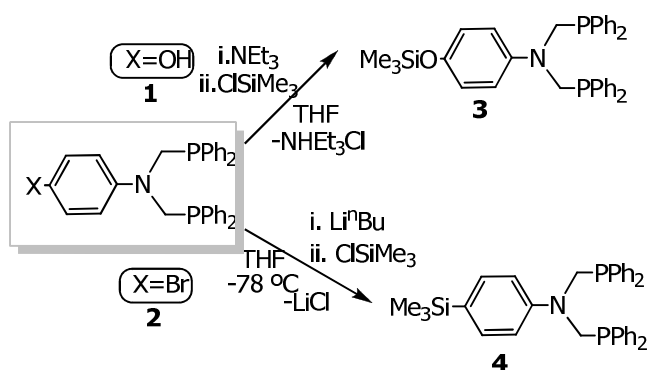
Las fosfinas **1** y **2**, con sustituyentes hidroxilo y bromo en la posición *para* del anillo fenilo, se preparan de forma similar en tolueno a 65 °C (esquema 1.2).<sup>17</sup> La presencia de sustituyentes en posición *para* (OH y Br) tiene como fin permitir la posterior unión de estos ligandos difosfina y de sus complejos metálicos a dendrones carbosilano. Los compuestos **1** y **2** son sólidos de color blanco o amarillo pálido, sensibles al aire, pero que pueden ser almacenados en atmósfera inerte durante meses. Su formación puede seguirse por RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, observándose la desaparición de la señal de la difenilfosfina libre a campo alto ( $\delta = -40.3$  ppm) y del alcohol Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>OH formado como intermedio ( $\delta = -9.8$  ppm) y la aparición de una señal en torno a -26.0 ppm correspondiente a la difosfina final.

La introducción de un grupo trimetilsililo en la posición *para* del anillo en **1** puede realizarse por reacción directa del grupo hidroxilo con trimetilclorosilano (esquema 1.3). La adición de trietilamina como base desplaza el equilibrio hacia la formación de **3** que se separa de la sal de amonio precipitada por filtración. Tras evaporación del disolvente, el ligando **3** se aísla como un sólido aceitoso blanco con un rendimiento aproximado del 80%. Este ligando se debe almacenar en atmósfera inerte porque es sensible al aire y a la humedad tanto por la oxidación de la fosfina como por la hidrólisis del enlace Si-O. El hecho de que el enlace Si-O-Ph se rompa de una forma relativamente fácil, a través de un proceso de hidrólisis, hace que esta vía de unión del ligando al punto focal de los dendrones no sea apropiada para la síntesis de estructuras dendríticas hidrosolubles.

La unión del grupo trimetilsililo a la posición *para* del anillo a través de un enlace directo C-Si en **4** tiene una elevada estabilidad hidrolítica. La preparación de **4** se realiza mediante litiación de **2** con Li<sup>n</sup>Bu en THF a baja temperatura y posterior reacción del litiado con Me<sub>3</sub>SiCl *in situ* y a baja temperatura. El compuesto **4** se obtiene, con un rendimiento del 75%, como un aceite blanquecino que debe ser almacenado en atmósfera inerte, ya que se oxida fácilmente al aire.

---

<sup>17</sup> A. L. Balch, M. M. Olmstead, S. P. Rowley, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *168*, 255.



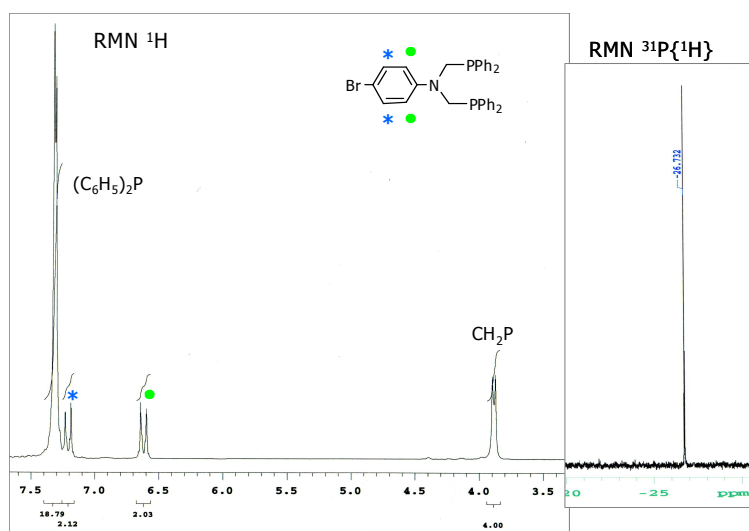
**Esquema 1.3.** Síntesis de los ligandos **3** y **4**.

Los compuestos descritos en este apartado se han caracterizado utilizando las técnicas habituales de espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y análisis elemental de C, H y N. Los datos obtenidos mediante estas técnicas, junto con su asignación, se muestran en la parte experimental (Capítulo 5) de esta Memoria. Los datos más significativos de los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los derivados **1-4** se recogen en la tabla 1.1. A la hora de identificar las diferentes posiciones en el anillo fenilo disustituido se utilizarán, de aquí en adelante y salvo que se indique de otra forma, los localizadores *ipso*, *orto*, *meta* y *para* relativos al sustituyente nitrogenado.

**Tabla 1.1.** Datos de RMN de los compuestos **1-4** (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm).

	X= OH ( <b>1</b> )	X= Br ( <b>2</b> )	X= Me <sub>3</sub> SiO ( <b>3</b> )	X= Me <sub>3</sub> Si ( <b>4</b> )
<b>RMN-<sup>1</sup>H</b>	6.70 y 6.62 (d, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	7.20 y 6.60 (d, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	6.69 y 6.62 (d, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	7.33 (d, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	3.94 (d, CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )	3.87 (d, CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )	4.01 (d, CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) 0.22 (s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	6.84 (d, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) 3.93 (d, CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) 0.25 (s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}</b>	149.2 ( <i>Cipso</i> -O)	109.5 ( <i>Cipso</i> -Br)	147.8 ( <i>Cipso</i> -O)	126.6 ( <i>Cipso</i> -Si)
	143.2 ( <i>Cipso</i> -N)	146.8 ( <i>Cipso</i> -N)	143.6 ( <i>Cipso</i> -N)	148.1 ( <i>Cipso</i> -N)
	119.0 y 115.8 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	131.6 y 116.0 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	120.2 y 117.8 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	134.2 y 113.5 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
	56.2 (dd, CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )	53.9 (dd, CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )	55.5 (dd, CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) 0.2 (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	53.7 (dd, CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) -0.8 (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )
<b>RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}</b>	-26.12	-26.73	-25.92	-27.76

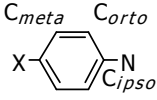
En los espectros de RMN-<sup>1</sup>H, se observa un multiplete en la zona de 7.33 a 7.25 ppm asignado a los protones de los grupos fenilo unidos a fósforo. Los protones aromáticos del grupo fenilo disustituido aparecen a campo un poco más alto, aproximadamente como un sistema de espín AX (ó AA'XX'), en forma de dos dobletes entre 7.33 y 6.60 ppm (<sup>3</sup>J(H-H) ≈ 9 Hz, figura 1.4). El doblete correspondiente a los protones en posición *orto* es el que aparece a campo más alto y se puede observar que cuando el sustituyente en posición *para* es bromo o silicio la separación entre los dobletes es mayor. Los protones de los grupos metileno unidos a fósforo se observan como un doblete en torno a 4 ppm por acoplamiento con el fósforo con una constante <sup>2</sup>J(P-H) = 4.0 Hz.



**Figura 1.4.** Espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del ligando **2**.

En los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , las resonancias correspondientes a los grupos unidos a fósforo aparecen como singletes entre 128 y 137 ppm en el caso de los anillos fenilo y como dobletes de dobletes ( $^1J(\text{C-P}) = 13\text{-}16\text{ Hz}$  y  $^3J(\text{C-P}) = 6\text{-}8\text{ Hz}$ ) entre 52 y 55 ppm en el caso del grupo metileno. Los desplazamientos químicos de los carbonos en posición *meta* y *para* del anillo fenilo disustituido son afectados muy significativamente por la influencia electrónica del sustituyente X, tal como se refleja en la tabla 1.2. Por otra parte, el desplazamiento a bajo campo del carbono *ipso* refleja la influencia del nitrógeno unido a él, aunque ligeramente modificado por el sustituyente en posición *para*.

**Tabla 1.2.** Influencia electrónica de los sustituyentes en los desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  del anillo  $\text{C}_6\text{H}_4$  de compuestos **1-4**.

	$C_{ipso}$	$C_{orto}$	$C_{meta}$	$C_{para}$
X=OH ( <b>1</b> )	143.2	115.8	119.0	149.2
X=OSiR <sub>3</sub> ( <b>3</b> )	143.6	117.8	120.2	147.8
X=Br ( <b>2</b> )	146.8	116.0	131.6	109.5
X=SiMe <sub>3</sub> ( <b>4</b> )	148.1	113.5	134.2	126.6

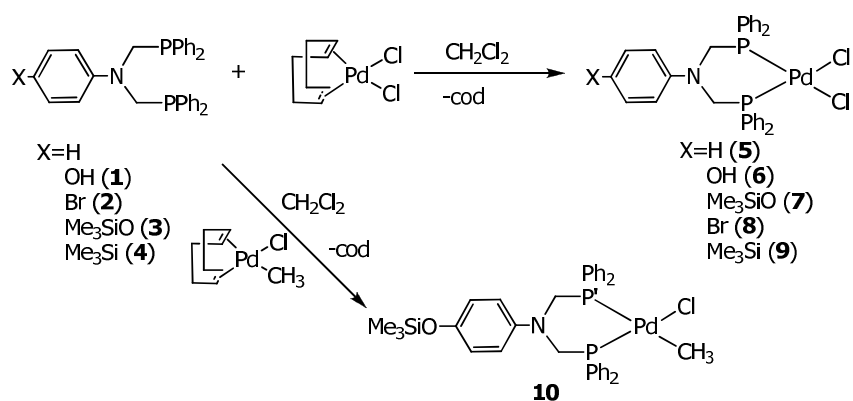
En el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **1-4** aparece una única señal en forma de singlete para los dos átomos de fósforo equivalentes en la zona de  $-28$  a  $-25$  ppm característica para este tipo de ligandos difosfina sin coordinar (figura 1.4).<sup>18</sup>

### 1.3. COMPLEJOS DE PALADIO

El desplazamiento en el complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  del ligando lábil 1,5-ciclooctadieno por los ligandos difosfina **1-4** o  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  en diclorometano permite la síntesis de los complejos dicloruro **5-9** de paladio, que se obtienen, con rendimientos superiores al 70%, como sólidos de color amarillo. Estos complejos son estables al aire y a la humedad, salvo en el caso del derivado **7** cuyo enlace Si-O se hidroliza lentamente en presencia de agua (esquema 1.4). El complejo **5** se había preparado anteriormente por reacción del ligando  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  con  $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$ .<sup>19</sup> Por otra parte, el derivado clorometilo de paladio **10** se obtiene por reacción entre el ligando fosfina **3** y  $[\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{cod})]$  en diclorometano en forma de un sólido de color amarillo pálido que es igualmente sensible a la humedad debido a la fácil hidrólisis del enlace Si-O.

<sup>18</sup> S. E. Durrant, M. R. J. Elsegood, N. Hawkins, M. B. Smith, S. Talib, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 5255.

<sup>19</sup> A. L. Balch, M. M. Olmstead, S. P. Rowley, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *168*, 255.



**Esquema 1.4.** Síntesis de los derivados de paladio **5-10**.

Los compuestos **5-10** son solubles en disolventes polares tales como THF, éter dietílico,  $\text{CHCl}_3$  o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y poco solubles o insolubles en alcanos, siendo el compuesto **6** el más insoluble en la mayoría de los disolventes, y los compuestos **7, 9** y **10** los más solubles.

Respecto a la caracterización estructural, los datos más significativos de sus espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se recogen en la tabla 1.3.

**Tabla 1.3.** Datos de RMN- $^1\text{H}$ , RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **5-10** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm).

<p><b>5</b></p>	<p><b>8</b></p>
<p><b>6</b> (DMSO-<math>d_6</math>)</p>	<p><b>9</b></p>
<p><b>7</b></p>	<p><b>10</b></p>

El espectro de RMN- $^1\text{H}$  de los complejos dicloruro de paladio **5-9** es similar al de los ligandos libres, aunque los protones de los fenilos unidos a fósforo se desplazan a campo más bajo debido a la cesión del par libre del átomo de fósforo al coordinarse al centro metálico. Por otra parte, los protones del grupo metileno unido a fósforo aparecen como singletes anchos en torno a 3.90 ppm para **5** y **7-9** en  $\text{CDCl}_3$  y a 4.23 ppm para **6** en  $\text{DMSO}-d_6$ , no observándose en ningún caso la constante de acoplamiento  $^2J(\text{H}-\text{P})$ . El ensanchamiento de estas señales puede deberse a que los dos protones de cada metileno son diastereotópicos. Su interconversión por inversión del par electrónico del nitrógeno es rápida en el ligando libre pero se ralentiza en el complejo debido a la rigidez introducida por el metalaciclo.

En el espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **6-9**, la señal correspondiente al carbono del grupo metileno aparece en el rango de 53-57 ppm como un doblete con una constante  $^1J(\text{C}-\text{P}) = 40-47$  Hz, mucho mayor que la constante de 13-16 Hz observada en el ligando libre. En cambio, la constante de acoplamiento  $^{13}\text{C}-^{31}\text{P}$  a tres enlaces disminuye por coordinación y

únicamente es observable para **5**, con un valor de 3.7 Hz (6-8 Hz para los ligandos libres).

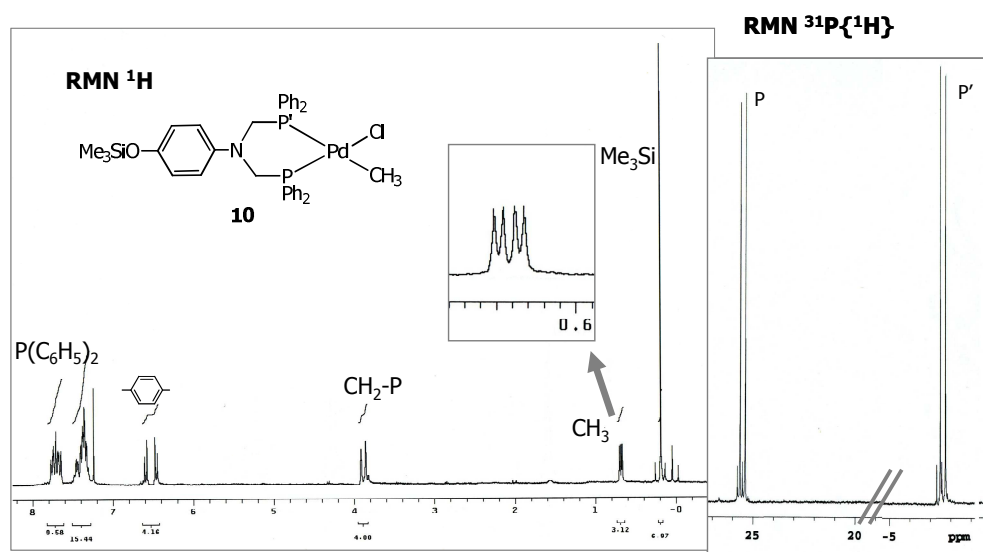
La disminución de simetría causada por el grupo metilo hace inequivalentes a los dos grupos metilénicos en **10**, apareciendo en carbono-13 uno de ellos como un doblete de dobletes a 59.2 ppm [ $^1J(\text{C-P}) = 42.8$  Hz y  $^3J(\text{C-P}) = 4.3$  Hz] y el otro como un doblete a 58.2 ppm [ $^1J(\text{C-P}) = 31$  Hz], mientras que en protón aparecen como dos singletes a 3.85 y 3.91 ppm. El grupo metilo de **10** aparece en los espectros de RMN- $^1\text{H}$  como un doblete de dobletes a 0.68 ppm por acoplamiento con cada uno de los fósforos inequivalentes de la molécula. Sin embargo, en RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , únicamente se observa el acoplamiento con el fósforo en *trans* ( $^2J(\text{C-P}) = 101.1$  Hz, figura 1.5).

En el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **5-9**, se observa una única señal entre 9 y 11 ppm para los átomos de fósforo, desplazamiento característico de este tipo de complejos dicloruro difosfina de paladio.<sup>20</sup> En el espectro de **10** se observan dos dobletes a -7.65 ppm y 25.51 ppm, que se asignan a los fósforos *trans* al metilo y al cloro respectivamente, con una constante de acoplamiento  $^2J(\text{P-P}) = 50.6$  Hz (Figura 1.5).<sup>21</sup>

<sup>20</sup> a) M. Keles, Z. Aydin, O. Serindag, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1951. b) A. L. Balch, M. M. Olmstead, S. P. Rowley, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 168, 255.

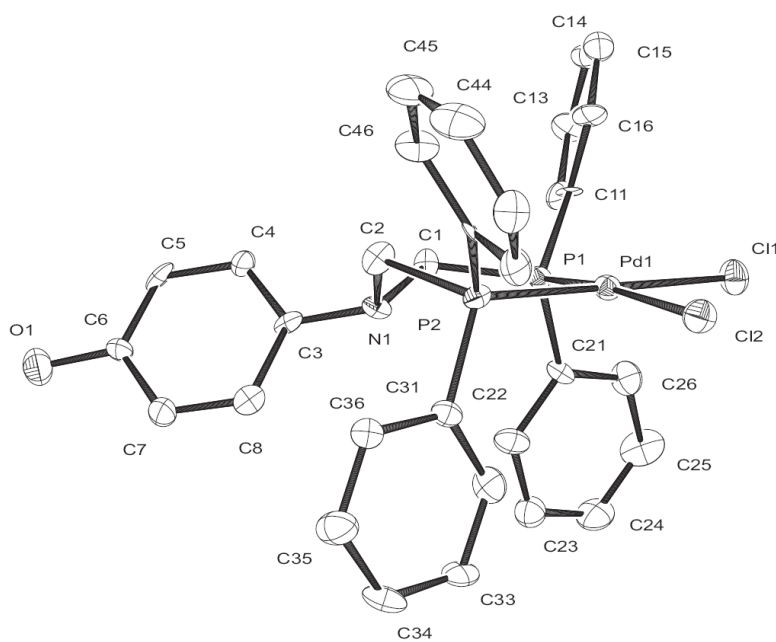
<sup>21</sup> G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics*, **1992**, 11, 1598.





**Figura 1.5.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **10**.

La cristalización por evaporación lenta de una disolución de diclorometano del complejo **6** ha permitido obtener monocristales adecuados para el estudio de su estructura cristalina mediante difracción de rayos X (figura 1.6).



**Figura 1.6.** Diagrama ORTEP del complejo **6**.

La estructura cristalina consiste en moléculas monometálicas discretas, en las que el átomo de paladio se encuentra en un entorno plano-cuadrado, unido a dos átomos de cloro y a dos átomos de fósforo dispuestos en *cis*. En el paladaciclo de 6 eslabones formado por el ligando amino difosfina coordinado quelato al metal, el vértice ocupado por el nitrógeno unido al anillo bencénico muestra una disposición piramidal con ángulos aproximados de 110°, situándose por debajo del plano medio definido por los demás átomos del ciclo. En la tabla 1.4 se recogen valores de ángulos y distancias relativos al complejo **6**.

**Tabla 1.4.** Relación de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo **6**.

<i>Distancias (Å)</i>		<i>Ángulos (°)</i>	
Pd-P(1)	2.251(2)	P(1)-Pd-Cl(1)	85.53(1)
Pd-P(2)	2.264(2)	P(2)-Pd-Cl(2)	91.00(1)
Pd-Cl(1)	2.352(2)	P(1)-Pd-P(2)	93.95(1)
Pd-Cl(2)	2.381(2)	Cl(1)-Pd-Cl(2)	89.57(1)
		C(1)-N-C(2)	111.24(1)
		C(1)-N-C(3)	112.84(1)
		C(2)-N-C(3)	110.27(1)

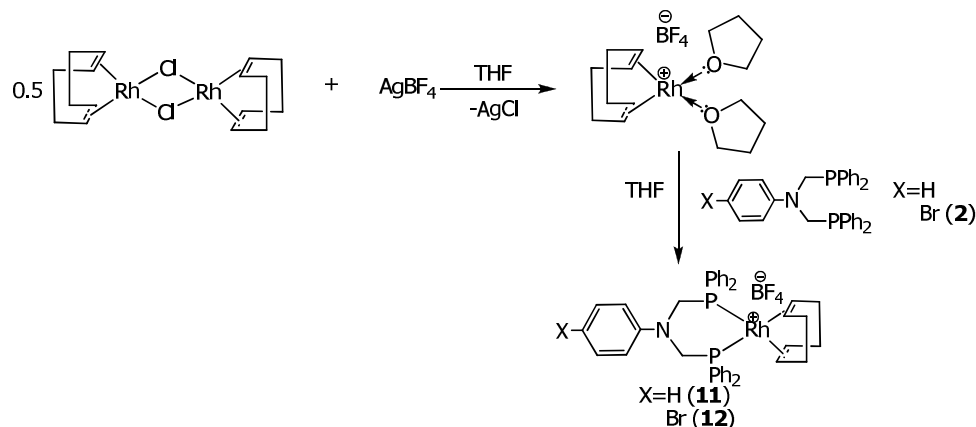
Las distancias de enlace Pd-P que son 2.251(2) y 2.264(2) Å y el ángulo P(1)-Pd-P(2) (93.95(1)°) son muy similares a los encontrados para el complejo Pd{(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NPh}Cl<sub>2</sub> descrito en la bibliografía.<sup>17</sup>

#### 1.4. COMPLEJOS DE RODIO

Los complejos de rodio se han preparado partiendo del precursor metálico dímero [RhCl(cod)]<sub>2</sub> que se hace reaccionar, de manera similar a la descrita en bibliografía,<sup>22</sup> con una suspensión de dos equivalentes de AgBF<sub>4</sub> en THF (esquema 1.5). De esta manera se extraen los ligandos cloruro en el dímero de partida que son reemplazados por dos moléculas lábiles de tetrahidrofurano en la esfera de coordinación del rodio. El complejo resultante se hace reaccionar

<sup>22</sup> A. Otero, F. Carrillo-Hermosilla, P. Terreros, T. Expósito, S. Rojas, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, I. López-Solera, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 17, 3233.

con el ligando difosfina apropiado para generar, con bajo rendimiento, los compuestos catiónicos de rodio **11** y **12** como sólidos amarillos inestables al aire y a la humedad que deben almacenarse bajo atmósfera inerte.



**Esquema 1.5.** Síntesis de los derivados de rodio **11** y **12**.

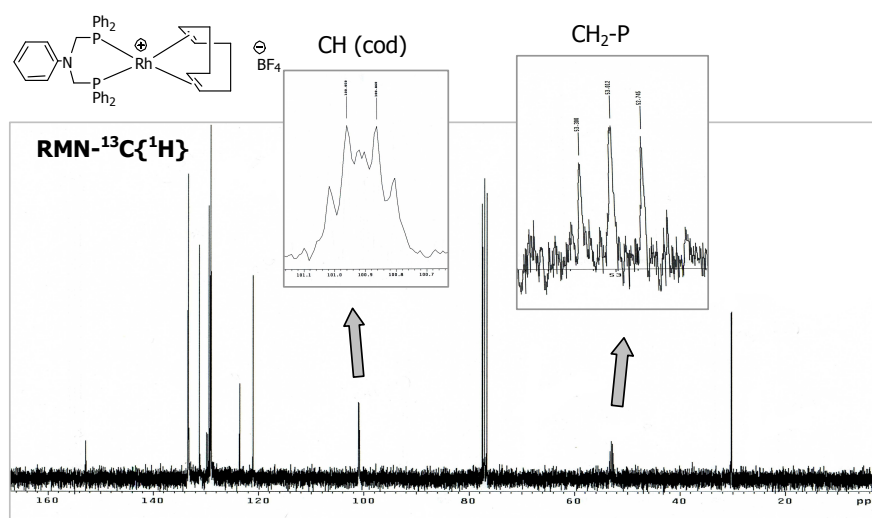
Los compuestos **11** y **12** se caracterizaron por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>19</sup>F y análisis elemental de C, H y N.

Las resonancias de los ligandos difosfina en los espectros de RMN- <sup>1</sup>H de **11** y **12** son muy similares a las descritas anteriormente para los ligandos libres, con los cambios habituales en los desplazamientos químicos por la coordinación al metal. Los protones del grupo metileno unido a fósforo aparecen como un singlete ancho a 4.32 ppm, para **11**, y a 4.34 ppm, para **12**. A 4.74 ppm se observa un multiplete ancho que se asigna a los 4 protones olefínicos del grupo 1,5-ciclooctadieno coordinado, mientras que dos multipletes anchos a 2.45 y 2.27 ppm se asignan, respectivamente, a los protones *exo* y *endo* de los grupos metileno.

En el espectro de RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (figura 1.7), los carbonos olefínicos del ligando ciclooctadieno aparecen en torno a 100 ppm en forma de un multiplete complejo correspondiente a la parte A de un sistema AXX'M con constantes de acoplamiento: <sup>1</sup>J(C-Rh) = 7.4 Hz; <sup>2</sup>J(C-P *trans*) = 8.6 Hz y <sup>2</sup>J(P-P) ≈ 10 Hz para el compuesto **11** y <sup>1</sup>J(C-Rh) = 5.6 Hz; <sup>2</sup>J(C-P *trans*) = 9.8 Hz y <sup>2</sup>J(P-P) ≈ 10 Hz

para **12**. Este y otros espectros de esta Memoria que no son de primer orden han sido interpretados con la ayuda del programa de simulación de línea gNMR.<sup>23</sup>

El carbono del grupo metileno unido a fósforo aparece como un doblete de dobletes a 53 ppm para **11** ( $^1J_{C-P} = 21.6$  Hz y  $^3J_{C-P} = 20.1$  Hz) y 52.5 ppm para el compuesto **12** ( $^1J_{C-P} = 21.1$  Hz y  $^3J_{C-P} = 20.5$  Hz). También aparece otra señal ancha a 30.2 ppm que se asigna a los carbonos metilénicos del ciclooctadieno (Figura 1.7).



**Figura 1.7.** Espectro de  $RMN-^{13}C\{^1H\}$  del compuesto **11**.

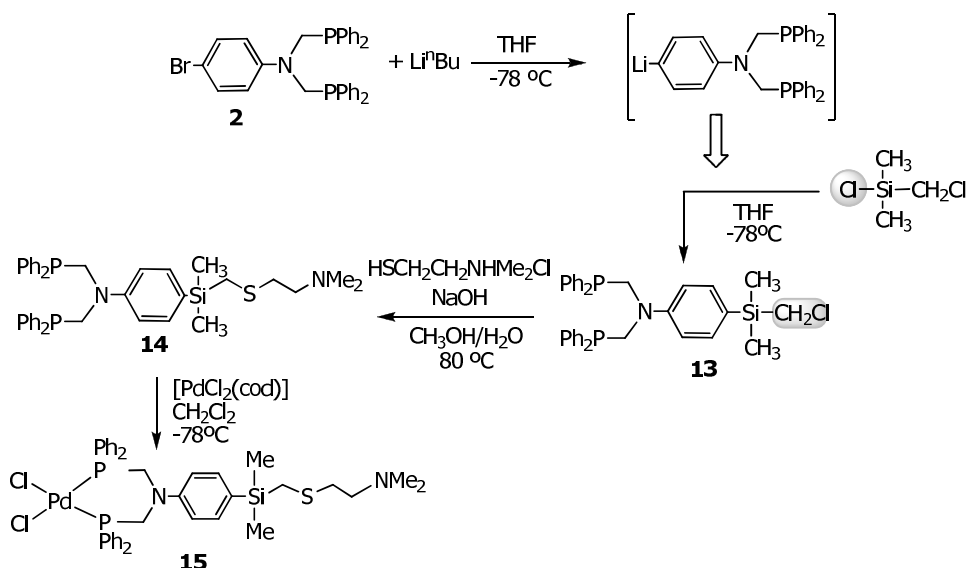
En el espectro de  $RMN-^{31}P\{^1H\}$  se observa un único doblete para los dos átomos de fósforo equivalentes a 8.85 ppm ( $^1J_{P-Rh}=142.1$  Hz) en **11** y a 8.69 ppm ( $^1J_{P-Rh}=142.5$  Hz) en **12**, datos que están de acuerdo con los que se recogen en bibliografía para este tipo de complejos.<sup>24</sup> La presencia en el compuesto del anión  $BF_4^-$  sin coordinar se confirma a través del espectro de  $RMN-^{19}F$  en el que aparece una única señal a -154 ppm debida a los 4 átomos de flúor equivalentes del anión.

<sup>23</sup> gNMR v.3.6.5. IvorySoft; Cherwell Scientific Publishing Ltd., Oxford.

<sup>24</sup> M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1526.

## 1.5. FUNCIONALIZACIÓN CON GRUPOS HIDROFÍLICOS

El esquema 1.6 recoge la preparación del ligando difosfina **14**, funcionalizado con un grupo amino, así como la de su complejo de paladio **15** con dos ligandos cloro.



Esquema 1.6. Síntesis de **13-15**.

La síntesis arranca con la litiación del bromo en posición *para* del anillo fenilo disustituido de la fosfina, con  $\text{Li}^n\text{Bu}$  en THF a baja temperatura. El litiado así obtenido se utiliza *in situ*, sin aislar, debido a su inestabilidad térmica y química. Después de 15 minutos, la disolución con el litiado se añade sobre una disolución del clorosilano  $\text{ClSiMe}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$  en THF, también a baja temperatura. De esta forma se obtiene el compuesto **13** que es caracterizado por resonancia magnética nuclear pero que se utiliza sin purificar en el siguiente paso de reacción. Es importante controlar la estequiometría en este proceso ya que un exceso de litiado puede reaccionar con el cloro del grupo  $\text{SiCH}_2\text{Cl}$ . Además la temperatura se debe mantener baja en todo momento para favorecer la arilación selectiva del enlace  $\text{Si-Cl}$ , que es más reactivo.

La segunda etapa de la síntesis consiste en la funcionalización de la fosfina con un grupo N,N-dimetilaminoetilolato a través del enlace SiCH<sub>2</sub>-Cl presente en **13**. Para ello, el derivado aminotiol, que está en forma de sal de amonio, se disuelve en una pequeña cantidad de agua, a lo que se adiciona un exceso de hidróxido de sodio como agente desprotonante. El anión tiolato contenido en esta disolución acuosa se hace reaccionar con **13**, disuelto en metanol durante una noche a 80 °C, obteniéndose así el compuesto **14** como un aceite amarillento con un rendimiento del 69% tras extracción con éter dietílico. Una precaución importante que hay que tener en este proceso es que hay que desoxigenar previamente los disolventes con cuidado para evitar la oxidación de la fosfina.

Finalmente, el complejo dicloruro de paladio **15** se prepara por reacción del ligando **13** con el complejo [PdCl<sub>2</sub>(cod)] en diclorometano. La reacción se hace a baja temperatura para que el centro metálico se coordine preferentemente con los átomos de fósforo y no con los grupos dimetilamina presentes en el ligando utilizado. Cuando la mezcla de reacción alcanza temperatura ambiente se evapora a sequedad y tras lavar con pentano, para eliminar el 1,5-ciclooctadieno que queda en el seno de la reacción, se aísla el complejo **15** con un rendimiento del 86% como un sólido amarillo que debe almacenarse en atmósfera inerte por su carácter higroscópico.

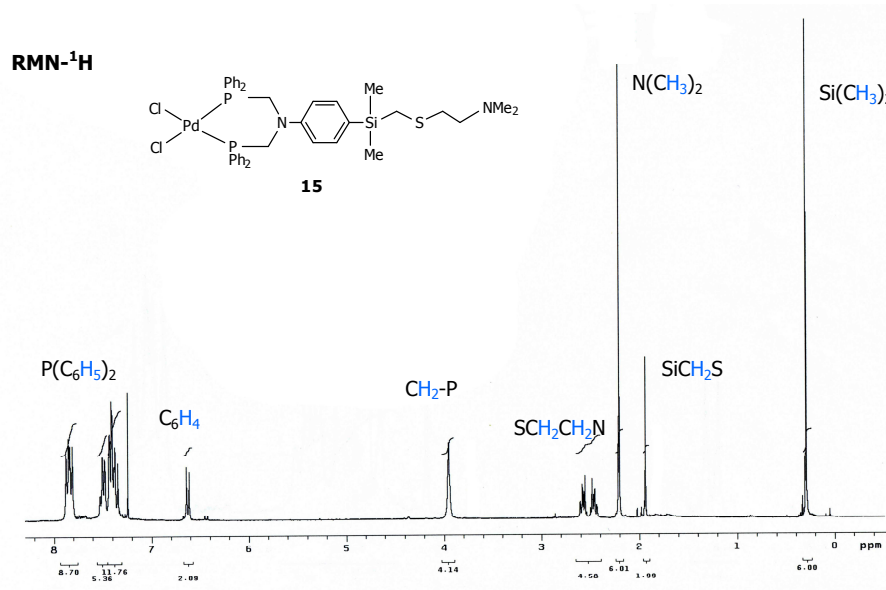
Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (tabla 1.5) de los ligandos **13** y **14** presentan características muy similares a las descritas anteriormente para el ligando **2** salvo en lo que se refiere al sustituyente sililo del anillo. Así, los protones del grupo metileno unido a fósforo aparecen como dobletes alrededor de 4 ppm (<sup>2</sup>J(H-P) = 4.5 y 4.6 Hz, respectivamente), mientras que los protones del grupo metileno unido a silicio aparecen a 2.72 ppm en **13**, pero se desplazan a 1.97 ppm en **14** debido a la sustitución del cloro por el azufre de la cadena N,N-dimetilaminoetiltio. La coordinación del ligando **14** a paladio en el complejo **15** produce escasos cambios en los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, salvo el desplazamiento de algunas resonancias, especialmente de los grupos aromáticos, y la conversión, ya comentada en casos anteriores, del doblete asignado a los protones del grupo metileno unido a fósforo (CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) en un

singlete (figura 1.8). La coordinación del ligando al centro metálico es, sin embargo, corroborada por el desplazamiento de las resonancias de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de aproximadamente  $-27$  ppm en **13** y **14** a  $10$  ppm en **15**. Finalmente, la resonancia de  $^{29}\text{Si}$  se observa alrededor de  $-4$  ppm en todos los compuestos anteriores, de acuerdo a lo que es de esperar para un átomo de silicio unido a cuatro carbonos alquílicos.<sup>25</sup>

**Tabla 1.5.** Datos más relevantes de RMN- $^1\text{H}$ , RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **13–15** ( $\delta$  en ppm).

<p><b>13</b> (<math>\text{C}_6\text{D}_6</math>)</p>	
<p><b>14</b> (<math>\text{CDCl}_3</math>)</p>	
<p><b>15</b> (<math>\text{CDCl}_3</math>)</p>	

<sup>25</sup> a) B. Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **2006**, vol. 57. b) *NMR and Periodic Table*. R. K. Harris, B. E. Mann (eds.) Ed. Academic Press, **1978**.



**Figura 1.8.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto **15**.

## 1.6. INTENTOS DE PREPARACIÓN DE SISTEMAS DENDRÍTICOS TIPO FRÉCHET

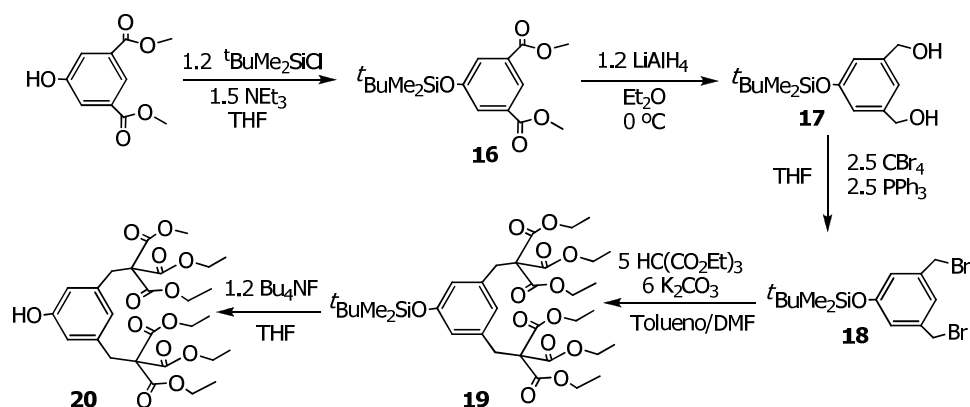
Como alternativa a los dendrones de tipo carbosilano de naturaleza básicamente apolar, se estudiaron sistemas dendríticos de naturaleza poli(ariléter) de tipo Fréchet<sup>26</sup> que presentan grupos éter de mayor polaridad.

La introducción de los grupos hidrosolubles en este tipo de estructuras se ensayó siguiendo rutas basadas en la bibliografía<sup>27</sup> que aparecen recogidas en el esquema 1.7.

<sup>26</sup> C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638.

<sup>27</sup> a) S. L. Gilat, A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7474. b) J. Issberner, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 706. c) W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1213.





**Esquema 1.7.** Síntesis de dendrones tipo Fréchet.

Como puede verse en el esquema, la introducción de grupos hidrosolubles en la periferia requiere un esfuerzo sintético considerable con múltiples etapas consecutivas. Las dificultades en la separación de los productos secundarios en cada una de las etapas no nos permitió la obtención de los productos finales con la suficiente pureza y el rendimiento apropiado para considerar esta vía de síntesis suficientemente efectiva.

Tanto la síntesis como la caracterización de estos compuestos (**16-20**) aparecen reflejadas en la parte experimental, Capítulo 5 de la Memoria.

Se probaron también otras alternativas como, por ejemplo, la introducción de grupos amino en la periferia de dendrones tipo Fréchet, pero igualmente resultaron infructuosas, bien porque alguna de las etapas necesarias para la síntesis de estos sistemas no transcurría según lo previsto, o bien porque se obtenían productos secundarios que no era posible separar de los compuestos deseados.

A la vista de estos resultados los sistemas dendríticos de tipo carbosilano ofrecían mejores perspectivas sintéticas y por ello centramos nuestros esfuerzos en el desarrollo de dendrones de esta naturaleza, tal y como se describe en los capítulos siguientes de esta Memoria.

## Capítulo 2

---

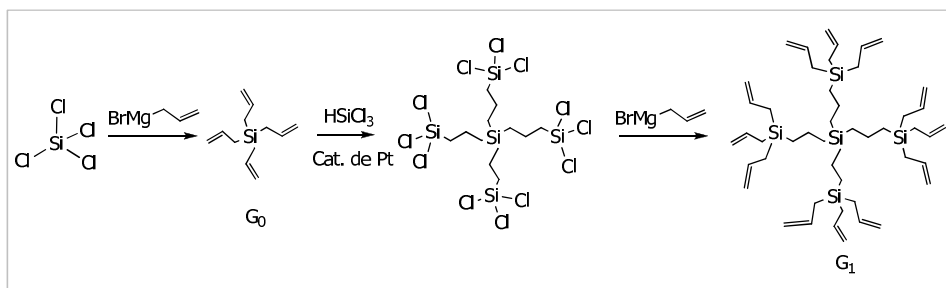
### Dendrones carbosilano funcionalizados en el punto focal



## 2.1. DENDRÍMEROS TIPO CARBOSILANO. INTRODUCCIÓN.

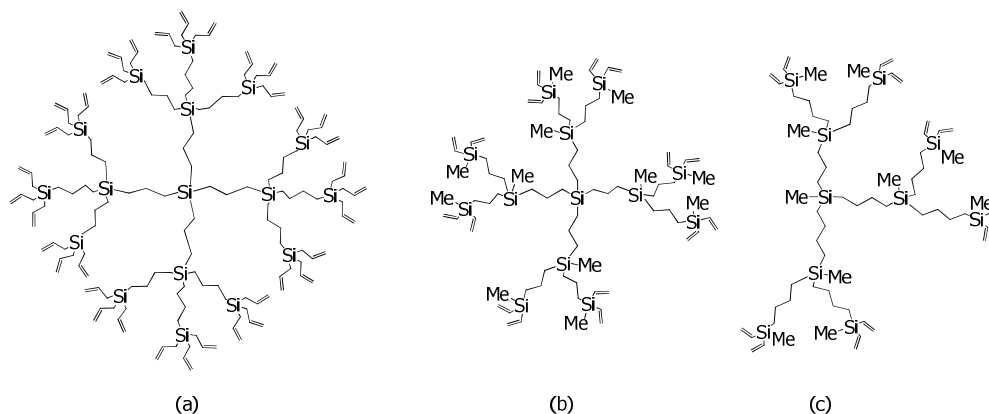
El silicio comparte con el carbono características como la tetravalencia y la estabilidad de los enlaces Si-C, a la vez que los enlaces que forma con el cloro son más reactivos. Estas características le dotan de una gran versatilidad sintética que se ha utilizado en la preparación de estructuras dendríticas que alternan un esqueleto carbonado con posiciones nodales ocupadas por átomos de silicio. Estas estructuras carbosilano mantienen el carácter hidrofóbico de los hidrocarburos y su inercia química, a la vez que permiten una síntesis más sencilla y accesible. Propiedades como la viscosidad, accesibilidad al núcleo y la generación a la cual se llega a una congestión estérica pueden ser fácilmente modificadas con la elección de los monómeros usados en su crecimiento.

