

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
FACULTAD DE QUÍMICA
Departamento de Química Inorgánica



**ESTRUCTURAS DENDRIMÉRICAS DE METALES DE
TRANSICIÓN CON LIGANDOS TIPO “ESCORPIONATO”
Y CARBENO N-HETEROCÍCLICO**

Memoria presentada en la Universidad de Alcalá
para optar al grado de Doctor en Química por el
licenciado Alberto Sánchez Méndez.

JOSÉ TOMÁS CUENCA AGREDA, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá.

CERTIFICA:

Que la presente memoria titulada: **“Estructuras dendriméricas de metales de transición con ligandos tipo “escorpionato” y carbeno N-heterocíclico”**, ha sido dirigida por el Dr. Juan Carlos Flores Serrano y el Dr. Ernesto de Jesús Alcañiz y realizada por el Licenciado D. Alberto Sánchez Méndez 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 2008.

Fdo. Dr. D. José Tomás Cuenca Agreda

JUAN CARLOS FLORES SERRANO, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá.

y **ERNESTO DE JESÚS ALCANIZ**, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá.

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada: **“Estructuras dendriméricas de metales de transición con ligandos tipo “escorpionato” y carbeno N-heterocíclico”**, 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 2008.

Fdo. Dr. D. Juan Carlos Flores Serrano

Fdo. Dr. D. Ernesto de Jesús Alcañiz

No quiero empezar sin antes mostrar mi agradecimiento a todas las personas que, de un modo u otro, han posibilitado el trabajo diario a lo largo de estos años y que me permite presentar esta memoria.

Al Dr. Juan Carlos Flores, quién desde el primer día hasta el último ha estado ahí para guiarme, enseñarme, animarme... En fin, para todo lo que he podido necesitar.

Al Dr. Ernesto de Jesús, por sus consejos, su ayuda en la redacción de la memoria y por el provecho que ha sabido sacar al trabajo que he realizado en el laboratorio.

A los Dres. Javier de la Mata y Rafael Gómez, de cuya mano llegué al laboratorio y siempre están para contestar cualquier duda, dar un consejo o hablar un rato.

Al Dr. M. Galakhov por su ayuda con el RMN y los experimentos DOSY, a la Dra. Pilar Gómez-Sal, quién ha resuelto todas las estructuras cristalinas de este trabajo y a la Dra. Carmen Mardomingo, por resolverme dudas sobre química orgánica o de lo que fuese.

También mi agradecimiento para todos los compañeros del grupo de metalodendrimeros. Para el Dr. Román Andrés, que siempre está dispuesto para echar una mano o resolver alguna duda. A Chema y Paula, quienes me enseñaron a trabajar en el laboratorio y me "prestaron" algún dendrímero. A Susana, que empezó más o menos al mismo tiempo que yo y que espero no tarde mucho en ser doctora. A Virginia, Beatriz y María con quienes siempre es agradable bajar a echar un cigarrito. A Alba, que ha estado dando alegría al cuarto de los "margis" desde que se instaló. Ánimo con la tesis que estás empezando. Y a todos aquellos que van llegando (Pilar, Francisco, Gustavo), que les vaya muy bien.

Por otra parte, agradecer también al resto de compañeros del departamento de Química Inorgánica el tiempo pasado, los consejos o las charlas que hemos tenido. (Por no olvidarme de alguien no voy a nombrar a nadie).

A mis compañeras de licenciatura Ana, Raquel y Virginia, con quienes he tomado muchos cafés cuando se pasaban a saludarme por el laboratorio y que hace ya que no repetimos.

No puedo olvidarme de mis padres, ya que sin su apoyo y ánimo ni tan siquiera hubiese empezado a estudiar Química.

Y de Fran, quién se ha tragado la tesis enterita, de principio a fin, aguantándome los días malos y compartiendo los buenos. ¿Ves?, ya la he terminado por fin.

Índice

Introducción y objetivos

I- Características generales de los dendrímeros	3
II- Estrategias de síntesis	5
III- Repaso histórico	8
IV- Dendrímeros organometálicos y sus aplicaciones catalíticas	13
V- Objetivos y distribución de la memoria	22

Capítulo 1: Dendrones poli(aril éter)

1.1- Síntesis	27
1.2- Caracterización estructural	30
1.3- Principales aplicaciones	36

Capítulo 2: Dendrímeros y metalodendrímeros con ligandos tris(pirazolil)metano

2.1- Introducción y antecedentes	45
2.2- Dendrímeros de esqueleto carbosilano	47
2.2.1- Síntesis y caracterización de ligandos tris(pirazolil)metano con sustituyentes trimetilsililo (1-2)	47
2.2.2- Síntesis y caracterización de los complejos mononucleares (3-5)	50
2.2.3- Síntesis y caracterización de los dendrímeros (6-7)	57
2.3- Dendrones poli(bencil éter)	59
2.3.1- Síntesis y caracterización de los ligandos (8-11)	60
2.3.2.- Síntesis y caracterización de los complejos (12-15)	63
2.3.3- Medidas de radios hidrodinámicos por DOSY para los complejos 12-15	66
2.4- Conclusiones	67

Capítulo 3: Dendrímeros y metalodendrímeros con ligandos bis(pirazolil)metano

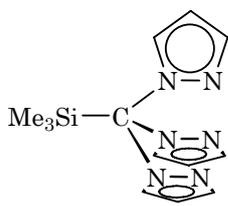
3.1- Introducción y antecedentes	71
3.2- Dendrímeros de esqueleto carbosilano	73
3.2.1- Síntesis y caracterización de los ligandos (16-18)	73
3.2.2- Síntesis y caracterización de los metalodendrímeros (19-26)	75
3.3- Dendrones poli(bencil éter)	82
3.3.1- Síntesis y caracterización de los ligandos (26-31)	82
3.3.2- Síntesis y caracterización de los metalodendrímeros de níquel (32-39)	87
3.3.3- Estudio conformacional de los complejos paramagnéticos 32-35 por RMN- ¹ H	97
3.3.4- Síntesis y caracterización de los metalodendrímeros de paladio (40-53)	102
3.3.5- Estructura molecular de los complejos de paladio	109
3.3.6- Síntesis y caracterización de los metalodendrímeros de molibdeno (54-57)	115
3.4- Conclusiones	117

Capítulo 4: Dendrímeros y metalodendrímeros con ligandos carbeno *N*-heterocíclico

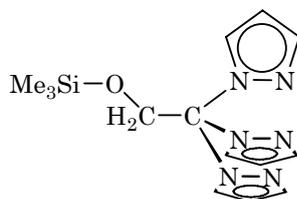
4.1- Introducción y antecedentes	121
4.2- Dendrones poli(bencil éter)	124
4.2.1- Síntesis y caracterización de los ligandos NHC dendronizados (58-61)	124
4.2.2- Síntesis y caracterización de los complejos de plata (62-65) y paladio (66-69)	127
4.3- Conclusiones	139

Capítulo 5: Ensayos catalíticos	
5.1- Polimerización y copolimerización de olefinas	143
5.2- Oxidación catalítica	144
5.3- Acoplamiento C-C: Reacción de Heck	147
5.4- Conclusiones	161
Capítulo 6: Parte experimental	
6.1- Condiciones generales de trabajo	165
6.2- Productos de partida utilizados	165
6.3- Técnicas instrumentales	168
6.4- Síntesis de los productos	173
6.5- Ensayos catalíticos	224
Conclusiones	231
Summary	237