Los dendrímeros carbosilano se sintetizan normalmente por un método de crecimiento divergente a través de una secuencia de reacciones consecutivas de alquencilación, con reactivos de Grignard, y de hidrosililación, catalizadas por especies de platino (esquema 2.1). Dependiendo del silano que se utilice en la hidrosililación ( $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{HSiMeCl}_2$ ,  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$ ) se puede controlar el grado de ramificación del dendrímero. También se puede variar la longitud de la cadena alquílica del espaciador, normalmente dos o tres carbonos, usando grupos vinilo o alilo.



**Esquema 2.1.** Síntesis divergente de dendrímeros carbosilano.

La síntesis de dendrímeros con esqueleto carbosilano mediante este método fue inicialmente descrita de manera independiente por van Leeuwen,<sup>1</sup> Roovers<sup>2</sup> y Papkov<sup>3</sup> en 1992 y 1993 (figura 2.1).



**Figura 2.1.** Dendrímeros carbosilano de van Leeuwen (a), Roovers (b) y Papkov (c).

La introducción de grupos funcionales en las estructuras dendríticas de tipo carbosilano se realiza normalmente a través de reacciones sobre grupos terminales<sup>4</sup> que presentan enlaces Si-X (X= Cl, Br) o silicio-vinilo o alilo. En el caso de los enlaces terminales Si-X, las reacciones más comúnmente empleadas son con alquilos o arilos de litio, sodio o reactivos de Grignard,<sup>5</sup> con alcoholes en presencia de aminas<sup>6</sup> o con hidruro de aluminio y litio,<sup>7</sup> para formar enlaces

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> a) J. Roovers, P. M. Toporowski, L. L. Zhou, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1992**, *33*, 182.

<sup>3</sup> 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.

<sup>4</sup> J. P. Majoral, A. M. Caminade, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 845.

<sup>5</sup> a) P. A. Chase, R. J. M. K. 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) 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. d) R. Núñez, A. González-Campo, C. Viñas, F. Teixidor, R. Sillanpää, R. Kivekäs, *Organometallics*, **2005**, *24*, 6351. e) A. W. Kleij, R. J. M. K. Gebbink, P. A. J. van den Nieuwenhuijzen, H. Kooijman, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **2001**, *20*, 634. f) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *291*, 247. g) A. Sánchez Méndez, J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2006**, 5379.

<sup>6</sup> a) B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2575.

Si-H que pueden adicionarse sobre enlaces dobles C=C.<sup>69</sup> Las reacciones con los grupos terminales vinilo o alilo se producen por la adición de enlaces E-H, como silanos, mercaptanos, boranos, entre otros, sobre el enlace doble C=C.

Uno de los ligandos más usados en la funcionalización de dendrímeros carbosilano son las fosfinas, debido a su facilidad para coordinar metales en bajo estado de oxidación.<sup>8</sup> El método general para anclar alquil o arilfosfinas a la superficie de un dendrímero carbosilano es la sustitución nucleófila del átomo de cloro del grupo Si-Cl terminal con sales de litio como LiCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>.tmen<sup>9</sup>, LiCH<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y LiCH<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub><sup>10</sup>. Gade y colaboradores han descrito dendrímeros carbosilano funcionalizados con fosfinas en la periferia y los correspondientes complejos de paladio y rodio.<sup>11</sup> O. Rossell y colaboradores han descrito dendrímeros carbosilano funcionalizados con fosfinas y los complejos de oro, paladio, platino, rodio, iridio y clusters metálicos<sup>9c,10,12</sup> que han resultado activos en diferentes procesos catalíticos.

---

b) J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal, *Organometallics*, **2006**, *25*, 3876. c) J. M. Benito, S. Arévalo, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *610*, 42. d) A. Sánchez Méndez, G. F. Silbestri, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3287. e) R. Andrés, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 939. f) P. Ortega, J. F. Bermejo, L. Chonco, E. de Jesús, F. J. de la Mata, G. Fernández, J. C. Flores, R. Gómez, M. J. Serramía, M. A. Muñoz-Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1388. g) J. F. Bermejo, P. Ortega, L. Chonco, R. Eritja, R. Samaniego, M. Müllner, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, M. A. Muñoz-Fernández, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 483.

<sup>7</sup> 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. c) I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, V. Belsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7613. d) S. Arévalo, J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *602*, 208. e) S. Arévalo, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2583. f) 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. g) J. A. Camerano, M. A. Casado, M. A. Ciriano, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics*, **2005**, *24*, 5147.

<sup>8</sup> 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.

<sup>9</sup> 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. J. C. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.*, **1999**, 1623. b) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *291*, 247.

<sup>10</sup> M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *619*, 245.

<sup>11</sup> a) R. A. Findeis, L. H. Gade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3952. b) R. A. Findeis, L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 99.

<sup>12</sup> a) M. Benito, O. Rosell, M. Seco, G. Segalés, *Organometallics*, **1999**, *18*, 5191. b) L. I. Rodríguez, O. Rossell, M. Seco, A. Grabulosa, G. Muller, M. Rocamora, *Organometallics*, **2006**, *25* 1368. c) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Muller, J. I. Ordinas, M. Font-Bardia, X. Solans,

El enlace de grupos funcionales a la periferia de los dendrímeros carbosilano en las etapas finales de la síntesis, tal y como se acaba de describir, es relativamente simple como consecuencia lógica del crecimiento divergente e inercia química del interior de estas macromoléculas. En contraste, la funcionalización del interior por síntesis divergente del dendrímero carbosilano a partir de un núcleo funcional es únicamente práctica en casos concretos ya que las condiciones usadas en las reacciones de hidrosililación/alquenilación de síntesis del carbosilano imponen limitaciones importantes a los grupos funcionales que pueden estar presentes. La ruta más general para obtener dendrímeros carbosilano funcionalizados en el núcleo pasa, por ello, por el ensamblaje a posteriori de los dendrones preformados con la funcionalidad central.

Dendrones con puntos focales modificados, tales como 2-(p-bromofenil)etil,<sup>13</sup> 4-hidroxifenil,<sup>14</sup> 3-bromopropil o 3-cloropropil,<sup>15</sup> constituyen algunos de los bloques de construcción utilizados para obtener dendrímeros funcionalizados en el núcleo. En un acercamiento ligeramente distinto, el grupo de investigación de Gade y el nuestro<sup>16</sup> encontramos de manera independiente que es posible utilizar un anillo fenilo como grupo protector en el punto focal. El enlace Si-fenilo no se ve alterado en las etapas de alquenilación e hidrosililación que permiten crecer la estructura dendrítica, mientras que en una etapa posterior de desprotección se puede romper selectivamente con ácido

---

*Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2477. d) I. Angurell, G. Muller, M. Rocamora, O. Rossell, M. Seco, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 1194. e) M. Benito, O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 619, 245.

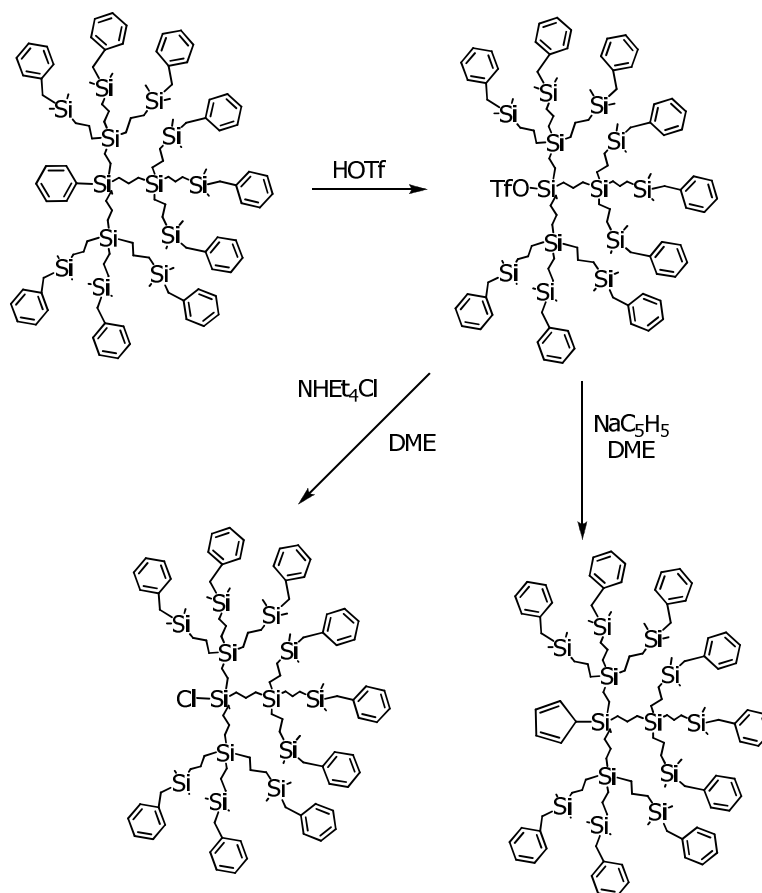
<sup>13</sup> a) G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 1828. b) D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2991. c) R. Kreiter, A. W. Kleij, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *Top. Curr. Chem.*, **2001**, 217, 163. d) J. N. H. Reek, S. Arévalo, R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Adv. Catal.*, **2006**, 49, 71. e) D. Méry, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1965.

<sup>14</sup> a) R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3717. b) G. P. M. van Klink, H. P. Dijkstra, G. van Koten, *C. R. Chim.* **2003**, 6, 1079.

<sup>15</sup> a) A. Dahan, M. Portnoy, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 235. b) B. Helms, J. M. J. Fréchet, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 1125.

<sup>16</sup> a) R. Andrés, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3742. b) A. Tuchsreiter, H. Werner, L. H. Gade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**, 1394.

trifluorometanosulfónico (ácido tríflico)<sup>17</sup> para reemplazar el grupo fenilo por triflato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), que es buen grupo saliente y que puede ser fácilmente sustituido por otros nucleófilos (esquema 2.2).



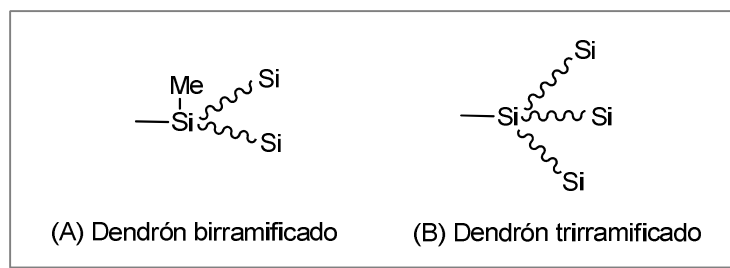
**Esquema 2.2.** Modificación del punto focal en dendrones carbosilano.

Siguiendo esta estrategia sintética, se presenta en este capítulo la síntesis de dendrones de estructura carbosilano funcionalizados en el punto focal con ligandos mono o difosfina y la formación de los correspondientes complejos metálicos de rodio y paladio. Para este trabajo, se han sintetizado dendrones carbosilano que presentan un distinto grado de congestión estérica entorno al

<sup>17</sup> a) K. Matyjaszewski, Y. L. Chen, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 340, 7. b) J. O. Daiss, M. Penka, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics*, **2004**, 23, 4987.



punto focal debido a la incorporación de dos (A) o tres (B) ramas a su núcleo central. Sin embargo la ramificación posterior de cada rama es siempre de dos (figura 2.2).



**Figura 2.2.** Dendrones de dos ramas (A) y dendrones de tres ramas (B)

## 2.2. SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DENDRONES CARBOSILANO

### ■ DENDRONES BIRRAMIFICADOS

Los dendrones de dos ramas **21-28** (esquema 2.3) se crecieron partiendo del silano comercial  $\text{PhSiMeCl}_2$ . El crecimiento de los dendrones carbosilano se realizó siguiendo el método general descrito por van Leeuwen,<sup>18</sup> Morán,<sup>19</sup> Seyferth<sup>20</sup> o Roovers<sup>21</sup> en el que se alternan etapas de hidrosililación y alquenilación. La primera etapa consiste en la alquenilación de los enlaces Si-Cl de la molécula de dicloro(fenil)metilsilano mediante su reacción con un exceso de bromuro de alilmagnesio. Transcurridos 30 minutos, el exceso de magnesiano se hidroliza y el compuesto **21** se extrae con éter dietílico obteniéndose como un aceite incoloro tras la eliminación del disolvente a vacío.

<sup>18</sup> A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Común.*, **1992**, 1400.

<sup>19</sup> I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, V. Beloky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7613.

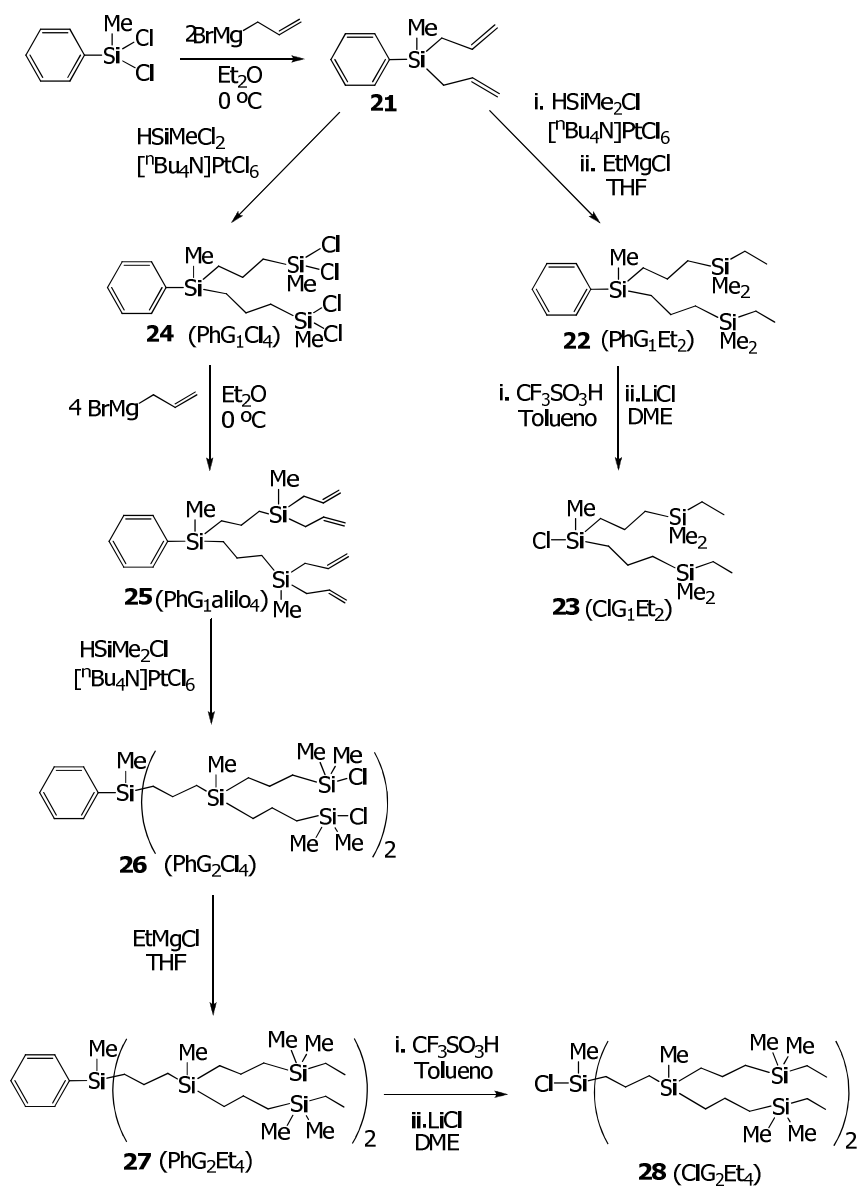
<sup>20</sup> D. Seyferth, D. Y. Son, A. L. Reinghold, R. L. Ostrander, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2682.

<sup>21</sup> J. Roovers, L. L. Zhou, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 963.

Seguidamente, los grupos alilo del compuesto **21** se hidrosililan con  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$  en presencia del complejo hexacloroplatinato(IV) de amonio que actúa como catalizador, con lo que se obtiene el dendrón de primera generación **24**, cuyos grupos Si-Cl terminales pueden ser alquencilados de nuevo con bromuro de alilmagnesio para dar **25**, permitiendo así la preparación de dendrones de generaciones superiores. La hidrosililación de **21** ó **25** con  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$  y posterior reacción del clorosilano así obtenido con cloruro de etilmagnesio permite la preparación de los dendrones **22** y **27** ( $G_1$  y  $G_2$ , respectivamente) con terminaciones dimetil(etil)sililo. Las etapas de hidrosililación se realizan sin disolvente, con un pequeño exceso del silano y utilizando como catalizador el compuesto de platino  $[\text{nBu}_4\text{N}]_2\text{PtCl}_6$ .<sup>22</sup>

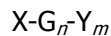
---

<sup>22</sup> D. de Groot, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 1085.



**Esquema 2.3.** Síntesis de dendrones de dos ramas.

Tal y como se muestra en el esquema 2.3, además de recibir una numeración como el resto de los compuestos, los dendrones se identificarán en esta Memoria mediante la siguiente notación:



donde X es el grupo localizado en el punto focal (grupos protectores, Cl, P: ligando monofosfina y P<sub>2</sub>: ligando difosfina), G<sub>n</sub> hace referencia a la generación

del dendrón y por último  $Y_m$  son los grupos localizados en la periferia, donde  $m$  hace referencia al número de grupos, que depende del número de ramas y de la generación del dendrón.

La desprotección del punto focal de los dendrones de primera generación **22** y de segunda generación **27** se lleva a cabo con ácido tríflico en tolueno como disolvente. Después de 15 minutos se añade un exceso de LiCl in situ para sustituir completamente el grupo triflato por cloro. Pasada media hora la mezcla de reacción se evapora a sequedad y se extrae con hexano, obteniendo los dendrones **23** (ClG<sub>1</sub>Et<sub>2</sub>) y **28** (ClG<sub>2</sub>Et<sub>4</sub>), respectivamente.

La reacción de desprotección se sigue por RMN-<sup>1</sup>H tomando muestras para comprobar, primero, la desaparición de las resonancias del grupo fenilo unido a silicio y, tras adicionar cloruro de litio, la formación del enlace Si-Cl por el desplazamiento a campo bajo de la señal correspondiente a los protones del grupo metilo unido al átomo de silicio del punto focal.

Los dendrones terminados en grupos alilo o etilo son aceites incoloros estables al aire y a la humedad, excepto **23** y **28** que tienen un enlace Si-Cl hidrolizable en el punto focal. Los dendrones con enlaces Si-Cl en la periferia son estables en atmósfera inerte durante prolongados espacios de tiempo, pero se hidrolizan también rápidamente en contacto con el aire dando derivados muy insolubles debido a la formación de enlaces Si-O-Si intermoleculares.

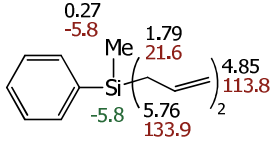
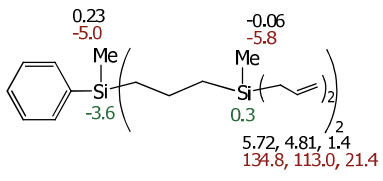
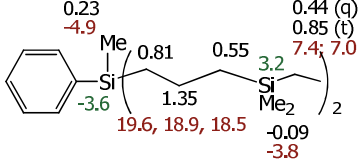
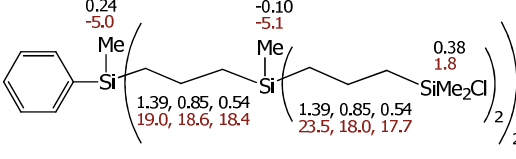
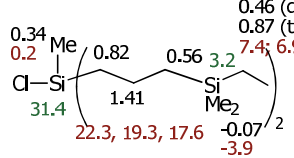
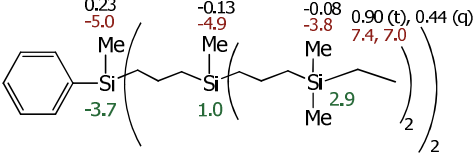
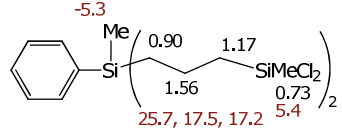
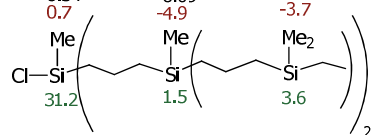
Los compuestos se caracterizaron por análisis elemental de C e H y por resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}. En algunos casos se obtuvo el espectro de <sup>29</sup>Si mediante la utilización de técnicas bidimensionales HMBC <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si. Los compuestos **21-28** comparten gran parte de las características espectrales ya que el entorno químico de cada uno de los grupos presentes es, en general, muy similar en las distintas moléculas, independientemente de las diferencias de tamaño o incluso de grupos funcionales (tabla 2.1 y figuras 2.3 y 2.4). Así, el metilo unido al silicio del punto focal aparece entre 0.23 y 0.30 ppm cuando el grupo unido a dicho punto es fenilo, aunque se desplaza a bajo campo (0.34 ppm) cuando dicho grupo se reemplaza por cloro. Los metilos unidos al silicio intermedio en **26-28** aparecen en torno a -0.1 ppm, mientras que los que están unidos al silicio terminal aparecen aproximadamente a 0.73

(SiMeCl<sub>2</sub>), 0.38 (SiMe<sub>2</sub>Cl), o -0.1 ppm (SiMe<sub>2</sub>Et o SiMe(alilo)<sub>2</sub>) dependiendo del carácter de los grupos sustituyentes. Los protones de los grupos metileno de la cadenas SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si aparecen como multipletes: los protones del grupo metileno intermedio resuenan entre 1.41 y 1.35 ppm, los protones del grupo metileno unido al átomo de silicio del punto focal entre 0.82 y 0.81 ppm y los protones del grupo metileno unido al silicio de la periferia entre 0.56 y 0.55 ppm. La presencia de más grupos metileno de cadenas alquílicas entre átomos de silicio provoca que estos multipletes sufran un ligero ensanchamiento conforme crece la generación como resultado del solapamiento de señales debidas a grupos similares con entornos muy parecidos pero no idénticos (figura 2.4).

Los protones de los grupos alilo aparecen como multipletes, a 5.76 ppm la señal del protón interno de la olefina, a 4.85 ppm la señal de los protones externos de la misma y a 1.79 ppm la señal correspondiente a los protones del grupo metileno unido a silicio. Por otra parte, los fenilos unidos al punto focal resuenan como dos multipletes a aproximadamente 7.5 y 7.3 ppm y los grupos etilo periféricos a aproximadamente 0.85 ppm (triplete) y 0.45 ppm (cuadruplete).



**Tabla 2.1.** Datos de RMN- $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y RMN  $^{29}\text{Si}$  de los compuestos **21-28** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm).

<p><b>21</b></p>  <p><math>^1\text{H}</math>: 0.27, -5.8, 1.79, 21.6, 4.85, 5.76, 133.9</p> <p><math>^{13}\text{C}</math>: 113.8</p> <p><math>^{29}\text{Si}</math>: -5.8</p>	<p><b>25</b> (<math>\text{PhG}_1\text{alilo}_4</math>)</p>  <p><math>^1\text{H}</math>: 0.23, -5.0, -0.06, -5.8, 0.3, 5.72, 4.81, 1.4</p> <p><math>^{13}\text{C}</math>: 134.8, 113.0, 21.4</p> <p><math>^{29}\text{Si}</math>: -3.6</p>
<p><b>22</b> (<math>\text{PhG}_1\text{Et}_2</math>)</p>  <p><math>^1\text{H}</math>: 0.23, -4.9, 0.81, 0.55, 0.44 (q), 0.85 (t), 7.4; 7.0</p> <p><math>^{13}\text{C}</math>: 19.6, 18.9, 18.5, 3.2, -0.09, -3.8</p> <p><math>^{29}\text{Si}</math>: -3.6</p>	<p><b>26</b> (<math>\text{PhG}_2\text{Cl}_4</math>)</p>  <p><math>^1\text{H}</math>: 0.24, -5.0, -0.10, -5.1, 0.38, 1.8</p> <p><math>^{13}\text{C}</math>: 1.39, 0.85, 0.54, 19.0, 18.6, 18.4, 23.5, 18.0, 17.7</p> <p><math>^{29}\text{Si}</math>: -3.7</p>
<p><b>23</b> (<math>\text{ClG}_1\text{Et}_2</math>)</p>  <p><math>^1\text{H}</math>: 0.34, 0.2, 0.82, 0.56, 0.46 (q), 0.87 (t), 7.4; 6.9</p> <p><math>^{13}\text{C}</math>: 22.3, 19.3, 17.6, 3.2, -0.07, -3.9</p> <p><math>^{29}\text{Si}</math>: 31.4</p>	<p><b>27</b> (<math>\text{PhG}_2\text{Et}_4</math>)</p>  <p><math>^1\text{H}</math>: 0.23, -5.0, -0.13, -4.9, -0.08, -3.8, 0.90 (t), 0.44 (q), 7.4, 7.0</p> <p><math>^{13}\text{C}</math>: 1.0, 2.9</p> <p><math>^{29}\text{Si}</math>: -3.7</p>
<p><b>24</b> (<math>\text{PhG}_1\text{Cl}_4</math>)</p>  <p><math>^1\text{H}</math>: 0.30, -5.3, 0.90, 1.17, 0.73, 5.4</p> <p><math>^{13}\text{C}</math>: 25.7, 17.5, 17.2</p> <p><math>^{29}\text{Si}</math>: -3.7</p>	<p><b>28</b> (<math>\text{ClG}_2\text{Et}_4</math>)</p>  <p><math>^1\text{H}</math>: 0.34, 0.7, -0.09, -4.9, -0.08, -3.7</p> <p><math>^{13}\text{C}</math>: 31.2, 1.5, 3.6</p> <p><math>^{29}\text{Si}</math>: -3.7</p>

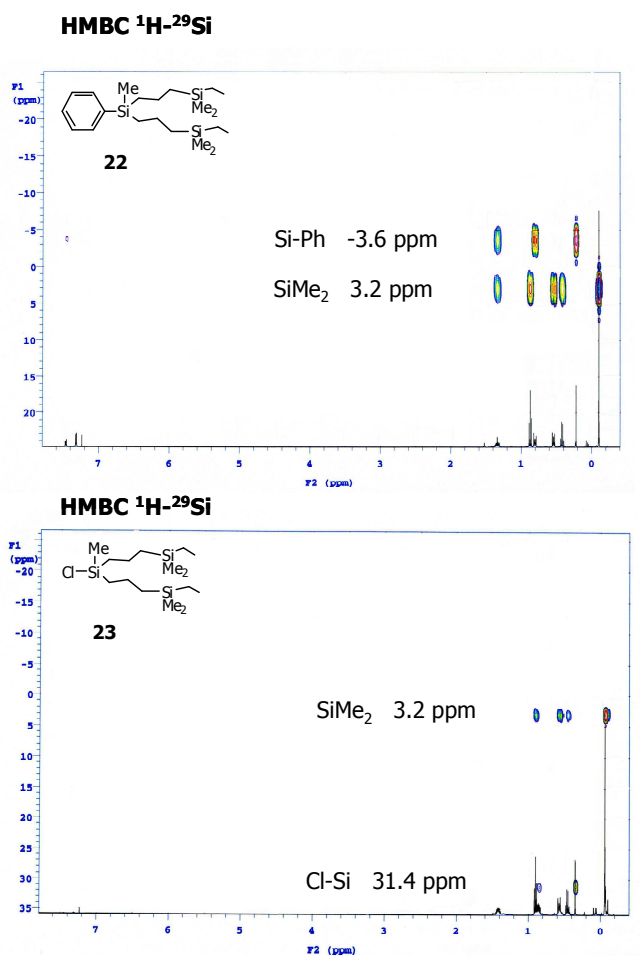
Los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **21-28** mantienen también un gran número de similitudes entre sí (tabla 2.1). Así el metilo unido al silicio del punto focal aparece entre  $-4.9$  y  $-5.8$  cuando está unido a un grupo fenilo, aunque se desplaza a campo bajo ( $0.2-0.7$  ppm) cuando dicho grupo es un átomo de cloro. Los metilos unidos al átomo de silicio intermedio en los dendrones de segunda generación **31-33** aparecen en torno a  $-5$  ppm y los metilos unidos al silicio terminal aparecen a  $5.4$  ( $\text{SiMeCl}_2$ ),  $1.8$  ( $\text{SiMe}_2\text{Cl}$ ),  $-3.8$  ( $\text{SiMe}_2\text{Et}$ ) y  $-5.8$  ppm ( $\text{SiMe}(\text{alilo})_2$ ). Los carbonos de las cadenas alquílicas  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$  aparecen entre  $26$  y  $17$  ppm, siendo las correspondientes a los carbonos de las cadenas más externas las de mayor intensidad en los dendrones de segunda generación **26-28**. En el caso de los grupos alilo de los compuestos **21** y **25** el carbono interno y externo de la olefina aparecen aproximadamente a  $134$  ppm y  $113$  ppm respectivamente, mientras que el carbono del grupo metileno lo hace aproximadamente a  $21$  ppm. Por último, los carbonos del grupo fenilo unido al silicio del punto focal resuenan entre  $139$  y  $127$  ppm, siendo el carbono *ipso* unido a silicio el que aparece a campo más bajo y con menor intensidad.

Las resonancias de  $^{29}\text{Si}$  obtenidas mediante espectros bidimensionales HMBC  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ , y recogidas en la tabla 2.1 aparecen en las zonas del espectro esperadas de acuerdo a sus sustituyentes.<sup>23</sup> Los espectros bidimensionales HMBC  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  (figura 2.5) permiten, además, establecer buena parte de la conectividad de las moléculas, lo que se ha utilizado para asignar las señales en RMN- $^1\text{H}$ .

---

<sup>23</sup> a) B. Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **2006**, vol. 57. b) *NMR and Periodic Table*. R. K. Harris, B. E. Mann (eds.) Ed. Academic Press, **1978**.





**Figura 2.5.** Espectros HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  de los compuestos **22** y **23**.

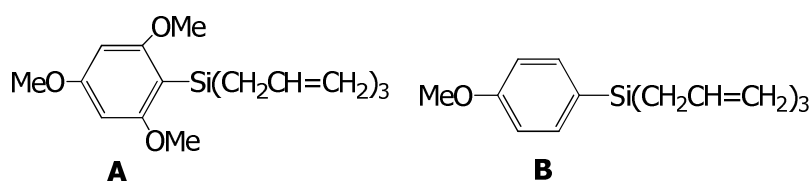
## ■ DENDRONES TRIRRAMIFICADOS

Una limitación de la estrategia sintética anterior es la baja tolerancia de muchas de las funciones que podría ser deseable ver incorporadas en los esqueletos carbosilano a las condiciones, relativamente ácidas, necesarias para la ruptura de los enlaces Si-Ph. Por ejemplo, es conocido que enlaces como los

silicio-alilo terminales<sup>24</sup> e incluso silicio-metilo<sup>25</sup> pueden ser afectados por la adición de ácido trifílico en ciertas condiciones.

La ruptura con cloruro de hidrógeno es una vía más conveniente para transformar directamente enlaces Si-Ph en Si-Cl. Sin embargo esta transformación es lenta en condiciones suaves. Una forma de labilizar los enlaces silicio-fenilo consiste en la introducción de grupos metóxido en el anillo aromático que, al aumentar la densidad electrónica, facilitan la reacción de desprotección con electrófilos.<sup>26</sup>

Nuestro grupo de investigación ha demostrado recientemente la utilidad de esta estrategia para la síntesis de carbosilanos multifuncionalizados.<sup>27</sup> El número de grupos metóxido en el anillo aromático puede ajustarse para regular la labilidad del enlace silicio-arilo. Así, por ejemplo, el enlace silicio-arilo en el silano A (figura 2.6) se rompe cuantitativamente mediante tratamiento con una disolución de HCl en éter dietílico en solo unos minutos a temperatura ambiente. Como contrapartida, en las condiciones de reacción ensayadas para la hidrosililación del grupo alilo, siempre se observa la indeseada ruptura parcial del enlace silicio-arilo debido a las cantidades variables de HCl que acompañan a los clorosilanos.



**Figura 2.6.** Silanos con enlaces silicio-arilo activados.

En este trabajo hemos utilizado el grupo *p*-metoxifenilo ya que constituye el mejor compromiso entre estabilidad y labilidad para los fines del mismo,

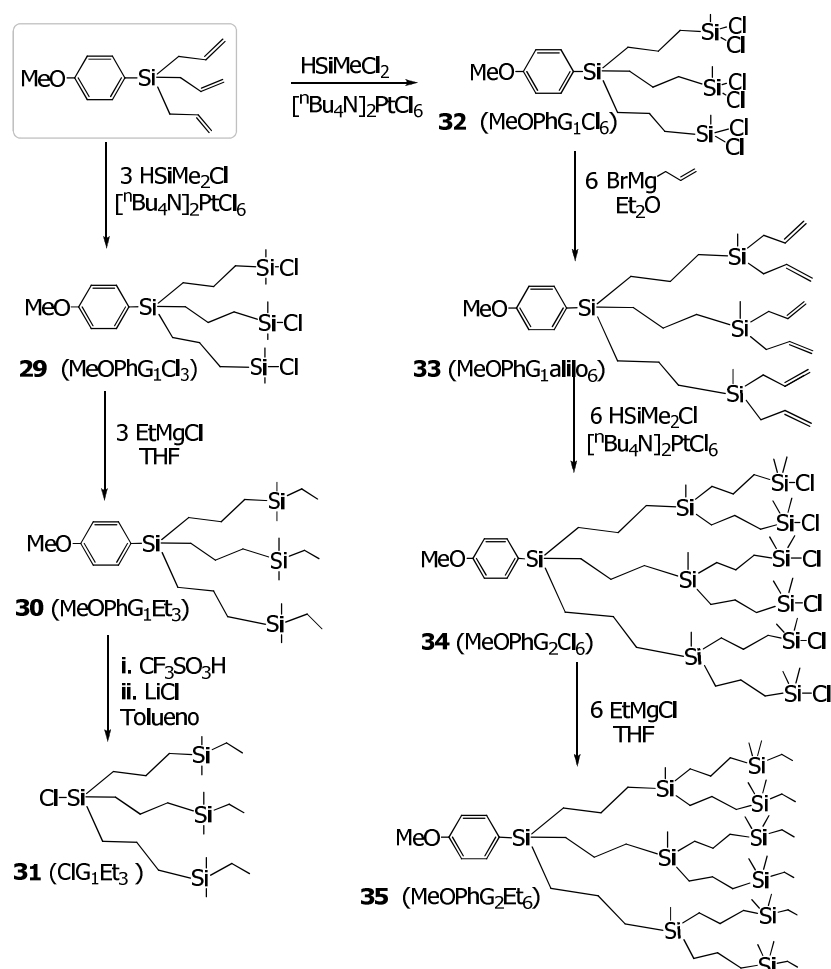
<sup>24</sup> R. Andrés, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3742.

<sup>25</sup> A. Tuchbreiter, H. Werner, L. H. Gade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**, 1394.

<sup>26</sup> K. Utimoto, Y. Otake, H. Yoshino, E. Kuwahara, K. Oshima, S. Matsubara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2001**, *74*, 753

<sup>27</sup> R. Andrés, E. de Jesús, J. L. G. Fierro, P. Terreros, *New J. Chem.*, **2011**, doi:10.1039/c1nj20272c

partiendo del silano (*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Si(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, cuya síntesis está descrita en bibliografía.<sup>28</sup> Los dendrones de primera generación **29-33** (esquema 2.4) y de segunda generación **34** y **35**, se sintetizaron siguiendo el mismo esquema que el descrito en páginas anteriores para los dendrones con dos ramas. Las reacciones de hidrosililación se realizan con los silanos HSiMeCl<sub>2</sub>, para crecer la generación y HSiMe<sub>2</sub>Cl en la última etapa; como catalizador de platino se emplea [t<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Las reacciones de alquienilación se realizan con bromuro de alimagnesio en éter dietílico y por último, la reacción de alquilación de la periferia se realiza con cloruro de etilmagnesio en THF.



**Esquema 2.4.** Síntesis dendrones con tres ramas

<sup>28</sup> A. K. Sahoo, T. Oda, Y. Nakao, T. Hiyama, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, *346*, 1715.

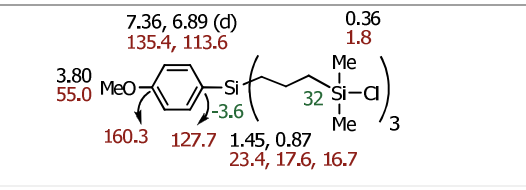
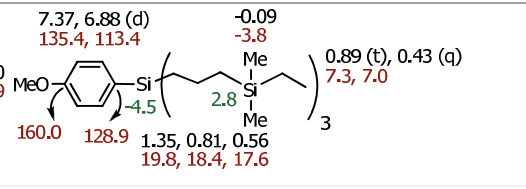
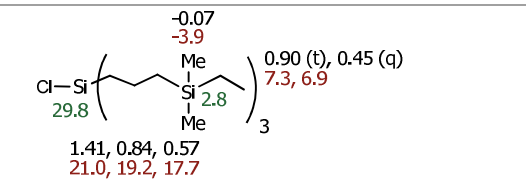
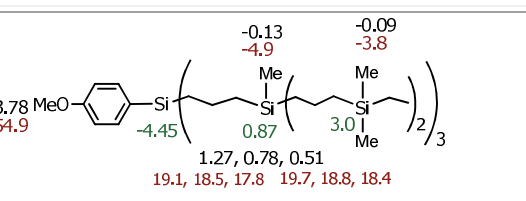
La eliminación del grupo arilo protector en **30** con disoluciones de HCl en éter dietílico fue incompleta en las condiciones ensayadas, observándose únicamente la formación parcial de **31**. De forma alternativa, se hizo reaccionar **30** con ácido tríflico seguido de la adición de LiCl, con lo que se obtuvo de forma cualitativa el dendrón **31** ( $\text{ClG}_1\text{Et}_3$ ) que contiene un átomo de cloro unido a su punto focal. El dendrón de segunda generación **35** no se pudo desproteger de forma cuantitativa, ni siquiera por este método, lo que impidió el aislamiento de dendrones de segunda generación funcionalizados con la suficiente pureza para ser aislados y caracterizados. Estos resultados contrastan con los encontrados recientemente en nuestro grupo con dendrones similares pero que contienen grupos titano- y zirconoceno en la periferia y cuyo punto focal ha podido ser desprotegido adecuadamente.<sup>27</sup> Esta diferencia se puede deber a que los metallocenos pueden actuar como ácidos de Lewis, catalizando la ruptura del enlace silicio-arilo.<sup>29</sup>

Los dendrones de primera y segunda generación **29-35** se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y, en algunos casos, también por HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ , además de análisis elemental de C e H. Los datos más relevantes de los espectros de RMN de **29-31** y **35** se recogen en la tabla 2.2, mientras que los de los dendrones de segunda generación **32-34** son muy similares a los de los dendrones análogos de generación inferior y se recogen en la parte experimental (Capítulo 5).

---

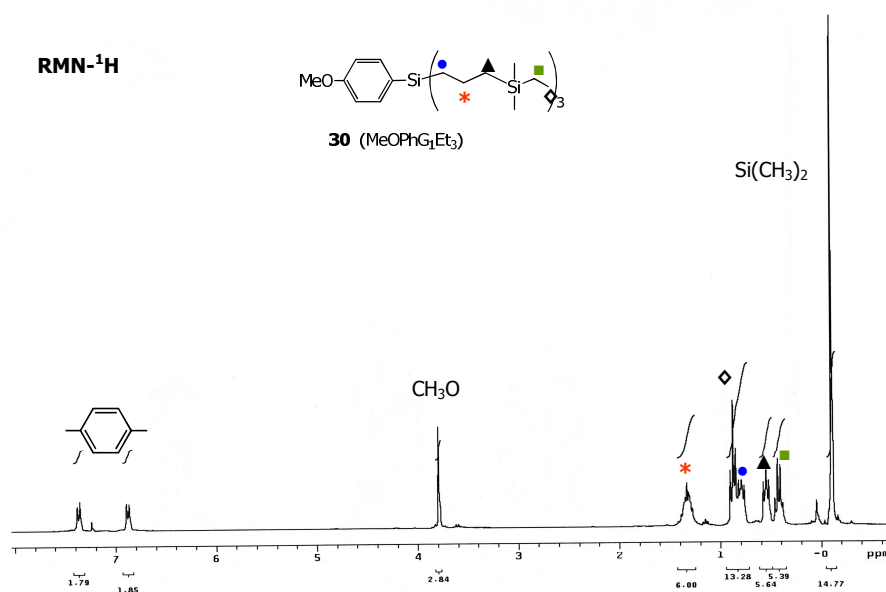
<sup>29</sup> M. Unno, Y. Kawaguchi, Y. Kishimoto, H. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2256.