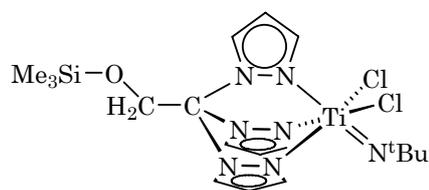
Índice de compuestos



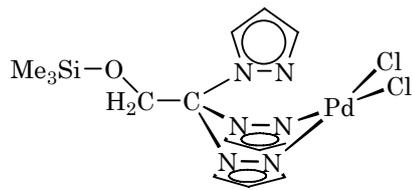
1



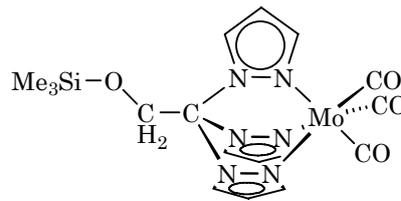
2



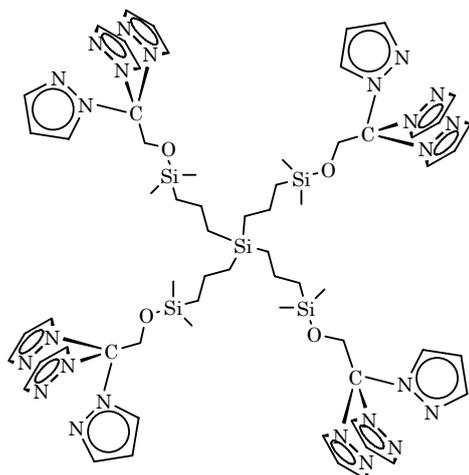
3



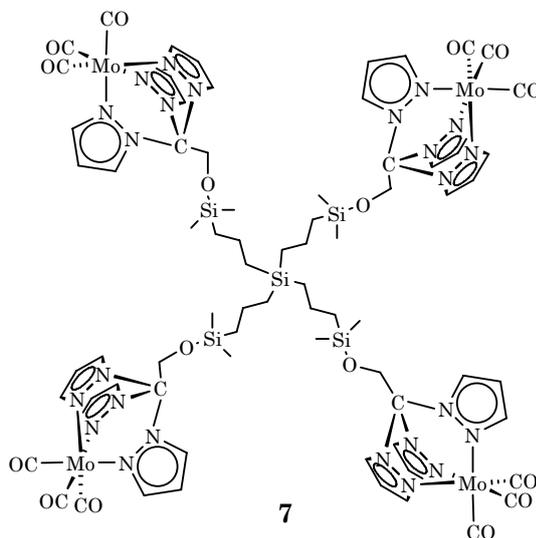
4



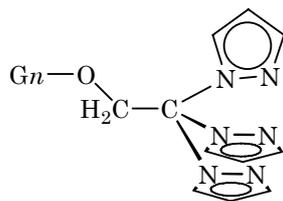
5



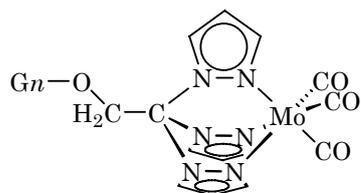
6



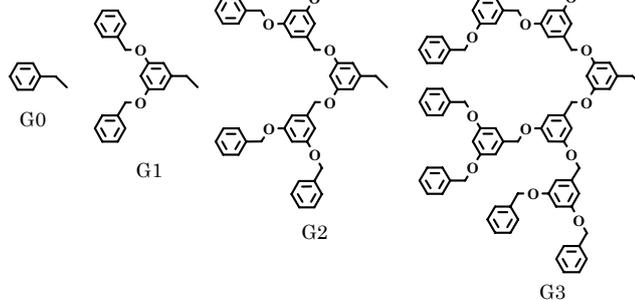
7

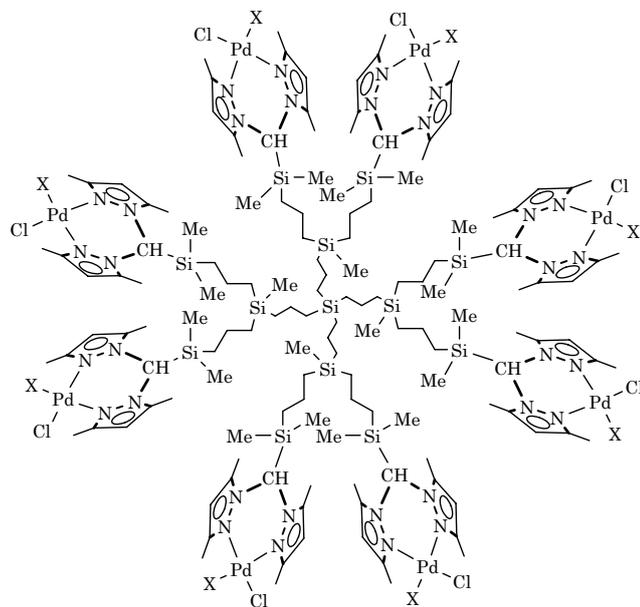
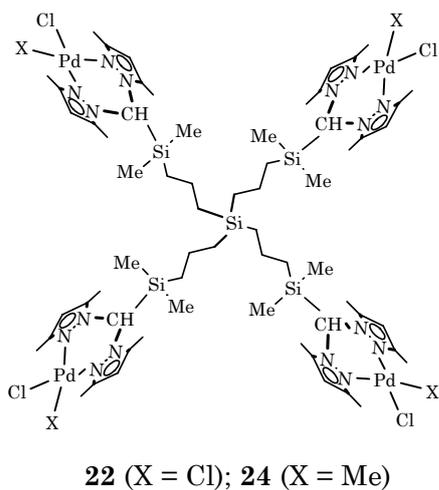
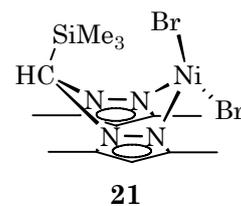
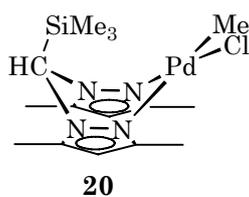
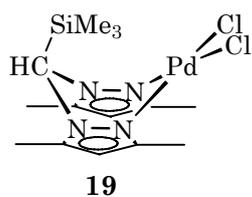
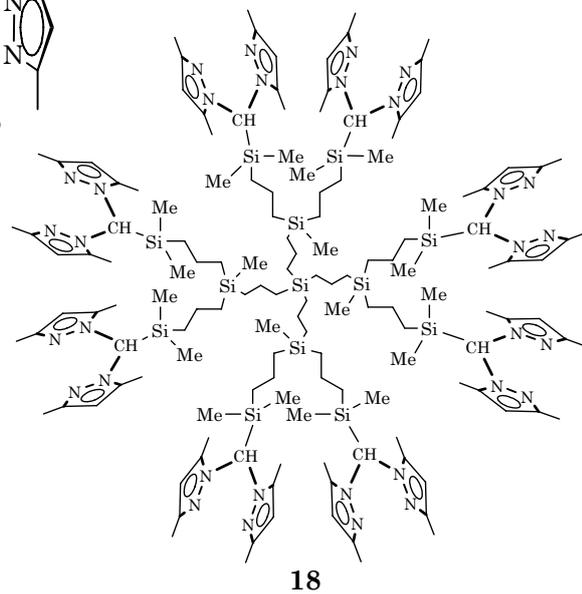
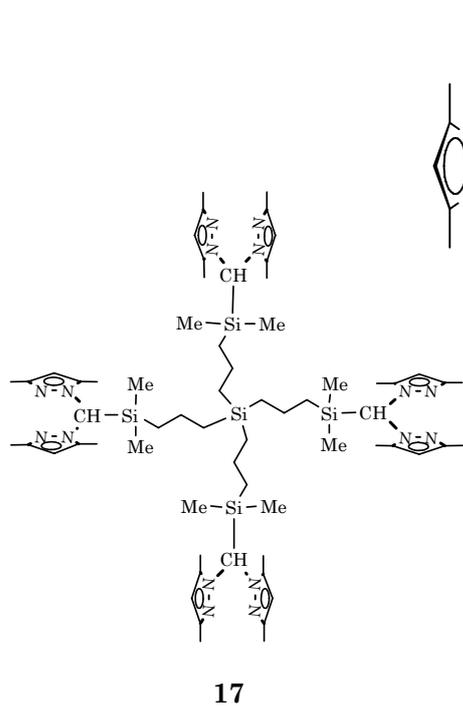


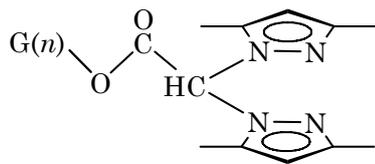
8 (G0), 9 (G1), 10 (G2), 11 (G3)



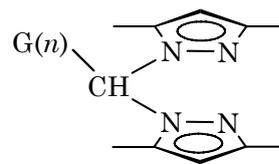
12 (G0), 13 (G1), 14 (G2), 15 (G3)



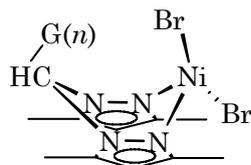




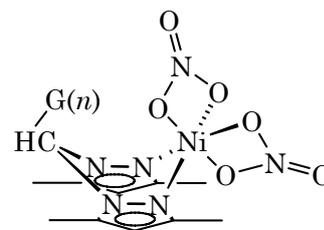
26 (G0), 27 (G1)



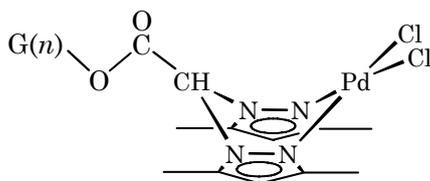
28 (G0), 29 (G1), 30 (G2), 31 (G3)



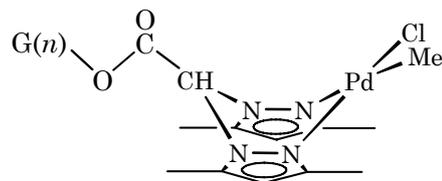
32 (G0), 33 (G1), 34 (G2), 35 (G3)



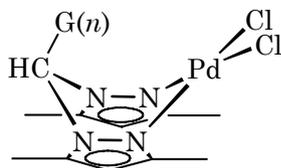
36 (G0), 37 (G1), 38 (G2), 39 (G3)



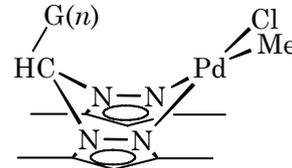
40



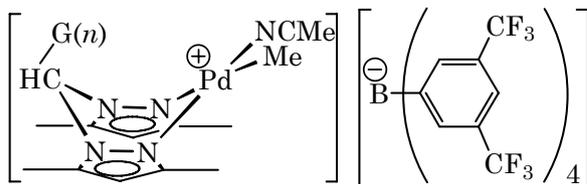
45



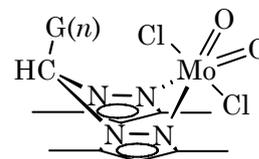
41 (G0), 42 (G1), 43 (G2), 44 (G3)



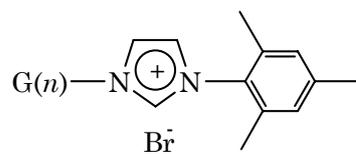
46 (G0), 47 (G1), 48 (G2), 49 (G3)



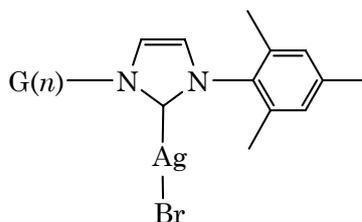
50 (G0), 51 (G1), 52 (G2), 53 (G3)



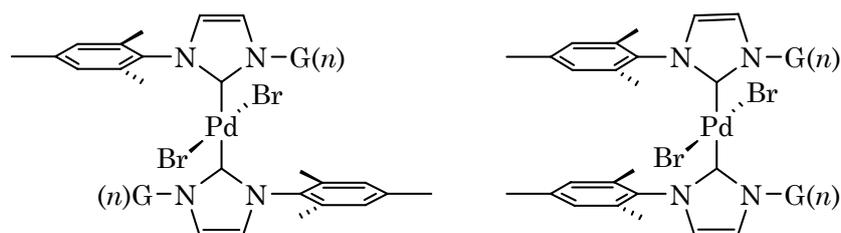
54 (G0), 55 (G1), 56 (G2), 57 (G3)



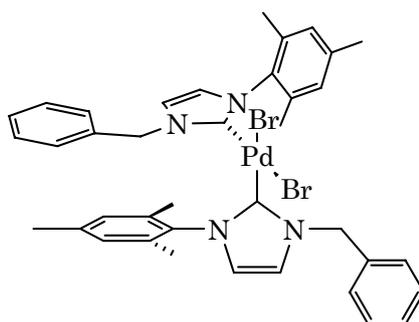
58 (G0), 59 (G1), 60 (G2) y 61 (G3)



62 (G0), 63 (G1), 64 (G2) y 65 (G3)



66 (G0), 67 (G1), 68 (G2) y 69 (G3)



cis-anti-66

Índice abreviaturas

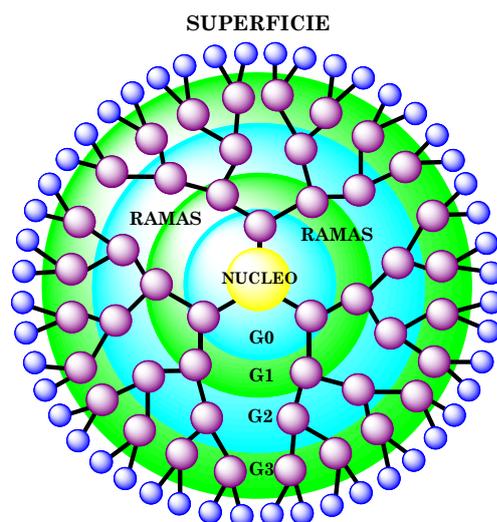
Å	Åmstrong	Mes	Mesitilo {1,3,5- (CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ }
Ar	Arilo	mg	Miligramos
APCI	Ionización Química a P atmosf. (MS)	MHz	Megahertzio
C _{ipso}	C cuaternario <i>ipso</i> (RMN)	mL	Mililitros
COD	1,5-ciclooctadieno	µmol	Micromol
°C	Grados centígrados	mmol	Milimol
d	Doblete (RMN)	MS	Espectrometría de masas
dd	Doblete de dobletes (RMN)	ⁿ Bu	<i>n</i> -butilo
DME	1,2-dimetoxietano	NHC	Carbeno N- heterocíclico
DMF	Dimetilformamida	<i>o</i>	<i>orto</i>
ESI	Ionización por Electrospray (MS)	<i>p</i>	<i>para</i>
Et	Etilo (C ₂ H ₅)	Ph	Fenilo (C ₆ H ₅)
G	Generación	ppm	Partes por millón (RMN)
g	Gramos	Py	Piridina
h	horas	pz	Pirazol
Hz	Hertzios	RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Im	Imidazol	s	Singlete (RMN)
IR	Infrarrojo	t	Triplete (RMN)
<i>J</i>	Constante de acoplamiento espín- espín (RMN)	t.amb.	Temperatura ambiente
K	Grados kelvin	^t Bu	<i>terc</i> -butilo
L	Ligando	<i>T</i> ₁	Tiempo de relajación longitudinal (RMN)
M	Molaridad	TBHP	<i>terc</i> -butil hidroperóxido
m	Multiplete (RMN)	THF	Tetrahidrofurano
<i>m</i>	<i>meta</i>	TMS	Trimetilsilil
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization	TOF	Turnover Frecuency; Time of Flight (MS)
Me	Metilo (CH ₃)	δ	Desplazamiento químico (RMN)

Introducción y objetivos

I- Características generales de los dendrímeros

Los dendrímeros son macromoléculas con arquitecturas tridimensionales altamente ramificadas y regulares, que se sintetizan de forma controlada para dar compuestos monodispersos con propiedades físicas y químicas específicas. El nombre de estos compuestos proviene del griego “*Dendro-*”, que significa árbol, y del sufijo “*-mer*” (unidad más pequeña que, por repetición, construye entidades de mayor tamaño). También se les ha llamado “*arborols*” (Latín: *arbor* = árbol), “coliflores”, “*starburst polymers*”, moléculas en cascada, etc. Al igual que otras estructuras que se encuentran en la naturaleza a las que se asemejan, tales como árboles, corales o neuronas, los dendrímeros poseen una geometría *fractal*.¹ Debido a que las propiedades físicas y químicas de estas moléculas pueden ser moduladas mediante control y diseño durante el proceso de síntesis, los dendrímeros poseen una elevada versatilidad en sus aplicaciones y son objeto de estudio multidisciplinar en áreas como la química, la medicina, la biología, la ciencia de materiales, etc.

Los elementos estructurales que componen un dendrímero son el núcleo o “*core*”, el monómero o unidad repetitiva ramificada y los grupos terminales. El número de estos últimos es determinado por el grado de ramificación del núcleo y de las unidades repetitivas y por el de la generación (G_n) del dendrímero o veces que se subdivide cada rama (esquema I.1).²



Esquema I.1. Partes características de un dendrímero.

¹ D. Farin, D. Avnir, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, *30*, 1379.

² (a) D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet, *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, Ed. Wiley, **2001**; (b) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, *29*, 138.

de modo que, cuanto más corto y más ramificado sea, más compacta será la molécula.

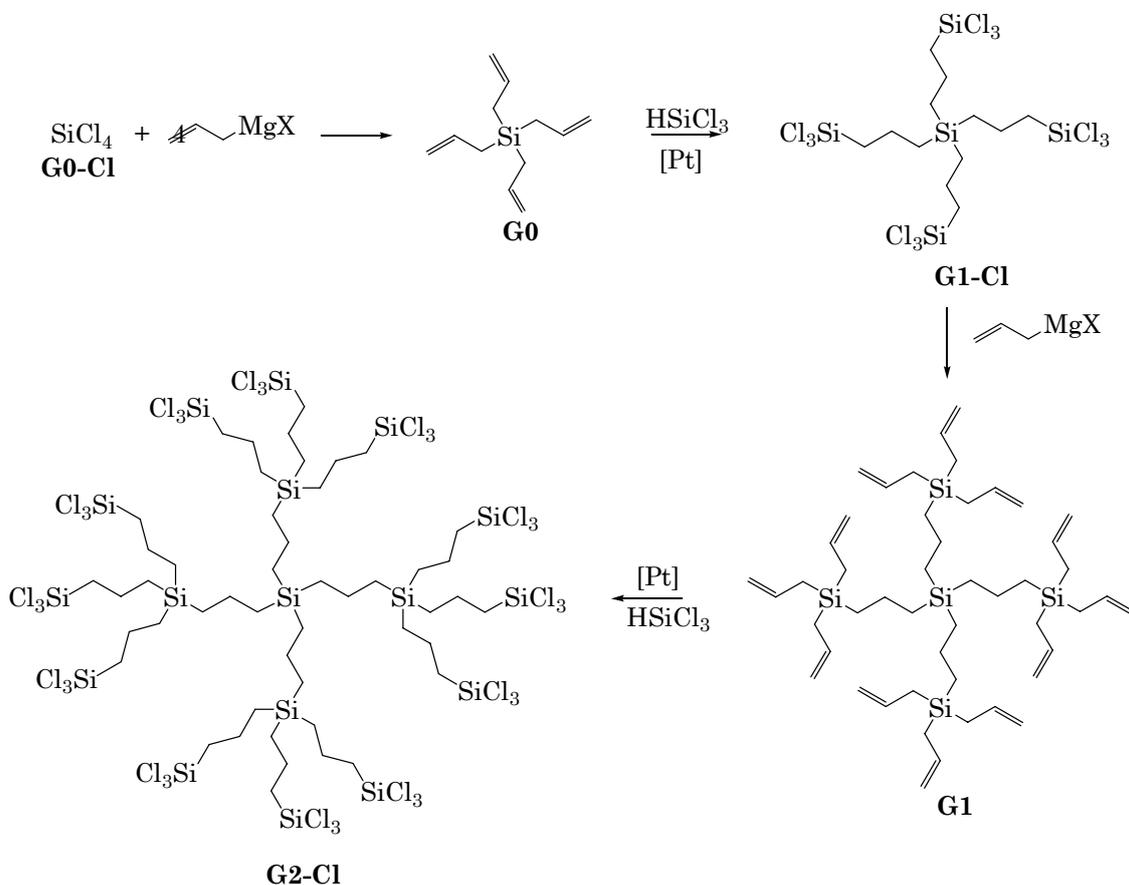
Tal y como sucede con el núcleo, los grupos de la periferia pueden tener características similares a las del resto del dendrímero o se pueden introducir grupos distintos, lo que permite modificar la naturaleza de la superficie y controlar su reactividad y propiedades.

II- Estrategias de síntesis

En general, para la preparación de un dendrímero es necesario la elección de la unidad estructural de construcción o monómero y una secuencia de síntesis cuya repetición permita el crecimiento. Esta última se compone de dos pasos, la incorporación del monómero al esqueleto dendrítico y la posterior activación de los grupos funcionales de éste. En este doble proceso es importante que las reacciones sean selectivas y en altos rendimientos para evitar imperfecciones en el crecimiento. Esta síntesis iterativa permite la preparación de estructuras bien definidas, monodispersas y que pueden alcanzar tamaños nanoscópicos. El proceso de crecimiento se puede llevar a cabo mediante dos estrategias sintéticas distintas.

Una es la **divergente**, donde el dendrímero crece desde el núcleo polifuncional seleccionado hacia la superficie. Para ello se realiza la reacción inicial de un monómero AB_x con el núcleo, seguida de la activación de los grupos situados en la periferia. La repetición sucesiva de estos pasos conduce al crecimiento simultáneo de todas las ramas dendríticas, incrementando rápidamente el tamaño de la molécula. A medida que hay más grupos funcionales en la periferia, es más probable que se produzcan defectos en el crecimiento debido a la sustitución incompleta de todos ellos, siendo éstos más trascendentales cuanto antes ocurran en el proceso de síntesis. El crecimiento perfecto del dendrímero tiene como límite el momento en el que el área superficial disponible en la molécula es menor que el área requerida para alojar a todos los monómeros de una nueva generación. A dicho límite de crecimiento se le denomina "*dense packing limit*". Éste se puede sortear modificando la longitud l o el grado de ramificación de la unidad repetitiva.

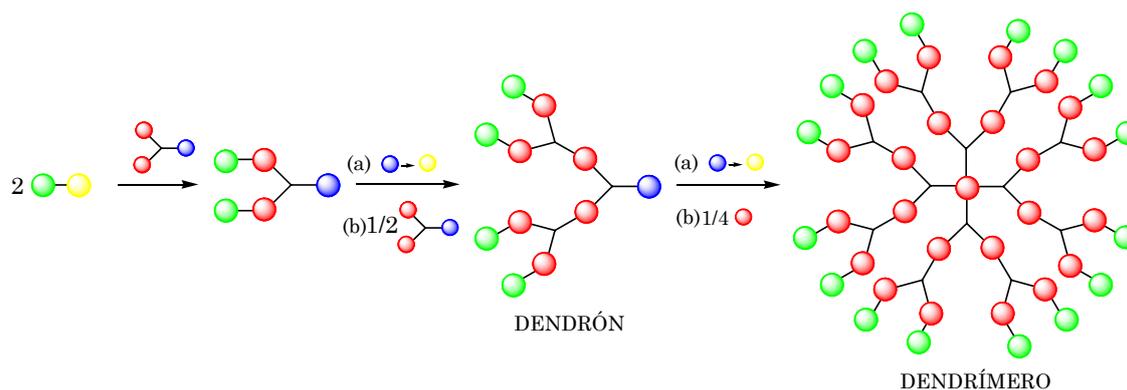
Un ejemplo de la ruta divergente lo tenemos en la síntesis de los dendrímeros de tipo carbosilano (esquema II.1). A partir de tetracloruro de silicio como núcleo, se procede al crecimiento del dendrímero usando haluros de alquencil magnesio que posteriormente se activan mediante reacciones catalíticas de hidrosililación.³ Variando el alquencil utilizado se modifica la longitud de la unidad repetitiva, mientras que usando distintos clorosilanos en la activación se modifica la ramificación. Normalmente, los reactivos de Grignard utilizados son de tipo vinilo o alilo, ya que el rendimiento de la reacción decae al aumentar su longitud, incrementando la posibilidad de defectos en el dendrímero. También es importante que en la etapa de hidrosililación, la adición de Si-H al doble enlace se produzca regioselectivamente de forma que el silicio se una al CH₂ terminal (adición anti-Markovnikov).



Esquema II.1. Síntesis divergente de un carbosilano.

³ (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. Matter.*, **1993**, *5*, 466; (c) J. Roovers, P. M. Toporowski, L. L. Zhou, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **1992**, *33*, 182; (d) L. L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 963; (e) A. M. 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; (f) D. Seyferth, D. Y. Son, A. L. Rheingold, R. L. Ostrander, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2682; (g) B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2575.

La otra ruta que se puede seguir es la **convergente**. En ella se empieza a construir cada rama dendrítica o dendrón desde la superficie hacia dentro, finalizando la síntesis con la unión de las ramas a un núcleo polifuncional (esquema II.2). Esta estrategia tiene la ventaja de disminuir la posibilidad de que existan defectos en el crecimiento ya que se trabaja con menos grupos reactivos y se tiene control sobre los grupos de la periferia. Sin embargo, a medida que aumenta el tamaño, es más probable que se inhiba estéricamente el grupo funcional situado en el punto focal, que es el encargado de la unión final al núcleo.



Esquema II.2. Método convergente.

Gran parte del trabajo inicial con estas moléculas fue inducido por la idea de que, tal y como se representan en dos dimensiones, están formadas por un núcleo relativamente vacío, con huecos o espacios libres y con la superficie saturada con los grupos terminales. Este modelo, llamado “*dense-shell*”, fue propuesto inicialmente por de Gennes y Hervet en 1983 y permitiría usar los dendrímeros como cajas para el transporte de moléculas más pequeñas.⁴ En 1990 Lescanec y Muthukumar,⁵ y posteriormente otros,⁶ demostraron que ese modelo no siempre era acertado, puesto que se identificaron estructuras con una mayor densidad en el núcleo que va disminuyendo al acercarse hacia la superficie (modelo “*dense-core*”). En este tipo de estructuras se produce un plegamiento de las ramas dendríticas hacia el interior de la molécula (“*back-folding*”), cuando éstas están formadas por unidades flexibles. En el caso de dendrímeros rígidos se ha

⁴ P. G. de Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, L351-L360.

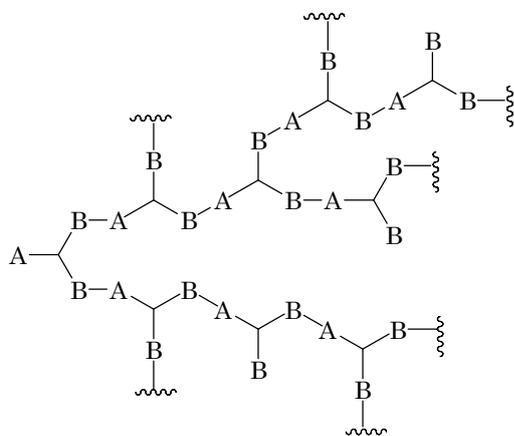
⁵ R. L. Lescanec, M. Muthukumar, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 2280-2288.

⁶ (a) M. L. Mansfield, L. I. Klushin, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4262; (b) D. Boris, M. Rubinstein, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 7251-7260, (c) M. Ballauff, C. N. Likos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2998-3020.

probado que el modelo correcto es el “*dense-shell*” debido a que no se produce el plegamiento de las ramas.⁷

III- Repaso histórico

La primera aproximación a las moléculas dendríticas fue el estudio de polímeros hiperramificados y redes macromoleculares realizado por Flory⁸ y Stockmayer⁹ en la década de los 40. La polimerización en un único paso de unidades repetitivas del tipo AB₂, produce macromoléculas altamente ramificadas, pero irregulares, con grados de ramificación del 60% en el mejor de los casos y con polidispersidades entre 2 y 10 debido a un crecimiento estadístico incontrolado (esquema III.1).



Esquema III.1. Polímero dendrítico.