**Tabla 2.2.** Datos de RMN-<sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y RMN <sup>29</sup>Si de los compuestos **29-31** y **35** (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm).

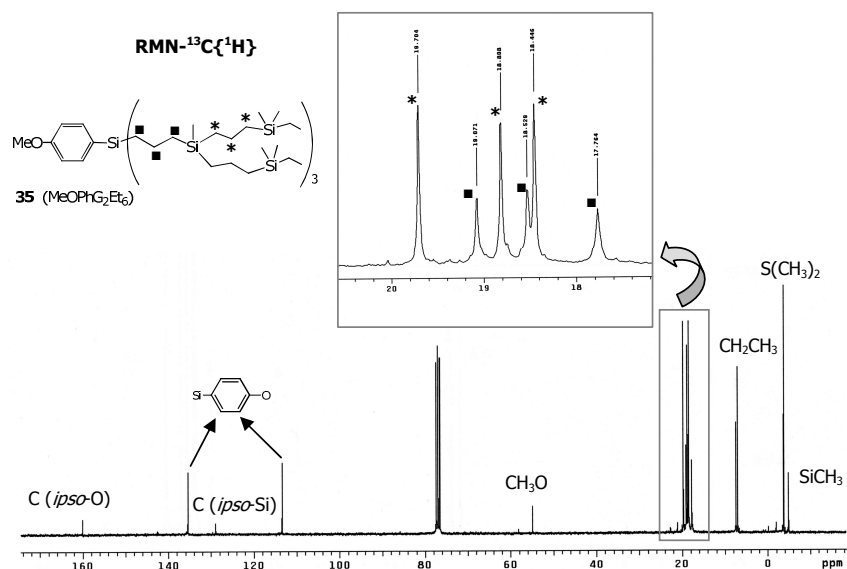
<p><b>29</b> (MeOPhG<sub>1</sub>Cl<sub>3</sub>)</p>	 <p>7.36, 6.89 (d) 135.4, 113.6 3.80 55.0 160.3 127.7 1.45, 0.87 23.4, 17.6, 16.7 0.36 1.8 32 -3.6</p>
<p><b>30</b> (MeOPhG<sub>1</sub>Et<sub>3</sub>)</p>	 <p>7.37, 6.88 (d) 135.4, 113.4 3.80 54.9 160.0 128.9 1.35, 0.81, 0.56 19.8, 18.4, 17.6 -0.09 -3.8 0.89 (t), 0.43 (q) 7.3, 7.0 2.8 -4.5</p>
<p><b>31</b> (ClG<sub>1</sub>Et<sub>3</sub>)</p>	 <p>-0.07 -3.9 0.90 (t), 0.45 (q) 7.3, 6.9 2.8 1.41, 0.84, 0.57 21.0, 19.2, 17.7 29.8</p>
<p><b>35</b> (MeOPhG<sub>2</sub>Et<sub>6</sub>)</p>	 <p>-0.13 -4.9 -0.09 -3.8 3.78 54.9 -4.45 0.87 1.27, 0.78, 0.51 19.1, 18.5, 17.8 19.7, 18.8, 18.4 3.0 3.0 3.0</p>

Los dendrones **29-35** presentan espectros de RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} muy similares a los descritos en páginas anteriores para los dendrones birramificados **21-28**, con la excepción principalmente de lo que se refiere al grupo *p*-metoxifenil (figuras 2.7 y 2.8). Los protones aromáticos de este grupo aparecen como dos dobletes a aproximadamente 7.35 y 6.90 ppm y los del grupo metóxido como un singlete a 3.8 ppm. El carbono *ipso* unido al grupo metóxido aparece en torno a 160 ppm, el carbono *ipso* unido a silicio entre 126 y 129 ppm, los carbonos *orto* y *meta* al átomo de silicio a 135.4 y en torno a 113 ppm, mientras que el grupo metóxido aparece aproximadamente a 55 ppm. La sustitución de cloro por etilo al transformar **29** en **30** o **32** en **33** se refleja principalmente en el desplazamiento a campo más alto de los grupos metilo unidos al mismo átomo de silicio desde aproximadamente 0.36 ppm (<sup>1</sup>H) o 1.8 y 5.4 ppm (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) para **29** y **32**, respectivamente, hasta -0.09 ppm (<sup>1</sup>H) o -3.8 y -5.7 ppm (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) para **30** y **33**, además de la aparición de las

resonancias típicas del grupo etilo unido a silicio. La sustitución del grupo arilo por cloruro en el punto focal de la molécula no modifica sustancialmente los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **31** con respecto a **30**, más allá de la desaparición de las resonancias del grupo protector y el pequeño desplazamiento de las resonancias de los grupos metileno más próximos al punto focal.

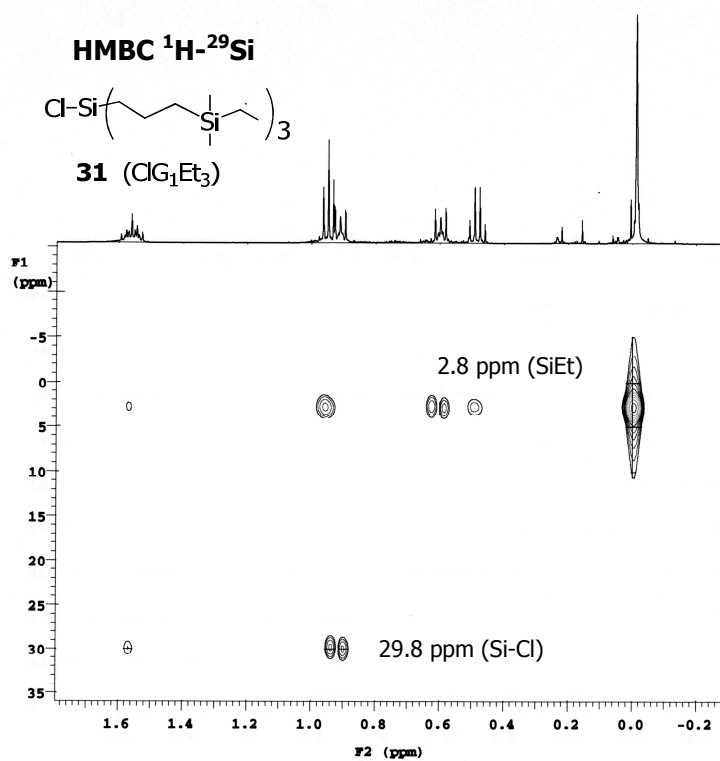


**Figura 2.7.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto **30** (MeOPhG<sub>1</sub>Et<sub>3</sub>).



**Figura 2.8.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del dendrón de segunda generación **35** (MeOPhG<sub>2</sub>Et<sub>6</sub>).

En el espectro bidimensional HMBC  $^1\text{H}\text{-}^{29}\text{Si}$ , los silicios del punto focal aparecen en el rango de  $-3.4$  a  $-5$  ppm cuando están unidos a un arilo (**29**, **30**, **32-35**) y se desplazan a campo bajo (aproximadamente 30 ppm) cuando están unidos a cloro (**31**, figura 2.9). Igualmente los silicios terminales aparecen en una zona similar cuando se encuentran unidos a cloro en **29** o **32** (aproximadamente 32 ppm), desplazándose hasta aproximadamente 3 ppm cuando el cloro se reemplaza por etilo en **30**, **31** o **35**. Finalmente, el silicio intermedio aparece a 0.9 ppm en el dendrímero de segunda generación **35**.

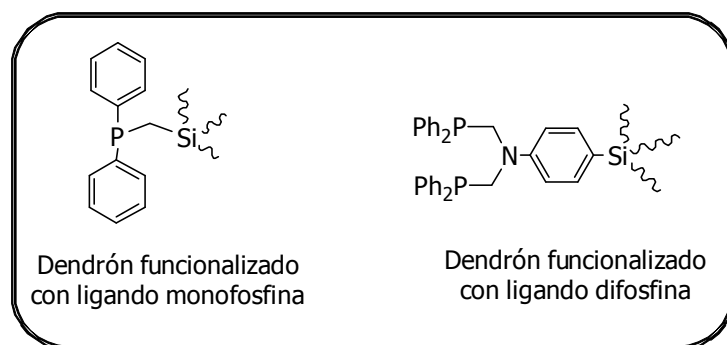


**Figura 2.9.** Espectro bidimensional HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  del dendrón **31**.

### 2.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONOFOSFINAS Y DIFOSFINAS DENDRONIZADAS Y DE SUS COMPLEJOS DE PALADIO Y RODIO

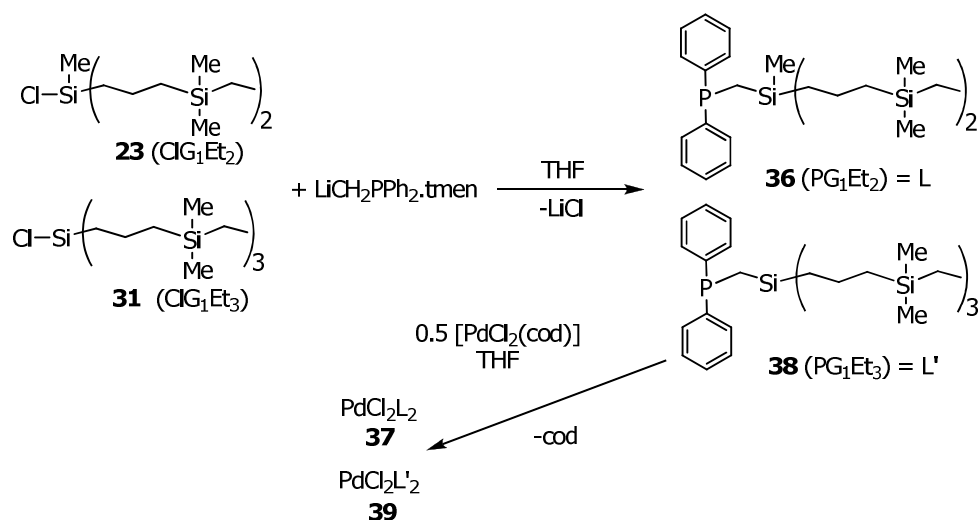
El siguiente paso en nuestro plan de trabajo consistió en la funcionalización del enlace silicio-cloro focal de los dendrones preparados en el apartado anterior con los ligandos mono y difosfina mostrados en la figura 2.10.





**Figura 2.10.** Ligando monofosfina y difosfina.

Así, la reacción del dendrón birramificado **23** o trirramificado **31** (esquema 2.5) con  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2 \cdot \text{tmen}$  en THF como disolvente conduce, tras la evaporación y posterior extracción en hexano para separar el  $\text{LiCl}$  formado, a la obtención, con rendimientos del 90%, de las fosfinas dendronizadas **36** y **38**, respectivamente. Estas fosfinas se aíslan como aceites amarillos que deben almacenarse en atmósfera inerte para evitar su oxidación.



**Esquema 2.5.** Síntesis dendrones **36** y **38** y los complejos metálicos **37** y **39**.

La reacción de las fosfinas **36** o **38** con medio equivalente del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ , conduce, por desplazamiento del ligando 1,5-ciclooctadieno, a los complejos *trans* de paladio **37** y **39**, respectivamente, que se obtienen con un

rendimiento cuantitativo como aceites anaranjados estables al aire y solubles en la mayoría de disolventes orgánicos de uso habitual (esquema 2.5).

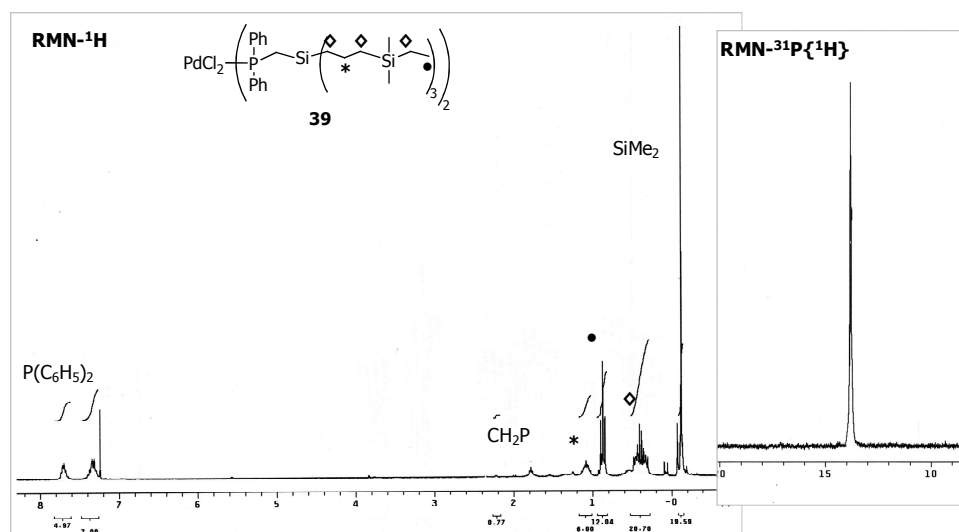
Los ligandos **36** y **38** y los complejos **37** y **39** se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ , así como por análisis elemental de C e H. Los datos más relevantes de resonancia magnética nuclear se recogen en la tabla 2.3.

**Tabla 2.3.** Datos de RMN- $^1\text{H}$ ; RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ; RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ; RMN  $^{29}\text{Si}$  de los compuestos **36-39** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm).

<b>36</b>	
<b>37</b>	
<b>38</b> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	
<b>39</b>	

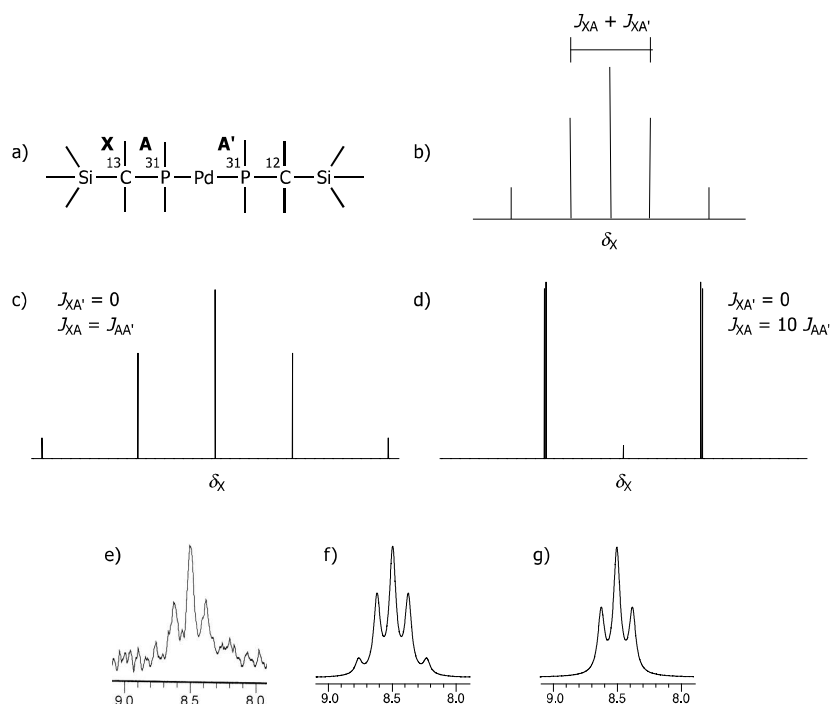
Los parámetros de RMN de la parte dendrítica de los compuestos **36-39** son muy similares a los descritos anteriormente para sus precursores **23** y **31** con

cambios en los desplazamientos químicos únicamente de los núcleos más cercanos al punto focal. Así, la resonancia de  $^{29}\text{Si}$  del silico central pasa de aproximadamente 30-31 ppm cuando está unido a cloro hasta aproximadamente 1 ppm cuando se une al fragmento  $-\text{CH}_2\text{PPh}_2$ . Por otra parte, las resonancias más características del fragmento fosfina son las del grupo metileno en  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , así como la resonancia del átomo de fósforo en  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (figura 2.11). La coordinación de los fósforos al paladio se pone de manifiesto por el desplazamiento de las resonancias de fósforo-31 desde  $-22$  ppm (**36** en  $\text{CDCl}_3$ ) o  $-28$  ppm (**38** en  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) en las fosfinas libres a aproximadamente 13-14 ppm en los complejos **37** y **39** disueltos en  $\text{CDCl}_3$ . Además, las resonancias de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del grupo metileno se desplazan significativamente por coordinación y, más importante, el doblete que se observa en  $^{13}\text{C}$  por acoplamiento con fósforo-31 se transforma en un "pseudotriplete", más correctamente la parte X de un sistema  $\text{AA}'\text{X}$ ,<sup>30</sup> donde A y A' son, respectivamente, el núcleo de fósforo-31 más cercano y más distante (figura 2.12a).



**Figura 2.11.** Espectros de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo de paladio **39**.

<sup>30</sup> Más rigurosamente hablando, forman un sistema de spin ABX con  $\delta_A \sim \delta_B$ , ya que el núcleo de  $^{13}\text{C}$  rompe la equivalencia química de ambos núcleos de fósforo-31.



**Figura 2.12.** (a) Sistema AA'X formado por el carbono-13 metilénico y los núcleos de fósforo-31. (b) Las cinco líneas espectrales de la parte X de un sistema AA'X. (c y d) Distribución de las líneas espectrales para dos relaciones distintas entre los acoplamientos XA y AA', considerando despreciable el acoplamiento XA'. (e) Detalle del espectro experimental de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **39** mostrando la señal del carbono-13 correspondiente al metileno Si-CH<sub>2</sub>-P. (f) Espectro simulado suponiendo  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}_A) = 18.4$  Hz,  $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}_{A'}) = 0$  Hz y  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 18$  Hz. (g) Espectro simulado suponiendo  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}_A) = 18.4$  Hz,  $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}_{A'}) = 0$  Hz y  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 100$  Hz.

La forma de las señales de carbono-13 es una fuente de información acerca de la magnitud de las constantes de acoplamiento  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$  y puede ser útil para elucidar la estereoquímica *cis-trans* en complejos plano-cuadrados de fórmula  $[\text{MCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ . Para el núcleo de carbono-13 (X) en un sistema AA'X, se esperan cinco líneas espectrales dispuestas simétricamente (figura 2.12b). La diferencia de frecuencias entre la segunda y cuarta señal corresponde a la suma de los acoplamientos  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}_A) + ^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}_{A'})$ .

Asumiendo que el acoplamiento a tres enlaces ( $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}_A)$ ) es comparativamente muy pequeño, la apariencia real de la resonancia de  $^{13}\text{C}$  se encuentra situada entre dos casos límite,<sup>31,32</sup> dependiendo de los valores relativos de  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}_A)$  y  $^2J(^{31}\text{P}_A-^{31}\text{P}_A')$ : (a) un triplete aparente (*pseudotriplete*) producido por la disminución de intensidad de las señales exteriores, favorecido por valores grandes del acoplamiento ( $^2J(^{31}\text{P}_A-^{31}\text{P}_A')$ ) (figura 2.12c); (b) los valores más pequeños de  $^2J(^{31}\text{P}_A-^{31}\text{P}_A')$  favorecen un doblete de dobletes aparente (o un doblete en el caso límite) debido al desvanecimiento de la señal central (figura 2.12d).

Para los complejos **37** y **39**, el valor de  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}_A) + ^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}_A)$  medido en el espectro es de 18,4 Hz, por lo que puede asumirse que  $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}_A) \approx 18$  Hz. Este valor es demasiado bajo como para poder determinar inequívocamente la estereoquímica del complejo ya que tanto un valor de  $^2J(^{31}\text{P}_A-^{31}\text{P}_A')$  de 18 Hz (valor típico de complejos con las fosfinas en *cis*) como de 100 Hz (*trans*) justifican la forma de la resonancia encontrada experimentalmente (figura 2.12e-g).

Otra posibilidad de proponer una estereoquímica tentativa para los complejos **37** y **39** es usar la correlación empírica publicada entre desplazamiento químico de fosfina coordinada y libre<sup>33</sup>

$$\delta_{\text{P coord}} = \delta_{\text{P libre}} + A\delta_{\text{P libre}} + B$$

donde  $A = -0.212$ ,  $B = 38.6$  o  $A = -0.304$ ,  $B = 26.8$  para complejos planocuadrados de paladio(II) *cis* y *trans* respectivamente. El valor predicho por dicha ecuación para una estereoquímica *trans* ( $\approx 12$  ppm, frente a  $\approx 21$  ppm para la *cis*) concuerda aceptablemente con los desplazamientos químicos de fósforo-31 encontrados en los complejos **37** y **39** (13-14 ppm) por lo que tentativamente proponemos dicha estereoquímica para los mismos.

La isomería *cis/trans* en complejos  $[\text{MX}_2\text{L}_2]$  (M = Pd, Pt; X = Cl, Br, I, Me; L =  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ) ha sido discutida en detalle por Harvey et al.<sup>34</sup> usando un

<sup>31</sup> P. S. Pregosin, R. W. Kunz, *<sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1979**.

<sup>32</sup> J. Fresneda, E. de Jesús, P. Gómez-Sal, C. López Mardomingo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1468.

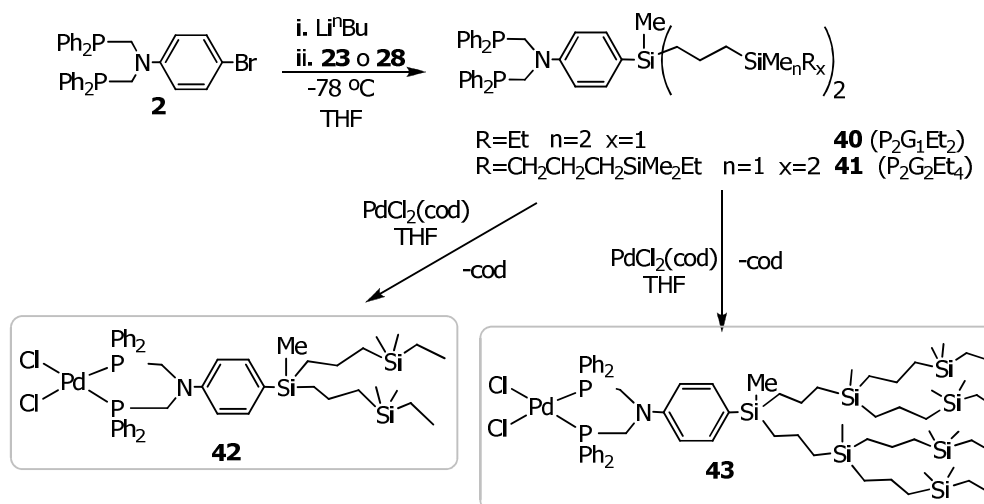
<sup>33</sup> A. W. Verstuyft, J. H. Nelson, L. W. Gary, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1976**, 12, 53.

<sup>34</sup> J. N. Harvey, K. M. Heslop, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Chem. Commun.*, **2003**, 278.

método DFT que incluye efectos de los disolventes. Estos autores encontraron una preferencia intrínseca por la configuración *trans* en fase gas independientemente de la naturaleza del complejo, pero esta preferencia podía revertirse cuando se incluían los efectos de los disolventes. En cualquier caso, los fosfanos monodentados forman tanto complejos difosfano *cis* como *trans* ya que las energías libres pueden ser muy similares.

La funcionalización del punto focal de los dendrones carbosilano con ligandos difosfina se lleva a cabo por el procedimiento descrito en el Capítulo 1 para el modelo simplificado de un dendrón. El ligando fosfina **2** (esquema 2.6) se hace reaccionar con un equivalente de Li<sup>n</sup>Bu en THF a baja temperatura, formándose la sal litiada correspondiente, que no se aísla debido a su inestabilidad térmica y frente a la humedad y se utiliza *in situ*. Sobre la disolución de la sal litiada se añade la cuña dendrítica **23** (ClG<sub>1</sub>Et<sub>2</sub>) o **28** (ClG<sub>2</sub>Et<sub>4</sub>) disuelta en THF. Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y, tras evaporar el disolvente y extraer con hexano para eliminar el LiCl formado, se obtienen los ligandos **40** (P<sub>2</sub>G<sub>1</sub>Et<sub>2</sub>) y **41** (P<sub>2</sub>G<sub>2</sub>Et<sub>6</sub>) como aceites amarillentos inestables al aire por oxidación de las fosfinas, por lo que se deben almacenar en atmósfera inerte.

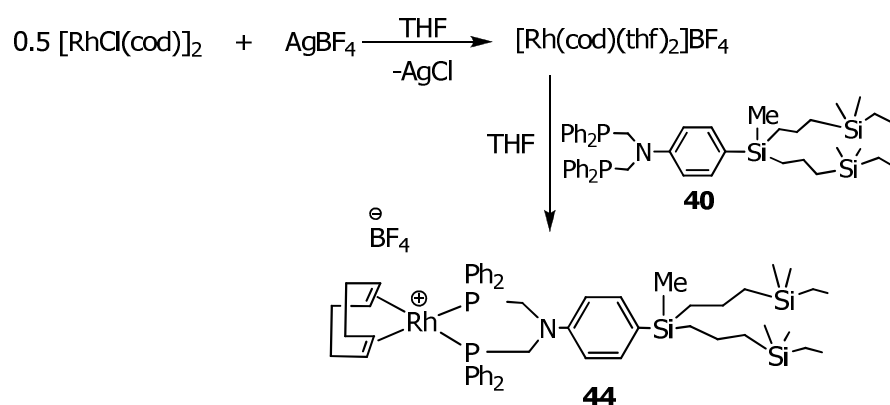
Las reacciones de los dendrones **40** (P<sub>2</sub>G<sub>1</sub>Et<sub>2</sub>) y **41** (P<sub>2</sub>G<sub>2</sub>Et<sub>6</sub>) con un equivalente del complejo [PdCl<sub>2</sub>(cod)] en THF conduce, por desplazamiento del ligando 1,5- ciclooctadieno, a los complejos de paladio de primera y segunda generación **42** y **43** que se aíslan, con rendimientos superiores al 70%, como sólidos amarillos estables al aire (esquema 2.6).



**Esquema 2.6.** Síntesis de los complejos de paladio **42** y **43**.

Por otra parte, el complejo de rodio **44** (esquema 2.7) se obtiene por reacción del complejo dímero  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  con dos equivalentes de  $\text{AgBF}_4$  en THF, seguida de la adición del dendrón **40** sobre el complejo catiónico de rodio(I) así formado, tras separar por filtración el cloruro de plata precipitado. El complejo de rodio **44** se obtiene con un rendimiento del 40%, como un sólido amarillo inestable al aire y a la humedad y que se debe de almacenar en atmósfera inerte.

En cambio, los intentos de obtención del derivado de rodio análogo a **44** con el dendrón de segunda generación **41** ( $\text{P}_2\text{G}_2\text{Et}_4$ ) resultaron infructuosos, probablemente por las dificultades para encontrar las condiciones adecuadas de reacción o bien por el aumento de la congestión estérica.



**Esquema 2.7.** Síntesis del complejo de rodio **44**.

Los compuestos **40-44** se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ , así como por análisis elemental de C, H y N. El compuesto **44** fue caracterizado también por resonancia magnética nuclear de  $^{19}\text{F}$ . Los datos espectroscópicos más relevantes de estos compuestos se recogen en la tabla 2.4.



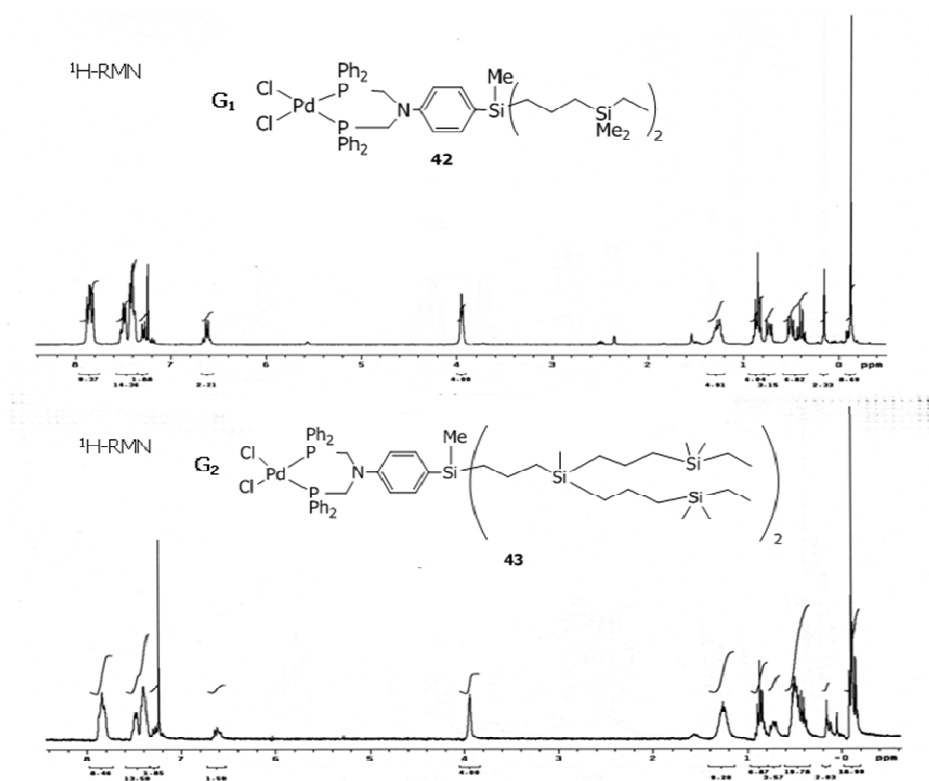
**Tabla 2.4.** Datos de RMN- $^1\text{H}$ ; RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ; RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ; de los compuestos **40-44** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm).

<b>40</b> ( $\text{P}_2\text{G}_1\text{Et}_2$ )	<p> <math>^1\text{H}</math>: 7.30, 7.27 (d), 0.16, -0.08, 0.89 (t), 0.45 (q)  <math>^{13}\text{C}</math>: 133.2, 128.5, 6.77 (d), -4.6, -3.7, 7.5, 7.1  <math>^{31}\text{P}</math>: -26.6, -3.89 (s ancho), 53.6 (d), 1.33, 0.75, 0.55         </p>
<b>41</b> ( $\text{P}_2\text{G}_2\text{Et}_4$ )	<p> <math>^1\text{H}</math>: 7.29, 7.29 (d), 0.16, -0.10, 0.08, 0.89 (t), 0.44 (q)  <math>^{13}\text{C}</math>: 133.2, 128.5, 6.76 (d), -4.9, -4.9, -3.8, 7.4, 7.0  <math>^{31}\text{P}</math>: -27.5, 3.88 (s ancho), 53.7 (d), 1.30, 0.75, 0.53, 19.5, 18.7, 17.7, 19.7, 18.5, 17.9         </p>
<b>42</b>	<p> <math>^1\text{H}</math>: 7.85, 7.44, 7.28 (d), 0.16, -0.12, 0.89 (t), 0.44 (q)  <math>^{13}\text{C}</math>: 134.0, 131.8, 128.8, 6.62 (d), -4.9, -3.8, 7.4, 7.0  <math>^{31}\text{P}</math>: 10.9, 3.95 (s ancho), 53.7 (d), 1.30, 0.75, 0.53, 19.5, 18.7, 17.7, 19.7, 18.5, 17.9         </p>
<b>43</b>	<p> <math>^1\text{H}</math>: 7.84, 7.45, 7.26 (d), 0.16, -0.15, -0.11, 0.89 (t), 0.44 (q)  <math>^{13}\text{C}</math>: 133.9, 131.8, 128.8, 6.63 (d), -5.0, -5.0, -3.8, 7.4, 7.0  <math>^{31}\text{P}</math>: 10.0, 3.94 (s ancho), 53.7 (d), 1.30, 0.75, 0.53, 19.5, 18.7, 17.7, 19.7, 18.5, 17.9         </p>
<b>44</b>	<p> <math>^1\text{H}</math>: 7.57, 7.40, 7.18 (d), 0.11, -0.13, 0.89 (t), 0.44 (q)  <math>^{13}\text{C}</math>: 133.3, 131.3, 129.0, 6.58 (d), -4.9, -3.8, 7.4, 7.0  <math>^{31}\text{P}</math>: 4.75, 4.33 (s ancho), 52.4 (d), 1.30, 0.75, 0.53, 19.5, 18.7, 17.7, 19.7, 18.5, 17.9         </p>

Los parámetros de RMN de **40-44** en su parte dendrítica son muy similares a los descritos anteriormente para sus precursores y no serán comentados aquí. El fragmento difosfina en los ligandos libres **40** y **41** se caracteriza por la presencia en el RMN de  $^1\text{H}$  de dos dobletes a aproximadamente 7.3 y 6.8 ppm, que se asignan a los dos sistemas de espín AX equivalentes presentes en el anillo  $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}$ , y un singlete ancho a aproximadamente 3.9 ppm debido a

protones del grupo metileno, además de las resonancias de los fenilos unidos a los átomos de fósforo.

La coordinación de dichos ligandos a un centro metálico produce la separación y desplazamiento a campo más bajo de las resonancias de los protones de los fenilos unidos a fósforo (entre 7.85 y 7.44 ppm) respecto del espectro del compuesto **40**, apareciendo a campo más bajo la señal debida a los protones en posición *orto* (7.3 ppm) respecto del fósforo (figura 2.13). También se desplazan a campo bajo las resonancias de los protones del grupo metileno unido a fósforo, desde aproximadamente 3.88 en **40** y **41** hasta aproximadamente 3.95 ppm de los complejos de paladio(II) **42** y **43** y hasta 4.33 ppm para el complejo de rodio **44**. Por otra parte, la resonancia de fósforo-31, que en los ligandos libre **40** y **41** aparece en torno a -27 ppm, se desplaza a aproximadamente 10-11 ppm en los complejos **42-44**. En el caso del complejo de rodio(I) **44**, la resonancia de fósforo-31 se desdobra en un doblete debido al acoplamiento con el núcleo de rodio con una constante  $^1J(\text{P-Rh}) = 142.7$  Hz. El espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto de rodio **44** presenta, además, las resonancias del ligando 1,5-ciclooctadieno coordinado, a 4.75 en el caso de los protones olefínicos y a 2.46 y 2.28 ppm en el caso de los protones *exo* y *endo* de los grupos metileno, respectivamente.



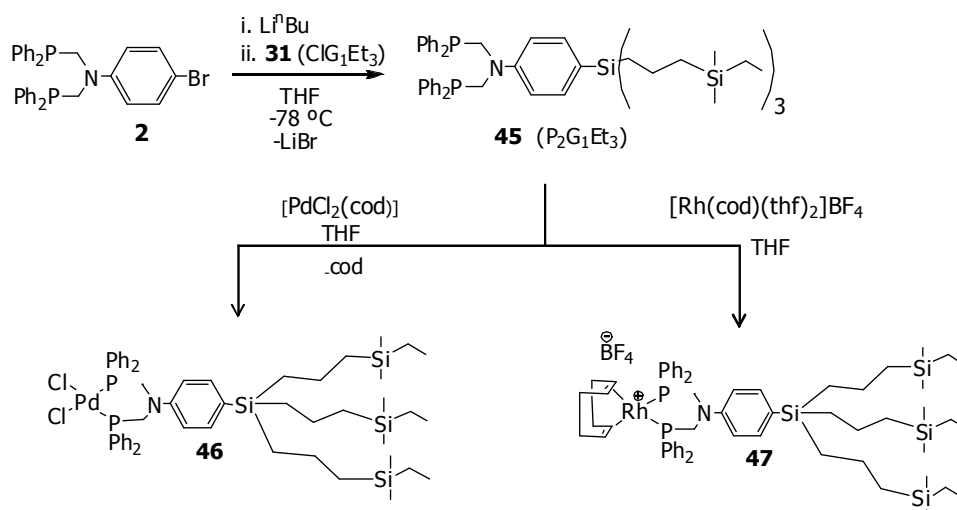
**Figura 2.13.** Espectros de RMN- $^1\text{H}$  del complejo de primera generación **42** y de segunda generación **43**.

La presencia del anión  $\text{BF}_4^-$  en el compuesto catiónico de rodio se confirma por RMN- $^{19}\text{F}$  por la aparición de un singlete a -149.9 ppm.

La funcionalización del punto focal de los dendrones triramificados con el ligando difosfina se realiza de forma similar a la ya descrita anteriormente para los dendrones birramificados. El ligando difosfina **2** se hace reaccionar a baja temperatura y en THF (esquema 2.8) con un equivalente de  $\text{Li}^n\text{Bu}$ , y el litiado así obtenido se adiciona sobre una disolución del dendrón **31** ( $\text{ClG}_1\text{Et}_3$ ) en el mismo disolvente. Tras evaporar el disolvente a vacío y extraer con hexano se obtiene el dendrón **45** ( $\text{P}_2\text{G}_1\text{Et}_3$ ), con un rendimiento superior al 90%, como un

aceite amarillento que debe almacenarse en atmósfera inerte para evitar la oxidación de la difosfina.

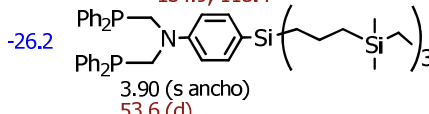
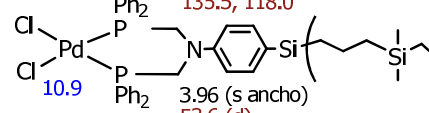
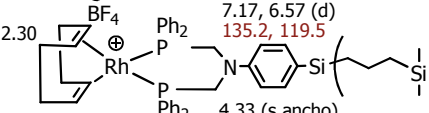
La reacción de **45** con  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  en diclorometano o  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{thf})_2]\text{BF}_4$  en THF permite la preparación de los complejos **46** y **47**, respectivamente (esquema 2.8).



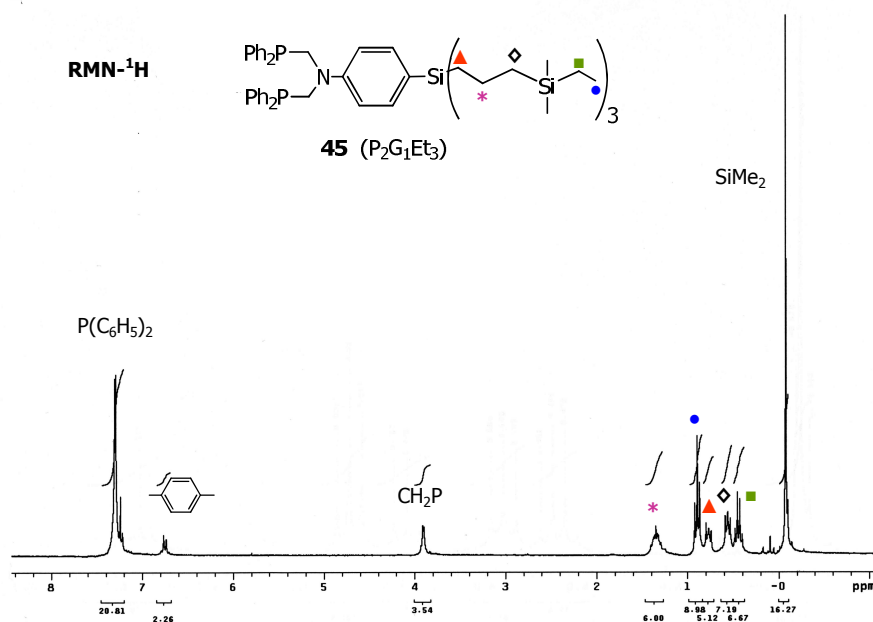
**Esquema 2.8.** Síntesis del dendrón **45** ( $\text{P}_2\text{G}_1\text{Et}_3$ ) y de los complejos metálicos de paladio **46** y rodio **47**.

Los compuestos **45-47** se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y HMBC  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$ , y análisis elemental. Además el complejo de rodio **47** también se caracterizó por RMN- $^{19}\text{F}$ . Los datos más significativos de RMN se recogen en la tabla 2.5.

**Tabla 2.5.** Datos de RMN-<sup>1</sup>H; RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}; RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} de los compuestos **45-47** (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm).