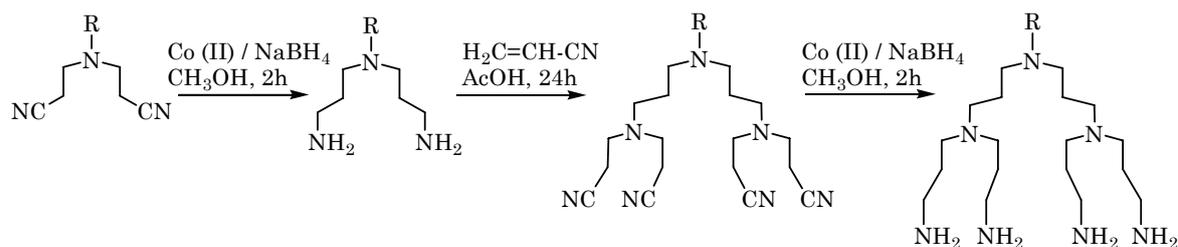
No fue hasta 1978 cuando F. Vögtle, con la idea de sintetizar compuestos con cavidades capaces de ocluir otras moléculas electrostáticamente o mediante complejación, describió la primera síntesis controlada de un dendrímero mediante un procedimiento divergente que denominó “*cascade synthesis*”.¹⁰ La secuencia de reacción consiste en una adición de Michael de acrilonitrilo a una amina y la posterior activación de los grupos nitrilo terminales por reducción a amina (esquema III.2).

⁷ (a) M. Wind, K. Saalwächter, U. M. Wiesler, K. Müllen, H. W. Spiess, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 10071-10086; (b) S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, D. Pötschke, M. Ballauff, A. J. Berresheim, K. Müllen, P. Lindner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 109-112.

⁸ P. J. Flory. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3083.

⁹ W. H. Stockmayer. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 45.

¹⁰ E. Buhleir, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis*, **1978**, 155.



Esquema III.2. Síntesis en cascada de Vögtle.

Más tarde, una patente de Denkewalter en 1981,¹¹ y los trabajos publicados por Newkome¹² y Tomalia¹³ en 1985 (figura III.1), fueron el verdadero inicio de una química en torno a estas macromoléculas que sigue incrementándose con el paso de los años. El número de publicaciones ha crecido de forma exponencial durante las últimas dos décadas, ampliándose del mismo modo sus aplicaciones y las áreas científicas en las que se estudian.

La síntesis de dendrímeros de esqueleto orgánico hasta alcanzar diámetros de cientos de åmstrongs, justo por debajo de las dimensiones de los polímeros sintéticos, ha dado paso al diseño de estructuras dendríticas más centradas en sus propiedades específicas que en su tamaño. De este modo, se han podido emplear estos compuestos en el campo de la nanotecnología, sintetizando dendrímeros electro y fotoactivos,¹⁴ usándolos como cristales líquidos,¹⁵ para formar films mono o multicapa¹⁶ o incluso como monómeros en procesos de copolimerización para obtener nanocilindros.¹⁷

¹¹ R. G. Denkewalter, J. Kolc, W. J. Lukasavage, U. S. Pat. 4,289,872 (Sept. 15, 1981).

¹² G. R. Newkome, Z.-Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 2003.

¹³ (a) D. A. Tomalia, J. R. Dewald, (Dow Chemical Co.), US Patent 4507466, **1985**; (b) D. A. Tomalia, H. Baker, J. R. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roek, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.*, **1985**, *17*, 117.

¹⁴ (a) I. Tabakovic, L. L. Miller, R. G. Duan, D. C. Tully, D. A. Tomalia, *Chem. Matter.*, **1997**, *9*, 736; (b) R. Castro, I. Cuadrado, B. Alonso, C. M. Casado, M. Morán, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 5760.

¹⁵ (a) V. Percec, W. D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yeardeley, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 1598; (b) V. Percec, W. D. Cho, M. Moller, S. A. Prokhorova, G. Ungar, D. J. P. Yeardeley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4249.

¹⁶ (a) S. Watanabe, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8855; (b) Y. Zhou, M. L. Bruening, D. E. Bergbreiter, R. M. Crooks, M. Wells, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3773.

¹⁷ Z. S. Bo, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 2370.

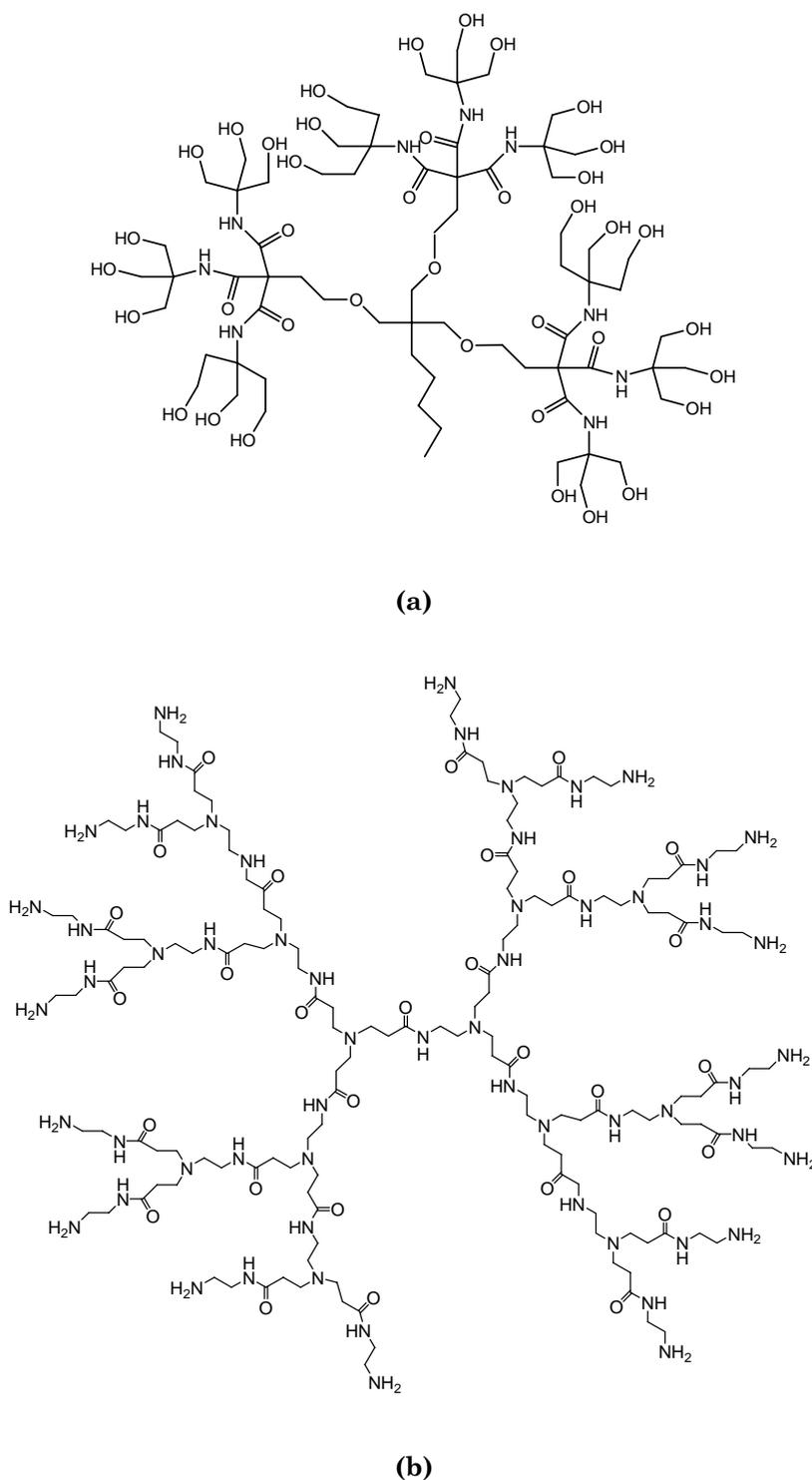


Figura III.1. (a) Arborol de Newkome; **(b)** Poliamidoamina (PAMAN) de Tomalia.

A pesar de ser muchos los esqueletos dendríticos sintetizados, sólo unos pocos se emplean de forma más habitual en busca de aplicaciones, bien por ser comerciales o por sus especiales características (tabla III.1).

Tabla III.1. Esqueletos dendríticos más empleados.

Nombre	Tipo de síntesis	Referencia
Poli(amidoamina) (PAMAN)	Divergente	13
Poli(aril éter)	Convergente	18
Poli(aril éster)	Convergente	19
Policarbosilano	Divergente	3
Poli(propilen imina)	Divergente	20
Ésteres polialifáticos	Divergente	21
Poliéster amida	Divergente	22
Poli(aril amida)	Convergente	23
Poli(amino fosfina)	Divergente	24

Además de los polímeros hiperramificados y los dendrímeros, hay una tercera clase de moléculas dendríticas que se encuentran en el punto medio de unos y otros. A estos compuestos se les denomina “*dendrigrfts*”. Los primeros trabajos que los describen son de Tomalia²⁵ y Gauthier²⁶ en 1991. Tienen una estructura ramificada similar a la de los dendrímeros, ya que siguen una síntesis iterativa al igual que éstos, pero su crecimiento se produce de forma semicontrolada ya que las unidades repetitivas son oligómeros, pudiendo producirse las nuevas inserciones en cualquier punto del oligómero ya insertado (figura III.2). Así, mientras que los dendrímeros presentan una polidispersidad de entre 1.00 y 1.05, la de los *dendrigrfts* se encuentra entre 1.1 y 1.5.

En la tabla III.2 se recoge una comparación entre las tres clases de moléculas dendríticas.

¹⁸ J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7638.

¹⁹ (a) E. W. Kwock, T. X. Neenan, T. M. Miller, *Chem. Matter.*, **1991**, *3*, 775; (b) C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1992**, 2459.

²⁰ E. M. M. de Brabander-van den Berg, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 1308.

²¹ H. Ihre, O. L. Padilla De Jesús, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5908.

²² (a) G. R. Newkome, R. K. Behera, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 7162; (b) G. R. Newkome, A. Nayak, R. K. Behera, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 358.

²³ T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Matter.*, **1990**, *2*, 346.

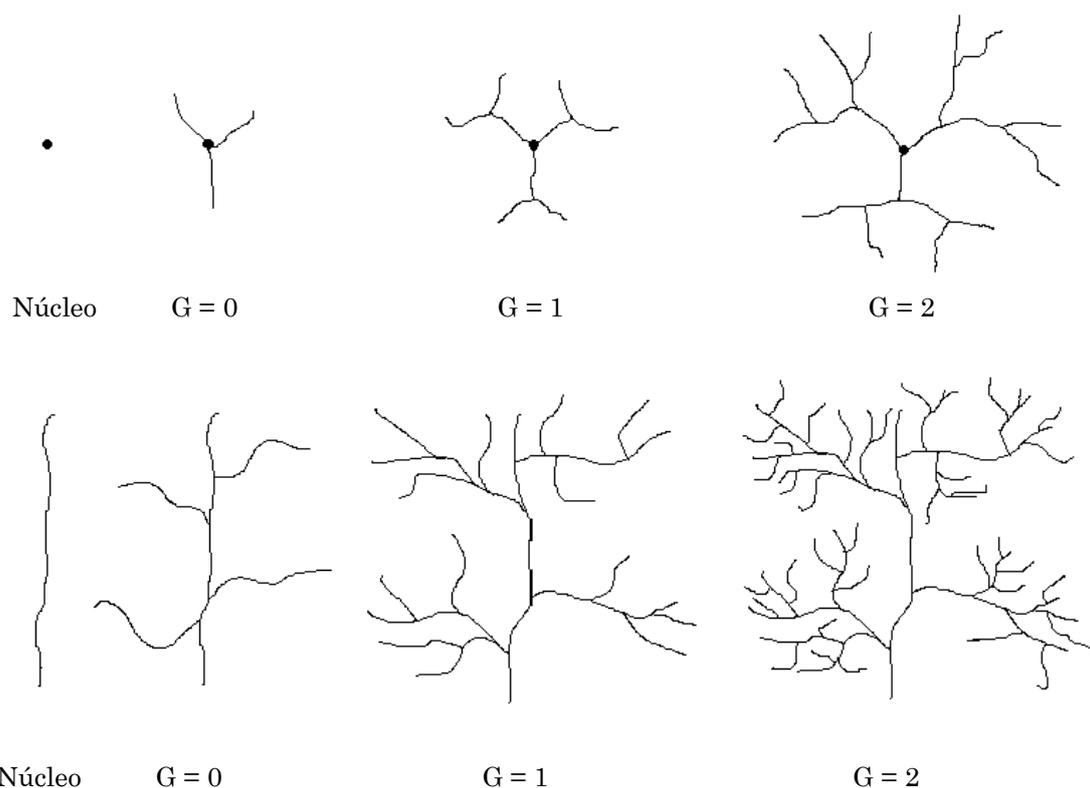
²⁴ (a) N. Launay, A. M. Caminade, R. Lahana, J. P. Majoral, *Angew. Chem.*, **1994**, *33*, 1589; (b) J. P. Majoral, A. M. Caminade, *Top. Curr. Chem.*, **1998**, *197*, 79; (c) N. Launay, A. M. Caminade, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3282.