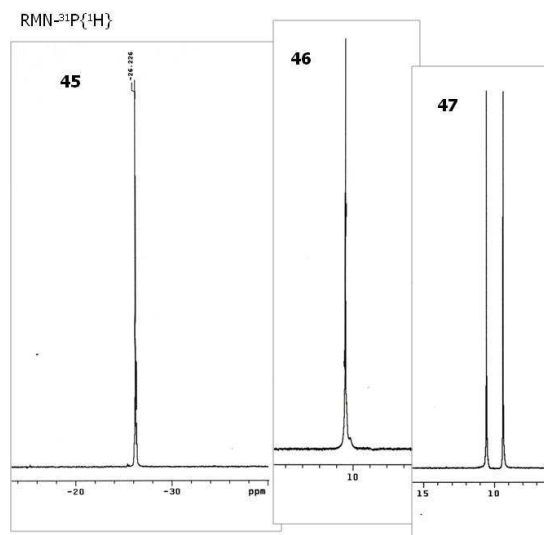
<b>45</b> (P <sub>2</sub> G <sub>1</sub> Et <sub>3</sub> )	<p>7.30 133.3, 128.5</p> <p>-26.2</p> <p>7.23, 6.75 (d) 134.9, 113.4</p>  <p>3.90 (s ancho) 53.6 (d)</p>
<b>46</b>	<p>7.8, 7.40 134.0, 131.8, 128.8</p> <p>10.9</p> <p>7.26, 6.60 (d) 135.5, 118.0</p>  <p>3.96 (s ancho) 53.6 (d)</p>
<b>47</b>	<p>7.58, 7.40 133.3, 131.2, 128.0</p> <p>2.45, 2.30 30.2</p> <p>7.17, 6.57 (d) 135.2, 119.5</p>  <p>4.75 101.1</p> <p>4.33 (s ancho) 52.4 (d)</p> <p>9.9 (d)</p>

La funcionalización del punto focal del dendrón con el ligando difosfina en **45** (P<sub>2</sub>G<sub>1</sub>Et<sub>3</sub>, figura 2.14) se confirma principalmente por el desplazamiento en RMN-<sup>1</sup>H de los dobletes correspondientes al grupo C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> a 7.23 y 6.75 ppm (7.20 y 6.60 en la difosfina de partida) así como de los grupos metileno del dendrón más próximos al silicio central, que aparecen a 0.77 ppm (0.84 ppm en el dendrón de partida **30**). Otro dato que corrobora la formación del dendrón funcionalizado **45** es el desplazamiento de la resonancia de silicio-29 del núcleo del silicio central a -4.8 ppm.

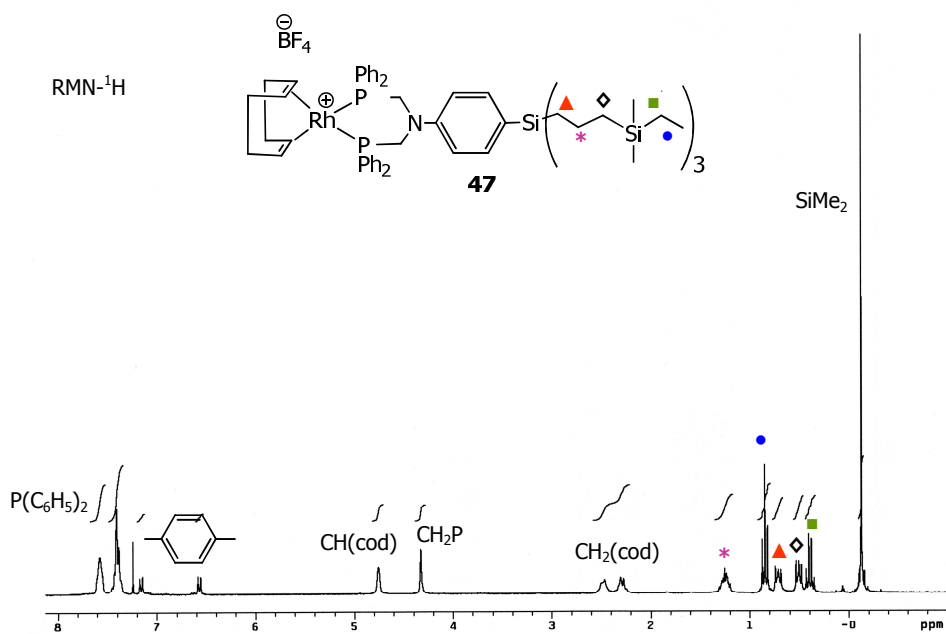


**Figura 2.14.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto **45** (P<sub>2</sub>G<sub>1</sub>Et<sub>3</sub>).

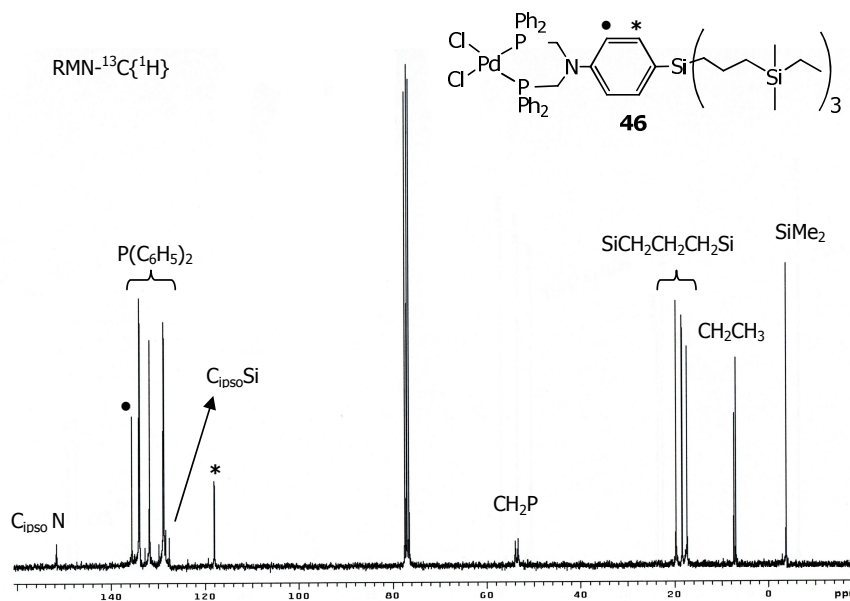
La coordinación de la difosfina **45** a los centros metálicos de paladio(II) o rodio(I) va acompañada de un cambio en el desplazamiento químico en RMN de fósforo-31 (figura 2.15), desde -26.2 ppm en el ligando libre hasta 10-11 ppm en los complejos metálicos, siendo estos valores casi idénticos a los reportados anteriormente en esta Memoria para compuestos similares. Otras señales afectadas significativamente por la coordinación son las correspondientes a los núcleos de protón y carbono-13 del anillo C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (figuras 2.16 y 2.17), así como a los protones metilénicos del grupo -CH<sub>2</sub>PPH<sub>2</sub>, que se desplazan a bajo campo, especialmente en el caso del complejo de rodio(I) en el que pasan de 3.90 ppm en el ligando libre **45** a 4.33 ppm en el complejo **47**.



**Figura 2.15.** Espectros de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **45-47**.



**Figura 2.16.** Espectro de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  del compuesto de rodio **47**.



**Figura 2.17.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo de paladio **46**.





## Capítulo 3

---

Dendrones carbosilano funcionalizados  
en el punto focal y en la periferia



### 3.1. INTRODUCCIÓN

La utilización en procesos químicos de disolventes más benignos para el medio ambiente, como el agua, es un aspecto fundamental del desarrollo sostenible. Por ello, la catálisis organometálica en sistemas acuosos es un campo de investigación con gran interés.<sup>1</sup> Además los productos de reacción son a menudo hidrófobos y forman una fase inmisible con la disolución acuosa del catalizador, facilitando la separación de ambos y la reutilización del catalizador.<sup>2</sup>

Una de las estrategias más utilizadas para obtener complejos hidrosolubles en catálisis organometálica consiste en unir sustituyentes iónicos o polares a ligandos presentes en catalizadores que se han mostrado activos en procesos tanto en fase homogénea como heterogénea.<sup>1b</sup> De esta manera, complejos de rodio o paladio<sup>3</sup> con fosfinas solubles en agua se utilizan actualmente como catalizadores en procesos industriales de hidroformilación<sup>4</sup> e hidrogenación.<sup>5</sup>

En cuanto a los dendrímeros, se conocen una gran variedad de dendrímeros solubles en agua, pero este número es escaso en lo referente a dendrímeros de naturaleza carbosilano<sup>6</sup> (figura 3.1). Los estudios de metalodendrímeros

<sup>1</sup> a) B. Cornils, W. A. Herrmann, (eds.) *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Applications* Wiley-VCH, Weinheim, 2ª ed., **2004**. b) F. Joó, A. Kathó, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 116,3.

<sup>2</sup> a) W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, P. Härter, "Aqueous-Phase Organometallic Catalysis", B. Cornils, W. A. Herrmann (eds.), 2ª ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**. b) J. P. Genet, M. Savignac, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 305.

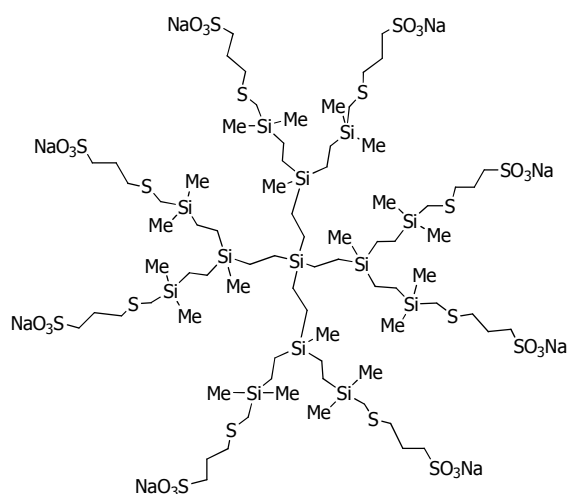
<sup>3</sup> a) Q. Lin, C. Yang, W. Jiang, H. Chen, X. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 264, 17. b) E. Paetzold, I. Jovel, G. Oehme, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 214, 241. c) X. Ma, X. Fu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 195, 47.

<sup>4</sup> a) Q. Lin, W. Jiang, H. Fu, H. Chen, X. Li, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**, 328, 83. b) P. J. Baricelli, F. López-Linares, A. Bruss, R. Santos, E. Lujano, R. A. Sánchez-Delgado, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 239, 130.

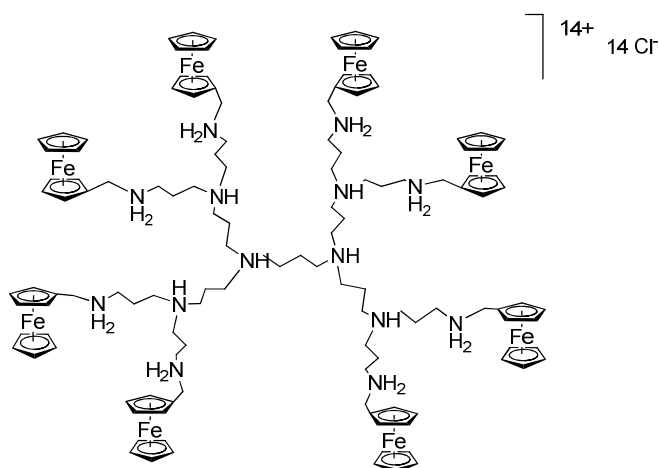
<sup>5</sup> M. Ahlquist, M. Gustafsson, M. Karlsson, M. Thaning, O. Axelsson, O. F. Wendt, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 1621.

<sup>6</sup> a) S. W. Krska, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3604. b) H. Schumann, B. C. Wassermann, S. Schutte, J. Velder, Y. Aksu, *Organometallics*, **2003**, 22, 2034. c) P. Ortega, J. F. Bermejo, L. Chonco, E. de Jesús, F. J. de la Mata, G. Fernández, J. C. Flores, R. Gómez, M. J. Serramía, M. A. Muñoz-Fernández, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1388. d) J. F. Bermejo, P. Ortega, L. Chonco, R. Eritja, R. Samaniego, M. Müllner, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, M. A. Muñoz-Fernández, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 483. e) M. Tulu, N. M. Aghatabay, M. Senel, C. Dizman, T. Parali, B. Dulger, *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, 44, 1093. f) B. Rasines, J. M. Fernández-Ros, N. de las Cuevas, J. L. Copa-Patino, J. Soliveri, M. A. Muñoz-Fernández, R. Gómez, F. J. de la Mata, *Dalton Trans.*, **2009**, 8704.

hidrosolubles son también poco numerosos (figura 3.2),<sup>7</sup> si bien se conocen algunos ejemplos de aplicación de los mismos en catálisis.<sup>7d</sup>



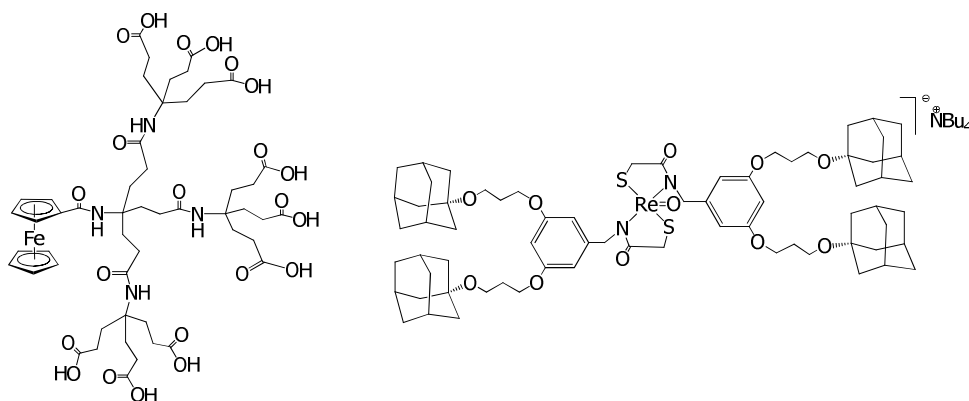
**Figura 3.1.** Primer ejemplo de dendrímero carbosilano hidrosoluble sintetizado por Seyferth y colaboradores.



**Figura 3.2.** Metalodendrímero hidrosoluble descrito por Jutzi y colaboradores.

<sup>7</sup> a) A. Salmon, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637-639, 595. b) D. Astruc, J. C. Blais, M.-C. Daniel, S. Gatard, S. Nlate, J. Ruiz, *C. R. Chimie*, **2003**, 6, 1117. d) A. Gong, Q. Fan, Y. Chen, H. Liu, C. Chen, F. Xi, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2000**, 159, 225. e) G. R. Newkome, H. J. Kim, K. H. Choi, C. N. Moorefield, *Macromolecules*, **2004**, 37, 6268. f) I. Dorado, R. Andrés, E. de Jesús, J. C. Flores, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 2147.

Se conocen pocos ejemplos de dendrones funcionalizados en el punto focal con un complejo metálico y en la periferia grupos solubilizadores, como los descritos por Kaifer y colaboradores,<sup>8</sup> y por Reinhoudt y colaboradores<sup>9</sup> (figura 3.3), mencionados en la Introducción de esta Memoria.



**Figura 3.3.** Ejemplos de dendrones bifuncionalizados de Kaifer<sup>8</sup> y Reinhoudt.<sup>9</sup>

En este capítulo se descubre la síntesis de dendrones carboxilano funcionalizados con un complejo metálico en el punto focal y sustituyentes que aportan hidrosolubilidad en la periferia.

<sup>8</sup> a) C. M. Cardona, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4023. b) C. M. Cardona, T. D. McCarley, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 1857.

<sup>9</sup> K. J. C. van Bommel, G. A. Metselaar, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 5405.

### 3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DENDRONES

Como ya se ha tratado en el Capítulo 1 de esta Memoria, la estrategia diseñada para introducir hidrosolubilidad en los sistemas dendríticos consiste en la incorporación de grupos amonio a la periferia del dendrón por cuaternización de los grupos amina previamente introducidos. Se han elegido los dendrones de tres ramas para preparar estos sistemas bifuncionalizados porque el mayor grado de ramificación y, por tanto, la mayor proporción de grupos terminales debería mejorar la solubilidad de la macromolécula en agua.

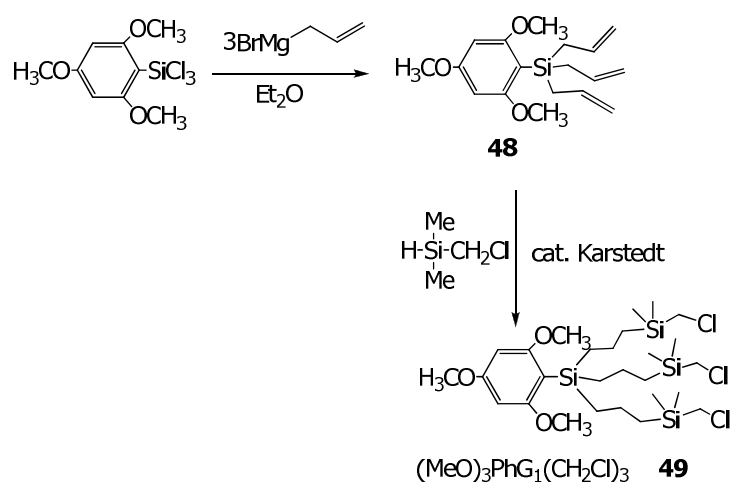
La síntesis del dendrón sigue el mismo esquema visto en el Capítulo 2, reacciones de alquencilación con reactivos de Grignard, en este caso bromuro de alilmagnesio, y reacciones de hidrosililación catalizadas por el catalizador de platino Karstedt.<sup>10</sup> La preparación de los dendrones comienza con el clorosilano ((MeO)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)SiCl<sub>3</sub> cuya síntesis aparece descrita en la bibliografía.<sup>11</sup> El sustituyente 2,4,6-trimetoxifenilo es rico en electrones por lo que su uso como grupo protector del punto focal facilita la desprotección por electrófilos<sup>12</sup> en condiciones suaves. Con este grupo protector se puede realizar la desprotección con HCl de forma limpia y cuantitativa sin alterar a los grupos funcionales de la periferia, tal y como se describe posteriormente.

La reacción de este arilclorosilano con 3 equivalentes de bromuro de alilmagnesio y posterior hidrosililación lleva a la obtención del dendrón de primera generación **49** (esquema 3.1). La elección de HSiMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Cl) en la etapa final de hidrosililación se debe a que presenta una funcionalidad clorometilsilano, diferente del enlace Si-Cl del punto focal y a partir de la cual se podrán introducir las funcionalidades hidrosolubilizantes. Además, la reacción de hidrosililación con HSiMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Cl) es compatible con el grupo protector seleccionado ya que la manipulación de este silano, a diferencia de los clorosilanos, no genera HCl lo que evita la indeseada ruptura del enlace Si-arilo antes de la etapa de desprotección.

<sup>10</sup> Catalizador de Karstedt [Pt<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>=CHSi(Me)<sub>2</sub>OSi(Me)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] B. D. Karstedt, US Patent 3, 775, 452 (1973). L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5998–6004

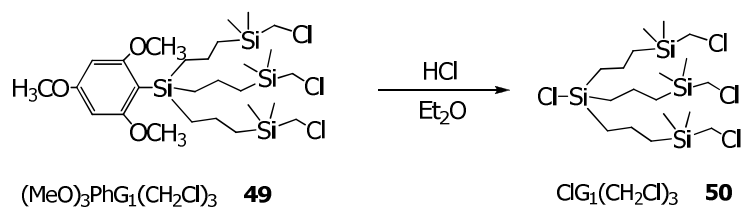
<sup>11</sup> J. O. Daiss, K. A. Barth, C. Burschka, P. Hey, R. Ilg, K. Klemm, I. Richter, S. A. Wagner, R. Tacke, *Organometallics*, **2004**, *23*, 5193.

<sup>12</sup> F. Popp, J. B. Nätcher, J. O. Daiss, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics*, **2007**, *26*, 6014.



**Esquema 3.1.** Síntesis de los dendrones **48** y **49**.

La desprotección del silicio central se lleva a cabo por adición de un pequeño exceso de una disolución de HCl en éter dietílico sobre el dendrón **49** (esquema 3.2). El seguimiento de la reacción por RMN- $^1\text{H}$  muestra que la reacción se completa en menos de 30 minutos. El 1,3,5-trimetoxibenceno formado en la reacción se elimina por sublimación tras evaporar el disolvente. De esta manera se obtiene el dendrón desprotegido **50** como un aceite que debe almacenarse en atmósfera inerte para evitar la hidrólisis del enlace Si-Cl.



**Esquema 3.2.** Reacción de desprotección del dendrón **49**.

Los dendrones **48-50** se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , y análisis elemental de C e H. Además, el dendrón **48** se

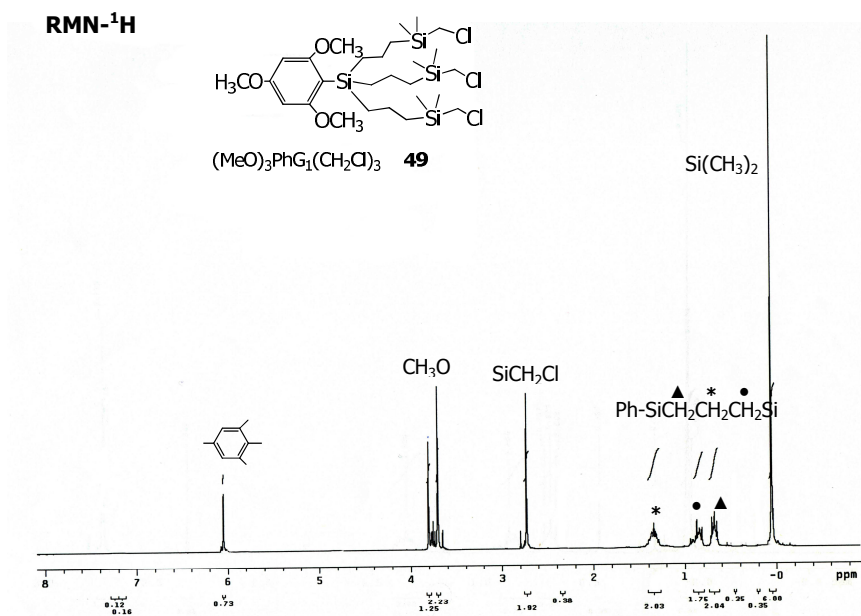


caracterizó también por HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ . Los datos de RMN de los compuestos se recogen en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Datos de RMN- $^1\text{H}$ ; RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ; RMN  $^{29}\text{Si}$  de los compuestos **48** y **49** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm).

<b>48</b>	
<b>49</b>	
<b>50</b>	

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de **48** y **49** muestran las resonancias del grupo arilo en forma de un singlete a 6.04 ppm correspondiente a los dos protones del areno, y dos señales a 3.80 y 3.70 ppm, correspondientes a los protones de los grupos metóxido unidos a fenilo, siendo la que aparece a campo más bajo y de intensidad doble la correspondiente a los metóxidos en posiciones *orto* respecto del silicio. Para el compuesto **48** se observan, además, las señales esperadas para los grupos alilo a 1.86, 4.79 y 5.78 ppm mientras que el dendrón **49** (figura 3.4) presenta un singlete a 2.72 ppm correspondiente a los grupos metileno unidos a silicio y cloro, junto con multipletes de los grupos metileno de las cadenas alquílicas  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$  a 1.33, a 0.85 y 0.67 ppm. Los protones de los grupos metilo unidos a los silicios de la periferia aparecen a 0.05 ppm como un singlete.



**Figura 3.4.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del dendrón **49**.

En el espectro de RMN-<sup>1</sup>H de **50** se observa la desaparición de las señales del grupo protector y el desplazamiento a campo bajo de los protones de los grupos metileno de la cadena alquílica unidos al silicio del punto focal que aparecen a 0.72 ppm y de los grupos metileno intermedios que aparecen a 1.46 ppm.

### 3.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DENDRONES BIFUNCIONALIZADOS Y DE SUS COMPLEJOS METÁLICOS

Una vez sintetizado el dendrón  $\text{ClG}_1(\text{CH}_2\text{Cl})_3$  **50**, los siguientes pasos del trabajo consistieron en la incorporación del ligando seleccionado al punto focal y de los grupos hidrosolubilizadores a la periferia del mismo, siguiendo las estrategias de síntesis desarrolladas en los Capítulos 1 y 2.

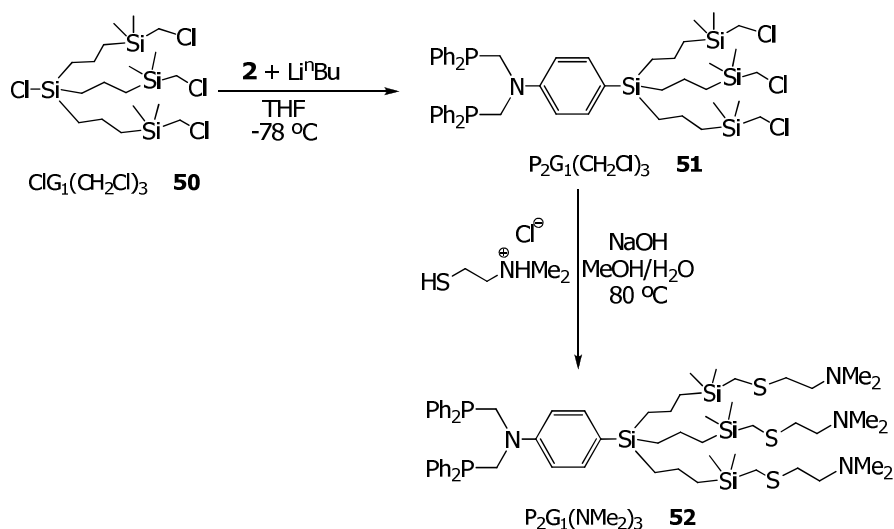
En concreto, la funcionalización de la periferia de los dendrones con grupos amina se realizó mediante la reacción de los grupos terminales clorometilsilano con el derivado tiol  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2\cdot\text{HCl}$ . La ventaja de utilizar un tiol frente a un alcohol es que el tiol es más ácido y reacciona en condiciones más suaves. La reacción da lugar a la formación de un enlace C-S que es estable frente a la hidrólisis, al contrario de lo que ocurre con el enlace  $\text{Si-S}^{13}$  que se obtendría si la reacción se llevase a cabo con grupos terminales clorosilano.

El primer paso sintético que se realiza es, sin embargo, la incorporación del ligando en el punto focal ya que, de lo contrario, el tiol empleado en el segundo paso reaccionaría tanto con los enlaces carbono-cloro de la periferia de **50** como también con el enlace silicio-cloro del punto focal, funcionalizando ambas posiciones.

El procedimiento sintético comienza con la reacción del ligando fosfina **2** con  $\text{Li}^n\text{Bu}$  para obtener la sal litiada correspondiente (esquema 3.3), que se usa *in situ*, sin aislar, debido a su inestabilidad. En la reacción de este litiado con **50** es importante controlar la estequiometría y mantener la temperatura a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  para evitar la reacción competitiva con el enlace C-Cl del grupo  $\text{SiCH}_2\text{Cl}$ . Después de evaporar el disolvente y de extraer en hexano, para eliminar el LiCl formado en la reacción, se aísla el dendrón **51** ( $\text{P}_2\text{G}_1(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ ) con un rendimiento superior al 90%, como un aceite amarillento que debe almacenarse en atmósfera inerte para evitar la oxidación de los grupos fosfina.

---

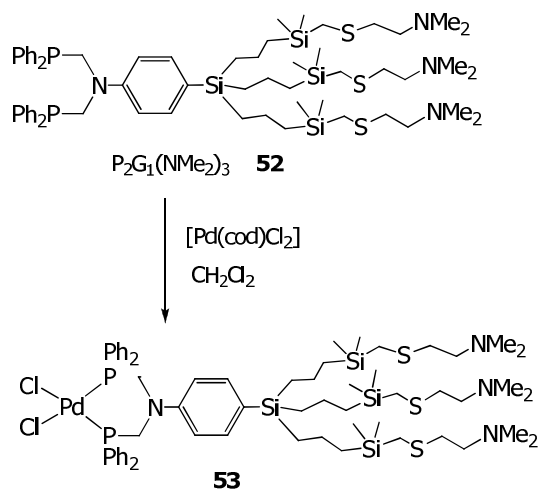
<sup>13</sup> S. W. Krska, D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 3604.



**Esquema 3.3.** Funcionalización del punto focal síntesis de **51** ( $\text{P}_2\text{G}_1(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ ) y síntesis de dendrón bifuncionalizado **52** ( $\text{P}_2\text{G}_1(\text{NMe}_2)_3$ ).

A continuación y para funcionalizar la periferia del dendrón con los grupos terminales N,N-dimetilamino, se disuelve el dendrón **51** en metanol, previamente desoxigenado para evitar la oxidación de la fosfina, y se añaden tres equivalentes del derivado tiol disueltos en agua (también desoxigenada previamente), en presencia de un exceso de hidróxido de sodio como base. La mezcla se agita durante una noche a 80 °C para completar la reacción. El dendrón bifuncionalizado **52** ( $\text{P}_2\text{G}_1(\text{NMe}_2)_3$ ) se separa del medio de reacción por extracción con éter dietílico y, tras la eliminación del disolvente, se aísla, con un rendimiento del 86%, como un aceite higroscópico que hay que proteger del aire para evitar la oxidación de los átomos de fósforo.

El siguiente paso del proceso consistió en la metalación del dendrón **52** ( $\text{P}_2\text{G}_1(\text{NMe}_2)_3$ ) por reacción con  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  (esquema 3.4). Tras el tratamiento adecuado, el complejo de paladio **53** se aísla con un rendimiento del 96% como un sólido amarillo que debe almacenarse en atmósfera inerte debido al carácter higroscópico que le dan los grupos amino.



**Esquema 3.4.** Síntesis del complejo de paladio **53**.

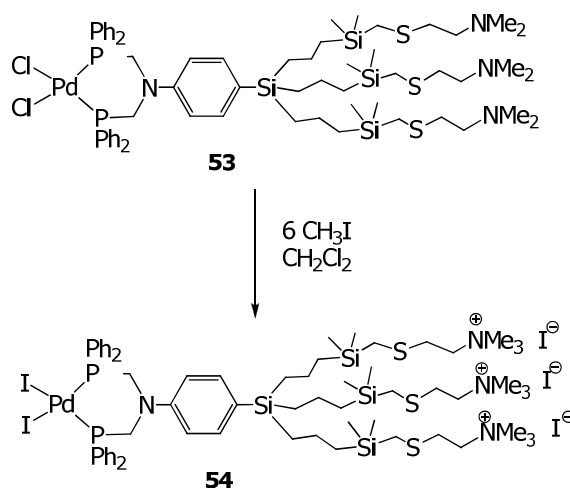
El último paso en la síntesis de dendrones bifuncionalizados hidrosolubles consiste en la cuaternización de los grupos amina de la periferia ya que de esta forma se consigue funcionalizar la superficie del dendrón con grupos catiónicos, que son los que deben favorecer la solubilidad de estos compuestos en agua. La cuaternización se realiza añadiendo un exceso de  $\text{CH}_3\text{I}$  sobre el complejo de paladio disuelto en diclorometano, la disolución va cambiando de color a un naranja oscuro. Un efecto colateral de la adición de yoduro de metilo es que se produce un intercambio de iones cloruro por yoduro en la esfera de coordinación de paladio (esquema 3.5) a través de una sustitución de Finkelstein<sup>14</sup> por la cual los aniones cloruro reaccionan con el exceso de yoduro de metilo para dar cloruro de metilo.<sup>15,16</sup> Pasadas unas doce horas, se evapora el disolvente y el residuo se lava con éter dietílico, obteniéndose de esta forma **54** como un sólido naranja oscuro con un rendimiento del 80%. El compuesto **54** debe almacenarse en atmosfera inerte y es insoluble en la mayoría de de disolventes orgánicos de uso común. Así, por ejemplo, precipita en diclorometano durante su preparación en este disolvente, pero es bastante soluble en DMSO. Desgraciadamente, su solubilidad en agua es muy baja y, por

<sup>14</sup> H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1910**, 2 43, 1528.

<sup>15</sup> L. Fowden, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3193.

<sup>16</sup> J. Terheijden, G. Van Koten, I. C. Vinke, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2891.

ejemplo, resulta imposible su caracterización por RMN- $^1\text{H}$  utilizando  $\text{D}_2\text{O}$  como disolvente. La hidrofilia de los grupos amonio queda probablemente enmascarada por la hidrofobia del resto de la molécula que prevalece en medio acuoso.<sup>17</sup>



**Esquema 3.5.** Síntesis del complejo **54**.

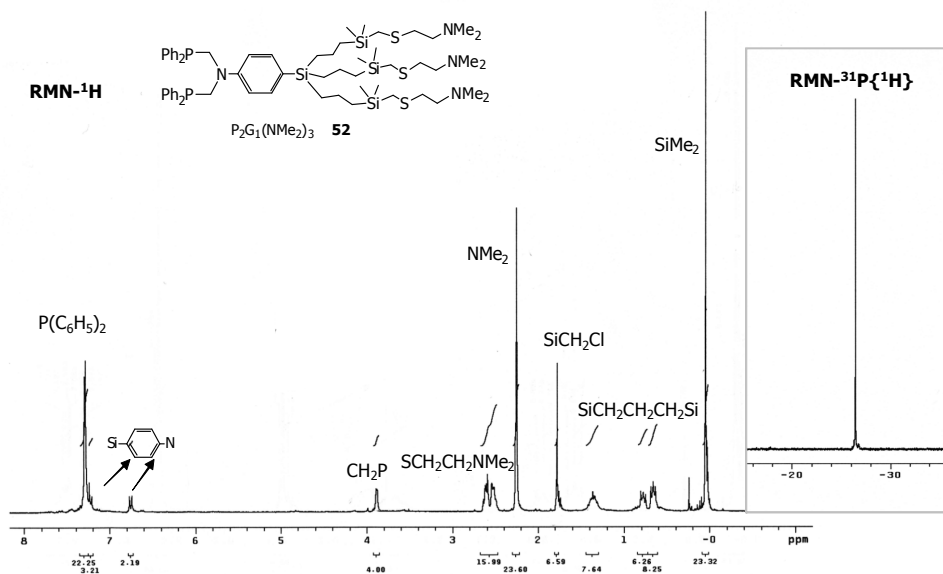
Los dendrones **51-54** fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  y por análisis elemental de C, H, N y S (tabla 3.2).

<sup>17</sup> I. Dorado, R. Andrés, E. de Jesús, J. C. Flores, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2147.

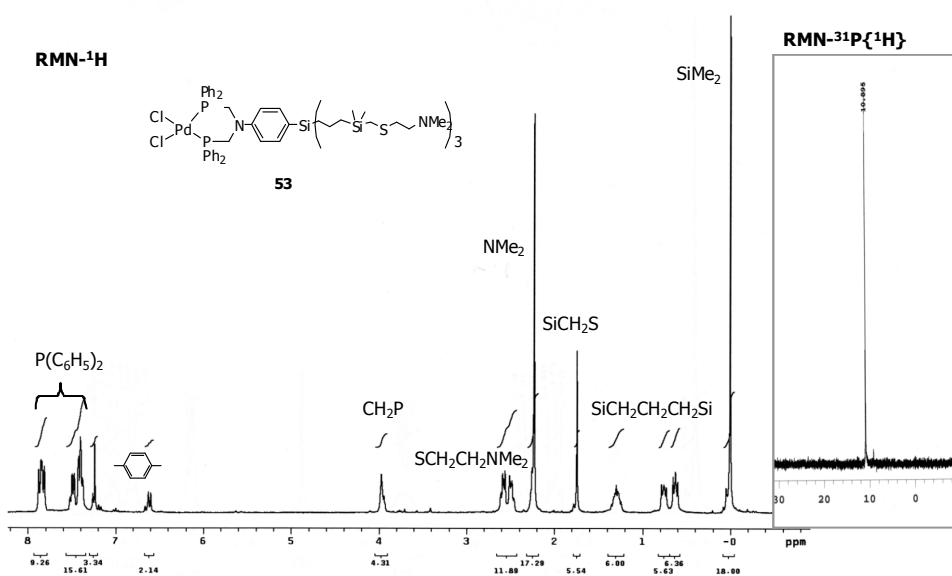
**Tabla 3.2.** Datos de RMN- $^1\text{H}$ ; RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ; RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **51-53** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) y **54** ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  ppm).

<p><b>51</b> (<math>\text{P}_2\text{G}_1(\text{CH}_2\text{Cl})_3</math>)</p>	
<p><b>52</b> (<math>\text{P}_2\text{G}_1(\text{NMe}_2)_3</math>)</p>	
<p><b>53</b></p>	
<p><b>54</b></p>	

Las resonancias más informativas en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  (figuras 3.5-3.7) son las que corresponden a los protones metileno unidos a fósforo, que aparecen como dobletes, debido a su acoplamiento al núcleo de fósforo-31, a aproximadamente 3.89-3.99 ppm en **51-53** y a 4.72 ppm en  $\text{DMSO-d}_6$  en **54**, así como la de los protones del grupo metileno unido a cloro en el dendrón **51**, que aparece como un singlete a 2.75 ppm que se desplaza a 1.76-1.87 ppm cuando está unido a azufre en los dendrones **52-54**. Por otra parte, las cadenas terminales N,N-dimetilaminoetil presentes en los dendrones **52** y **53**, aparecen como dos multipletes a aproximadamente 2.5 y 2.6 ppm, debido a los grupos metileno unidos a azufre y nitrógeno, respectivamente, así como un singlete a aproximadamente 2.3 ppm debido a los grupos metilo unidos a nitrógeno. Estas resonancias se desplazan a campo bajo en **54** (2.8, 3.5 y 3.0 ppm, respectivamente) como consecuencia de la carga positiva localizada sobre el átomo de nitrógeno.

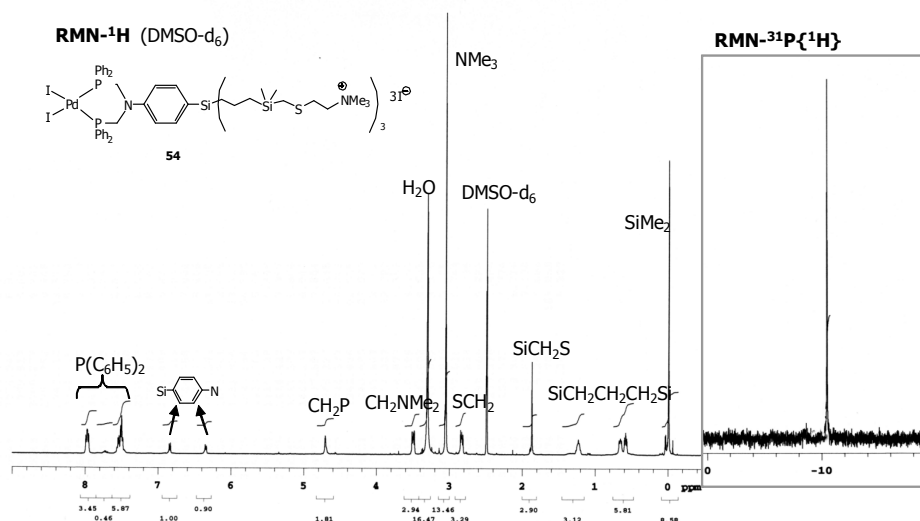


**Figura 3.5.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} del ligando **52** (P<sub>2</sub>G<sub>1</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>).



**Figura 3.6.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} del complejo de paladio **53**.





**Figura 3.7.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo **54**

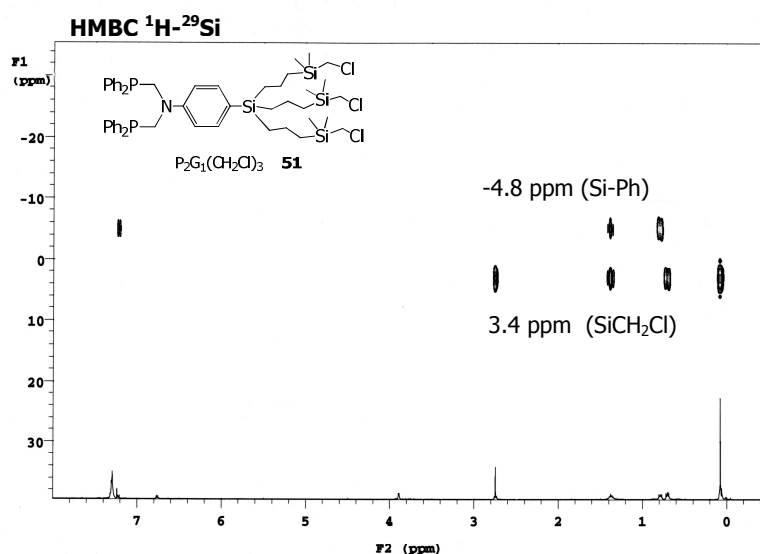
En los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  algunas señales características permiten diferenciar claramente cada uno de los compuestos. La señal correspondiente al carbono del grupo metileno unido a cloro en **51**, que aparece a 30.6 ppm, se desplaza a 17.3-18.2 ppm en **52-54** cuando está unido a azufre. La señal de los grupos metilo unidos a nitrógeno se desplaza de 45.2-45.3 ppm en **52** y **53**, hasta 51.7 ppm en **54** por la cuaternización del nitrógeno, así como la señal de los grupos metileno unidos a nitrógeno, desde 58.7-58.8 ppm en **52** y **53** hasta 63.5 ppm en **54**.