²⁵ D. A. Tomalia, D. M. Hedstrand, M. S. Ferrito, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 1435.

²⁶ M. Gauthier, M. Moller, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 4548.

Tabla III.2. Comparación entre moléculas dendríticas.

	Dendrímero	Dendrigraft	Polímero
Ramificación interior	Alta	Alta	Alta
Unidades terminales	Pequeñas	Cadenas lineales	Pequeñas
Distribución de masa molecular	Estrecha	Estrecha	Ancha
Estructura a bajas generaciones	Estrella compacta	Forma de estrella	Polidispersa, difusa
Estructura a altas generaciones	Esfera compacta	Uniforme con forma de estrella exterior	Polidispersa, difusa
Número de pasos sintéticos	4-20	2-5	1
Número de pasos de purificación	4-20	2-5	0
Coste de producción	Muy alto	Moderado	Bajo

**Figura III.2.** Comparación entre dendrímeros (arriba) y dendrigrfts (abajo).

IV- Dendrimeros organometálicos y sus aplicaciones catalíticas

De la combinación de la química organometálica con los dendrimeros surgen compuestos con unas propiedades altamente influenciadas por los metales utilizados. Gracias a la estructura perfectamente definida de los dendrimeros, la incorporación de los centros metálicos se puede hacer de forma controlada sabiendo en todo momento su número y el entorno en el que se encuentran.

Los iones metálicos o sus complejos se han empleado como elementos en la construcción de los dendrimeros, formando parte del núcleo, de las unidades repetitivas o de los grupos terminales en la superficie. Sin embargo, lo más habitual es que se incorporen con posterioridad al esqueleto de estas moléculas por coordinación a átomos o grupos de átomos dadores previamente dispuestos en el dendrimer (figura IV.1).

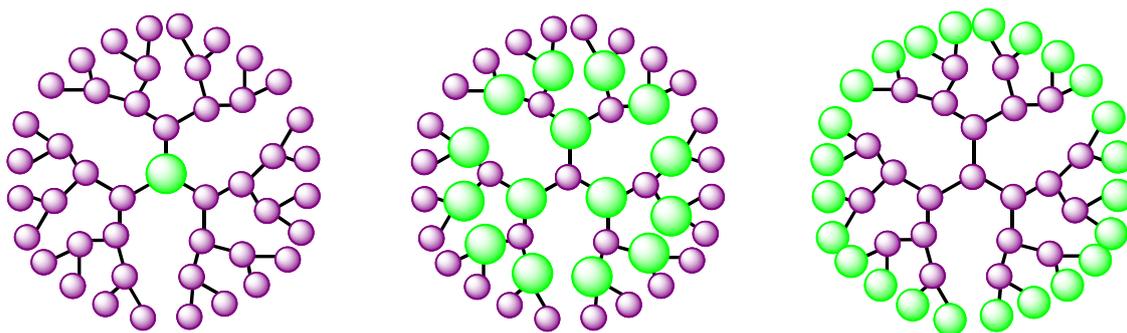


Figura IV.1. Distintos puntos de funcionalización de los dendrimeros.

Uno de los primeros ejemplos de metalodendrimeros fue publicado por Balzani y colaboradores usando iones de rutenio(II) en el núcleo y nodos de crecimiento (figura IV.2).²⁷ Las propiedades luminiscentes y redox de los complejos metálicos utilizados como unidades repetitivas en la síntesis de estos dendrimeros, hace que éstos se comporten como antenas receptoras de luz.

²⁷ S. Serroni, G. Denti, S. Campagna, A. Juris, M. Ciano, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1992**, *31*, 1493.

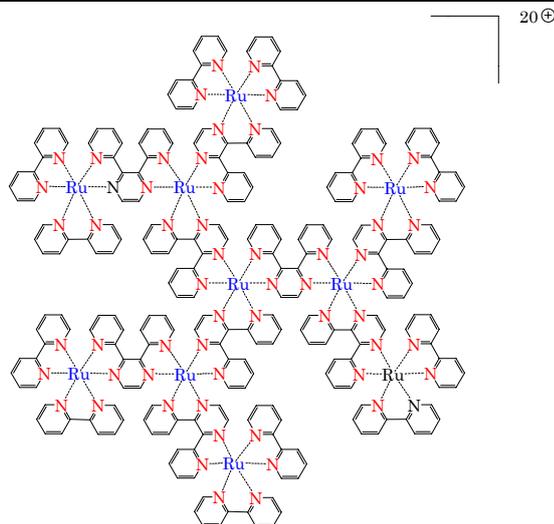


Figura IV.2. Metalodendrímtero de Balzani.

Uno de los campos de aplicación más prometedores de los metalodendrímteros es la catálisis.²⁸ Estos compuestos combinan una serie de características que no poseen los catalizadores homogéneos o heterogéneos por separado ya que pueden ser recuperados del medio de reacción, que es homogéneo, mediante nanofiltración. Además, los dendrímteros pueden aportar al centro metálico distintas propiedades novedosas y que se ponen de manifiesto en el proceso catalítico. A estas modificaciones introducidas por los esqueletos dendriméricos se las conoce como “efectos dendríticos”.²⁹ El dendrímtero también permite modificar el microentorno del centro de activo, pudiendo aislarlo y protegerlo del medio, además de poder mejorar la solubilidad, selectividad o actividad del catalizador.

Las distintas propiedades de un catalizador dendrítico dependen, en primera instancia, del lugar en el que se sitúe el centro activo dentro de la matriz dendrítica. En casi todos los casos de metalodendrímteros publicados, el complejo se encuentra anclado bien en la periferia o bien en el núcleo del dendrímtero. En las páginas siguientes se describen algunos ejemplos de este tipo de catalizadores, además de otros ejemplos relevantes en catálisis donde los dendrímteros se usan para el soporte de los catalizadores en sólidos o para el encapsulamiento de nanopartículas metálicas.

²⁸ (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) *Dendrimers IV: Metal Coordination, Self Assembly, Catalysis*, vol. 217, ed. F. Vögtle, C. A. Schalley, Springer-Verlag, Berlin, **2001**, p.163; (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. N. van Leeuwen, *Adv. Catal.*, **2006**, *49*, 71; (e) D. Méry, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1965; (f) R. Andrés, E. de Jesús, J. C. Flores, *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 1161.

²⁹ B. Helms, J. M. J. Fréchet, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, 1125.

a) Metalodendrimeros periféricos

En los metalodendrimeros periféricos hay presentes un elevado número de centros activos localizados en la superficie del dendrímico y que se encuentran totalmente disponibles para los sustratos. La proximidad entre los complejos metálicos puede producir un efecto dendrítico positivo en reacciones catalíticas que se desarrollen mediante un mecanismo bimetalico. Por el contrario, si el catalizador se desactiva por este tipo de vías, la congestión de centros metálicos en la periferia puede provocar un efecto dendrítico negativo por interacción entre ellos. Adicionalmente, el esqueleto dendrítico puede ofrecer una solubilidad diferente en el disolvente en que se realice la catálisis.

Van Leeuwen y van Koten fueron pioneros en la aplicación de los metalodendrimeros a la catálisis. Con el objetivo de poder recuperar el catalizador del medio, prepararon un metalodendrímico de esqueleto carbosilano funcionalizado en la periferia con un ligando pinza NCN, que es capaz de formar enlaces muy fuertes con centros metálicos de níquel (figura IV.3).³⁰ Este compuesto se ensayó como catalizador de la reacción de Kharasch, comportándose en muchos aspectos de un modo similar al complejo mononuclear, pero mejorando la regioselectividad del proceso y siendo posible su recuperación.

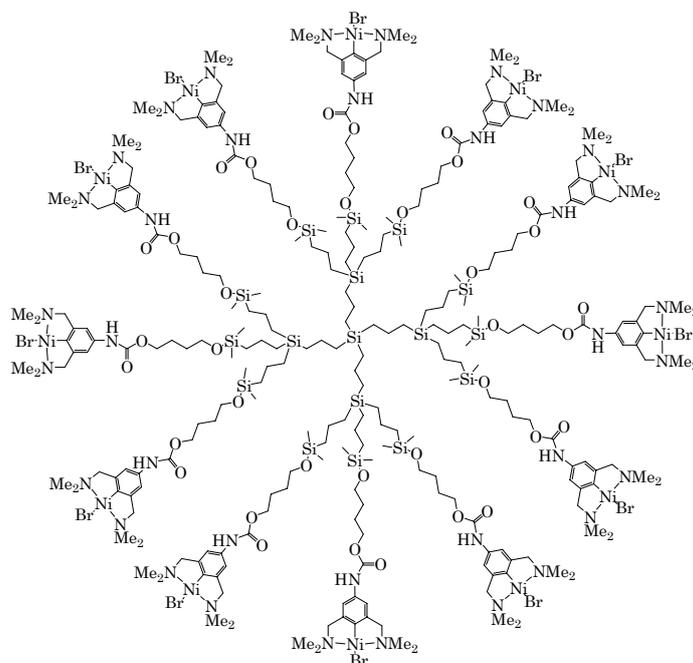


Figura IV.3. Dendrímico periférico de van Koten y van Leeuwen.

³⁰ J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. De Wilde, P. W. M. N. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature*, **1994**, *372*, 659.

Nuestro grupo de investigación ha estudiado el comportamiento de catalizadores dendríticos de níquel en la polimerización de etileno (figura IV. 4), proceso en el que se ha observado un efecto de la generación en el producto de reacción. Así, los dendrímeros de mayor generación producen más proporción de oligómeros con respecto a la de polímero y, además, la fracción de oligómeros es de menor peso molecular.³¹

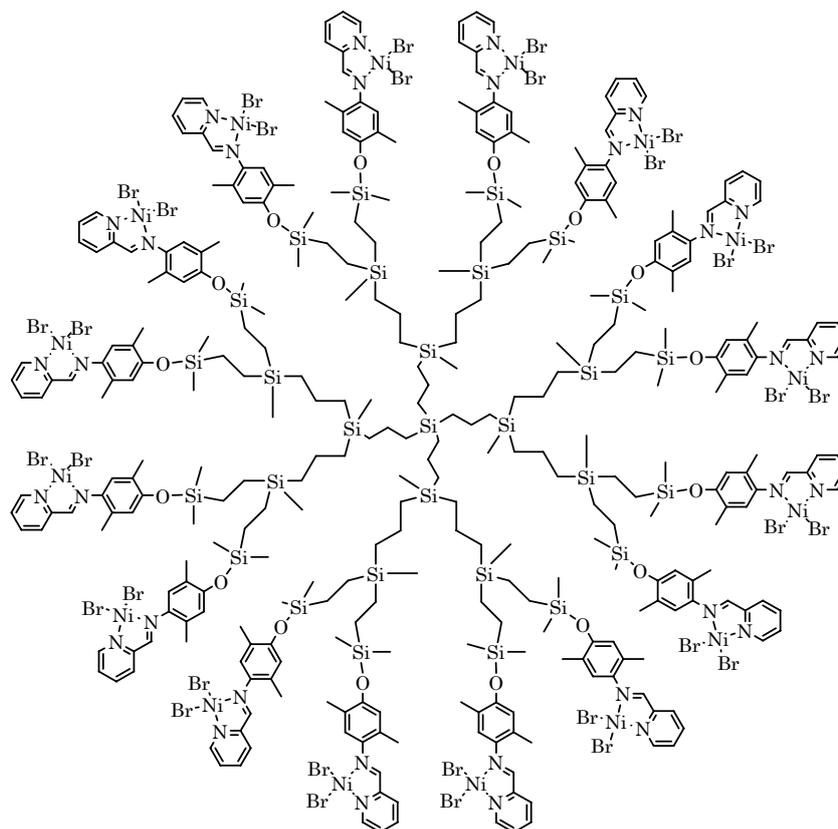


Figura IV.4. Dendrímoro periférico de níquel usado en polimerización de etileno.

b) Metalodendrímoros funcionalizados en el núcleo o punto focal

En este caso hay presente un único centro activo con uno o varios ligandos muy voluminosos. A pesar de que el aislamiento que sufre el centro metálico del medio de reacción puede tener, en principio, un efecto negativo sobre la actividad, también puede ser beneficioso para propiciar reacciones poco habituales o para evitar procesos de desactivación por excesos de ligando o por mecanismos bimetalicos.