La formación de los correspondientes complejos difosfina de paladio se observa con claridad en los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **51-54** (figuras 3.5, 3.6 y 3.7). Así, la señal correspondiente a los átomos de fósforo en la fosfina sin coordinar **52**, pasa de -26.46 ppm a 10.89 ppm en el complejo **53**, desplazamiento característico de estos sistemas difosfina coordinados a paladio dicloruro. La sustitución de Cl por I en **54** también tiene su reflejo en RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  con una señal a -10.45 ppm (DMSO- $d_6$ ) característica de los átomos de fósforo coordinados a paladio con sustituyentes yoduro.<sup>18</sup>

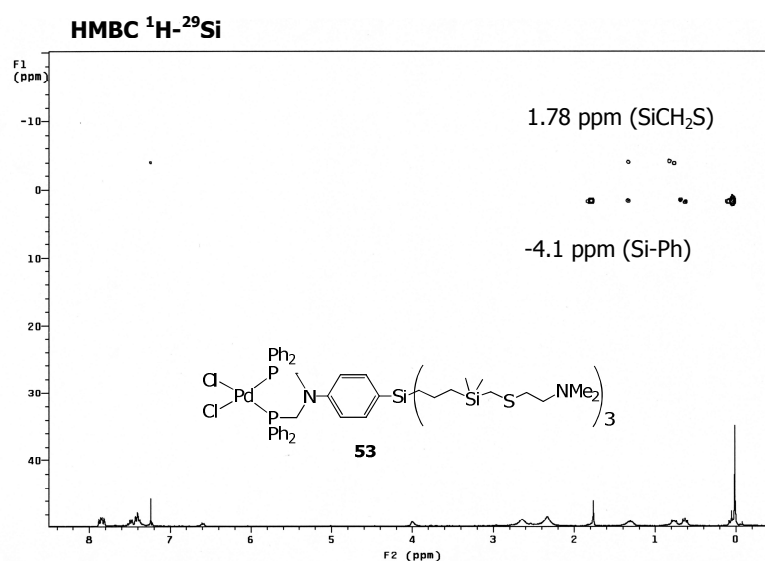
Finalmente, se muestran los espectros bidimensionales HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  que, además de permitir obtener los desplazamientos químicos de los átomos de

<sup>18</sup> A. L. Balch, M. M. Olmstead, S. P. Rowley, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *168*, 255.

silicio en cada compuesto, han ayudado en la asignación de las señales de RMN-<sup>1</sup>H y en el establecimiento de la conectividad intramolecular (figuras 3.8 y 3.9).



**Figura 3.8.** Espectro bidimensional HMBC <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si del dendrón **51**.



**Figura 3.9.** Espectro bidimensional HMBC <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si del complejo de paladio **53**.



## Capítulo 4

---

### Ensayos catalíticos

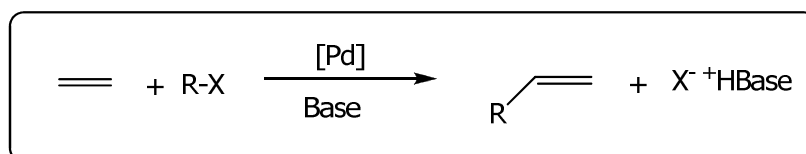


## 4.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan una serie de ensayos catalíticos realizados utilizando una selección de los complejos metálicos de paladio descritos en los capítulos anteriores de esta Memoria como catalizadores en reacciones de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck. Las dificultades sintéticas encontradas en la preparación de los dendrones y sus correspondientes complejos metálicos no han permitido disponer de una colección suficientemente amplia de compuestos para realizar un estudio más completo.

Hemos estudiado la actividad catalítica de los complejos de paladio seleccionados, su estabilidad en las condiciones de reacción y los posibles efectos dendríticos relacionados con la generación y los sustituyentes de los dendrones empleados.

La reacción de Heck-Mizoroki<sup>1,2</sup> es un método eficiente y poderoso para la formación de enlaces carbono-carbono en el que un alqueno y, usualmente, un haluro de arilo o alquenilo se acoplan en presencia de un catalizador de paladio (esquema 4.1). La reacción es frecuentemente regio y estereoselectiva, formándose predominantemente el alqueno *trans*. La adición de una base es necesaria para eliminar el haluro de hidrógeno formado. La reactividad sigue el orden  $I > Br > Cl$ , es decir, es mayor para halógenos que se unen más débilmente al carbono.



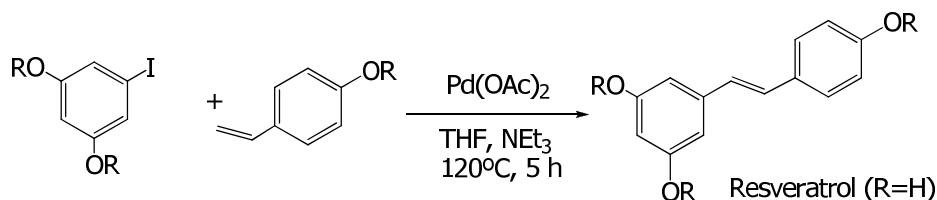
**Esquema 4.1.** Esquema genérico de la reacción de Heck.

<sup>1</sup> a) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, *44*, 581; b) R. F. Heck, J. P. Nolley, *Org. Chem.*, **1972**, *37*, 2320.

<sup>2</sup> a) S. Bröse, A. de Meijere en *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, (Ed. A de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, **2004**, capítulo 5; b) I. T. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3009.

La reacción de Heck tiene un especial valor al ser la única que permite que se formen enlaces  $\sigma$  carbono-carbono mediante la activación de enlaces C-H vinílicos de alquenos, lo que se traduce en una reducción de las etapas necesarias para la síntesis de moléculas complejas y biológicamente activas.

Como ejemplo, el esquema 4.2 muestra la síntesis del derivado metilado del resveratrol (3, 4', 5-trihidroxi-(*E*)-estilbeno), una molécula de gran importancia biológica y terapéutica, que está presente en el vino tinto.<sup>3</sup>



**Esquema 4.2.** Síntesis del derivado metilado del resveratrol por reacción de Heck.

Los precursores catalíticos de paladio empleados en esta reacción son muy variados y consisten tanto en complejos de Pd(II) o Pd(0) solubles en el medio de reacción, como en nanopartículas de Pd(0) utilizando distintos soportes o estabilizantes, o en precursores catalíticos heterogéneos tales como paladio metálico depositado en carbono.

Existe una cierta controversia, por esta razón, sobre la naturaleza de las especies catalíticamente activas en ésta y otras reacciones de acoplamiento carbono-carbono catalizadas por paladio. Esta controversia se ve favorecida por el hecho de que, en muchas ocasiones, se observa la formación de nanopartículas de paladio o la aparición de depósitos de paladio metálico aún cuando el precursor catalítico adicionado consiste en especies moleculares de paladio(0) o paladio(II). Existe el problema añadido de que es difícil obtener evidencias directas sobre la naturaleza de las especies activas y las pruebas estándar usualmente propuestas para diferenciar entre catálisis homogénea y

<sup>3</sup> L. Botella, C. Nájera, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 5563.

heterogénea son raramente concluyentes.<sup>4</sup> Sin embargo, algunos trabajos recientes parecen apoyar la idea de que la reacción de Heck es catalizada por especies moleculares, de forma que los aglomerados de paladio en forma de nanopartículas o depósitos servirían principalmente como reservorios de átomos de paladio capaces de liberar especies moleculares al medio de reacción.<sup>5</sup>

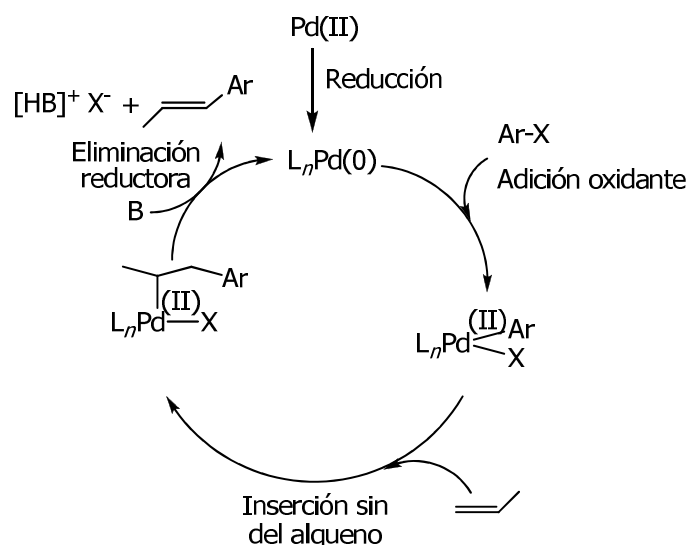
En el mecanismo tradicionalmente aceptado para la reacción de Heck<sup>6</sup>, esquema 4.3, la forma activa del catalizador, un complejo coordinativamente insaturado del tipo Pd(0)L<sub>n</sub>, se forma, en su caso, en el medio de reacción a partir del compuesto de paladio(II) adicionado, bajo acción de la base o la olefina. La adición oxidante del haluro de arilo al complejo de Pd(0) es un paso clave y, en muchas ocasiones, es la etapa determinante de la velocidad de reacción. La activación del arilo mediante la adición oxidante a Pd(0) genera un complejo de Pd(II) con el arilo y el halógeno coordinado al metal, que posteriormente coordina una olefina dando un complejo π. La olefina unida a paladio sufre una inserción migratoria formando un nuevo enlace C-C, seguido de una β-eliminación. El ciclo catalítico se cierra con la descoordinación de la olefina y la eliminación reductora del haluro de hidrógeno. Las bases encargadas de atrapar el haluro de hidrógeno formado suelen ser, entre otras, aminas o aniones hidróxido, alcóxido, acetato o carbonato.

<sup>4</sup> J. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, *198*, 317.

<sup>5</sup> a) J. G. de Vries, *Dalton Trans.*, **2006**, 421; b) M. T. Reetz, J. G. de Vries, *Chem. Commun.*, **2004**, 1559; c) K. Köler, W. Kleinst, S. S. Pröckl, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 1876.

<sup>6</sup> a) R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 146; b) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3009; c) N.J. Whitecombe, K. K. Hii, S. E. Gibson, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 7449; d) N. T. S. Phan, M. Van der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, 609; e) A. M. Treciak, J. J. Ziolkowski, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2308; f) A. M. Treciak, J. J. Ziolkowski, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 1281.





**Esquema 4.3.** Mecanismo de la reacción de Heck

En los últimos años, el diseño de catalizadores eficientes y recuperables se ha convertido en un tema importante desde el punto de vista económico y de impacto medioambiental. La separación del catalizador de los productos de la reacción es un aspecto clave en catálisis homogénea y desde este punto de vista el uso de complejos dendríticos puede ser importante debido a que el tamaño de los precursores catalíticos permite su separación a través de técnicas de nanofiltración<sup>7</sup>.

En la tabla 4.1 se muestran diferentes complejos dendríticos de paladio que se citan en la bibliografía como precursores catalíticos en la reacción de Heck, indicando el tipo de dendrímico así como el ligando utilizado para anclar el centro metálico.

<sup>7</sup> a) E. de Jesús, J. C. Flores, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7968, b) A. Berger, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *Top. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 1, c) C. Müller, M. G. Nijkamp, D. Vogt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4011, d) G. P. M. van Klink, H. P. Dijkstra, G. van Koten, *C. R. Chim.*, **2003**, *6*, 1079, e) R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3717, f) H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 798.

Tabla 4.1

<i>Dendrímero</i>	<i>Ligando</i>	<i>Observaciones</i>	<i>Referencia</i>
PPI		Periferia	8
Poli(éter imina)		Periferia	9
PPI		Periferia	10
PPI		Periferia	11
Poli(bencil éster)		Periferia	12
Dendrímeros de fósforo		Periferia	13
Carbosilano		Periferia	14
Carbosilano		Periferia	15
Carbosilano		Punto focal	16

<sup>8</sup> M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 1526.

<sup>9</sup> T. R. Krishna, N. Jayaraman, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 10325.

<sup>10</sup> D. P. Catsoulacos, B. R. Steele, G. A. Heropoulos, M. Micha-Screttas, C. G. Screttas, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 4575

<sup>11</sup> G. S. Smith, S. F. Mapolie, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, *213*, 187

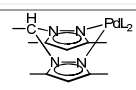
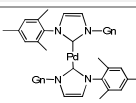
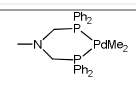
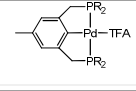
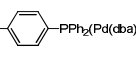
<sup>12</sup> E. Díez-Barra, J. Guerra, R. I. Rodríguez-Curiel, S. Merino, J. Tejada, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *660*, 50.

<sup>13</sup> P. Servin, R. Laurent, A. Romerosa, M. Peruzzini, J. P. Majoral, A. M. Caminade, *Organometallics*, **2008**, *27*, 2066.

<sup>14</sup> F. Martínez-Olvid, J. M. Benito, J. C. Flores, E. de Jesús, *Isr. J. Chem.*, **2009**, *49*, 99.

<sup>15</sup> A. Sánchez-Méndez, E. de Jesús, J. C. Flores, P. Gómez-Sal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1881.

<sup>16</sup> F. Montilla, A. Galindo, R. Andrés, M. Córdoba, E. de Jesús, C. Bo, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4138.

<b>Tabla 4.1 (cont.)</b>			
<b>Dendrímero</b>	<b>Ligando</b>	<b>Observaciones</b>	<b>Referencia</b>
Poli(bencil éter)		Punto focal	17
Poli(bencil éter)		Punto focal	18
Sílica-PAMAN		Soportado	19
Sílica-PAMAN		Soportado	20
Poliestireno- Poli(bencil éter)		Soportado	21
PAMAN	--	DENs	22
PPI	--	DENs	23
PPI	--	DENs	24
Poli(bencil éter)	--	NCDs	25

PPI: Poli(propilen imina); PAMAN: Poli(amido amina); DEN: dendrímtero encapsulando nanopartículas; NCD: nanopartícula estabilizada por ligandos dendríticos.

Como puede observarse en la tabla 4.1, son muy escasos los ejemplos que se conocen de sistemas dendríticos funcionalizados con complejos de paladio en el punto focal. Nuestro grupo de investigación ha desarrollado sistemas dendríticos carbosilano y tipo Fréchet funcionalizados en el punto focal con ligandos tipo fosfina, bis(pirazolil)metano y carbeno N-heterocíclico habiendo estudiado su comportamiento en la reacción de Heck.<sup>16,17,18</sup>

<sup>17</sup> A. Sánchez-Méndez, E. de Jesús, J. C. Flores, P. Gómez-Sal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 141.

<sup>18</sup> A. Sánchez Méndez, Tesis Doctoral, 2008.

<sup>19</sup> H. Alper, P. Arya, S. C. Bourque, G. R. Jefferson, L. E. Manzer, *Can. J. Chem.*, **2000**, *78*, 920.

<sup>20</sup> R. Chanthateyanonth, H. Alper, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, *201*, 23.

<sup>21</sup> A. Dahan, M. Portnoy, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1197.

<sup>22</sup> E. H. Rahim, F. S. Kamounah, J. Frederiksen, J. B. Christensen, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 499.

<sup>23</sup> L. K. Yeung, R. M. Crooks, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 14.

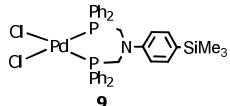
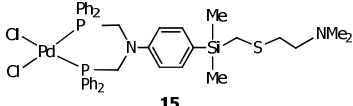
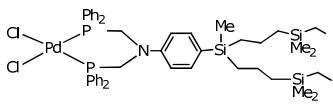
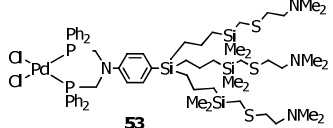
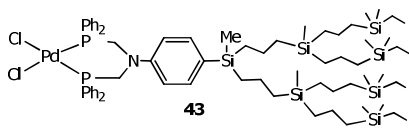
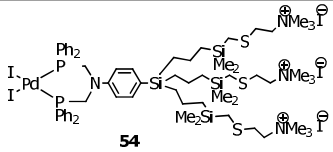
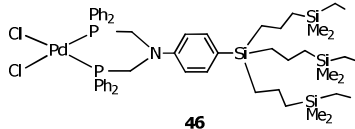
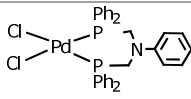
<sup>24</sup> L. K. Yeung, C. T. Lee, K. P. Johnston, R. M. Crooks, *Chem. Commun.*, **2001**, 2290.

<sup>25</sup> K. R. Gopidas, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1757.

## 4.2. REACCIONES CATALÍTICAS DE ACOPLAMIENTO C-C TIPO HECK

La tabla 4.2 recoge los complejos de paladio sintetizados en este trabajo y que han sido seleccionados para los estudios catalíticos. Estos complejos pueden ser agrupados en dos series bien definidas. El complejo **9** (G0), los complejos con dendrones birramificados de primera y segunda generación **42** y **43**, junto con el complejo trirramificado **46** forman la primera serie, que se caracteriza por poseer grupos terminales apolares. La segunda serie, complejos **15**, **53** y **54**, recoge los compuestos con dendrones bifuncionalizados que presentan grupos polares de naturaleza amino o amonio en la periferia. El complejo **5** ha sido también estudiado como sistema de referencia.

**Tabla 4.2**

<i>Complejos metálicos con dendrones carbosilano funcionalizados en el punto focal</i>	<i>Complejos metálicos con dendrones carbosilanos bifuncionalizados (punto focal y periferia)</i>
 <p style="text-align: center;"><b>9</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>15</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>42</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>53</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>43</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>54</b></p>
 <p style="text-align: center;"><b>46</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>Complejo de referencia</b></p>  <p style="text-align: center;"><b>5</b></p>

*CONDICIONES DE REACCIÓN*

La reacción de Heck estudiada ha sido el acoplamiento entre yodotolueno y acrilato de metilo, usando como base trietilamina y acetonitrilo como disolvente (esquema 4.4).<sup>11</sup> Para el adecuado seguimiento de la reacción, se seleccionó una temperatura de 82 °C y carga de paladio 1 mol%. Se realizaron ensayos con una menor carga de catalizador, pero la reacción se ralentiza notablemente.



**Esquema 4.4.** Reacción de acoplamiento C-C tipo Heck estudiada.

Los ensayos se llevaron a cabo en viales cerrados en atmósfera inerte cargados con la cantidad correspondiente del complejo de paladio (1 mol%, salvo para **54** que fue de 0.7 mol%) 0.5 mmol de *p*-yodotolueno, 0.5 mmol de acrilato de metilo, 0.5 mmol de trietilamina y 0.5 mmol de naftaleno todo ello disuelto en 5 mL de acetonitrilo. El seguimiento del progreso de la reacción se realizó por cromatografía de gases, retirando muestras de 1 µl periódicamente que se analizaron utilizando una columna capilar apolar de polímero polisiloxano (Agilent DB-1), en las condiciones indicadas en la parte experimental de la presente Memoria.

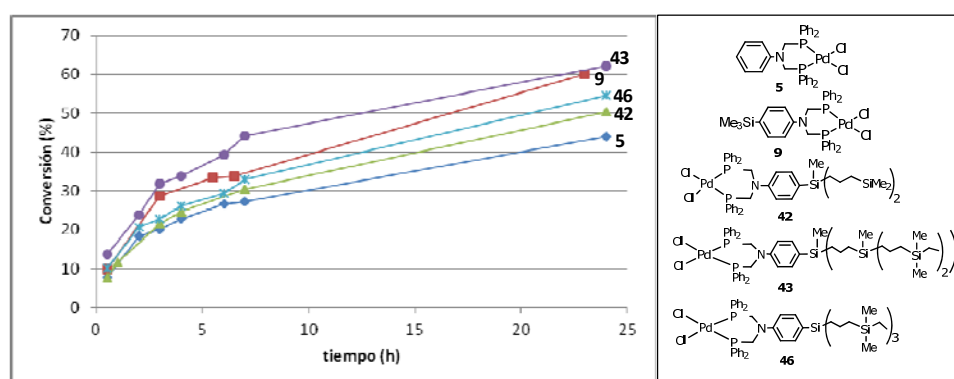
Los ensayos se realizaron durante 24 horas, analizándose muestras a las 0.5, 2, 3, 4, 6, 7 y 24 h. Para determinar la conversión, se utilizó naftaleno como estándar interno.

### RESULTADOS OBTENIDOS

El análisis de los resultados obtenidos se realiza en función de la naturaleza de los dendrones, de acuerdo a las dos series señaladas anteriormente y que se diferencian en la naturaleza apolar o polar de la periferia del dendrón.

#### *Complejos metálicos con dendrones carbosilano con periferia apolar.*

La figura 4.1 muestra el perfil cinético en la reacción para la serie de complejos **9**, **42**, **43** y **46** junto con el del complejo **5** usado como referencia.



**Figura 4.1.** Resultados obtenidos con los complejos de paladio **5**, **9**, **42**, **43** y **46**.

Estos complejos presentan dendrones de diferente tamaño, generaciones: G0, G1 y G2 (**9**, **42** y **43**) y diferente grado de ramificación (**42** y **46**). En primer lugar cabe destacar la moderada actividad de los precursores catalíticos empleados, que en ningún caso alcanzan conversiones superiores al 70% tras 24 horas de reacción.

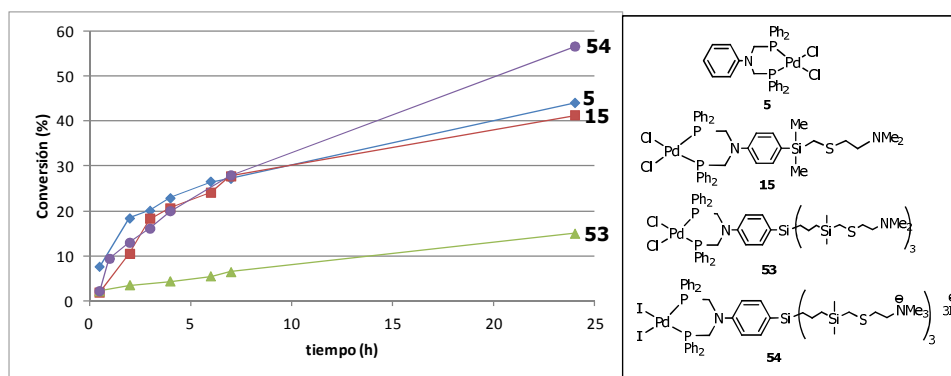
Se puede observar una mayor actividad de los complejos de la serie en comparación con el complejo de referencia **5** sin sustituyentes carbosilano, cuya actividad no alcanza el 50% de conversión tras 24 horas (figura 4.1).

Si bien es cierto que esto puede indicar que la presencia de los sustituyentes carbosilano produce una cierta estabilización de la especie activa, no se aprecian diferencias significativas debidas a la generación o grado de

ramificación de los dendrones, con valores de conversión observada a las 24 horas para los complejos **43**, **46**, **42** y **9** que varía en un rango del 12%.

### **Complejos metálicos con dendrones carbosilano con periferia polar.**

Los resultados de conversión para esta serie de complejos de paladio con grupos amino o amonio en la periferia de los dendrones carbosilano se muestran en la figura 4.2.



**Figure 4.2.** Resultados obtenidos con los complejos de paladio **5**, **15**, **53** y **54**.

El hecho más significativo observado en esta serie (**15**, **53** y **54**) es la baja actividad catalítica de **53**. Esta baja actividad podría deberse al efecto coordinante del elevado número de grupos amino periféricos que bloquearían las posiciones vacantes de coordinación necesarias para el ciclo catalítico. Esta misma capacidad coordinante de los grupos amino podría producir una estabilización de las especies de paladio en disolución, explicando el hecho de que sea el único caso en el que no se observa la precipitación de paladio negro en el transcurso de la reacción. En los ensayos realizados con todos los demás complejos de paladio se observa la aparición de Pd(0) precipitado en el seno de la disolución.

La estabilidad catalítica del complejo **53** se comprueba prosiguiendo la reacción durante 6 días, con lo que se alcanza un elevado grado de conversión (89%). Se estudió su estabilidad frente a las recargas con sustratos en sucesivos ciclos catalíticos, con el objeto de determinar si el catalizador sigue activo. Para ello se recargó la reacción añadiendo la cantidad necesaria de sustratos para que la concentración fuera igual a la inicial. Se observó que, tras la recarga, la conversión alcanzó un 50% a las 24 horas en las condiciones descritas anteriormente, pero en este caso sí que se observa que precipita paladio negro, aunque hay que tener en cuenta que la lentitud de la reacción hace que este ensayo dure 6 días.





## Capítulo 5

---

Parte experimental



## 5.1 CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO

La mayor parte de las reacciones descritas en esta Memoria, así como la manipulación de reactivos y productos, fueron realizadas bajo atmósfera inerte utilizando argón de tipo UN-45 de Air Liquide ( $O_2$  y  $H_2O < 3$  ppm). Se utilizaron técnicas de Schlenk, línea de vacío/argón y caja seca MBraun, modelo MB150-GII ( $O_2 < 1$  ppm,  $H_2O < 0.1$  ppm) cuando la sensibilidad de los productos así lo requería.

Los disolventes orgánicos de uso general fueron previamente purificados y secados por los métodos descritos en bibliografía<sup>1</sup>, siendo destilados y recogidos bajo atmósfera inerte antes de su uso.

## 5.2 TÉCNICAS INSTRUMENTALES

### **Análisis elemental de C, H, N y S**

Los análisis cuantitativos de los compuestos se realizaron en el microanalizador Heraeus CHN-O Rapid. Las muestras fueron preparadas pesando el producto en cápsulas cilíndricas de estaño de 7x3 mm que se sellan por presión después de la pesada. Las preparaciones de muestras inestables se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte en caja seca.

Los resultados experimentales obtenidos para los compuestos se recogen al final de la descripción de la preparación de los mismos.

### **Espectroscopía de RMN**

Los espectros de resonancia magnética nuclear se registraron en los espectrómetros de Varian modelos Gemini-200, Unity-300, Mercury-300 y Unity-500 Plus. Los desplazamientos químicos se dan en ppm y las constantes de acoplamiento en hertzios (Hz), tomando como referencia interna los disolventes deuterados, para los espectros de  $^{13}C\{^1H\}$ , o el resto no deuterado

---

<sup>1</sup> D.D. Perrin, W. L. F. Amarego, D. R. P. Perrin. *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Press, 2<sup>o</sup> Ed.

de los mismos, para los espectros de  $^1\text{H}$ . Como referencias externas se ha utilizado 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  $\text{CFCl}_3$  para los espectros de  $^{19}\text{F}$ .

Los disolventes deuterados utilizados (cloroformo- $\text{d}_1$ , benceno- $\text{d}_6$ , diclorometano- $\text{d}_2$  y dimetilsulfoxido- $\text{d}_6$ ) fueron destilados, secados y almacenados sobre tamiz molecular activado de 4 Å antes de su utilización.

### **Difracción de Rayos X**

La obtención de monocristales adecuados permitió determinar la estructura cristalina del compuesto **6** en estado sólido, mediante la técnica de difracción de Rayos X.

La resolución de la estructura cristalina la llevó a cabo la Dra. M<sup>a</sup> Pilar Gómez-Sal del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá, usando el difractor modelo Bruker- Nonius Kappa CCD con dispositivo de baja temperatura.

### **Cromatografía de gases**

Los productos catalíticos obtenidos de la reacción de acoplamiento C-C tipo Heck fueron seguidos empleando un cromatógrafo de gases HP- 5890 Series II usando una columna capilar apolar de polímero polisiloxano Agilent DB-1 (15 m de longitud, 0.25 mm de diámetro y 0.10  $\mu\text{m}$  de film).

## 5.3 PRODUCTOS DE PARTIDA UTILIZADOS

En la tabla 5.1 se recogen los reactivos y productos de partida utilizados, señalando la casa comercial que los suministra o la referencia bibliográfica que recoge su preparación.

Los reactivos comerciales se utilizaron sin ningún tratamiento previo, salvo en los que está especificado. Los reactivos no comerciales se sintetizaron siguiendo los métodos descritos en las referencias bibliográficas que también se incluyen en la tabla.

Tabla 5.1

Producto	Casa comercial	Observaciones
HSiMeCl <sub>2</sub>	Aldrich	
Catalizador Karstedt <sup>2</sup>	Aldrich	Disolución en poli(dimetilsiloxano) (3-3.5% en Pt)
LiCH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> .tmen <sup>3</sup>		
CH <sub>3</sub> PPh <sub>2</sub>	Aldrich	
Dimetil-5-hidroxiisofalato	Aldrich	
<sup>t</sup> BuMe <sub>2</sub> SiCl	ABCR	
Et <sub>3</sub> N	Fluka	Secada y destilada sobre CaH <sub>2</sub>
LiAlH <sub>4</sub>	Aldrich	1.0 M en Et <sub>2</sub> O
NH <sub>4</sub> Cl	Panreac	
NaCl	Panreac	
MgSO <sub>4</sub>	Panreac	
CBr <sub>4</sub>	Aldrich	
PPh <sub>3</sub>	Aldrich	Recristalizada en hexano
HC(CO <sub>2</sub> Et) <sub>3</sub>	Aldrich	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Aldrich	
NaOH	Panreac	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Panreac	
Bu <sub>4</sub> NF	Aldrich	1.0 M en THF
NaI	Panreac	
Silica gel 60	Fluka	
Paraformaldehido	Aldrich	

<sup>2</sup> Catalizador de Karstedt [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>=CH)Si]<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O. B. D. Karstedt, US Patent 3, 775, 452 (1973)

<sup>3</sup> D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 199.

<b>Tabla 5.1 (cont.)</b>		
<b>Producto</b>	<b>Casa comercial</b>	<b>Observaciones</b>
HPPPh <sub>2</sub>	Fluka	
Anilina	Aldrich	
4- Hidroxianilina	Aldrich	
Me <sub>3</sub> SiCl	Aldrich	
4-bromoanilina	Aldrich	
[PdCl <sub>2</sub> (cod)] <sup>4</sup>		
AgBF <sub>4</sub>	Aldrich	
[RhCl(cod)] <sub>2</sub> <sup>5</sup>		
[PdCH <sub>3</sub> Cl(cod)] <sup>6</sup>		
Li <sup>n</sup> Bu	Aldrich	1.6 M en hexano
HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHMe <sub>2</sub> Cl	Aldrich	
1,3,5- trimetoxibenceno	Fluka	
N,N,N',N'- tetrametilenetilendiamina (tmen)	Fluka	Destilada y guardada sobre tamiz molecular activado de 4Å.
SiCl <sub>4</sub>	Aldrich	
BrMg(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> )	Aldrich	1.0 M en Et <sub>2</sub> O
HSiMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> Cl)	ABCR	
HCl	Aldrich	1.0 M en Et <sub>2</sub> O
CH <sub>3</sub> I	Aldrich	2.0 M en Et <sub>2</sub> O
HSiMe <sub>2</sub> Cl	ABCR	
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Aldrich	Disolución 50 mg/10 mL en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
EtMgCl	Aldrich	2.0 M en THF
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Fluka	
LiCl	Aldrich	
PhSiMe <sub>2</sub> Cl	Aldrich	
CiSiMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> Cl)	Aldrich	
PhN(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>7</sup>		
MeOPhSi(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>8</sup>		
(MeO) <sub>3</sub> PhSiCl <sub>3</sub> <sup>8</sup>		

<sup>4</sup> a) H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 59, 411. b) D. Drew, J.R. Doyle, Cyclic-diolefin complexes of platinum and palladium. en *Inorg. Synth.*, ed.; F. A. Cotton, **1972**, 13.

<sup>5</sup> J. L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 18.

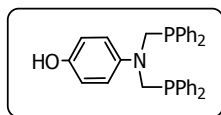
<sup>6</sup> R.E. Rülke, J. M. Ernsting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. Van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem* **1993**, 32, 5769.

<sup>7</sup> S. E. Durrant, M. R. J. Elsegood, N. Hawkins, M. B. Smith, S. Talib, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 5255.

<sup>8</sup> J. O. Daiss, K. A. Barth, C. Burschka, P. Hey, R. Ilg, K. Klemm, I. Richter, S. A. Wagner, R. Tacke, *Organometallics*, **2004**, 23, 5193.

## 5.4 DESCRIPCIÓN DE LAS PREPARACIONES

- SÍNTESIS DE HO(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)N(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**1**)



Sobre una suspensión de paraformaldehído (0.05 g, 1.73 mmol) en tolueno (50 mL) a 65 °C se adiciona 4-hidroxianilina (0.09 g, 0.87 mmol) y difenilfosfina (0.3 mL, 1.73 mmol). La mezcla de reacción se agita durante una noche a 65 °C. Posteriormente, se filtra para eliminar el paraformaldehído que queda sin reaccionar y la disolución resultante se lleva a sequedad. El residuo aceitoso obtenido se lava con hexano (10 mL) y se seca a vacío formándose **1** como un sólido amarillo pálido (0.41 g, 93%).

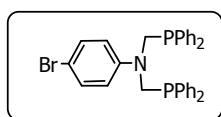
Análisis elemental % calculado para C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>NOP<sub>2</sub>: C, 76.03; H, 5.78; N, 2.77. Experimental: C, 76.86; H, 5.83; N, 2.46.

**RMN- <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.25 (m, 20H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 6.70 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.9 Hz), 6.62 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.9 Hz), 3.94 (d, 4H, CH<sub>2</sub>P, <sup>2</sup>J(P-H) = 4.0 Hz).

**RMN- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>): δ 149.2 (C<sub>ipso</sub> unido a O), 143.2 (C<sub>ipso</sub> unido a N), 137.6 (C<sub>ipso</sub> fenilos unidos a P, <sup>1</sup>J(C-P) = 13.6 Hz), 133.1 y 128.3 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 119.0 y 115.8 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 56.2 (dd, CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J(C-P) = 12.3 Hz, <sup>3</sup>J(C-P)=7.4 Hz).

**RMN- <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>): δ -26.1 ppm.

- SÍNTESIS DE Br(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)N(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**2**)



El compuesto **2** se prepara siguiendo un procedimiento similar al descrito para el compuesto **1**, partiendo de: paraformaldehído (0.09 g, 2.89 mmol), 4-bromoanilina (0.25 g, 1.44 mmol) y difenilfosfina (0.5 mL, 2.89 mmol). El compuesto **2** se obtiene como un sólido blanco (0.78 g, 96%).



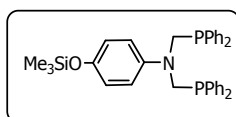
Análisis elemental % calculado para  $C_{32}H_{28}BrNP_2$ : C, 67.62; H, 4.97; N, 2.46.  
Experimental: C, 67.76; H, 4.81; N, 2.51.

**RMN-  $^1H$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.30 (m, 20H,  $P(C_6H_5)_2$ ), 7.20 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 9.1$  Hz), 6.60 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 9.1$  Hz), 3.87 (d, 4H,  $CH_2P$ ,  $^2J(P-H) = 4.8$  Hz).

**RMN-  $^{13}C\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$ : 146.8 ( $C_{ipso}$  unido a N), 137.0 (d,  $C_{ipso}$  fenilos unido a P,  $^1J(C-P) = 14.7$  Hz), 133.2 y 128.7 ( $P(C_6H_5)_2$ ), 131.6 y 116.0 ( $C_6H_4$ ), 109.5 ( $C_{ipso}$  unido a Br), 53.9 (dd,  $CH_2P$ ,  $^1J(C-P) = 15.5$  Hz,  $^3J(C-P) = 7.4$  Hz).

**RMN-  $^{31}P\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$ : -26.7 ppm.

▪ SÍNTESIS DE  $Me_3SiO(C_6H_4)N(CH_2PPh_2)_2$  (**3**)



A una disolución de la fosfina **1** (0.24 g, 0.48 mmol) en THF (15 mL) se añaden  $NEt_3$  (0.07 mL, 0.53 mmol) y  $Me_3SiCl$  (0.07 mL, 0.53 mmol). La mezcla de

reacción se agita durante 3 horas, tras las cuales se evapora el disolvente a vacío y el residuo resultante se extrae con éter dietílico para eliminar la sal de amonio formada en la reacción. Esta disolución se lleva a sequedad dando lugar a un sólido aceitoso blanquecino identificado como **3** (0.22 g, 78%).

Análisis elemental % calculado para  $C_{35}H_{37}NOP_2Si$ : C, 72.77; H, 6.46; N, 2.42.

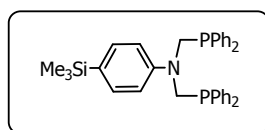
Experimental: C, 72.14; H, 6.12; N, 2.31.

**RMN-  $^1H$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.29 (m, 20H,  $P(C_6H_5)_2$ ), 6.69 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.9$  Hz), 6.62 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.9$  Hz), 4.01 (d, 4H,  $CH_2P$ ,  $^2J(P-H) = 4.03$  Hz), 0.22 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ ).

**RMN-  $^{13}C\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  147.8 ( $C_{ipso}$  unido a O), 143.6 ( $C_{ipso}$  unido a N), 137.6 (d,  $C_{ipso}$  fenilos unidos a P,  $^1J(C-P) = 14.9$  Hz), 133.1 y 128.6 ( $P(C_6H_5)_2$ ), 120.2 y 117.8 ( $C_6H_4$ ), 55.5 (dd,  $CH_2P$ ,  $^1J(C-P) = 13.6$  Hz,  $^3J(C-P) = 8.1$  Hz), 0.2 ( $Si(CH_3)_3$ ).

**RMN-  $^{31}P\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$ : -25.9 ppm.

▪ SÍNTESIS DE  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  (**4**)



Sobre una disolución de **2** (0.35 g, 0.62 mmol) en THF (20 mL), a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , se añade gota a gota un exceso de una disolución 1.6 M en hexano de  $\text{Li}^n\text{Bu}$

(0.6 mL, 0.92 mmol). Una vez adicionado todo el  $\text{Li}^n\text{Bu}$  la mezcla de reacción se mantiene con agitación magnética durante 15 minutos para que se forme la sal litiada correspondiente al compuesto **2**. Sobre la disolución que contiene la sal litiada, sin aislar, se añade  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (0.08 mL, 0.62 mmol) y posteriormente se quita el baño a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  y se deja la mezcla de reacción agitando hasta que alcance temperatura ambiente. Después se evapora el disolvente a sequedad y el residuo sólido se extrae con hexano (3 x 10 mL), para eliminar el  $\text{LiCl}$  formado en la reacción. La disolución de hexano se evapora a vacío y se obtiene un sólido aceitoso blanquecino identificado como **4** (0.26 g, 75%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{NP}_2\text{Si}$ : C, 74.84; H, 6.64; N, 2.49.

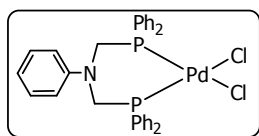
Experimental: C, 75.08; H, 6.77; N, 2.34.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.33 (m, 20H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  solapada con la señal doblete de 2  $^1\text{H}$  de  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.84 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 8.8\text{ Hz}$ ), 3.93 (d, 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^2\text{J}(\text{P}-\text{H}) = 4.4\text{ Hz}$ ), 0.25 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 148.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N), 137.3 (d,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  fenilos unidos a P,  $^1\text{J}(\text{C}-\text{P}) = 15.3\text{ Hz}$ ), 134.2 y 113.5 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133.2, 128.8 y 128.4 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 126.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a Si), 53.7 (dd,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1\text{J}(\text{C}-\text{P}) = 14.9\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}(\text{C}-\text{P}) = 6.5\text{ Hz}$ ),  $-0.8$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ :  $-27.8\text{ ppm}$ .

▪ SÍNTESIS DE  $[\text{PdCl}_2\{(\text{P}(\text{Ph})_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]$  (**5**)



En la síntesis de **5**, se sigue un procedimiento análogo al descrito en la bibliografía<sup>9</sup>, pero utilizando como producto de partida  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  en lugar de  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ . Sobre una disolución del derivado difosfina  $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  (0.20 g, 0.42 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) se añade  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  (0.12 g, 0.42 mmol) disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL). Después de 2 horas con agitación magnética, la disolución naranja se evapora a sequedad y se lava con hexano (2 x 10 mL) y posteriormente con  $\text{CHCl}_3$  (10 mL) obteniéndose **5** como un sólido amarillo (0.20 g, 70%).