³¹ (a) J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Chem. Commun.*, **2005**, 5217; (b) J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal *Organometallics*, **2006**, *25*, 3876.

Buscando la protección proporcionada por el dendrímero, van Leeuwen preparó complejos de níquel con ligandos dendríticos de tipo carbosilano que fueron ensayados para la obtención de oligómeros en procesos tipo SHOP (figura IV.5).³² Con ligandos convencionales, el catalizador se desactiva parcial o totalmente por la formación de especies $\text{Ni}(\text{ligando-P},\text{O})_2$. Esta desactivación está muy favorecida en disolventes polares, lo que explica la casi completa inactividad de estos catalizadores en disolventes como metanol o etanol. La incorporación de dendrones al ligando suprime la formación de especies $\text{Ni}(\text{ligando-P},\text{O})_2$ en disolventes como tolueno, aumentando su productividad. Además, permite realizar la catálisis en disolventes polares, interesantes desde el punto de vista de la toxicidad, donde los complejos similares sin dendrímero son totalmente inactivos.

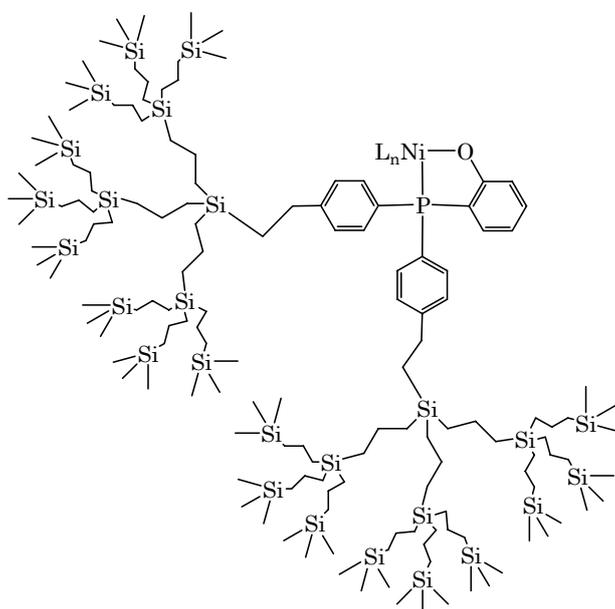


Figura IV.5. Dendrón funcionalizado en el núcleo.

También se ha conseguido aumentar la estabilidad de catalizadores de paladio activos en reacciones de alquienilación alílica gracias al encapsulamiento parcial producido por el dendrón.^{33,34} Así, el complejo metálico se mantiene activo mucho más tiempo que metalodendrimeros periféricos análogos ensayados en un reactor en continuo equipado con una nanomembrana. De esta forma se obtiene un rendimiento global mayor a

³² 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.

³³ G. E. Oosterom, R. J. van Haaren, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1999**, 1119.

³⁴ 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.

pesar de que la actividad disminuye debido a la accesibilidad limitada del centro activo.

Por otra parte, la diferenciación que introduce el dendrímero entre el microambiente externo e interno puede aprovecharse para concentrar los sustratos alrededor del centro catalítico de modo similar a la catálisis enzimática.^{35,36}

Nuestro grupo de investigación también ha realizado algunas aportaciones en este campo. Por ejemplo, con el fin de aprovechar la solubilidad que pueden ofrecer los dendrímeros, se prepararon complejos de paladio con fosfinas dendronizadas para ensayarlos en reacciones catalíticas de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck empleando CO₂ supercrítico como disolvente (figura IV.6). Los ligandos dendríticos hacen que el complejo sea soluble y activo en estas condiciones, mientras que precursores catalíticos difosfina similares sin dendrímero son totalmente insolubles e inactivos.³⁷

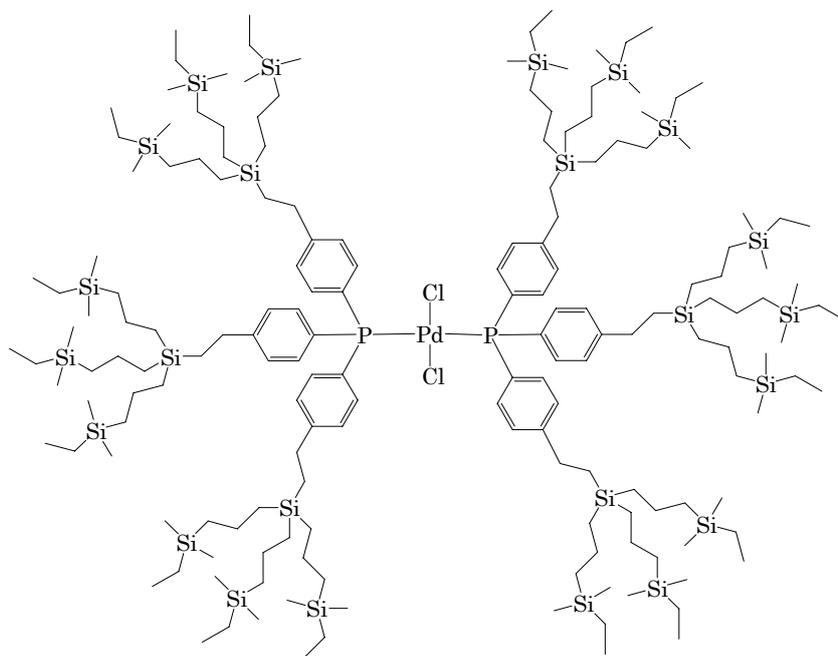


Figura IV.6. Complejo de paladio con fosfinas dendronizadas.

³⁵ C. Liang, J. M. J. Fréchet, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, *30*, 385.

³⁶ (a) X. Zhang, H. Xu, Z. Dong, Y. Wang, J. Liu, J. Shen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 10556; (b) S. Shinoda, M. Ohashi, H. Tsukube, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 81.

³⁷ F. Montilla, A. Galindo, R. Andrés, M. Córdoba, E. de Jesús, C. Bo, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4138.

c) Metalodendrimeros soportados

La inmovilización de catalizadores homogéneos en soportes orgánicos e inorgánicos facilita su separación y reutilización pero generalmente a coste de peores actividades y selectividades. El empleo de dendrimeros como separadores entre el soporte y el catalizador puede paliar este problema, manteniendo el entorno bien definido y accesible del centro activo de complejos más simples y en un medio homogéneo. El método usual de preparación de estos sistemas consiste en el crecimiento divergente del dendrimer sobre el soporte, generalmente sílica, y la posterior funcionalización con ligandos y complejos metálicos.³⁸

Alper y colaboradores han preparado numerosos dendrimeros del tipo PAMAN soportados sobre sílica (figura IV.7) y los han probado en distintos procesos catalíticos como reacciones de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck, carbonilación de alquenos, oxidación de alquenos terminales a cetonas o monohidrogenación de dienos.³⁹

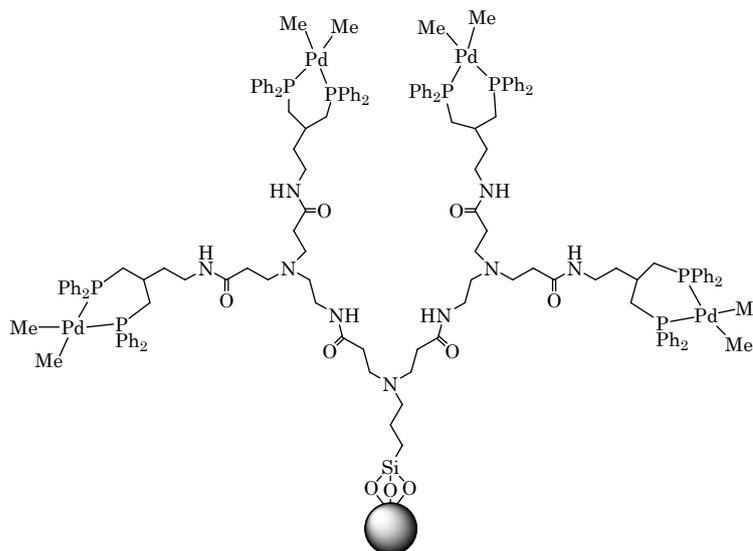


Figura IV.7. Metalodendrimer de paladio soportado sobre sílica.

Otra forma de soportar dendrimeros son los polímeros dendronizados (DenPols). Se trata de dendrones unidos por el punto focal a una cadena polimérica (figura IV.8). Algunos de estos compuestos han sido ensayados

³⁸ T. Kehat, K. Goren, M. Fortnoy, *New. J. Chem.*, **2007**, *31*, 1218.

³⁹ (a) R. Chanthateyanonth, H. Alper, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, *201*, 23; (b) J. P. K. Reynhardt, H. Alper, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 8353; (c) P. P. Zweni, H. Alper, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, *346*, 849; (d) P. P. Zweni, H. Alper, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, 725.

como catalizadores en hidroformilación de olefinas⁴⁰ o en la reacción de Kharasch.⁴¹

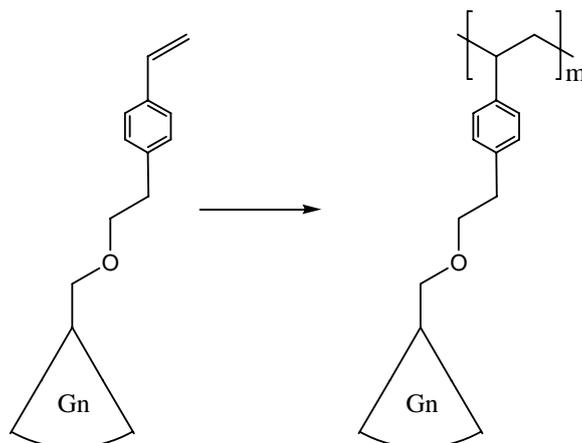


Figura IV.8. Ejemplo de un DenPol.

d) Nanopartículas estabilizadas por dendrímeros (DEN)

Las nanopartículas metálicas, y especialmente aquellas de pequeño tamaño (<10 nm), tienen un especial interés en catálisis.⁴² Un inconveniente del empleo de nanopartículas es que tienden a agregarse y precipitar en el medio de reacción. Para evitar esto es necesario el empleo de agentes estabilizantes como polímeros, surfactantes, compuestos iónicos o ligandos. Sin embargo, estos protectores disminuyen la accesibilidad a la superficie de la nanopartícula y la pasivan parcialmente. El empleo de dendrímeros como estabilizantes de nanopartículas permite mejorar este aspecto, ya que los canales y huecos que tienen las estructuras dendríticas permiten el acceso a la superficie de la nanopartícula.

Las nanopartículas pueden ser sintetizadas en el interior del dendrímero (DEN), de forma que las ramas de éste las protejan frente a la agregación o pueden ser estabilizadas mediante la coordinación de ligandos dendronizados a su superficie (NCD) (figura IV.9).

⁴⁰ P. Arya, N. V. Rao, J. Singkhonrat, H. Alper, S. C. Bourque, L. E. Manzer, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 1881.

⁴¹ B. M. J. M. Suijkerbuijk, L. J. Shu, R. J. M. Klein Gebbink, A. D. Schlüter, G. van Koten, *Organometallics*, **2003**, *22*, 4175.

⁴² (a) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3757; (b) D. Astruc, F. Lu, J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7852; (c) M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, *Acc., Chem. Res.*, **2003**, *36*, 638.