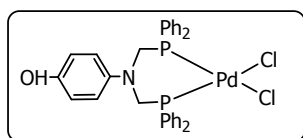
Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Pd}$ : C, 57.64; H, 4.38; N, 2.10. Experimental: C, 57.21; H, 4.23; N, 2.00.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.85 (m, 8H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $H_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.45 (m, 12H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $H_{\text{meta}}$  y  $H_{\text{para}}$  fenilos unidos a P), 7.20 (t, 2H,  $H_{\text{meta}}$   $^3J(\text{H-H}) = 7.9$  Hz), 7.00 (t, 1H,  $H_{\text{para}}$   $^3J(\text{H-H}) = 7.3$  Hz), 6.65 (d, 2H,  $H_{\text{orto}}$   $^3J(\text{H-H}) = 8.2$  Hz), 3.94 ( $s_a$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 151.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N), 134.0, 131.8 y 128.8 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 128.0 (d,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  fenilos unido a P,  $^1J(\text{C-P}) = 56.4$  Hz), 129.8, 123.7 y 119.3 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 54.3 (dd,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J(\text{C-P}) = 44.0$  Hz,  $^3J(\text{C-P}) = 3.7$  Hz).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 9.7 ppm.

▪ SÍNTESIS DE  $[\text{PdCl}_2\{(\text{P}(\text{Ph})_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OH}\}]$  (**6**)



Sobre una disolución del derivado difosfina **1** (0.16 g, 0.31 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) se añade  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  (0.09 g, 0.31 mmol) disuelto en

<sup>9</sup> A. L. Balch, M. M. Olmstead, S. P. Rowley, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 168, 255.

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Después de 3 horas con agitación magnética a temperatura ambiente, la disolución naranja se evapora a sequedad y se lava con hexano (10 mL) obteniéndose **6** como un sólido naranja (0.17 g, 82%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{NOP}_2\text{Pd}$ : C, 56.28; H, 4.28; N, 2.05.

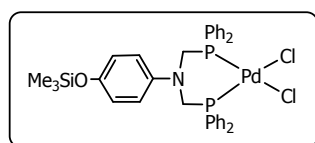
Experimental: C, 56.24; H, 4.61; N, 1.74.

**RMN-  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  7.85 (m, 8H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.51 (m, 12H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{meta}}$  y  $\text{para}$  fenilos unidos a P), 6.49 ( $s_{\text{ar}}$ , 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.23 ( $s_{\text{ar}}$ , 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{P}$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ : 153.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N solapada con  $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a O), 133.6, 130.9 y 127.8 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 121.5 y 115.1 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 54.3 (d,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1\text{J}(\text{P}-\text{C}) = 40.9$  Hz)

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ : 10.0 ppm

▪ SÍNTESIS DE  $[\text{PdCl}_2\{(\text{P}(\text{Ph})_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\}]$  (**7**)



Sobre una disolución de **3** (0.08 g, 0.14 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) se añade  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  (0.04 g, 0.14 mmol) disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La disolución naranja resultante se mantiene con agitación

magnética durante 3 horas a temperatura ambiente, pasado este tiempo se evapora a sequedad, se lava con hexano (10 mL), con lo que se obtiene un sólido naranja caracterizado como **7** (0.09 g, 87%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{NOP}_2\text{PdSi}$ : C, 55.68; H, 4.94; N, 1.86.

Experimental: C, 55.95; H, 4.71; N, 1.99.

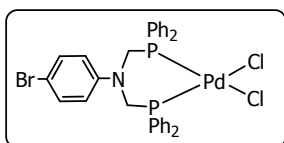
**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.85 (m, 8H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.41 (m, 12H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{meta}}$  y  $\text{para}$  fenilos unidos a P), 6.68 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 8.6$

Hz), 6.60 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.6$  Hz), 3.82 ( $s_a$ , 4H,  $CH_2P$ ), 0.20 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ ).

**RMN-  $^{13}C\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$ : 152.4 ( $C_{ipso}$  unido a O), 146.7 ( $C_{ipso}$  unido a N), 134.0, 131.6 y 128.7 ( $P(C_6H_5)_2$ ), 122.5 y 121.1 ( $C_6H_4$ ), 56.5 (d,  $CH_2P$ ,  $^1J(P-C) = 46.4$  Hz), 0.1 ( $Si(CH_3)_3$ ).

**RMN-  $^{31}P\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 10.7 ppm

▪ SÍNTESIS DE  $[PdCl_2\{(P(Ph)_2CH_2)_2N(C_6H_4)Br\}]$  (**8**)



Para la síntesis del compuesto **8**, se sigue un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del compuesto **5**. Partiendo de la difosfina **2** (0.33 g, 0.58 mmol) y  $[PdCl_2(cod)]$  (0.16 g, 0.58

mmol), se obtiene **8** como un sólido amarillo pálido (0.32 g, 75%).

Análisis elemental % calculado para  $C_{32}H_{28}BrCl_2NP_2Pd$ : C, 51.54; H, 3.78; N, 1.88.

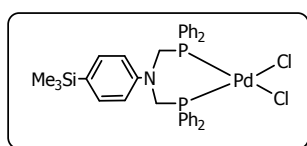
Experimental: C, 50.99; H, 3.73; N, 1.92.

**RMN-  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.82 (m, 8H,  $P(C_6H_5)_2$   $H_{orto}$  fenilos unidos a P), 7.44 (m, 12H,  $P(C_6H_5)_2$   $H_{meta}$  y  $H_{para}$  fenilos unidos a P), 7.26 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.9$  Hz), 6.45 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.8$  Hz), 3.92 ( $s_a$ , 4H,  $CH_2P$ ).

**RMN-  $^{13}C\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 150.2 ( $C_{ipso}$  unido a N), 133.0, 131.9 y 128.9 ( $P(C_6H_5)_2$ ), 120.2 y 132.7 ( $C_6H_4$ ), 115.9 ( $C_{ipso}$  unido a Br), 53.4 (dd,  $CH_2P$ ,  $^1J(C-P) = 47.1$  Hz).

**RMN-  $^{31}P\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 10.0 ppm.

▪ SÍNTESIS DE  $[\text{PdCl}_2\{(\text{P}(\text{Ph})_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SiMe}_3\}]$  (**9**)



Para la síntesis del compuesto **9**, se sigue un procedimiento análogo al descrito para el compuesto **5**, partiendo de la disfosfina **4** (0.13 g, 0.24 mmol) y  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  (0.07 g, 0.24 mmol). Se obtiene **9** como un sólido amarillo (0.13 g, 74%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{PdSi}$ : C, 56.88; H, 5.05; N, 1.90.

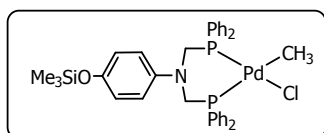
Experimental: C, 56.40; H, 4.96; N, 1.85.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.85 (m, 8H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.46 (m, 12H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{meta}}$  y  $\text{para}$  fenilos unidos a P), 7.32 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 8.5$  Hz), 6.63 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 8.5$  Hz), 3.94 ( $s_{\text{a}}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 0.19 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 151.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N), 133.9, 131.8 y 128.8 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 129.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a Si), 134.9 y 118.2 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 53.8 (d,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1\text{J}(\text{C}-\text{P}) = 43.4$  Hz), -1.2 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.9 ppm.

▪ SÍNTESIS DE  $[\text{PdCH}_3\text{Cl}\{(\text{P}(\text{Ph})_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\}]$  (**10**)



Para la síntesis de **10** se sigue el mismo procedimiento que para la síntesis de **7**, a partir de **3** (0.15 g, 0.26 mmol) y  $[\text{PdCl}(\text{cod})\text{CH}_3]$  (0.07 g, 0.26 mmol). El complejo **10** se obtiene como un sólido amarillo pálido (0.15 g, 78%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{ClNOP}_2\text{PdSi}$ : C, 58.86; H, 5.49; N, 1.91.

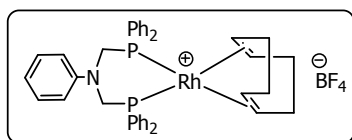
Experimental: C, 58.36; H, 5.29; N, 1.79.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.69 (m, 8H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$   $H_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.36 (m, 12H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$   $H_{\text{meta}}$  y  $H_{\text{para}}$  fenilos unidos a P), 6.60 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 8.8$  Hz), 6.46 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 8.8$  Hz), 3.85 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 3.91 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 0.68 (m, 3H,  $\text{PdCH}_3$ ), 0.19 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 151.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a O), 147.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N), 133.8 y 128.6 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 130.6 (d,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  fenilos unidos a P,  $^1J(\text{C-P}) = 63.9$  Hz), 122.6 y 120.7 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 59.2 (dd,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J(\text{C-P}) = 42.8$  Hz,  $^3J(\text{C-P}) = 4.3$  Hz), 58.2 (d,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J(\text{C-P}) = 37$  Hz), 14.3 (d,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 101.1$  Hz), 0.1 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 25.5 ppm y  $-7.7$  ppm ( $^2J(\text{P-P}) = 50.6$  Hz).

▪ SÍNTESIS DE  $[\text{Rh}(\text{cod})\{(\text{P}(\text{Ph})_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\}] [\text{BF}_4]$  (**11**)



Sobre una suspensión de  $\text{AgBF}_4$  (0.02 g, 0.12 mmol) en THF (2 mL) se añade  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  (0.03 g, 0.061 mmol) disuelto en THF (10

mL), manteniéndose la mezcla en agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la disolución se deja decantar y se filtra para separar el  $\text{AgCl}$  precipitado. La disolución amarilla resultante se enfría a  $-78$  °C y se añade la disfosfina  $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  (0.06 g, 0.12 mmol) disuelta en THF (10 mL). Se forma una disolución naranja que se deja que alcance temperatura ambiente con agitación observándose la precipitación de **11** (0.02 g, 21%) como un sólido amarillo que se aísla por filtración y se seca a vacío.

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{BF}_4\text{NP}_2\text{Rh}$ : C, 61.71; H, 5.79; N, 1.71.

Experimental: C, 61.45; H, 5.75; N, 1.42.

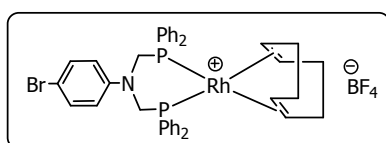
**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.56 (m, 8H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $H_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.39 (m, 12H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $H_{\text{meta}}$  y  $H_{\text{para}}$  fenilos unidos a P), 7.08 (t, 2H,  $H_{\text{meta}}$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 7.1$  Hz), 6.90 (t, 1H,  $H_{\text{para}}$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 7.1$  Hz), 6.61 (d, 2H,  $H_{\text{orto}}$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 8.2$  Hz), 4.75 (m, 4H,  $\text{CH}$ , cod), 4.32 (sa, 4H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 2.45 y 2.27 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ , cod).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 152.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N), 133.3 y 128.0 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 131.2 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_{\text{meta}}$ ), 123.6 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_{\text{para}}$ ), 121.0 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_{\text{orto}}$ ), 100.9 (m,  $\text{CH}$ , cod,  $^1\text{J}(\text{C-Rh}) = 7.4$  Hz,  $^2\text{J}(\text{C-P}) = 8.6$  Hz,  $^2\text{J}(\text{P-P}) \approx 10$  Hz), 53.0 (dd,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 21.6$  Hz,  $^3\text{J}(\text{C-P}) = 20.1$  Hz), 30.2 ( $\text{CH}_2$ , cod).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 8.85 ppm (d,  $^1\text{J}(\text{P-Rh}) = 142.1$  Hz).

**RMN-  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : -154.2 ppm ( $\text{BF}_4$ )

▪ SÍNTESIS DE  $[\text{Rh}(\text{cod})\{(\text{P}(\text{Ph})_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br}\}]$  (**12**)



Para la síntesis de **12** se sigue un procedimiento análogo al de la preparación del compuesto **11**, partiendo de la

difosfina **2** (0.08 g, 0.13 mmol),  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  (0.03 g, 0.067 mmol) y  $\text{AgBF}_4$  (0.03 g, 0.13 mmol). El complejo **12** se obtiene como un sólido amarillo (0.06 g, 52 %).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{BrBBrF}_4\text{NP}_2\text{Rh}$ : C, 56.28; H, 5.17; N, 1.56.

Experimental: C, 55.93, H, 5.06, N, 1.50.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.57 (m, 8H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.40 (m, 12H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{meta}}$  y  $\text{para}$  fenilos unidos a P), 7.16 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$   $^3\text{J}(\text{H-H}) = 8.8$  Hz), 6.46 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$   $^3\text{J}(\text{H-H}) = 8.8$  Hz), 4.74 (m, 4H,  $\text{CH}$ , cod), 4.34 ( $s_{\text{ar}}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.28 y 2.45 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ , cod).

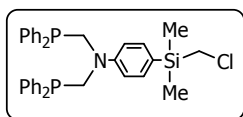
**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 151.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N), 133.3, 129.1 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 122.3 y 132.3 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 116.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a Br), 101.0 (m,  $\text{CH}$ , cod,  $^1\text{J}(\text{C-Rh}) = 5.6$  Hz,  $^2\text{J}(\text{C-P}) = 9.8$  Hz,  $^2\text{J}(\text{P-P}) \approx 10$  Hz), 52.5 (dd,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 21.1$  Hz,  $^3\text{J}(\text{C-P}) = 20.5$  Hz), 30.2 ( $\text{CH}_2$ , cod).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.7 ppm (d,  $^1\text{J}(\text{P-Rh}) = 142.5$  Hz).

**RMN-  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : -153.7 ppm ( $\text{BF}_4$ )



▪ PREPARACIÓN DE  $P_2G_0CH_2Cl$  (**13**)



Sobre una disolución de **2** (1.05 g, 1.84 mmol) en THF (20 mL) y a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , se añaden gota a gota 1.15 mL de una disolución 1.6 M en hexano de  $Li^nBu$  (1.84 mmol), manteniéndose la disolución en agitación durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo, la disolución obtenida, que contiene la sal litiada de **3**, se adiciona sobre una disolución de  $ClSi(CH_3)_2(CH_2Cl)$  (0.30 mL, 2.21 mmol) en THF (5 mL) a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . La mezcla se deja con agitación hasta que alcance temperatura ambiente, extrayéndose con hexano para eliminar el LiCl formado en la reacción. La disolución se lleva a sequedad obteniéndose un aceite que se caracteriza como **13** mediante espectroscopía de RMN de  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  y  $^{29}Si$ . Este compuesto se utiliza sin purificación previa para la preparación de **14**.

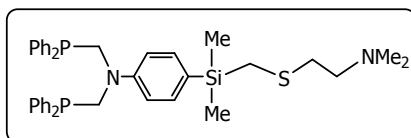
**RMN-  $^1H$**  ( $C_6D_6$ )  $\delta$ : 7.30 (m, 12H,  $H_{meta}$  y  $para$  fenilos unidos a P), 7.03 (m, 8H,  $H_{orto}$  fenilos unidos a P), 7.27 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.8$  Hz), 6.90 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.8$  Hz), 4.05 (d, 4H,  $CH_2P$ ,  $^2J(H-P) = 4.5$  Hz), 2.72 (s, 2H,  $SiCH_2Cl$ ), 0.30 (s, 6H,  $Si(CH_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}C\{^1H\}$**  ( $C_6D_6$ )  $\delta$ : 149.5 ( $C_{ipso}$  unido a N), 133.6 y 128.7 ( $P(C_6H_5)_2$ ), 132.0 ( $C_{ipso}$  unido a Si), 135.1 y 114.4 ( $C_6H_4$ ), 54.0 (d,  $CH_2P$ ,  $^1J(C-P) = 8.8$  Hz), 30.92 ( $SiCH_2Cl$ ),  $-4.4$  ( $Si(CH_3)_2$ ).

**RMN-  $^{31}P\{^1H\}$**  ( $C_6D_6$ )  $\delta$ :  $-27.1$  ppm.

**HMBC  $^1H-^{29}Si$**  ( $C_6D_6$ )  $\delta$ :  $-4.4$  ppm.

▪ SÍNTESIS DE  $P_2G_0NMe_2$  (**14**)



Sobre una disolución de **13** (1.09 g, 1.84 mmol) en etanol desoxigenado (20 mL), se añaden el derivado  $HSCH_2CH_2NMe_2.HCl$  (0.27 g, 1.92 mmol) y NaOH (0.26 g, 6.47 mmol) disueltos en agua desoxigenada (5 mL). La

mezcla de reacción se agita durante una noche a 80 °C. Al cabo de este tiempo, la suspensión resultante se enfría y se extrae con éter dietílico/H<sub>2</sub>O (1:1, 3 x 10 mL). La fase etérea se seca con MgSO<sub>4</sub>, y se filtra para eliminar el MgSO<sub>4</sub> y se evapora a sequedad formándose **14** como un aceite amarillento (0.84 g, 69%).

Análisis elemental % calculado para C<sub>39</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>SSi: C, 70.45; H, 6.97; N, 4.21; S, 4.82.

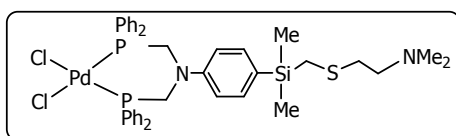
Experimental: C, 70.15; H, 7.02; N, 3.96, S, 4.78.

**RMN- <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.30 (m, 20H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> solapada con señal doblete de los <sup>1</sup>H de C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.79 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.5 Hz), 3.87 (d, 4H, CH<sub>2</sub>P, <sup>2</sup>J(P-H) = 4.6 Hz), 2.56 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> solapadas), 2.23 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.97 (s, 2H, SiCH<sub>2</sub>S), 0.32 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 148.5 (C<sub>ipso</sub> unido a N), 137.3 (d, C<sub>ipso</sub> unido a P, <sup>1</sup>J(C-P) = 15.02 Hz), 134.6 y 113.42 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.2 y 128.5 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 58.3 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 53.6 (d, CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J(C-P) = 8.5 Hz), 44.6 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 33.7 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 18.5 (SiCH<sub>2</sub>S), -3.1 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN- <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>) δ: -27.8 ppm.

▪ SÍNTESIS DE Cl<sub>2</sub>PdP<sub>2</sub>G<sub>0</sub>NMe<sub>2</sub> (**15**)



Sobre una disolución de **14** (1.16 g, 1.75 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) a -78 °C, se añade [PdCl<sub>2</sub>(cod)]

(0.50 g, 1.75 mmol). Se deja que la mezcla alcance lentamente temperatura ambiente bajo agitación magnética. Después se elimina el disolvente a vacío y el residuo obtenido se lava con pentano, aislándose **15** como un sólido amarillo (1.27 g, 86%).

Análisis elemental % calculado para C<sub>39</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>PdSSi: C, 55.62; H, 5.51; N, 3.33; S, 3.81.

Experimental: C, 55.84; H, 5.28; N, 2.99; S, 3.96.

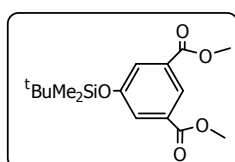
**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.84 (m, 8H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{H}_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.43 (m, 12H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{H}_{\text{meta y para}}$  fenilos unidos a P, solapada con señal doblete de  $^1\text{H}$  de  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.60 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 8.5$  Hz), 3.95 ( $s_{\text{ar}}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.50 (m, 4H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  solapadas), 2.20 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.93 (s, 2H,  $\text{SiCH}_2\text{S}$ ), 0.29 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 152.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N), 133.9, 131.8 y 128.8 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 135.2 y 117.9 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 58.8 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 53.3 (d,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1\text{J}(\text{C}-\text{P}) = 47.6$  Hz), 45.3 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.2 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 18.0 ( $\text{SiCH}_2\text{S}$ ), -3.1 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 10.0 ppm.

**HMBC  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -4.2 ppm.

▪ SÍNTESIS DE  $(^t\text{BuMe}_2\text{SiO})(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CO}_2\text{Me})_2$  (**16**)



Sobre una disolución de dimetil-5-hidroxiisofalato (2.30 g, 10.9 mmol) en THF (20 mL), se adiciona con agitación  $^t\text{BuMe}_2\text{SiCl}$  (1.98 g, 13.1 mmol) y  $\text{NEt}_3$  (2.30 mL, 16.4 mmol). A los 5 minutos se observa la

aparición de un precipitado blanco correspondiente a la sal de amonio formada en el medio de reacción. Después de 30 minutos más de agitación, la suspensión resultante se filtra y el filtrado se lleva a sequedad para dar lugar a un residuo aceitoso que se extrae con éter dietílico. La disolución obtenida se evapora a vacío, obteniéndose **16** como un sólido blanco (3.51 g, 99%)

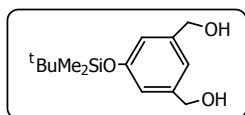
Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{Si}$ : C, 59.23; H, 7.46.

Experimental: C, 59.17; H, 7.23.

**RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.26 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.65 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.91 (s, 6H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 0.97 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ), 0.21 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166.1 (C=O), 155.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  fenilo unido a OSi), 131.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  fenilo unido a  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 125.3 y 123.6 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 52.4 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 25.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), -4.4 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

▪ SÍNTESIS DE  $(^t\text{BuMe}_2\text{SiO})(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2$  (**17**)



Sobre una disolución de **16** (3.51 g, 10.8 mmol) en éter dietílico (30 mL) a 0 °C, se adiciona una disolución 1 M de  $\text{LiAlH}_4$  en éter dietílico (13 mL, 13.0 mmol). La suspensión resultante se mantiene con agitación a 0 °C durante una hora y luego a temperatura ambiente durante una noche. Transcurrido este tiempo, se añaden 20 mL de una disolución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , para hidrolizar el exceso de hidruro, y la mezcla se agita durante 2 horas. Después, la suspensión se filtra y la fase orgánica se lava con agua (3 x 15 mL) y con una disolución de  $\text{NaCl}$  saturada. La fase orgánica resultante se seca con  $\text{MgSO}_4$ , se filtra y se evapora a sequedad obteniéndose **17** como un sólido blanco (1.55 g, 55%).

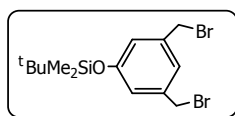
Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}$ : C, 62.64; H, 9.01.

Experimental: C, 62.41; H, 9.01.

**RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.92 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.73 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 4.59 ( $s_a$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.03( $s_a$ , 2H, OH), 0.96 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ), 0.17 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 156.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  fenilo unido a OSi), 142.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  fenilo unidos a  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 118.1 y 117.6 ( $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 65.0 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 25.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), -4.4 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

▪ SÍNTESIS DE  $(^t\text{BuMe}_2\text{SiO})(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2$  (**18**)



Sobre una disolución de **17** (1.51 g, 5.93 mmol) en THF (20 mL) se añade  $\text{CBr}_4$  (4.92 g, 14.8 mmol) y  $\text{PPh}_3$  (3.88 g, 14.8 mmol). La suspensión resultante se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 2 horas observándose la paulatina aparición de un precipitado blanco que se elimina por filtración y se evapora a sequedad. La mezcla obtenida se cromatografía a través de una columna de sílica gel utilizando una mezcla de hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6:4) como disolvente. La disolución que se obtiene se lleva a sequedad dando lugar a un sólido blanco. Este sólido se extrae con hexano y la disolución resultante se enfría a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , precipitando un aceite amarillento que se separa por filtración, se seca a vacío y se identifica como el compuesto **18**.

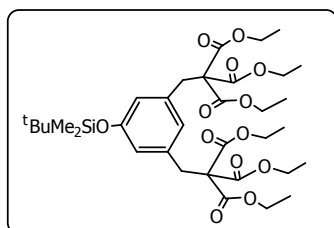
Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{OSi}$ : C, 42.65; H, 5.62.

Experimental: C, 42.54; H, 5.86.

**RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.00 (s, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.78 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 4.39 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 0.97 (s, 9H,  $^t\text{Bu}$ ), 0.19 (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 156.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  fenilo unido a O), 139.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  fenilo unido a  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 122.4 y 120.7 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 32.8 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 25.6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 18.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $-4.4$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

▪ SÍNTESIS DE  $(^t\text{BuMe}_2\text{SiO})(\text{C}_6\text{H}_3)[\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_3]_2$  (**19**)

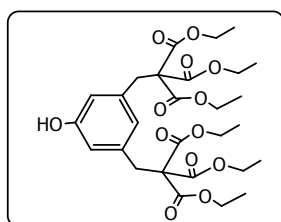


Una disolución de **18** (0.26 g, 0.65 mmol) en tolueno/DMF (3:2) se añade sobre una suspensión de trietilmetanotricarboxilato (0.69 mL, 3.26 mmol) y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.49 g, 3.93 mmol) en tolueno/DMF (3:2) a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . La mezcla de reacción se deja agitando a  $65\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 días. Pasado este tiempo, la mezcla se filtra y la disolución resultante se evapora a sequedad. El residuo

obtenido se disuelve en tolueno (5 mL) y se lava con una disolución saturada de NaCl y luego con una disolución de NaOH al 10%. Las dos fases se separan en un embudo de decantación y la fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Después de filtrar para eliminar el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizado, la disolución resultante se evapora a sequedad, obteniéndose **19** como un aceite anaranjado. Este producto se obtiene impurificado con pequeñas cantidades del éster de partida.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.68 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.61 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.16 (q, 12H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.38 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et), 1.88 (t, 18H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.92 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu), 0.12 (s, 6H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

▪ SÍNTESIS DE (HO)(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)[CH<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>Et)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**20**)

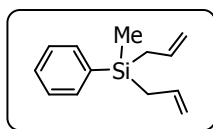


Sobre una disolución de Bu<sub>4</sub>NF en THF (0.43 mL, 0.43 mmol) se añade el compuesto **19** (0.25 g, 0.36 mmol) disuelto en THF (10 mL). La suspensión se deja con agitación a temperatura ambiente durante una hora, y posteriormente se

extrae con éter dietílico/agua (1:1). Las dos fases resultantes se separan en un embudo de decantación y la fase orgánica se lava con agua (3 x 10 mL) y se seca con MgSO<sub>4</sub>. El MgSO<sub>4</sub> se separa por filtración y la disolución resultante se evapora a sequedad, obteniéndose un aceite amarillo que se lava con hexano y da lugar al compuesto **20** como un aceite amarillo (impurificado con el triéster de partida).

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.7 (s, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.6 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.85 (s<sub>a</sub>, 1H, OH), 4.18 (q, 12H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.73 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et), 1.20 (t, 18H, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

▪ SÍNTESIS DE PhSiMe(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**21**)



Sobre una disolución de BrMg(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) (100 mL, 95 mmol) en éter dietílico a 0 °C, se añade lentamente con jeringa PhSiMeCl<sub>2</sub> (7 mL, 43.1 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos y después se añade sobre una disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl en agua, para hidrolizar el exceso de magnesiano. La suspensión resultante se extrae con éter dietílico (3 x 15 mL) y la fase orgánica se seca con MgSO<sub>4</sub>. Posteriormente se filtra para separar el MgSO<sub>4</sub> y se evapora a sequedad, obteniéndose **21** como un aceite incoloro (7.59 g, 87%).

Análisis elemental % calculado para C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>Si: C, 77.16; H, 8.97.

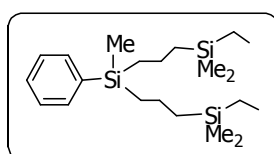
Experimental: C, 77.45; H, 9.40.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.48 y 7.34 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>C#CH<sub>2</sub>), 4.85 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 0.27 (s, 3H, PhSiCH<sub>3</sub>).

**RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 136.9 (C<sub>ipso</sub> unido a Si), 134.2, 129.2 y 127.7 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.9 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 113.8 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 21.6 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), -5.8 (SiCH<sub>3</sub>).

**HMBC <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si** (CDCl<sub>3</sub>) δ: -5.8 ppm (SiPh).

▪ SÍNTESIS DE Ph-G<sub>1</sub>Et<sub>2</sub> (**22**)



Sobre el derivado **21** (1.14 g, 5.65 mmol) en una ampolla de vidrio con llave de teflón, se añaden 3 equivalentes de HSiMe<sub>2</sub>Cl (1.84 mL, 16.9 mmol) y unas gotas de una disolución 5 mg/ml en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de catalizador de platino [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Al cabo de 6 horas la disolución se evapora a sequedad, se redissuelve en THF (20 mL) y se añade sobre 8.5 mL de una disolución 2.0 M de EtMgCl (16.9 mmol) en THF. Después de 3 horas, la mezcla de reacción se añade sobre una disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl en agua para hidrolizar el exceso de magnesiano. La mezcla resultante se extrae con éter dietílico (3 x 15 mL), la fase orgánica se seca con MgSO<sub>4</sub>, después se filtra y

evapora a sequedad, obteniéndose un aceite incoloro que se identifica como el derivado **22** (1.65 g, 77%).

Análisis elemental % calculado para  $C_{21}H_{42}Si_3$ : C, 66.58; H, 11.18.

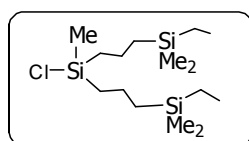
Experimental: C, 66.11; H, 10.96.

**RMN-  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.45 y 7.33 (m, 5H,  $C_6H_5$ ), 1.35 (m, 4H,  $PhSiCH_2CH_2CH_2SiEt$ ), 0.85 (t, 6H,  $CH_2CH_3$ ), 0.81 (m, 4H,  $PhSiCH_2CH_2CH_2SiEt$ ), 0.55 (m, 4H,  $PhSiCH_2CH_2CH_2SiEt$ ), 0.44 (q, 4H,  $CH_2CH_3$ ), 0.23 (s, 3H,  $PhSiCH_3$ ), -0.09 (s, 12 H,  $Si(CH_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}C\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 139.0 ( $C_{ipso}$  unido a Si), 133.8, 128.6 y 127.6 ( $C_6H_5$ ), 19.6, 18.9 y 18.4 ( $SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 7.4 y 7.0 ( $CH_2CH_3$ ), -3.8 ( $Si(CH_3)_2$ ), -4.9 ( $PhSiCH_3$ ).

**HMBC  $^1H-^{29}Si$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.2 ppm ( $Si(CH_3)_2$ ), -3.6 ppm ( $Ph-Si-CH_3$ ).

#### ▪ SÍNTESIS DE $Cl-G_1Et_2$ (**23**)



Sobre una disolución de **22** (1.64 g, 4.33 mmol) en tolueno (5 mL) se adiciona  $CF_3SO_3H$  (0.38 mL, 4.33 mmol) y la disolución resultante se agita durante 15 minutos. Seguidamente, se añade un exceso de  $LiCl$  (0.73 g, 17.3 mmol) y se continua la agitación durante otros 30 minutos. A continuación, la mezcla se evapora a sequedad y se extrae con hexano. La disolución de hexano se evapora a sequedad dando lugar a un aceite incoloro que se caracteriza como **23** (1.43 g, 98%).

Análisis elemental % calculado para  $C_{15}H_{37}ClSi_3$ : C, 53.43; H, 11.06.

Experimental: C, 53.64; H, 11.23.

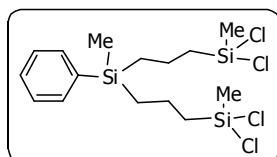
**RMN-  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 1.41 (m, 4H,  $ClSiCH_2CH_2CH_2SiEt$ ), 0.87 (t, 6H,  $CH_2CH_3$ ), 0.82 (m, 4H,  $ClSiCH_2CH_2CH_2SiEt$ ), 0.56 (m, 4H,  $ClSiCH_2CH_2CH_2SiEt$ ), 0.46 (q, 4H,  $CH_2CH_3$ ), 0.34 (s, 3H,  $Cl-SiCH_3$ ), -0.07 (s, 12 H,  $Si(CH_3)_2$ ).



**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 22.3, 19.1 y 17.6 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 7.4 y 6.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.2 ( $\text{ClSiCH}_3$ ), -3.9 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**HMBC  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 31.4 ppm ( $\text{Cl-Si-CH}_3$ ), 3.2 ppm ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

▪ **SÍNTESIS DE Ph-G<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub> (**24**)**



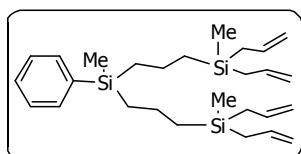
Sobre la cuña dendrítica **21** (4.0 g, 19.8 mmol) en una ampolla de vidrio con llave de teflón, se añade  $\text{HSiMeCl}_2$  (6 mL, 57.6 mmol) y 1 mL una disolución 5 mg/ml de catalizador  $[\text{nBu}_4\text{N}]_2\text{PtCl}_6$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,

observándose a los pocos minutos un notable desprendimiento de calor en la reacción. Se mantiene la agitación durante 2 horas, transcurridas las cuales se chequea por RMN de  $^1\text{H}$  para comprobar la completación de la reacción. En caso positivo, se elimina el exceso de silano por evaporación a vacío. La formación del compuesto **24** se comprueba por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Este compuesto no se purifica y se utiliza tal cual en la preparación del compuesto **25**.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.46 y 7.36 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1.56 (m, 4H,  $\text{PhSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ ), 1.17 (m, 4H,  $\text{PhSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ ), 0.90 (m, 4H,  $\text{PhSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ ), 0.73 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ ), 0.30 (s, 3H,  $\text{PhSiCH}_3$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 137.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a Si), 133.7, 129.1 y 127.8 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 25.7, 17.5 y 17.2 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 5.4 ( $\text{PhSiCH}_3$ ), -5.3 ( $\text{SiCH}_3\text{Cl}_2$ ).

▪ SÍNTESIS DE Ph-G<sub>1</sub>(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**25**)



Una disolución del derivado **24** en éter dietílico, se añade lentamente con jeringa sobre 70 mL de una disolución 1.0 M en éter dietílico de BrMg(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) (70 mmol) a 0 °C. La suspensión

resultante se agita durante 4 horas y se añade sobre una disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl en agua, para hidrolizar el exceso de magnesiano. La suspensión se extrae con éter dietílico (3 x 15 mL) y la fase orgánica se seca con MgSO<sub>4</sub>. Posteriormente se filtra para separar el MgSO<sub>4</sub> y se evapora a sequedad obteniéndose un aceite incoloro que se identifica como **25** (7.47 g, 83%).

Análisis elemental % calculado para C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>Si<sub>3</sub>: C, 71.29; H, 10.19.

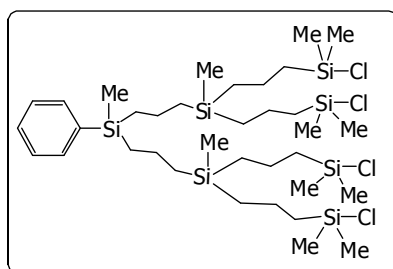
Experimental: C, 71.33; H, 10.56.

**RMN- <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.45 y 7.33 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.72 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.81 (m, 8H, SiCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 1.35 (m, 4H, PhSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>), 1.49 (d, 8H, SiCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 0.81 (m, 4H, PhSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.60 (m, 4H, PhSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.23 (s, 3H, PhSiCH<sub>3</sub>), -0.06 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 138.6 (C<sub>ipso</sub> unido a Si), 134.8 (SiCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 133.7, 128.7 y 127.7 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 113.0 (SiCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 21.4 (SiCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 18.9, 18.2 y 17.8 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), -5.0 (PhSiCH<sub>3</sub>), -5.8 (SiCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

**HMBC <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.3 ppm (SiCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), -3.6 ppm (SiPh).

▪ PREPARACIÓN DE Ph-G<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (**26**)



En una ampolla de vidrio con llave de teflón se pone la cuña dendrítica **25** (7.0 g, 15.4 mmol), 1 mL de una disolución 5 mg/ml de catalizador [tBu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 7 mL de HSiMe<sub>2</sub>Cl (63.6 mmol). La reacción se completa habitualmente en una noche,

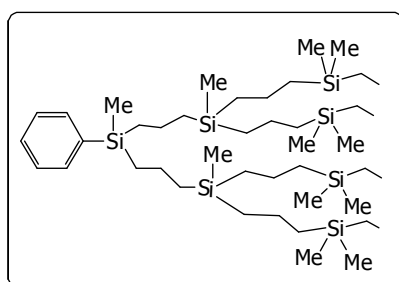
aunque se sigue por RMN de  $^1\text{H}$  añadiéndose más catalizador si fuera necesario hasta completar la hidrosililación de los grupos alilo. El compuesto **26** se aísla por evaporación del exceso de silano y se caracteriza por espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , usándose en la siguiente etapa sin purificación previa.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.46 y 7.32 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1.39 (m, 12H,  $\text{PhSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.85 (m, 12H,  $\text{PhSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.54 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{SiCH}_2$ ), 0.38 (s, 24H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.24 (s, 3H,  $\text{PhSiCH}_3$ ), -0.10 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$  intermedio).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 138.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a Si), 133.7, 128.7 y 127.6 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 19.0, 18.6 y 18.4 ( $\text{PhSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 23.5, 18.0 y 17.7 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}$ ), 1.8 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), -5.0 ( $\text{PhSiCH}_3$ ), -5.1 ( $\text{SiCH}_3$  intermedio).

**HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 31.1 ppm (SiCl), 1.2 ppm (Si intermedio), -3.7 ppm (SiPh).

#### ▪ SÍNTESIS DE Ph-G<sub>2</sub>Et<sub>4</sub> (**27**)



Sobre una disolución de EtMgCl (32 mL, 64 mmol) en THF (20 mL), se añade la cuña dendrítica **26** (11.0 g, 13.2 mmol) disuelta en THF (20 mL) lentamente con jeringa. La suspensión resultante se pone 2 horas a reflujo, tras las cuales se enfría y se añade

sobre una disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en agua, para hidrolizar el exceso de magnesiano. La suspensión se extrae con éter dietílico (3 x 15 mL) y la fase orgánica se seca con  $\text{MgSO}_4$ . Después se filtra para separar el  $\text{MgSO}_4$  y la disolución se evapora a sequedad, quedando **27** como un aceite incoloro (9.06 g, 85%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{43}\text{H}_{94}\text{Si}_7$ : C, 63.93; H, 11.73.

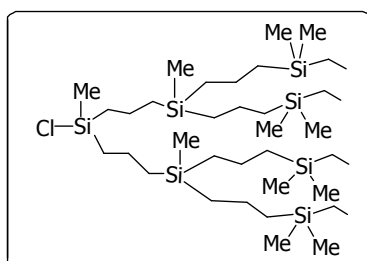
Experimental: C, 64.31; H, 12.17.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.45 y 7.30 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1.28 (m, 12H,  $\text{PhSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.90 (t, 12H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.80 (m, 4H,  $\text{PhSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.51 (m, 20H,  $\text{PhSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.44 (c, 8H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.23 (s, 3H,  $\text{PhSiCH}_3$ ),  $-0.08$  (s, 24H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $-0.13$  (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$  intermedio).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 139.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a Si), 133.7, 128.6 y 127.6 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 19.1, 18.9 y 18.5 ( $\text{PhSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 19.7, 18.8 y 18.4 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 7.4 y 7.01 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ),  $-3.8$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $-4.9$  ( $\text{SiCH}_3$  intermedio),  $-5.0$  ( $\text{PhSiCH}_3$ ).

**HMBC  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.9 ppm ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.0 ppm (Si intermedio),  $-3.7$  ppm (SiPh).

▪ SÍNTESIS DE Cl-G<sub>2</sub>Et<sub>4</sub> (**28**)



Para la síntesis de **28** se sigue un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de **23**, a partir de **27** (1.0 g, 1.24 mmol),  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (0.11 mL, 1.24 mL) y LiCl (0.21 g, 4.95 mmol). El derivado **28** se obtiene como un aceite de color pardo (0.93 g, 87%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{37}\text{H}_{89}\text{ClSi}_7$ : C, 58.00; H, 11.71.

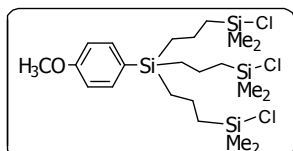
Experimental: C, 58.62; H, 12.37.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.30 (m, 12H,  $\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.89 (t, 12H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.91$  Hz), 0.84 (m, 4H,  $\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.53 (m, 20H,  $\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.44 (q, 8H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.91$  Hz), 0.38 (s, 3H,  $\text{ClSiCH}_3$ ),  $-0.08$  (s, 24H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $-0.09$  (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$  intermedio).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21.1, 18.7 y 17.8 ( $\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 19.7, 18.8 y 18.5 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 7.4 y 7.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.7 ( $\text{ClSiCH}_3$ ),  $-3.7$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $-4.9$  ( $\text{SiCH}_3$ ).

**HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 31.2 ppm (ClSi), 3.6 ppm (SiEt), 1.5 ppm (Si intermedio).

▪ PREPARACIÓN DE  $\text{MeOPh-G}_1\text{Cl}_3$  (**29**)



En una ampolla de vidrio con llave de teflón se pone la cuña dendrítica  $\text{MeOPhSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$  (4.0 g, 15.5 mmol),  $\text{HSiMe}_2\text{Cl}$  (6 mL, 54.5 mmol) y 1 mL de una disolución 5 mg/ml de catalizador

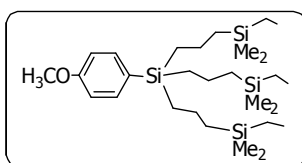
$[\text{nBu}_4\text{N}]_2\text{PtCl}_6$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla de reacción se deja una noche con agitación magnética y después se evapora para eliminar el exceso de silano. La formación del derivado **29** se confirma por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ , pero no se purifica y se utiliza tal cual en la preparación del derivado **30**.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.36 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 8.9$  Hz), 6.89 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 8.9$  Hz), 3.80 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{OPh}$ ), 1.45 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.87 (m, 12H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.36 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 160.3 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a O), 127.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a Si), 135.4 y 113.6 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 55.0 ( $\text{CH}_3\text{OPh}$ ), 23.4, 17.6 y 16.7 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 1.8 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),

**HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 32 ppm (SiCl), -3.6 ppm (PhSi).

▪ SÍNTESIS DE  $\text{MeOPh-G}_1\text{Et}_3$  (**30**)



Sobre una disolución de  $\text{EtMgCl}$  (25 mL, 50 mmol) en THF (20 mL), se añade una disolución de **29** (7.75 g, 14.3 mmol) en THF (20 mL)

lentamente con jeringa. La suspensión resultante se pone 2 horas a reflujo, se enfría y se añade sobre una disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en agua, para hidrolizar el exceso de magnesiano. La suspensión se extrae con éter dietílico (3 x 10 mL) y

la fase orgánica se seca con  $\text{MgSO}_4$ . Después se filtra para separar el  $\text{MgSO}_4$  y la disolución se evapora a sequedad, obteniendo **30** como un aceite incoloro (6.43 g, 86%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{OSi}_4$ : C, 64.29; H, 11.18.

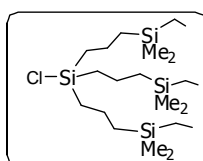
Experimental: C, 64.12; H, 11.18.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.37 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 7.7$  Hz), 6.88 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 7.7$  Hz), 3.80 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{OPh}$ ), 1.35 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.89 (t, 9H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.81 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.56 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.43 (q, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ),  $-0.09$  (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 160.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a O), 128.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a Si), 135.4 y 113.4 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 54.9 ( $\text{CH}_3\text{OPh}$ ), 19.8, 18.4 y 17.6 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 7.3 y 7.0 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ),  $-3.8$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.8 ppm ( $\text{SiEt}$ ),  $-4.5$  ppm ( $\text{PhSi}$ ).

#### ▪ SÍNTESIS DE $\text{Cl-G}_1\text{Et}_3$ (**31**)



A una disolución de la cuña dendrítica anterior **30** (0.5 g, 0.98 mmol) en tolueno (10 mL) se añaden 0.10 mL de  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  (1.17 mmol) para sustituir el fenilo por el grupo triflato. Después de 30 minutos se añade  $\text{LiCl}$  en exceso

(0.13 g, 3 mmol), para intercambiar el triflato por  $\text{Cl}$ , y 10 mL de DME, quedando una suspensión que se deja otros 30 minutos con agitación. Pasado ese tiempo se evapora el disolvente a sequedad y el residuo resultante se extrae con hexano para separar las sales de litio. La disolución de hexano se evapora a sequedad y se obtiene un aceite marrón que se identifica como **31** (0.44 g, 99%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{21}\text{H}_{51}\text{ClSi}_4$ : C, 55.87; H, 11.39.

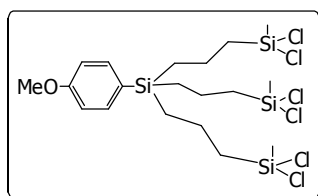
Experimental: C, 55.87; H, 11.86.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.41 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.90 (t, 9H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 8.07$  Hz), 0.84 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.57 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.45 (q, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 8.07$  Hz),  $-0.07$  (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21.0, 19.2 y 17.7 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 7.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) y 6.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $-3.9$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 29.8 ppm ( $\text{Si-Cl}$ ), 2.8 ppm ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

▪ SÍNTESIS DE MeOPh-G<sub>1</sub>Cl<sub>6</sub> (**32**)



En ampolla de vidrio con llave de teflón se añade la cuña MeOPhSi(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (1.0 g, 3.87 mmol), HSiMeCl<sub>2</sub> (1.5 mL, 14.4 mmol) y 1 mL de una disolución 5 mg/ml del catalizador [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Después de 4 horas con agitación se

evapora para eliminar el exceso de silano, obteniéndose **32** como un aceite marrón (2.33 g, 100%).

Análisis elemental % calculado para C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>6</sub>OSi<sub>4</sub>: C, 37.81; H, 5.68.

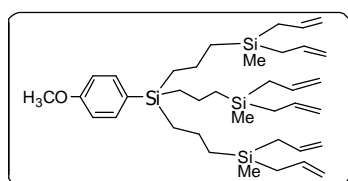
Experimental: C, 37.64, H, 5.50.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.36 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^3J(\text{H-H}) = 8.6$  Hz), 6.90 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $^3J(\text{H-H}) = 8.6$  Hz), 3.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>OPh), 1.55 (m, 6H, PhSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>), 1.18 (m, 6H, PhSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>), 0.90 (m, 6H, PhSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>), 0.73 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 160.5 (C<sub>ipso</sub> unido a O), 126.6 (C<sub>ipso</sub> unido a Si), 135.3 y 113.8 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 55.2 (CH<sub>3</sub>Ph), 25.7, 17.2 y 16.02 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 5.4 (SiCH<sub>3</sub>).

**HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 32 ppm (SiCl<sub>2</sub>),  $-3.4$  ppm (Si-Ph).

▪ SÍNTESIS DE MeOPh-G<sub>1</sub>(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (**33**)



Sobre una disolución de BrMg(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) (25 mL, 25 mmol) en éter dietílico, se añade lentamente con jeringa una disolución de la cuña dendrítica **32** (1 g, 3.87 mmol) en éter

dietílico (10 mL). La mezcla de reacción se agita durante 30 minutos y pasado ese tiempo se añade sobre una disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl en agua, para hidrolizar el exceso de magnesiano. Tras evaporar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con éter dietílico (3 x 10 mL) y la fase orgánica se separa en un embudo de decantación y se seca con MgSO<sub>4</sub>. La disolución se separa por filtración y se evapora a sequedad obteniéndose así **33** como un aceite incoloro (2.21 g, 89%).

Análisis elemental % calculado para C<sub>37</sub>H<sub>64</sub>OSi<sub>4</sub>: C, 69.74; H, 10.12.

Experimental: C, 69.71; H, 9.89.

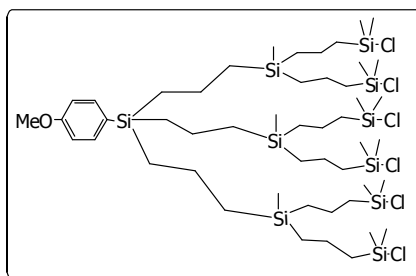
**RMN- <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.35 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.4 Hz), 6.79 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.4 Hz), 5.62 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 4.73 (m, 12H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 3.69 (s, 3H, CH<sub>3</sub>OPh), 1.55 (m, 6H, PhSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 1.40 (d, 12H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 0.69 (m, 6H, PhSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.51 (m, 6H, PhSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), -0.16 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**RMN- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 160.1 (C<sub>ipso</sub> unido a O), 134.8 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 128.4 (C<sub>ipso</sub> unido a Si), 135.4 y 113.5 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 113.0 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 54.9 (CH<sub>3</sub>OPh), 21.4 (CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 18.2, 18.0 y 17.5 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Sialilo), -5.7 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**HMBC <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.3 ppm (Si-alilo), -4.3 ppm (PhSi).



▪ SÍNTESIS DE MeOPh-G<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (**34**)



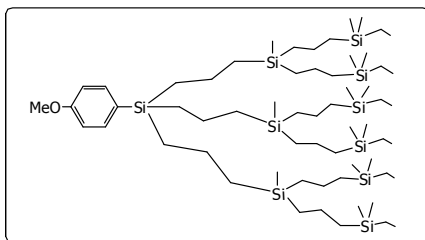
Se sigue un procedimiento análogo al descrito para la síntesis de la cuña dendrítica **29**, Partiendo del compuesto **33** (2.4 g, 3.77 mmol), HSiMe<sub>2</sub>Cl (3 mL, 27.3 mL) y 1mL de disolución 5 mg/ml de catalizador [tBu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. De

esta forma se obtiene **34** que se utiliza sin purificar en la preparación del dendrón **35**.

**RMN- <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.36 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.6 Hz), 6.88 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.6 Hz), 3.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>OPh), 1.41 (m, 18H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl), 0.84 (m, 18H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl), 0.55 (m, 18H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl), 0.37 (s, 36H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -0.09 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub> intermedio).

**RMN- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 160.1 (C<sub>ipso</sub> unido a O), 128.6 (C<sub>ipso</sub> unido a Si), 135.4 y 113.5 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 54.9 (CH<sub>3</sub>OPh), 23.5, 18.1 y 17.7 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl), 18.8, 18.5 y 17.7 (PhSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 1.8 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -5.0 (SiCH<sub>3</sub> intermedio).

▪ SÍNTESIS DE (MeO)Ph-G<sub>2</sub>Et<sub>6</sub> (**35**)



Sobre 4 mL de una disolución 2.0 M en THF de EtMgCl (7.29 mmol) en THF, se añade lentamente con jeringa la cuña dendrítica **34** (9 mL, 1.21mmol) disuelta en THF. La suspensión resultante se mantiene con agitación 4 horas y pasado ese tiempo se añade sobre una disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl en agua, para hidrolizar el exceso de magnesiano. La mezcla se extrae con éter dietílico (3 x 10 mL) y la fase orgánica se separa en un embudo de decantación y se seca con MgSO<sub>4</sub>. Tras separar el MgSO<sub>4</sub> por

filtración, la disolución se evapora a sequedad, obteniéndose **35** como un aceite incoloro (1.23 g, 87%).

Análisis elemental % calculado para  $C_{61}H_{136}OSi_{10}$ : C, 62.80; H, 11.75.

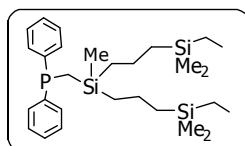
Experimental: C, 62.14; H, 11.90.

**RMN-  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.35 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.6$  Hz), 6.86 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.6$  Hz), 3.78 (s, 3H,  $CH_3O$ ), 1.27 (m, 18H,  $SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.89 (t, 18H,  $CH_2CH_3$ ), 0.78 (m, 6H,  $PhSiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.51 (m, 30H,  $CH_2SiCH_2CH_2CH_2SiEt$ ), 0.45 (q, 12H,  $CH_2CH_3$ ), -0.09 (s, 36H,  $Si(CH_3)_2$ ), -0.13 (s, 9H,  $SiCH_3$ ).

**RMN-  $^{13}C\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 160.1 ( $C_{ipso}$  unido a O), 128.9 ( $C_{ipso}$  unido a Si), 135.4, 113.4 ( $C_6H_4$ ), 54.9 ( $CH_3O$ ), 19.7, 18.8 y 18.4 ( $SiCH_2CH_2CH_2SiEt$ ), 19.1, 18.5 y 17.76 ( $Ph-SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 7.4 y 7.0 ( $CH_2CH_3$ ), -3.8 ( $Si(CH_3)_2$ ), -4.9 ( $SiCH_3$ ).

**HMBC  $^1H-^{29}Si$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.0 ppm ( $Si(CH_3)_2$ ), 0.9 ppm ( $SiCH_3$ ), -4.5 ppm ( $Si-Ph$ ).

#### ▪ SÍNTESIS DE P-G<sub>1</sub>Et<sub>2</sub> (**36**)



Sobre una disolución de  $LiCH_2PPh_2 \cdot tmen$  (0.24 g, 0.76 mmol) en THF (10 mL) se añade el dendrón **23** (0.26 g, 0.76 mmol) disuelto en THF (10 mL). La disolución

resultante se agita durante una hora a temperatura ambiente, tras la que el disolvente se evapora y el residuo se extrae con hexano. El  $LiCl$  formado en la reacción se separa por filtración con celite y la disolución resultante se evapora a sequedad para obtener el compuesto **36** como un sólido aceitoso amarillo (0.34 g, 89%).

Análisis elemental % calculado para  $C_{28}H_{49}PSi_3$ : C, 67.14; H, 9.86.

Experimental: C, 67.08; H, 9.94.

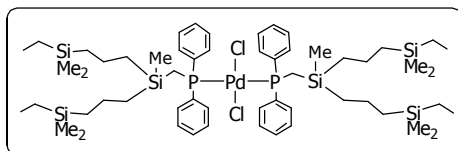
**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.41 (m, 4H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.28 (m, 6H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{meta}}$  y para fenilos unidos a P), 1.29 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 1.23 (m, 4H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.89 (m, 10H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$  solapada con  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.47 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  solapada con  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), -0.08 (s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ), -0.10 (s, 12 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 132.2 y 128.3 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 19.6 (solapadas) y 18.3 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 12.4 ( $\text{CH}_2\text{P}$ ), 7.3 y 7.0 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), -3.8 ( $\text{SiCH}_3$  solapada con  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : -21.1 ppm.

**HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.9 ppm ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.2 ppm ( $\text{SiCH}_2\text{P}$ ).

▪ SÍNTESIS DE  $\text{Et}_2\text{G}_1\text{P-Pd-PG}_1\text{Et}_2$  (**37**)



A una disolución de **36** (0.34 g, 0.68 mmol) en THF, se añade  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  (0.10 g, 0.34 mmol).

La disolución de color naranja se mantiene con agitación una hora y pasado ese tiempo se evapora a sequedad y se obtiene un aceite naranja, que identificamos como **37** (rendimiento cuantitativo).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{56}\text{H}_{99}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{PdSi}_6$ : C, 56.99; H, 8.46.

Experimental: C, 56.60; H, 8.57.

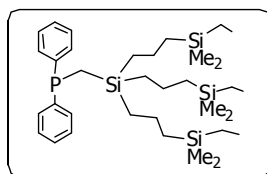
**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.70 (m, 8H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.34 (m, 12H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{meta}}$  y para fenilos unidos a P), 1.78 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), 1.09 (m, 8H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.86 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.40 (m, 24H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  solapada con  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), -0.08 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ), -0.13 (s, 24 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 133.5, 130.0 y 128.0 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 19.9, 19.5 y 18.3 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 9.8 (pt,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J(\text{C-P}) = 9.2$  Hz), 7.4 y 7.0 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), -3.3 ( $\text{SiCH}_3$ ), -3.8 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 13.2 ppm.

**HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.0 ppm ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.9 ppm ( $\text{SiCH}_2\text{P}$ ).

▪ **SÍNTESIS DE  $\text{PG}_1\text{Et}_3$  (38)**



A una disolución de  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2$ .tmen (0.52 g, 1.62 mmol) en THF (20 mL) se añade la cuña dendrítica **31** (0.73 g, 1.62 mmol) disuelta en hexano (10 mL).

La disolución resultante se agita durante una hora a temperatura ambiente, tras la que el disolvente se evapora y el residuo se extrae con hexano. El  $\text{LiCl}$  formado en la reacción se separa por filtración con celite y la disolución resultante se evapora a sequedad obteniéndose **38** como un aceite amarillento (0.89 g, 90%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{63}\text{PSi}_4$ : C, 66.38; H, 10.32.

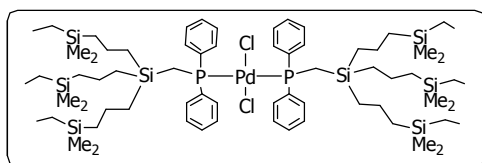
Experimental: C, 66.26; H, 10.39.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 7.54 (m, 4H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.09 (m, 6H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{meta}}$  y  $\text{para}$  fenilos unidos a P), 1.51 (m, 8H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$  solapada con la señal del  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 0.99 (t, 9H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.75 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.62 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.54 (q, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.03 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 132.9 y 128.3 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 20.1, 19.0 y 18.8 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 11.3 (d,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J(\text{C-P}) = 32.2$  Hz), 7.7 y 7.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), -3.6 ( $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)$ ).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -28.2 ppm

▪ SÍNTESIS DE Et<sub>3</sub>G<sub>1</sub>P-Pd-PG<sub>1</sub>Et<sub>3</sub> (**39**)



A una disolución de **38** (1.0 g, 1.62 mmol) en THF (10mL) se añade [PdCl<sub>2</sub>(cod)] (0.23 g, 0.81 mmol). La disolución de color

naranja obtenida se agita durante 1 hora, tras la cual el disolvente se evapora a vacío, obteniéndose un aceite naranja identificado como **39** (1.13 g, 99%).

Análisis elemental % calculado para C<sub>68</sub>H<sub>126</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>PdSi<sub>8</sub>: C, 58.02; H, 9.02.

Experimental: C, 58.17; H, 8.54.

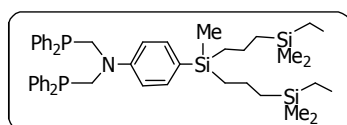
**RMN- <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.70 (m, 8H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> H<sub>orto</sub> fenilos unidos a P), 7.33 (m, 12H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> H<sub>meta</sub> y para fenilos unidos a P), 1.78 (s<sub>a</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), 1.06 (m, 12H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt), 0.87 (m, 18H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.46 (m, 12H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt), 0.41 (m, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.33 (m, 12H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt), -0.13 (s, 36H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 133.5, 130.0 y 128.0 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 19.7, 18.7 y 18.5 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 7.4 y 7.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.5 (pt, CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J(C-P) = 9.2 Hz), -3.8 ((Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN- <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>): δ: 13.8 ppm

**HMBC <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.7 ppm (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.2 ppm (Si-CH<sub>2</sub>P).

▪ SÍNTESIS DE P<sub>2</sub>G<sub>1</sub>Et<sub>2</sub> (**40**)



Se añaden 0.98 mL de una disolución Li<sup>n</sup>Bu (1.56 mmol) sobre una disolución del compuesto **2** (0.89 g, 1.56 mmol) en THF (15

mL) enfriado a -78 °C, La disolución se mantiene con agitación a dicha temperatura, tras lo cual se adiciona una disolución de **23** en THF (10 mL) y, a continuación, se retira el baño criogénico y se deja que la mezcla alcance temperatura ambiente con agitación. Seguidamente el disolvente se evapora a vacío y el residuo se extrae con hexano para eliminar el LiCl formado por

filtración. La disolución se lleva a sequedad, obteniéndose un aceite amarillento identificado como **40** (0.99 g, 81%).

Análisis elemental % calculado para  $C_{47}H_{65}NP_2Si_3$ : C, 71.44; H, 8.29; N, 1.77.

Experimental: C, 70.98, H, 8.34; N, 1.79.

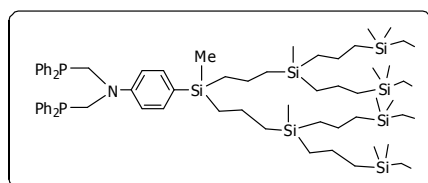
**RMN-  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.30 (m, 20H,  $P(C_6H_5)_2$ ), 7.27 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.6$  Hz), 6.77 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.6$  Hz), 3.89 ( $s_a$ , 4H,  $CH_2PPh_2$ ), 1.33 (m, 4H,  $SiCH_2CH_2CH_2SiEt$ ), 0.89 (t, 6H,  $CH_2CH_3$ ), 0.75 (m, 4H,  $SiCH_2CH_2CH_2SiEt$ ), 0.55 (m, 4H,  $SiCH_2CH_2CH_2SiEt$ ), 0.45 (q, 4H,  $CH_2CH_3$ ), 0.16 (s, 3H,  $PhSiCH_3$ ), -0.08 (s, 12 H,  $Si(CH_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}C\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 148.1 ( $C_{ipso}$  unido a N), 137.4 (d,  $C_{ipso}$  fenilos unidos a P,  $^1J(C-P) = 15.3$  Hz), 134.7 y 117.5 ( $C_6H_4$ ), 133.2 y 128.5 (m,  $P(C_6H_5)_2$ ), 125.2 ( $C_{ipso}$  unido a Si), 53.6 (d,  $CH_2P$ ,  $^1J(C-P) = 8.4$  Hz), 19.7, 19.3 y 18.5 ( $SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 7.5 y 7.1 ( $CH_2CH_3$ ), -3.7 ( $Si(CH_3)_2$ ), -4.6 ( $PhSiCH_3$ ).

**RMN-  $^{31}P\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$ : -26.6 ppm.

**HMBC  $^1H-^{29}Si$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 2.9 ppm ( $SiCH_2CH_3$ ), -4.8 ppm ( $SiPh$ ).

#### ▪ PREPARACIÓN DE $P_2G_2Et_4$ (**41**)



El compuesto **41** se prepara de manera similar al compuesto **40** a partir del ligando **2** (0.39 g, 0.68 mmol),  $Li^nBu$  (0.43 mL, 0.68 mmol) y el dendrón **28**

(0.5 g, 0.65 mmol). De esta forma se obtiene el compuesto **41** que no se purifica, pero su formación se confirma mediante resonancia magnética nuclear, aunque puede estar impurificado por pequeñas cantidades del derivado **28** y del ligando **5**, resultado de la hidrólisis del exceso de sal litiada de **2**.

**RMN-  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.29 (m, 20H,  $P(C_6H_5)_2$  solapada con una de las señales del sistema AX del fenilo disustituido), 6.76 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.3$  Hz), 3.88 ( $s_a$ , 4H,  $CH_2P$ ), 1.30 (m, 12H,  $SiCH_2CH_2CH_2SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.89 (t, 12H,

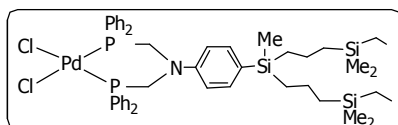
SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.75 (m, 4H, PhSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.53 (m, 20H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 0.44 (q, 8H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.16 (s, 3H, PhSiCH<sub>3</sub>), 0.08 (s, 24H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -0.10 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub> intermedio).

**RMN- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 148.2 (C<sub>ipso</sub> unido a N), 139.8 y 117.5 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133.2 y 128.5 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 53.7 (d, CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J(H-H) = 8 Hz), 19.7, 18.5 y 17.9 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt), 19.5, 18.7 y 17.7 (PhSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 7.4 y 7.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -3.8 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -4.9 (SiCH<sub>3</sub> intermedio solapada con PhSiCH<sub>3</sub>).

**RMN- <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>) δ: -27.5 ppm.

**HMBC <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.2 ppm (SiEt), 1.3 ppm (Si intermedio), -4.5 ppm (SiPh).

▪ SÍNTESIS DE Cl<sub>2</sub>PdP<sub>2</sub>G<sub>1</sub>Et<sub>2</sub> (**42**)



Sobre una disolución de **40** (0.60 g, 0.76 mmol) en THF, se añade [PdCl<sub>2</sub>(cod)] (0.22 g, 0.76 mmol). La disolución naranja

resultante se deja con agitación a temperatura ambiente durante 3 horas. Pasado ese tiempo el disolvente se evapora a vacío, obteniéndose **42** como un sólido amarillo (0.57 g, 78%).

Análisis elemental % calculado para C<sub>47</sub>H<sub>65</sub>Cl<sub>2</sub>NP<sub>2</sub>PdSi<sub>3</sub>: C, 58.34; H, 6.77; N, 1.45.

Experimental: C, 58.34; H, 6.28; N, 1.63.

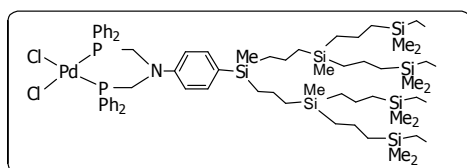
**RMN- <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.85 (m, 8H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> H<sub>orto</sub> fenilos unidos a P), 7.44 (m, 12H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> H<sub>meta</sub> y para fenilos unidos a P), 7.28 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.2 Hz), 6.62 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.2 Hz), 3.95 (s<sub>a</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), 1.27 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt), 0.85 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.73 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt), 0.50 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt), 0.39 (q, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.16 (s, 3H, Ph-SiCH<sub>3</sub>), -0.12 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 151.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N), 134.0, 131.8 y 128.8 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 135.3 y 118.9 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 53.7 ( $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 47.7$  Hz), 19.5, 18.9 y 18.3 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 7.3 y 7.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $-3.8$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $-4.9$  ( $\text{PhSiCH}_3$ ).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 10.9 ppm.

**HMBC  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.6 ppm ( $\text{SiEt}$ ),  $-3.5$  ppm ( $\text{Si-Ph}$ ).

▪ SÍNTESIS DE  $\text{Cl}_2\text{PdP}_2\text{G}_2\text{Et}_4$  (**43**)



Sobre una disolución en THF del compuesto **41**, se añade  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  (0.19 g, 0.68 mmol) formándose una disolución de color

naranja. Esta disolución se agita durante 2 horas, tras las cuales el disolvente se evapora a sequedad. La extracción del residuo con hexano permite eliminar el  $\text{LiCl}$  formado y las pequeñas cantidades de del dendrón **28**, con  $\text{Cl}$  en el punto focal, y del compuesto **5** que impurifican al ligando **41**. La disolución de hexano se evapora a sequedad obteniéndose un sólido de color amarillo que se identifica como **43** (0.67 g, 74%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{69}\text{H}_{117}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{PdSi}_7$ : C, 59.34; H, 8.44; N, 1.00.

Experimental: C, 58.86; H, 8.98; N, 1.21.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.84 (m, 8H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.45 (m, 12H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{meta}}$  y para fenilos unidos a P), 7.26 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(\text{H-H}) = 8.8$  Hz), 6.63 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(\text{H-H}) = 8.8$  Hz), 3.94 ( $s_{\text{a}}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 1.26 (m, 12H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.87 (t, 12H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.72 (m, 4H,  $\text{PhSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.49 (m, 20H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.42 (c, 8H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.16 (s, 3H,  $\text{PhSiCH}_3$ ),  $-0.11$  (s, 24H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $-0.15$  (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$  intermedio).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 151.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N), 133.9, 131.8 y 128.8 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 135.3 y 118.2 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 53.7 (d,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 47.1$  Hz), 19.1, 18.9

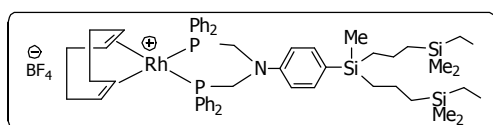


y 18.4 (PhSiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 19.7, 18.8 y 18.4 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt), 7.4 y 7.0 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -3.8 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -5.0 (SiCH<sub>3</sub> intermedio solapada con PhSiCH<sub>3</sub>).

**RMN- <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 10.0 ppm.

**HMBC <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.9 ppm (SiEt), 1.0 ppm (Si intermedio), -3.8 ppm (PhSi).

▪ SÍNTESIS DE [(cod)RhP<sub>2</sub>G<sub>1</sub>Et<sub>2</sub>] [BF<sub>4</sub>] (**44**)



Sobre una suspensión de AgBF<sub>4</sub> (0.09 g, 0.48 mmol) en THF, se añade el compuesto [RhCl(cod)]<sub>2</sub>

(0.12 g, 0.24 mmol) disuelto en THF (10 mL). La suspensión resultante se agita durante 30 minutos y, seguidamente, se decanta y se filtra sobre celite para separar el cloruro de plata precipitado. Sobre la disolución resultante se añade la cuña dendrítica **26** (0.38 g, 0.48 mmol) disuelta en THF (5 mL). La mezcla de reacción se mantiene con agitación 2 horas y después se evapora a sequedad el disolvente. El residuo obtenido se lava con hexano y se seca a vacío, con lo que se obtiene un sólido amarillo identificado como **28** (0.21 g, 40%).

Análisis elemental % calculado para C<sub>58</sub>H<sub>87</sub>BF<sub>4</sub>NP<sub>2</sub>RhSi<sub>3</sub>: C, 61.42; H, 7.73; N, 1.23.

Experimental: C, 61.46; H, 7.75; N, 1.30.

**RMN- <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.57 (m, 8H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> H<sub>orto</sub> fenilos unidos a P), 7.40 (m, 12H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> H<sub>meta</sub> y para fenilos unidos a P), 7.18 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.5 Hz), 6.58 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.5 Hz), 4.75 (s<sub>a</sub>, 4H, CH, cod), 4.33 (s<sub>a</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), 2.46 y 2.28 (m, 8H, CH<sub>2</sub>, cod), 1.23 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt), 0.84 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.69 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt), 0.49 (m, 4H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt), 0.48 (q, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.11 (s, 3H, Ph-SiCH<sub>3</sub>), -0.13 (s, 12 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

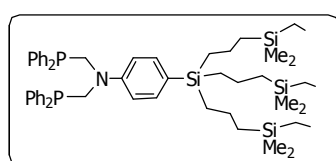
**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 152.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N), 133.3, 131.3 y 129.0 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 134.9 y 119.5 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 101.1 (m, CH, cod), 52.4 ( $\text{CH}_2\text{P}$ ), 30.2 ( $\text{CH}_2$ , cod), 19.5, 18.9 y 18.3 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 7.3 y 7.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), -3.8 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), -4.9 ( $\text{PhSiCH}_3$ ).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 9.9 ppm (d,  $^1J(\text{P-Rh}) = 142.7$  Hz)

**RMN-  $^{19}\text{F}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : -149.9 ppm ( $\text{BF}_4$ ).

**HMBC  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.2 ppm ( $\text{SiEt}$ ), -3.9 ppm ( $\text{Si-Ph}$ ).

▪ SÍNTESIS DE  $\text{P}_2\text{G}_1\text{Et}_3$  (**45**)



Se añaden 0.9 mL de una disolución  $\text{Li}^n\text{Bu}$  (1.39 mmol) a una disolución del compuesto **2** (0.79 g, 1.39 mmol) en THF (15 mL) enfriado a  $-78$

$^\circ\text{C}$ . La disolución se agita a dicha temperatura durante 30 minutos y seguidamente se adiciona sobre ella una disolución de **31** (0.63 g, 1.39 mmol) en THF (10 mL). A continuación se retira el baño criogénico y se deja que la mezcla alcance temperatura ambiente con agitación. La disolución se evapora entonces a sequedad y el residuo se extrae con hexano para eliminar el LiCl formado. La disolución se filtra y se lleva a sequedad, con lo que se obtiene un aceite amarillento identificado como **45** (1.16 g, 92%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{53}\text{H}_{79}\text{NP}_2\text{Si}_4$ : C, 70.38; H, 8.80; N, 1.55.

Experimental; C, 70.29; H, 8.83; N, 1.52.

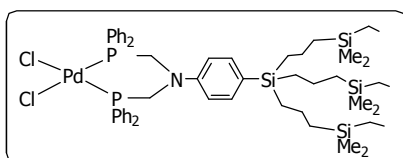
**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.30 (m, 8H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 7.23 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 8.6$  Hz), 6.75 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 8.6$  Hz), 3.90 (d, 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^2J(\text{P-H}) = 4.4$  Hz), 1.35 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.89 (t, 9H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 7.9$  Hz), 0.77 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.56 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.44 (q, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), -0.08 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 148.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N), 133.3 y 128.5 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 124.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a Si), 134.9 y 113.4 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 53.6 (d,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1J(\text{P-C}) = 8$  Hz), 19.9, 18.5 y 17.8 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 7.4 y 7.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), -3.7 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ : -26.2 ppm

**HMBC  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 2.8 ppm ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), -4.8 ppm (Si-Ph).

▪ SÍNTESIS DE  $\text{Cl}_2\text{PdP}_2\text{G}_1\text{Et}_3$  (**46**)



Se sigue un procedimiento análogo al descrito para la síntesis del compuesto **42**, partiendo de la cuña **45** (0.63 g, 0.70 mmol) y  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  (0.20 g, 0.70

mmol). Se obtiene un sólido marrón que se identifica como **46** (0.54 g, 72%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{53}\text{H}_{79}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{PdSi}_4$ : C, 58.84; H, 7.36; N, 1.29.

Experimental: C, 58.77; H, 6.83; N, 1.45.

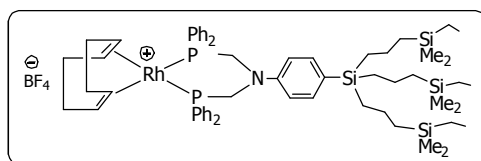
**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.83 (m, 8H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.40 (m, 12H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{meta}}$  y  $\text{para}$  fenilos unidos a P), 7.26 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 8.2$  Hz), 6.60 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(\text{H}-\text{H}) = 8.2$  Hz), 3.96 ( $s_{\text{a}}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 1.28 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.86 (t, 9H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.75 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.52 (m, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}$ ), 0.41 (q, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), -0.12 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 151.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N), 134.0, 131.8 y 128.8 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 127.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a Si), 135.5 y 118.0 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 53.6 (d,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1\text{J}(\text{P}-\text{C}) = 47$  Hz), 19.7, 18.4 y 17.3 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 7.4 y 7.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), -3.8 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 10.9 ppm

**HMBC  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.9 ppm ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), -4.1 ppm (Si-Ph).

▪ SÍNTESIS DE [(cod)RhP<sub>2</sub>G<sub>1</sub>Et<sub>3</sub>] [BF<sub>4</sub>] (**47**)



Para la síntesis de **47** se sigue un procedimiento similar al descrito para la obtención del compuesto **44**, a partir de AgBF<sub>4</sub> (0.03 g,

0.15 mmol), [RhCl(cod)]<sub>2</sub> (0.04 g, 0.077 mmol) y la cuña dendrítica **45** (0.14 g, 0.15 mmol). Se obtiene **47** como un sólido amarillo (0.11 g, 60%).

Análisis elemental % calculado para C<sub>64</sub>H<sub>101</sub>BF<sub>4</sub>NP<sub>2</sub>RhSi<sub>4</sub>: C, 61.57; H, 8.15; N, 1.12.

Experimental; C, 61.55; H, 8.19, N, 1.16.

**RMN- <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.58 (m, 8H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> H<sub>orto</sub> fenilos unidos a P), 7.40 (m, 12H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> H<sub>meta</sub> y para fenilos unidos a P), 7.17 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz), 6.57 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz), 4.75 (s<sub>a</sub>, 4H, CH, cod), 4.33 (s<sub>a</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>), 2.45 y 2.30 (m, 8H, CH<sub>2</sub>, cod), 1.25 (m, 6H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt), 0.85 (t, 9H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.75 (m, 6H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt), 0.50 (m, 6H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiEt), 0.41 (q, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -0.13 (s, 18 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

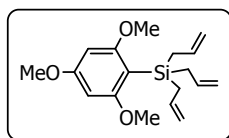
**RMN- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 152.7 (C<sub>ipso</sub> unido a N), 133.3, 131.2 y 128.0 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 129.8 (C<sub>ipso</sub> unido a Si), 135.2 y 119.5 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 101.1 (s<sub>a</sub>, CH, cod), 52.4 (d, CH<sub>2</sub>P, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 20.5 Hz), 30.2 (CH<sub>2</sub>, cod), 19.7, 18.4 y 17.4 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 7.4 y 7.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -3.8 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**RMN- <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>): δ: 9.9 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>P-Rh</sub> = 142.04 Hz.)

**RMN- <sup>19</sup>F** (CDCl<sub>3</sub>): δ: -154.3 ppm (BF<sub>4</sub>)

**HMBC <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si** (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.0 ppm (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -4.4 ppm (Si-Ph).

▪ SÍNTESIS DE  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3$  (**48**)



Sobre una disolución de  $\text{BrMg}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$  (180 mL, 178 mmol) en éter dietílico (50 mL), se añade lentamente una disolución del compuesto  $(\text{MeO})_3\text{PhSiCl}_3$  (59.2 mmol) en THF. Una vez finalizada la adición, la reacción se calienta a reflujo durante 4 horas y después se deja enfriar a temperatura ambiente. A continuación, se añade la mezcla de reacción sobre una disolución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en agua, para hidrolizar el exceso de magnesiano. Se extrae con éter dietílico (3 x 20 mL) y la fase orgánica se separa por decantación, se seca con  $\text{MgSO}_4$  y se evapora a sequedad. El compuesto **48** se obtiene así como un aceite marrón claro (16.21 g, 86%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Si}$ : C, 67.88; H, 8.23.

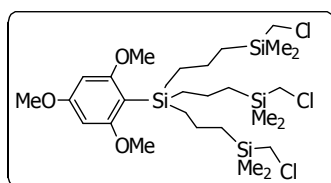
Experimental: C, 67.36; H, 7.88.

**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.04 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 5.78 (m, 3H,  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_3$ ), 4.79 (m, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_3$ ), 3.79 (s, 3H,  $\text{O}(\text{CH}_3)_3$  para al Si), 3.71 (s, 6H,  $\text{O}(\text{CH}_3)_3$  orto al Si), 1.86 (m, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_3$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166.5 y 163.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a OMe), 135.8 ( $(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ ), 112.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 101.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a Si), 90.1 ( $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 55.0 y 54.9 ( $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Ph}$ ), 21.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

**HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -7.8 ppm.

▪ SÍNTESIS DE  $(\text{MeO})_3\text{Ph-G}_1(\text{CH}_2\text{Cl})_3$  (**49**)



En una ampolla de vidrio con llave de teflón se introduce  $\text{HSiMe}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$  (0.52 mL, 4.26 mmol) y **48** (0.44 g, 1.40 mmol), añadiéndose a continuación dos gotas de una disolución en poli(dimetilsiloxano) 3-3.5% del catalizador Karstedt ( $[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}]_2/\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). La mezcla se mantiene con agitación

magnética durante 12 horas y después el exceso de silano se evapora a vacío, obteniéndose un aceite amarillento identificado como **49** (0.90 g, 98%).

Análisis elemental % calculado para  $C_{28}H_{55}Cl_3O_3Si_4$ : C, 51.08; H, 8.42.

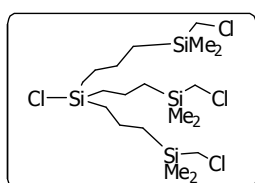
Experimental: C, 51.10; H, 8.21.

**RMN-  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 6.04 (s, 2H,  $C_6H_2$ ), 3.80 (s, 3H,  $O(CH_3)_3$  *para* al Si), 3.70 (s, 6H,  $O(CH_3)_3$  *orto* al Si), 2.72 (s, 6H,  $SiCH_2Cl$ ), 1.33 (m, 6H,  $Ph-SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.85 (m, 6H,  $Ph-SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.67 (m, 6H,  $Ph-SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.05 (s, 18H,  $Si(CH_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}C\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 166.5 y 163.1 ( $C_{ipso}$  unido a  $OCH_3$ ), 92.9 ( $C_{ipso-Si}$ ), 90.1 ( $(CH_3O)_3C_6H_2$ ), 55.1 y 55.0 ( $OCH_3$ ), 30.6 ( $SiCH_2Cl$ ), 19.2, 18.6 y 18.5 ( $SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), -4.5 ( $Si(CH_3)_2$ ).

**HMBC  $^1H-^{29}Si$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.2 ppm ( $SiCH_2Cl$ ), -4.2 ppm ( $SiPh(MeO)_3$ ).

#### ▪ SÍNTESIS DE $ClG_1(CH_2Cl)_3$ (**50**)



Sobre una disolución del compuesto **49** (0.68 g, 1.04 mmol) en éter dietílico (20 mL) se adicionan 1.2 mL de una disolución 1.0 M de HCl en éter dietílico. La mezcla se deja con agitación 30 minutos y se evapora a sequedad. El 1,3,5-trimetoxibenceno se separa por sublimación. El compuesto **50** se obtiene así como un aceite marrón (0.52 g, 96%).

Análisis elemental % calculado para  $C_{19}H_{44}Cl_4Si_4$ : C, 43.33; H, 8.42.

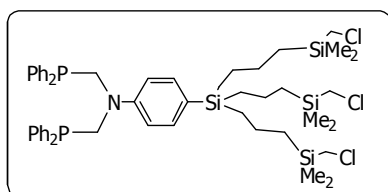
Experimental: C, 43.03; H, 8.20.

**RMN-  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 2.76 (s, 6H,  $SiCH_2Cl$ ), 1.46 (m, 6H,  $Ph-SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.86 (m, 6H,  $Cl-SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.72 (m, 6H,  $Cl-SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.10 (s, 18H,  $Si(CH_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}C\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 30.3 ( $SiCH_2Cl$ ), 20.7, 17.9 y 17.5 ( $SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), -4.5 ( $Si(CH_3)_2$ ).