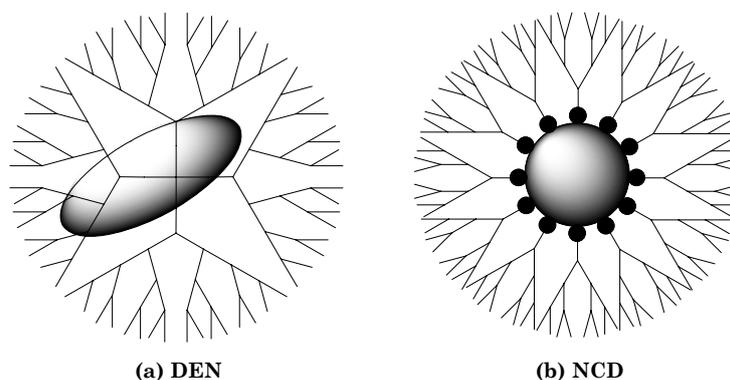


Figura IV.9. (a) Nanopartícula encapsulada por el dendrímero; **(b)** Nanopartícula estabilizada por ligandos dendronizados.

En el primer caso, la función del dendrímero no sólo es la de estabilizar la nanopartícula, sino que además actúa como plantilla, de modo que se obtienen partículas pequeñas (1-3 nm) y con distribuciones de tamaño muy uniformes. Para su estabilización se han empleado dendrímeros del tipo PAMAN o PPI con grupos amino capaces de coordinar iones metálicos. Éstos se reducen químicamente generando las nanopartículas. Sistemas de este tipo son, por ejemplo, útiles en hidrogenación de alquenos cuando incorporan partículas de paladio,⁴³ así como con DEN's bimetálicos de paladio y platino o paladio y rodio.⁴⁴ También se han ensayado como catalizadores en reacciones de acoplamiento carbono-carbono de Heck,⁴⁵ Suzuki⁴⁶ y Stille.⁴⁷

En el caso de estructuras NCD, se han preparado nanopartículas de 1 a 5 nm de tamaño pero con una distribución de tamaños menos uniforme. A diferencia de lo que sucede con estabilizantes no dendríticos, el número de ligandos dendronizados necesario para estabilizarlas es menor debido a su tamaño, y por tanto dejan mayor área superficial libre en la nanopartícula. Este tipo de sistemas se han utilizado como catalizadores de reacciones de hidrogenación de olefinas⁴⁸ y en reacciones de acoplamiento carbono-carbono de Heck y Suzuki.⁴⁹

⁴³ (a) M. Zhao, R. M. Crooks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 364; (b) O. M. Wilson, M. R. Knecht, J. C. Garcia-Martinez, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4510; (c) M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 999.

⁴⁴ (a) Y.-M. Cheng, H.-K. Rhee, *Catal. Lett.*, **2003**, *85*, 159; (b) Y.-M. Cheng, H.-K. Rhee, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, *206*, 291.

⁴⁵ L. K. Yeung, R. M. Crooks, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 14.

⁴⁶ J. Lemo, K. Huezé, D. Astruc, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 4909.

⁴⁷ J. C. Garcia-Martinez, R. Lezutekong, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5097.

⁴⁸ M. Murata, Y. Tanaka, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 272.

⁴⁹ (a) K. R. Gopidas, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1757; (b) L. Wu, B.-L. Li, Y.-Y. Huang, H.-F. Zhou, Y.-M. He, Q.-H. Fan, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 3605.

V- Objetivos y distribución de la memoria

El objetivo de este trabajo consiste en la síntesis, estudio estructural y posible utilidad en procesos catalíticos de ligandos y complejos dendríticos tanto monometálicos como polimetálicos. Los primeros se obtendrán por funcionalización del punto focal de dendrones, y los segundos, por funcionalización de la periferia de dendrímeros.

Para el desarrollo de estos objetivos se han seguido los siguientes pasos:

(1) *Selección y síntesis de los esqueletos dendriméricos.* Hemos elegido dendrímeros de estructura carbosilano para preparar metalodendrímeros funcionalizados en la periferia y dendrones poli(bencil éter) para aquellos cuya funcionalización se introducirá en el punto focal. Ambos tipos de estructuras se encuentran ampliamente descritas en la bibliografía, son matrices relativamente inertes, que pueden sintetizarse en buenos rendimientos y modificarse para incluir los grupos funcionales adecuados donde fijar ligandos anclantes.

(2) *Selección y síntesis de ligandos.* Estos deben tener una doble funcionalidad que les permita unirse, por un lado, al esqueleto dendrítico y por otro coordinarse al metal. Hemos utilizado para este fin ligandos nitrogenados de la familia de los azoles. En primer lugar, compuestos de tipo poli(pirazolilo) como tris(pirazol-1-il)metano, tris(pirazol-1-il)etanol, bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano y ácido bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)acético, que pueden unirse al esqueleto dendrítico a través del puente que une a los pirazoles. En segundo lugar, ligandos carbeno N-heterocíclicos que pueden prepararse a partir de 1-mesitilimidazol y unirse al esqueleto dendrítico mediante cuaternización de uno o dos de sus nitrógenos.

(3) *Síntesis de los dendrímeros y metalodendrímeros.* Su síntesis ha sido precedida de la de compuestos más sencillos que sirvieron de modelo sintético, utilizando clorotrimetilsilano para los dendrímeros carbosilano y bromuro de bencilo para los dendrones poli(bencil éter).

(4) *Estudio estructural de los compuestos preparados.* Tanto los modelos como los dendrímeros y metalodendrímeros se han caracterizado

empleando tanto las técnicas habituales como otras más específicas resultado de las propiedades particulares de algunos de los compuestos.

(5) *Ensayos catalíticos*. Los complejos preparados se han ensayado en procesos catalíticos de epoxidación, polimerización y copolimerización de olefinas así como en reacciones de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck, evaluando las diferencias de comportamiento entre las distintas generaciones.

La memoria se distribuye en los siguientes capítulos:

En el capítulo 1 se revisa la síntesis, estructura y aplicaciones de los dendrones poli(aril éter), ya que han sido los dendrímeros estudiados en más profundidad en este trabajo.

En el capítulo 2 se describe la síntesis y caracterización estructural de ligandos sencillos y dendríticos derivados del tris(pirazol-1-il)metano y del tris(pirazol-1-il)etanol, y de sus complejos de titanio(IV), paladio(II) y molibdeno(0).

En el capítulo 3 se estudia la preparación y caracterización de los dendrímeros y metalodendrímeros de níquel(II), paladio(II) y molibdeno(VI) con ligandos derivados del bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano y del ácido bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)acético.

En el capítulo 4 se recoge la síntesis y caracterización de complejos de plata(I) y paladio(II) con ligandos carbeno y dendrones tipo Fréchet.

El capítulo 5 muestra los resultados obtenidos en los distintos procesos catalíticos ensayados así como la interpretación de los mismos.

En el capítulo 6 se describen las condiciones del trabajo experimental, las técnicas y equipos empleados, así como el método de preparación y los datos de caracterización de los compuestos.

Por último, se recogen las principales conclusiones extraídas del trabajo realizado.

Capítulo 1. Dendrones poli(aril éter)

En este capítulo se revisan los antecedentes más relevantes en relación a la síntesis, estructura y aplicaciones de los dendrones poli(aril éter) basados en el alcohol 3,5-dihidroxibencílico, ya que han sido los esqueletos dendríticos más estudiados en esta memoria.

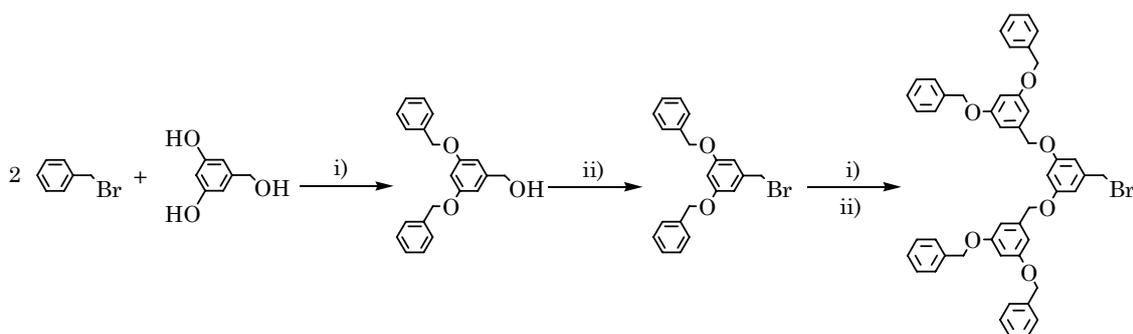
1.1- Síntesis

Los dendrímeros de tipo oligoéter que usan el alcohol 3,5-dihidroxibencílico como unidad repetitiva, descritos inicialmente por Fréchet y Hawker,¹ son los dendrones más habituales en la literatura.² Esto se debe a que se obtienen en altos rendimientos y con gran pureza, son muy estables debido a los enlaces de tipo éter y se pueden crecer hasta altas generaciones.

Se sintetizan mediante una estrategia convergente basada en dos pasos (esquema 1.1.1). El primero produce dos nuevas uniones de tipo éter y consiste en la alquilación selectiva de los alcoholes fenólicos mediante un acoplamiento de Williamson con un bromuro de alquilo en presencia de un exceso de carbonato potásico y del éter 18-corona-6. El segundo paso consiste en la activación del alcohol bencílico focal mediante su bromación con tetrabromuro de carbono en presencia de trifenilfosfina. El acoplamiento se repite usando dos equivalentes del producto bromado obtenido por equivalente del monómero inicial. Siguiendo esta síntesis iterativa se han preparado dendrones de hasta sexta generación. A pesar de que el peso molecular del dendrón aproximadamente se duplica en cada acoplamiento, la contribución del monómero a la masa del producto disminuye exponencialmente con el aumento de la generación. Por otro lado, el rendimiento de las reacciones decae con la generación debido a la congestión estérica creciente del punto focal, que dificulta que el acoplamiento sea cuantitativo.

¹ (a) J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010; (b) J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.

² (a) *Dendrimers IV: Metal Coordination, Self Assembly, Catalysis*, vol. 217, ed. F. Vögtle, C. A. Schalley, Springer-Verlag, Berlin, **2001**, p.9; (b) S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3819; (c) S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 74.



i) K_2CO_3 , éter 18-corona-6, acetona, reflujo; ii) PPh_3 , CBr_4 , THF

Esquema 1.1.1. Síntesis de los dendrones tipo Fréchet.

El esfuerzo sintético que requieren estas moléculas ha hecho que varios investigadores ensayen síntesis aceleradas. Así L'abbé,³ mediante el empleo de unidades repetitivas polifuncionales AB_4 o AB_8 en lugar de AB_2 , y Dehaen,⁴ usando mesilato en lugar de bromo, han descrito métodos capaces de reducir los tiempos y etapas de preparación.

Se han preparado dendrones con distintas funcionalidades en la superficie, como por ejemplo ésteres, que pueden ser transformadas en las correspondientes funciones ácido o amida,⁵ o bromuros de arilo que posteriormente se pueden transformar en nuevos grupos mediante reacciones de acoplamiento C-C de Suzuki o Stille.⁶

Sin embargo, las modificaciones del punto focal son las más habituales para estos dendrones.⁷ Debido a que en el método convergente la funcionalización del punto focal es el último paso en el crecimiento del dendrón, se pueden incorporar una gran variedad de funcionalidades que no van a verse afectadas por las reacciones de crecimiento del esqueleto dendrítico. Los primeros grupos empleados fueron moléculas sencillas bi- o trifuncionales, dando como resultado dendrímeros simétricos similares a los obtenidos por crecimiento divergente (figura 1.1.1).^{1,8} Desde la década pasada, la investigación se ha centrado en la incorporación de núcleos funcionales que, debido su naturaleza, contribuyan claramente a las propiedades de los dendrímeros. En el esquema 1.1.2 se recogen algunos de los distintos grupos que se han unido covalentemente al punto focal de

³ G. L'abbé, B. Forier, W. Dehaen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 2143.

⁴ B. Forier, W. Dehaen, *Tetrahedrom*, **1999**, *55*, 9829.

⁵ J. W. Leon, M. Kawa, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8847.

⁶ L. Groenendaal, J. M. J. Fréchet, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 5675.

⁷ (a) S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 74; (b) S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3819.