**HMBC  $^1H-^{29}Si$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 30.3 ppm ( $SiCl$ ), 3.3 ppm ( $SiCH_2Cl$ ).

▪ SÍNTESIS DE  $P_2G_1(CH_2Cl)_3$  (**51**)



A una disolución del compuesto **2** (1.16 g, 2.05 mmol) en THF (15 mL) a  $-78$  °C, se le añaden 0.82 mL de una disolución 1.6 M de  $Li^iBu$  en hexano (2.05 mmol). La disolución se agita durante 30 minutos a

dicha temperatura y seguidamente se le adiciona la cuña dendrítica **50** (1.19 g, 2.27 mmol) disuelta en THF (15 mL). Después de la adición se quita el baño criogénico y se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente con agitación. El disolvente se evapora a vacío y el residuo se extrae con hexano para separar el LiCl formado en la reacción. La disolución de hexano se evapora a sequedad, obteniéndose un aceite amarillo que se identifica como **51** (1.89 g, 94%).

Análisis elemental % calculado para  $C_{51}H_{72}Cl_3NP_2Si_4$ : C, 62.52; H, 7.41; N, 1.43. Experimental: C, 62.49; H, 7.38; N, 1.45.

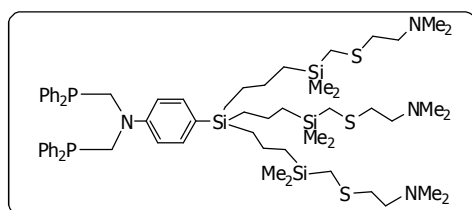
**RMN-  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.30 (m, 20H,  $P(C_6H_5)_2$ ), 7.21 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.6$  Hz), 6.76 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.6$  Hz), 3.89 (d, 4H,  $CH_2P$ ,  $^2J(H-P) = 3.6$  Hz), 2.75 (s, 6H,  $SiCH_2Cl$ ), 1.34 (m, 6H,  $Ph-SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.79 (m, 6H,  $Ph-SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.70 (m, 6H,  $Ph-SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.08 (s, 18H,  $Si(CH_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}C\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 148.1 ( $C_{ipso}$  unido a N), 137.3 ( $C_{ipso}$  fenilos unidos a P,  $^1J(C-P) = 15.35$  Hz), 134.9 y 113.4 ( $C_6H_4$ ), 133.2, 128.8 y 128.5 ( $P(C_6H_5)_2$ ), 123.2 ( $C_{ipso}$  unido a Si), 53.5 ( $CH_2P$ ,  $^1J(C-P) = 8.44$  Hz), 30.6 ( $CH_2Cl$ ), 18.6, 18.3 y 17.5 ( $SiCH_2CH_2CH_2Si$ ),  $-4.4$  ( $Si(CH_3)_2$ ).

**RMN-  $^{31}P\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$ :  $-27.5$  ppm.

**HMBC  $^1H-^{29}Si$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.4 ppm ( $SiCH_2Cl$ ),  $-4.8$  ppm ( $SiPh$ ).

▪ SÍNTESIS DE  $P_2G_1-(NMe_2)_3$  (**52**)



Sobre una disolución del derivado difosfina **51** (1.40 g, 1.45 mmol) en etanol desoxigenado (20 mL), se añade una disolución acuosa de  $HSCH_2CH_2NHMe_2Cl$  (0.64 g, 4.49

mmol) y NaOH (0.89 g, 22.2 mmol). La mezcla de reacción se agita a 80 °C durante 12 horas, después se deja que alcance temperatura ambiente y la suspensión resultante se extrae con una mezcla éter dietílico/agua (50:50 v/v). Las dos fases se separan en un embudo de decantación y la fase orgánica se seca con  $MgSO_4$ , se filtra y se evapora a sequedad dando lugar a la formación del compuesto **52** que se aísla como un aceite amarillento (1.48 g, 86%).

Análisis elemental % calculado para  $C_{63}H_{102}N_4P_2S_3Si_4$ : C, 63.80; H, 8.67; N, 4.62; S, 8.11.

Experimental: C, 63.85; H, 8.75, N, 4.71; S, 8.09.

**RMN-  $^1H$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 7.29 (m, 20H,  $P(C_6H_5)_2$ ), 7.22 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.6$  Hz), 6.75 (d, 2H,  $C_6H_4$ ,  $^3J(H-H) = 8.6$  Hz), 3.89 (d, 4H,  $CH_2P$ ,  $^2J(H-P) = 4.03$  Hz), 2.61 (m, 6H,  $SCH_2CH_2NMe_2$ ), 2.53 (m, 6H,  $SCH_2CH_2NMe_2$ ), 2.26 (s, 18H,  $N(CH_3)_2$ ), 1.78 (s, 6H,  $SiCH_3$ ), 1.36 (m, 6H,  $Ph-SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.78 (m, 6H,  $Ph-SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.66 (m, 6H,  $Ph-SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), 0.05 (s, 18H,  $Si(CH_3)_2$ ).

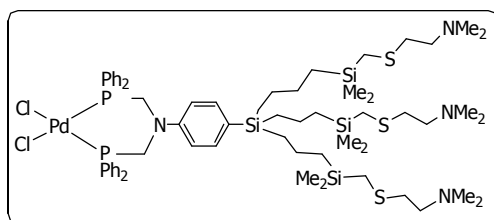
**RMN-  $^{13}C\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 148.1 ( $C_{ipso}$  unido a N), 134.7 y 113.3 ( $C_6H_4$ ), 133.0 y 128.4 ( $P(C_6H_5)_2$ ), 131.0 ( $C_{ipso}$  unido a Si), 58.7 ( $SCH_2CH_2N$ ), 53.3 ( $CH_2P$ ), 45.2 ( $N(CH_3)_2$ ), 33.9 ( $SCH_2CH_2N$ ), 18.2 ( $SiCH_3$ ), 19.7, 17.6 y 17.4 ( $SiCH_2CH_2CH_2Si$ ), -3.4 ( $Si(CH_3)_2$ ).

**RMN-  $^{31}P\{^1H\}$**  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$ : -26.4 ppm.

**HMBC  $^1H-^{29}Si$**  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 1.6 ppm ( $Si(CH_3)_2$ ), -5.0 ppm ( $SiPh$ ).



▪ SÍNTESIS DE  $\text{Cl}_2\text{PdP}_2\text{G}_1(\text{NMe}_2)_3$  (**53**)



Sobre una disolución del derivado difosfina **52** (0.42 g, 0.36 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) se añade  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  (0.10 g, 0.36 mmol) disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5

mL). La disolución cambia inmediatamente de color amarillo a naranja. La disolución se agita durante una noche, tras la cual se evapora el disolvente a sequedad y el residuo sólido obtenido se lava con hexano (3 x 10 mL), aislándose de esta forma un sólido amarillo que se identifica como **53** (0.47 g, 96%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{63}\text{H}_{102}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{PdS}_3\text{Si}_4$ : C, 55.50; H, 7.54; N, 4.11; S, 7.06.

Experimental; C, 55.46; H, 7.62; N, 4.07; S, 6.97.

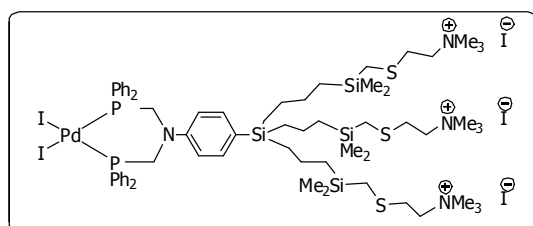
**RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.85 (m, 8H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.45 (m, 12H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{meta}}$  y  $\text{para}$  fenilos unidos a P), 7.25 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(\text{H-H}) = 8.1$  Hz), 6.61 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3\text{J}(\text{H-H}) = 8.1$  Hz), 3.99 ( $s_{\text{ar}}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.58 (m, 6H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 2.49 (m, 6H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 2.30 (s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.76 (s, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{S}$ ), 1.30 (m, 6H,  $\text{Ph-SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.76 (m, 6H,  $\text{Ph-SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.63 (m, 6H,  $\text{Ph-SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.01 (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 152.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N), 135.5 y 118.0 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133.9 y 128.5 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 131.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a Si), 58.8 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 53.6 (dd,  $\text{CH}_2\text{P}$ ,  $^1\text{J}(\text{C-P}) = 42.2$  Hz,  $^3\text{J}(\text{C-P}) = 3.4$  Hz), 45.3 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 34.0 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 18.3 ( $\text{SiCH}_2\text{S}$ ), 19.8, 17.8 y 17.2 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), -3.2 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ : 10.8 ppm.

**HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$**  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.7 ppm ( $\text{SiCH}_2\text{S}$ ), -4.1 ppm ( $\text{Si-Ph}$ ).

▪ SÍNTESIS DE  $\text{Cl}_2\text{PdP}_2\text{G}_1(\text{NMe}_3)_3\text{I}_3$  (**54**)



Sobre una disolución del compuesto de paladio **53** (0.15 g, 0.12 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) se añade un exceso de  $\text{CH}_3\text{I}$  (0.34 mL, 0.69 mmol). La

disolución vira progresivamente del color naranja inicial a rojo, a la vez que se enturbia. Después de una noche bajo agitación magnética, el disolvente se evapora a sequedad y el residuo se lava con éter dietílico (3 x 10 mL). De esta forma, se obtiene un sólido naranja oscuro que se identifica como **54** (0.17 g, 80%).

Análisis elemental % calculado para  $\text{C}_{66}\text{H}_{111}\text{I}_5\text{N}_4\text{P}_2\text{PdS}_3\text{Si}_4$ : C, 40.20; H, 5.67; N, 2.84; S, 4.88.

Experimental: C, 40.04; H, 5.63; N, 2.84; S, 4.95.

**RMN-  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.98 (m, 8H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{orto}}$  fenilos unidos a P), 7.51 (m, 12H,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$   $\text{H}_{\text{meta}}$  y para fenilos unidos a P), 6.83 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 8.2$  Hz), 6.33 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $^3J = 8.2$  Hz), 4.72 ( $s_{\text{ar}}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 3.50 (m, 6H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3$ ), 3.05 (s, 27H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.83 (m, 6H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ), 1.87 (s, 6H,  $\text{SiCH}_2\text{S}$ ), 1.23 (m, 6H,  $\text{Ph-SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.65 (m, 6H,  $\text{Ph-SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.58 (m, 6H,  $\text{Ph-SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ),  $-0.08$  (s, 18H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 145.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a N), 134.0 y 127.7 ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ), 129.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  unido a Si), 133.6 y 114.0 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 63.5 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 51.7 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ), 26.7 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 17.3 ( $\text{SiCH}_2\text{S}$ ), 18.5, 16.2 y 15.8 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ),  $-3.9$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ :  $-10.4$  ppm

**HMBC  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$**  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 1.8 ppm ( $\text{SiCH}_2\text{S}$ ),  $-4.7$  ppm ( $\text{Si-Ph}$ ).

## 5.5 ENSAYOS CATALÍTICOS

Los ensayos se llevaron a cabo en viales cerrados en atmósfera inerte cargados con 1 mol% del complejo de paladio correspondiente (0.7 mol% para el complejo **54**) un núcleo de agitación magnética y 5 ml de una disolución en acetonitrilo que contenía *p*-yodotolueno (0.5 mmol), acrilato de metilo (0.5 mmol), trietilamina (0.5 mmol) y naftaleno (estándar interno 0.5 mmol). El vial se colocó en un baño de arena a 82 °C con agitación. El seguimiento del progreso de la reacción se realizó retirando muestras de 1 µl periódicamente que se analizan por cromatografía de gases en las siguientes condiciones: columna capilar apolar de polímero polisiloxano (Agilent DB-1), inyector 250 °C; detector 260 °C; con el horno en una isoterma de 120 °C durante 5 minutos.

Los ensayos se realizaron durante 24 horas analizándose muestras a las 0.5, 2, 3, 4, 6, 7 y 24 h. Para calcular la conversión se realiza una recta de calibrado con proporciones molares relativas de *p*-yodotolueno/naftaleno (0.1-1.25:1) y se mide la desaparición de *p*-yodotolueno a través del área en el cromatograma correspondiente e interpolando en la recta de calibrado, obteniéndose así la concentración de *p*-yodotolueno restante en cada medida a partir de la cual se obtiene la conversión por comparación con la concentración inicial.

En las siguientes tablas se recogen los valores de las conversiones obtenidas en cada uno de los ensayos. En cada caso se indica la concentración de paladio utilizada.

**Tabla 5.2**

<b>5 [Pd]= 1%</b>		<b>9 [Pd]= 1%</b>	
<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conversión %</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conversión %</b>
30	7.7	30	9.8
120	18.4	--	--
180	20.1	180	28.8
240	22.9	--	--
360	26.5	330	33.4
420	27.2	390	33.9
1440	44.0	1380	60.1

**Tabla 5.3**

<b>42 [Pd]= 1%</b>		<b>Tiempo (min)</b>	<b>43 [Pd]= 1%</b>		<b>46 [Pd]= 1%</b>	
<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conversión %</b>		<b>Conversión %</b>	<b>Conversión %</b>		
30	7.7	30	13.7	10.0		
60	11.6	120	23.7	20.7		
180	21.5	180	31.8	22.7		
240	24.7	240	33.7	26.2		
--	--	360	39.4	29.4		
420	30.4	420	44.3	32.9		
1440	50.3	1440	62.2	54.5		

**Tabla 5.4**

<b>15 [Pd]= 1%</b>		<b>53 [Pd]= 1%</b>		<b>54 [Pd]= 0.7%</b>	
<b>Tiempo (min)</b>	<b>Conversión %</b>	<b>Conversión %</b>	<b>Conversión %</b>	<b>Conversión %</b>	<b>Conversión %</b>
30	1.9	2.23		2.2	
60	--	--		9.4	
120	10.5	3.5		12.9	
180	18.3	--		16.1	
240	20.6	4.4		20.0	
360	24.1	5.5		--	
420	27.7	6.5		27.9	
1440	41.3	14.9		56.5	

En el vial que contiene el complejo **53** se realizó un ensayo de recarga de sustratos, para ello se dejó alcanzar un elevado grado de conversión (89% a los 6 días) y se recargó la reacción añadiendo la cantidad necesaria de sustratos para que la concentración fuera igual a la inicial. La conversión se midió a las 2, 3, 6 y 24 horas respecto a naftaleno que se utilizó como estándar interno. Los resultados de este ensayo, empleando una concentración de paladio de 1% y temperatura de 82°C se recogen en la siguiente tabla.

**Tabla 5.5**

<b>53 [Pd]= 1% Conversión %</b>		
<b>Tiempo (min)</b>	<b>Inicial</b>	<b>Recarga</b>
30	2.23	--
120	3.5	10.5
180	--	16.1
240	4.4	--
360	5.5	19.2
420	6.5	--
1440	14.9	50.3
5760	67.4	--
8640	88.9	--

## Conclusiones

---



El objetivo de este trabajo consistía en el diseño y síntesis de catalizadores embebidos en el núcleo de una estructura dendrítica hidrofóbica, basada en carbosilanos, pero cuyos grupos hidrofílicos terminales la hicieran soluble en agua. Como diana principal, se escogió la preparación de complejos de paladio activos en reacciones de Heck y otros procesos de formación de enlaces carbono-carbono. Los resultados obtenidos se pueden resumir en las siguientes conclusiones:

1. En el primer capítulo de esta Memoria se han estudiado vías de síntesis de análogos de pequeño tamaño de los complejos dendríticos diana de este trabajo. Se ha mostrado cómo los ligandos de tipo arilaminobis(metildifenilfosfano) pueden anclarse fácilmente a silanos a través del anillo aromático, mediante enlaces Si-arilo o Si-O-arilo. La unión directa a través de un enlace C-Si resultó ser más conveniente por su mayor estabilidad hidrolítica.
2. Por otra parte, los grupos hidrofílicos de tipo dimetilamina pueden ser unidos a un clorometilsilano por reacción con *N,N*-dimetilaminoetilol, generándose enlaces Si-C-S que son más estables frente a la hidrólisis que los enlaces directos Si-S.
3. Además, se ha mostrado que la clave para anclar ligandos difosfina y grupos diamino a una estructura carbosilano común se encuentra en la reactividad diferencial de los enlaces de carbono y silicio con cloro frente a un ataque nucleofílico.
4. En el segundo capítulo de esta Memoria se ha estudiado la síntesis de dendrones carbosilano funcionalizados en el punto focal con complejos metálicos difosfina de paladio(II). Para ello, se han combinado las metodologías desarrolladas en el primer capítulo para la unión de los ligandos difosfina utilizados a silanos con los métodos de funcionalización



del punto focal de dendrones carbosilano desarrollados con anterioridad en nuestro grupo de investigación.

5. La preparación de dendrones de distinta generación y grado de ramificación ha mostrado la influencia de los factores estéricos en la reactividad del punto focal de los mismos.
6. En el tercer capítulo de esta Memoria, se han aplicado los métodos sintéticos desarrollados en los capítulos anteriores a la síntesis de un dendrón carbosilano de primera generación funcionalizado simultáneamente con paladio(II) en el punto focal y con grupos amonio en la periferia. Este complejo es muy poco soluble en agua, posiblemente debido al escaso número de grupos amonio periféricos. Desgraciadamente, las limitaciones sintéticas encontradas en el desarrollo del trabajo han impedido la preparación de dendrímeros análogos de mayor generación.
7. En el cuarto capítulo de esta Memoria, se ha estudiado el comportamiento catalítico de los complejos de paladio sintetizados en una reacción modelo de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck. Las reacciones han sido estudiadas en acetonitrilo, observándose una moderada actividad catalítica en las condiciones de reacción. En todos los casos se observa la formación de paladio metálico durante la reacción, excepto en el caso del complejo **53**, que presenta un elevado número de grupos amino en la periferia.

## Summary

---



## 1- INTRODUCTION

Dendrimers are tridimensional macromolecules prepared by controlled step-wise chemical synthesis that allows a high control over its structure, dimensions and molecular weight. This type of molecules was firstly and independently described by Tomalia and Newkome.<sup>1</sup> Two different synthetic strategies have been developed: divergent synthesis, which starts from the core to the periphery, and convergent synthesis, which starts from the periphery to the core. The physical and chemical properties of dendrimers are singular and, moreover, can be adjusted by chemical design, making these materials interesting for applications in many areas covering from Biology to Material Science.<sup>2</sup>

One of the most important applications found for dendrimers is catalysis.<sup>3</sup> A dendritic catalyst is composed by one or more active metal complexes anchored to the core, periphery or repeating unities of a dendritic structure (dendrimer or dendron).<sup>4</sup> Metal catalysts located at the core are isolated from the environment by the dendritic branches, making possible some degree of control on the reaction selectivity or stabilizing the catalyst towards inhibition or decomposition processes.<sup>5,6,7</sup> This isolation effect of the dendrimer on the metal center permits the distinction between the environment of the metal complex, mainly constituted by the dendritic branches, and that of the whole macromolecule, constituted by the solvent. Therefore, the groups on the

---

<sup>1</sup> a) D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.*, **1985**, *17*, 117. b) G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 2003.

<sup>2</sup> a) J. F. Nierengarten, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2005**, *44*, 2830. b) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 884.

<sup>3</sup> a) P. A. Chase, R. J. M. K. Gebbink, G. Van Koten, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4016. b) K. Onitsuka, S. Takahashi *Top. Curr. Chem.* **2003**, *228*, 39. c) D. de Groot, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, *2002*, 1085. d) I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, J. Losada *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 395.

<sup>4</sup> 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.

<sup>5</sup> J. N. H. Reek, D. de Groot, G. E. Oosterom, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 1061.

<sup>6</sup> G. E. Oosterom, S. Steffens, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Top. Catal.*, **2002**, *19*, 61.

<sup>7</sup> C. Müller, L. J. Ackerman, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14960.

surface control the solubility of the dendrimer, allowing the adaptation of the solubilization of the encapsulated metal complex in the desired solvent system by modification of the peripheral groups.<sup>8</sup>

The purpose of this work is the design of catalysts embedded in the core of a hydrophobic dendritic structure bearing hydrophilic peripheral groups. The hydrophobic interior of these micelle-like macromolecules should help to the solubilization of hydrophobic substrates whereas the hydrophilic exterior might make these systems soluble in aqueous media. This work describes the synthesis of several new carbosilane dendrons functionalized at their focal point with phosphine palladium or rhodium complexes and at their periphery with amine or ammonium groups. In addition, the palladium complexes have been tested as catalytic precursors in a model Heck-type C-C coupling reaction.

---

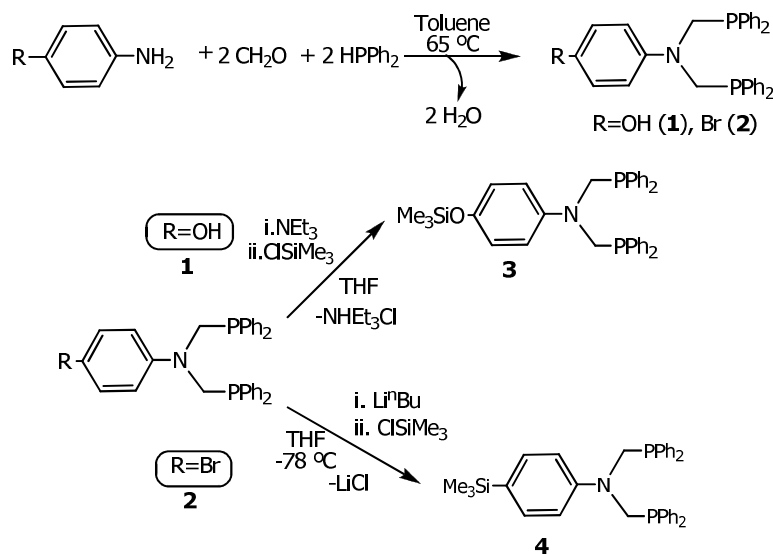
<sup>8</sup> F. Montilla, A. Galindo, R. Andrés, M. Córdoba, E. de Jesús, C. Bo, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4138.

## 2- RESULTS AND DISCUSSION

### ► Study of synthetic routes of model ligands and complexes.

The first step consisted on the synthesis of small analogues of the dendritic complexes that were the target of this work through the bonding of both metal complexes and hydrophilic functional groups to a common carbosilane structure. Arylamino bis(methylphosphines) form chelate complexes with metals such as palladium and rhodium and were selected for this work because of their simple preparation, modification and functionalization.

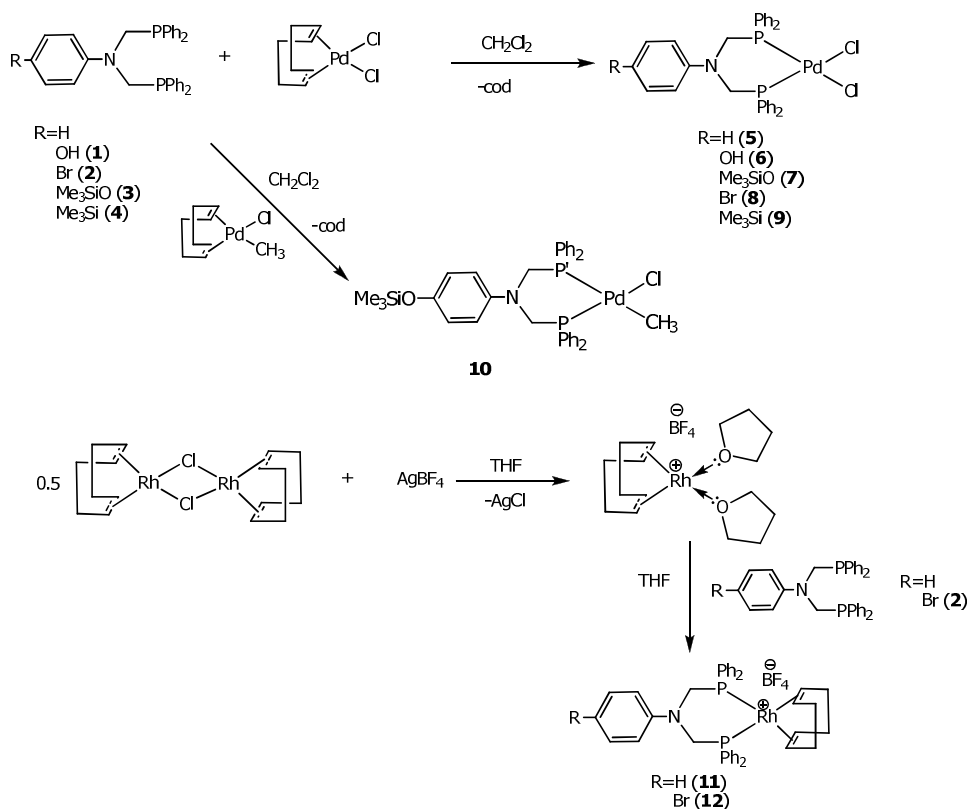
The synthesis of arylamino bis(methylphosphine) ligands is based on the reaction of anilines<sup>9</sup> with paraformaldehyde and secondary phosphines as shown on scheme 1. Ligands **1** and **2** were employed to test two possible approaches to the linking of the ligands to a silane moiety with Si-Cl bonds: through phenolysis affording Si-O-aryl bonds (as in ligand **3**) or through lithiation affording direct Si-aryl bonds (as in ligand **4**). The Si-aryl bond is more resistant to hydrolysis and therefore preferable for the purposes of this work.



**Scheme 1.** Synthesis of ligands **1** to **4**.

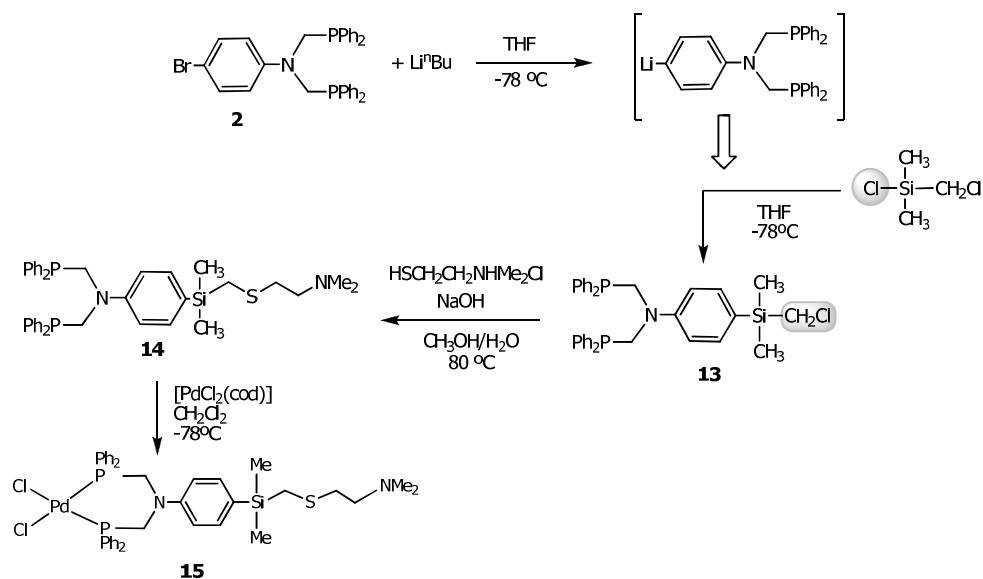
<sup>9</sup> A. L. Balch, M. M. Olmstead, S. P. Rowley, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *168*, 255.

Palladium complexes **5-10** were obtained by reaction of **1-4** with the palladium precursors  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  or  $[\text{PdCH}_3\text{Cl}(\text{cod})]$  in dichloromethane (scheme 2). The cationic rhodium complexes **11** and **12** were similarly prepared by reaction of  $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)$  or **2** with  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{thf})_2][\text{BF}_4]$  prepared in situ from dimer  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  (scheme 2).



**Scheme 2.** Preparation of palladium and rhodium complexes **5** to **12**.

The key for the linking of phosphine ligands and hydrophilic amine groups to a common silane core is the differential reactivity of carbon- and silicon-chloride bonds towards nucleophilic attack. Reaction of the  $\text{Si}-\text{Cl}$  bond of  $\text{ClSiMe}_2(\text{CH}_2\text{Cl})$  with the lithium salt of bromoarene **2** followed by reaction of the remaining  $\text{CH}_2-\text{Cl}$  bond with  $N,N$ -dimethylaminoethanethiol afforded the diphosphine **14** whose palladium complex **15** was also prepared (scheme 3).



**Scheme 3.** Synthesis the palladium complex **15**.

### ► Carbosilane dendrons functionalized at their focal point.

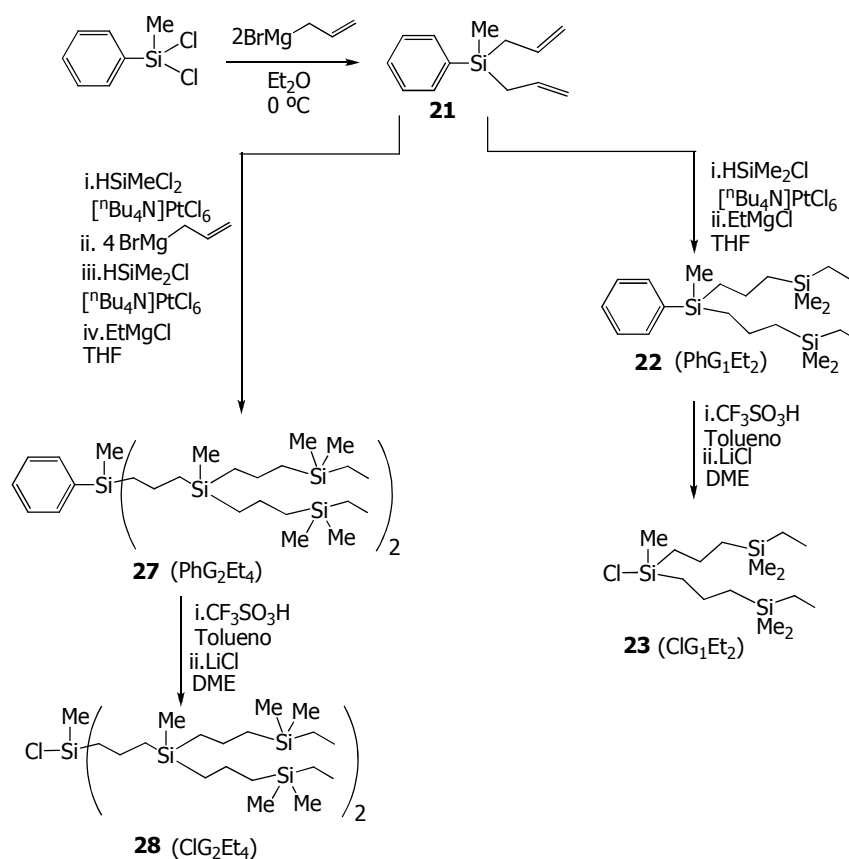
The second part of this work was devoted to the synthesis of carbosilane dendrons functionalized at their focal point with diphosphine ligands as those reported in the previous section. Because carbosilane dendrimers are growth divergently, from the core to the periphery,<sup>10</sup> the linking of functionalities to their periphery as the last step of the dendrimer building is simpler than functionalization of the core from which the macrostructure is built. The use of a phenyl ring as protector group is one of the possible methodologies for the core (or focal point) functionalization of a carbosilane structure.<sup>11</sup> The silicon-phenyl bond is not altered by the alkenylation and hydrosilylation steps used in the growth of the carbosilane and can be removed at the end of the reaction with an acid and replaced by nucleophilic functionalities

<sup>10</sup> a) A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 1400. b) I. Cuadrado, C. M. Casado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, V. Beloky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7613. c) D. Seyferth, D. Y. Son, A. L. Reinghold, R. L. Ostrander, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2682. d) J. Roovers, L. L. Zhou, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 963.

<sup>11</sup> a) R. Andrés, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3742. b) A. Tuchbreiter, H. Werner, L. H. Gade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**, 1394.



Carbosilane dendrons **22** and **27**, with a degree of branching of two, were grown up to the desired generation starting from the commercially available silane PhSiMeCl<sub>2</sub> (scheme 4). The acid induced cleavage of the Ph-Si bond with CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, followed by addition of LiCl afforded dendrons **23** and **28** with a silicon-chloride bond at their focal point.

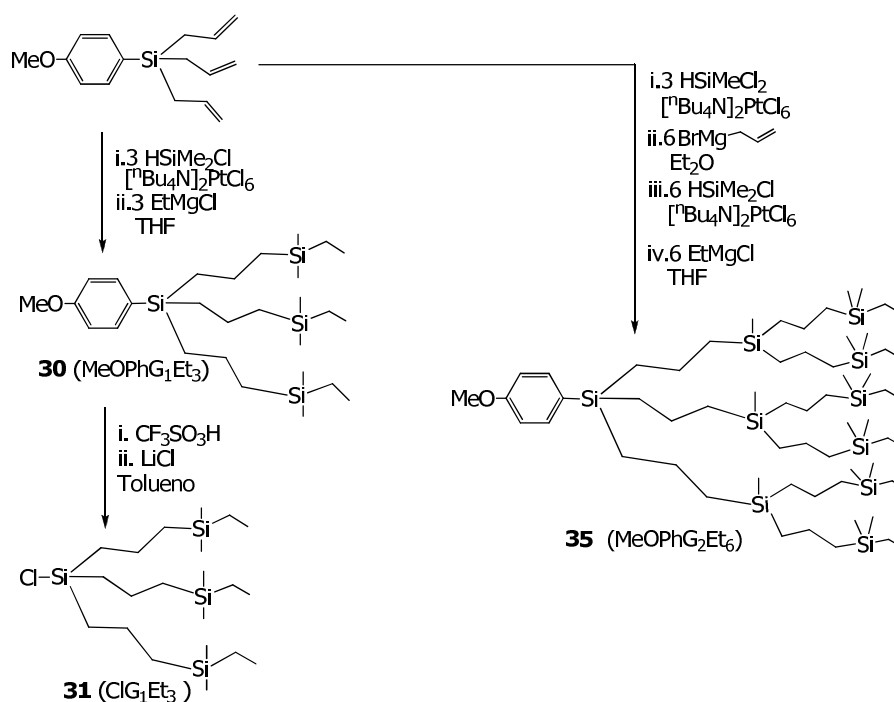


**Scheme 4.** Synthesis of carbosilane dendrons **21-23** and **27-28**.

Following the same strategy, carbosilane dendrons **29-35**, with an initial degree of branching of three, were synthesized starting from the silane (*p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Si(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) (scheme 5).<sup>12</sup> The methoxy group at the *para* position of the phenyl groups makes easier the acid cleavage of the phenyl-

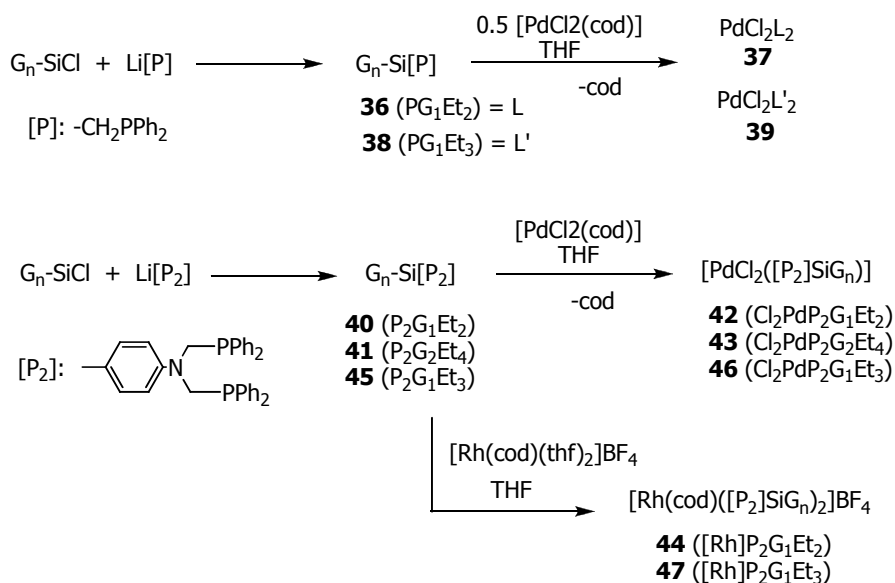
<sup>12</sup> A. K. Sahoo, T. Oda, Y. Nakao, T. Hiyama, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, *346*, 1715.

silicon bond in milder conditions. However, 2<sup>nd</sup> generation dendron **35** could not be quantitatively deprotected under the tested conditions.



**Scheme 5.** Synthesis of carbosilane dendrons **30**, **31** and **35**.

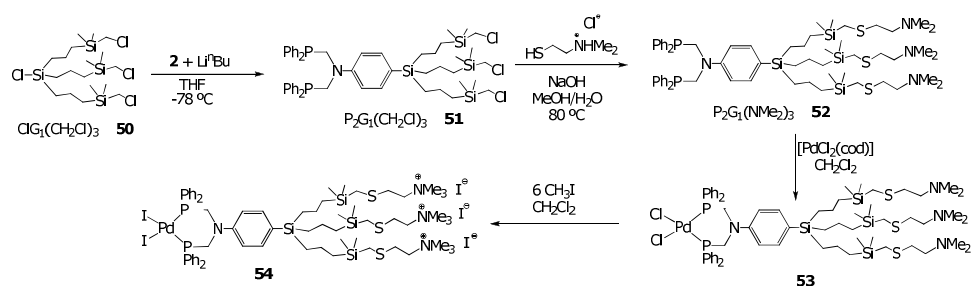
Dendrons bearing mono (**36**, **38**) and diphosphine ligands (**40**, **41** and **45**) at their focal point were synthesized from the corresponding chlorosilane dendrons (**23**, **28** or **31**) by reaction with the appropriate lithiated phosphine ligand (scheme 6). Dendritic metal complexes of general formula [L<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>] (**37**, **39**, **42**, **43** and **46**) or [Rh(cod)L<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (**44** and **47**) were obtained by metal coordination to these dendritic ligands.



**Scheme 6.** Synthesis of mono (**36** and **38**) and diphosphine ligands **40**, **41** and **45** and metal complexes **37**, **39**, **42-44**, **46** and **47**.

### ► Carbosilane dendrons functionalized at the focal point and periphery

Dendron **50** was obtained by a similar procedure to that described above for similar focal-point chloride-functionalized dendrons using  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$  in the last hydrosilylation step to introduce  $\text{SiCH}_2\text{Cl}$  functionalities at their periphery. In this synthesis, the protecting group 2,4,6-trimethoxyphenyl was used instead 4-methoxyphenyl, allowing the clean cleavage of the Si-aryl bond with HCl in mild conditions and quantitative yields without affecting the peripheral C-Cl bonds. Dendron **50** was then functionalized with a diphosphine ligand at the focal point and amine groups at the periphery to afford **52** by the sequence of reactions discussed above. Subsequent coordination of palladium dichloride and quaternization of the peripheral dimethylamine groups led to the formation of **54** (scheme 7).



**Scheme 7.** Synthesis of bifunctionalized dendrons **51** to **54**.

Complexes **53** and **54** are however poorly soluble in water and, therefore, catalytic testing were performed in acetonitrile.

### ► Catalytic testing

Palladium complexes **9**, **15**, **42**, **43**, **46**, **53**, **54** and **5**, used as control, were tested as catalysts for the Heck reaction between 4-iodotoluene and methyl acrylate, using triethylamine as a base at 82 °C in acetonitrile.<sup>13</sup> These palladium complexes showed a moderate activity, reaching conversions not higher than 70% after 24 hours. No significant differences in terms of generation or degree of branching were shown. The most remarkable fact is the low activity of the palladium complex **53**. This could be due to the coordinative effect of a high number of amine groups, which would block the necessary coordination vacant positions for the catalytic cycle. The same coordinative capability of the amine groups might explain, by coordination to palladium, the fact that is the only catalyst that does not decompose to form metallic palladium.

The compounds were generally characterized by NMR spectroscopy (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>29</sup>Si), and C, H, N, and S elemental analysis. Compound **6** was characterized in soli state by X-Ray diffraction techniques. Experimental details

<sup>13</sup> G. S. Smith, S. F. Mapolie, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, *213*, 187.

have been described in Chapter 5. Catalytic reactions have been monitored and quantified by Gas Chromatography.

### 3- CONCLUSIONS

- Different synthetic routes involved in the bifunctionalization of carbosilane dendrons has been studied in order to obtain water-soluble metallic complexes embedded in the a as potential catalysts in C-C coupling reactions. The ligand more appropriate to functionalize the focal point of the dendrons was the diphosphine **2** since it forms a Si-C bond more stable against hydrolysis that a Si-O bond. In the same way, the functionalization of the periphery was performed by a Si-C-S bond, more stable against the hydrolysis that a Si-S bond.
- Carbosilane dendrons functionalized in the focal point with metallic complexes, with 2 or 3 branches have been synthesized showing the influence of the steric effects.
- Carbosilane dendrons functionalized with palladium complexes in the focal point and dimethylamine groups in the periphery have been synthesized.
- The quaternization of the amine groups at the periphery increases the hydrophilic character of the prepared complexes and increase their water solubility, nevertheless only partial water soluble compounds could be prepared.
- The catalytic activity of several palladium compounds in Heck coupling reaction in acetonitrile is moderate with precipitation of black palladium in all cases except in the case of complex **53** which present a high number of amine groups in the periphery.