⁸ K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4252.

dendrones de tipo Fréchet y que incluyen desde moléculas pequeñas como pueden ser iones metálicos compactos, hasta moléculas de mayor tamaño como los fullerenos.

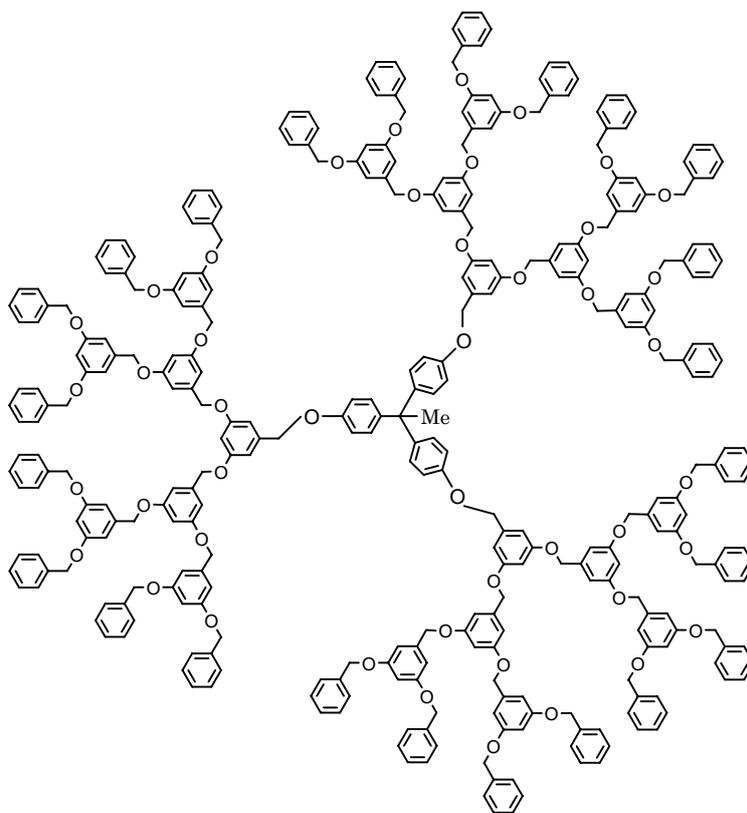
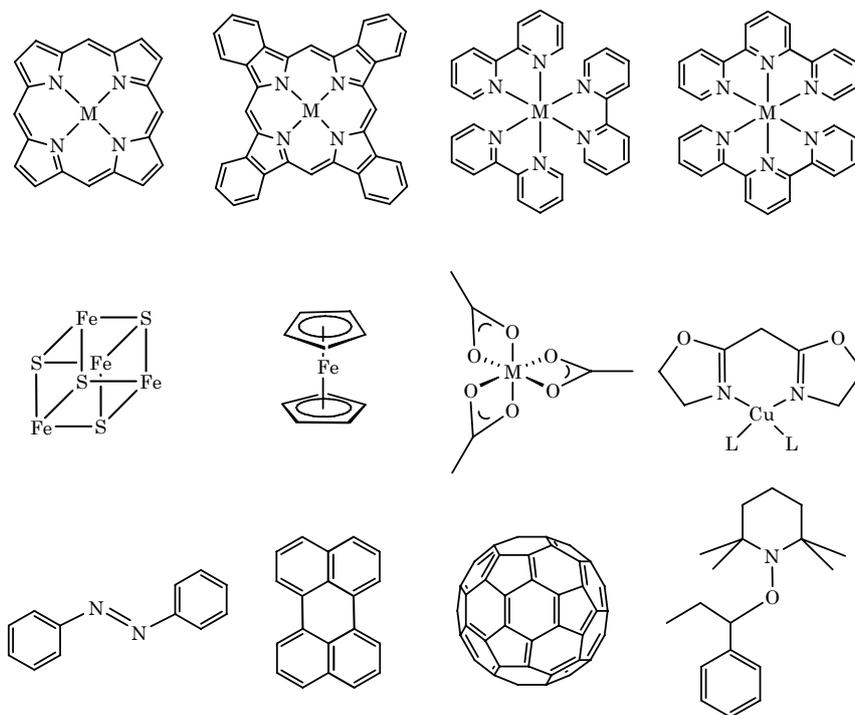


Figura 1.1.1. Núcleo funcionalizado con tres dendrones.



Esquema 1.1.2. Ejemplos de núcleos unidos a dendrones de Fréchet.

En todas estas modificaciones, los dendrones tienden a adquirir una disposición más o menos esférica con el aumento de generación. Sin embargo, empleando núcleos polimerizables unidos a estos dendrones, el polímero dendrítico formado adopta una forma cilíndrica en hélice (figura 1.1.2).⁹

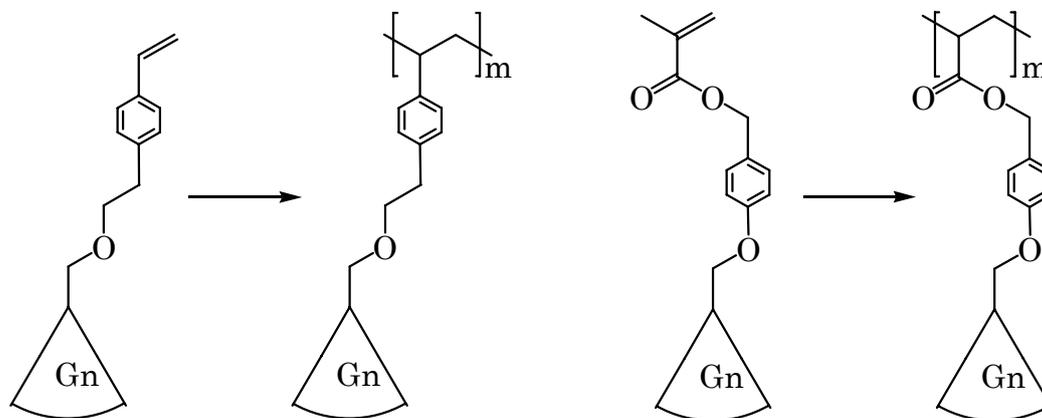


Figura 1.1.2. Esquema de polímeros dendronizados.

1.2- Caracterización estructural

Las técnicas espectroscópicas y cromatográficas pueden ser utilizadas para verificar la estructura y pureza de estos dendrímeros. Mediante técnicas de espectrometría de masas MALDI y ESI se ha podido distinguir entre dendrímeros puros y estructuras derivadas de errores en el crecimiento. La medida de radios hidrodinámicos, mediante la viscosidad intrínseca, y la cromatografía de permeación en gel (GPC) permiten observar los cambios en el tamaño con la generación, aunque sin aportar información directa sobre la estructura interior de las moléculas. Más recientemente se han empezado a utilizar técnicas de “Light-scattering”, SANS (Small Angle Neutron Scattering), SAXS (Small Angle X-ray Scattering) o TEM (Transmission Electron Microscopy), para estudiar las características de los dendrímeros.¹⁰

Los dendrímeros generalmente se representan con un aspecto simétrico, con todos sus grupos terminales perfectamente orientados hacia el exterior, sugiriendo una topología esférica. Como ya se vio en el capítulo de introducción, los modelos teóricos de dendrímeros construidos con

⁹ A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 865.

¹⁰ D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet, *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, Ed. Wiley, **2001**.

monómeros flexibles, indican que la densidad decrece desde el núcleo hacia la periferia del esqueleto dendrítico, posibilitando que se produzca el plegamiento de las ramas y que los grupos terminales se coloquen a lo largo del volumen del dendrímero. Sin embargo, obtener evidencias experimentales que confirmen las investigaciones teóricas es complicado y requiere generalmente estudios indirectos que emplean moléculas sonda, unidas tanto de forma covalente como no covalente.

En lo que se refiere a estructuras dendríticas basadas en el 3,5-dihidroxibencil alcohol, se han llevado a cabo distintos estudios estructurales con el fin de determinar su radio, su conformación en disolución o el grado de aislamiento que son capaces de generar sobre el núcleo. A continuación se señalan una serie de técnicas directas, como rayos X, o bien indirectas, donde se analiza el esqueleto dendrítico gracias al empleo de pequeñas moléculas unidas al punto focal que permiten obtener información estructural del dendrímero.

Medidas de viscosidad

Uno de los primeros estudios estructurales con poli(aril éteres) fue llevado a cabo por Mourey y colaboradores empleando cromatografía por exclusión de tamaños (SEC) acoplada a medidores de viscosimetría diferencial.¹¹ Con esta técnica, consiguieron medir el radio hidrodinámico de monodendrones y tridendrones, observando que éste aumenta linealmente con la generación. Adicionalmente, encontraron que existía un máximo en la viscosidad intrínseca en función del peso molecular. Ambas observaciones se encuentran en consonancia con el modelo de Lescanec y Muthukumar en el que los grupos terminales se distribuyen a lo largo de la estructura del dendrímero,¹² fenómeno que se ha denominado “*back-folding*”.

Rayos-X

La gran cantidad de conformaciones posibles que muestran los dendrímeros con unidades repetitivas flexibles, hace que el empaquetamiento cristalino sea difícil, siendo muy complicada su cristalización. Por ello, hay muy pocos ejemplos de estructuras de estos dendrones que han podido ser estudiadas mediante esta técnica, siendo en

¹¹ T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 2401.

¹² R. L. Lescanec, M. Muthukumar, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 2280-2288.

todos los casos dendrímeros de primera o segunda generación. Con estos tamaños es complicado establecer una relación acerca de las disposiciones que adoptan las ramas a altas generaciones. Por un lado, dos de las estructuras cristalinas de segunda generación adoptan una disposición prácticamente plana en estado sólido.^{13,14} Por el contrario, en una tercera estructura se observan ángulos diedros de 90° entre los grupos arilos terminales, indicando un plegamiento parcial de las ramas (figura 1.2.1).¹⁵

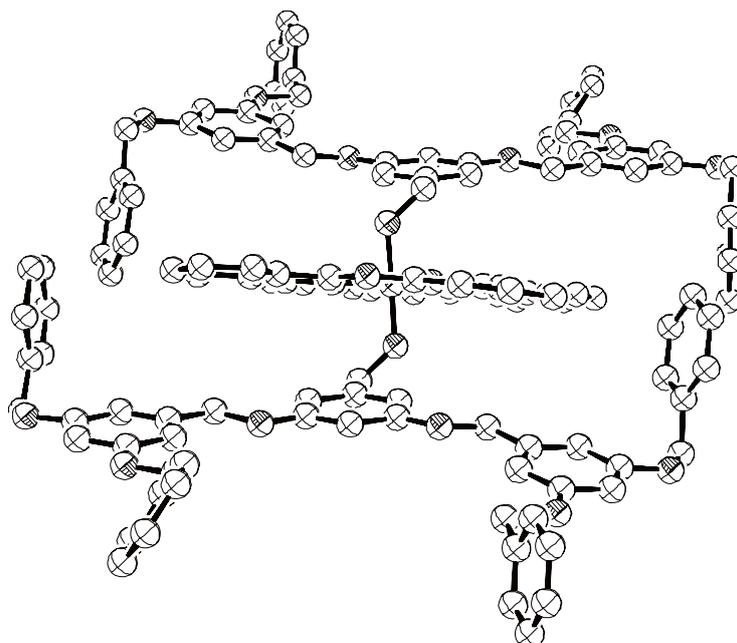


Figura 1.2.1. Estructura en estado sólido de dendrón G2.

Resonancia magnética nuclear

A parte de la caracterización habitual que se lleva a cabo mediante experimentos de RMN, también se han realizado experiencias para determinar aspectos estructurales y conformacionales de dendrones y dendrímeros poli(aril éter). Las técnicas que se han empleado para este fin son:

(a) *Medidas de difusión (DOSY):*¹⁶ Con ellas se pueden calcular aproximadamente los tamaños de estas moléculas usando la ecuación de Stokes-Einstein. Gorman y colaboradores combinaron estas medidas con

¹³ B. Karakaya, W. Claussen, K. Gessler, W. Saenger, A.-D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3296. R. E. March, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 931.

¹⁴ F. Vögtle, M. Plevoets, M. Nieger, G. C. Azzellini, A. Credi, L. De Cola, V. De Marchis, M. Venturi, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6290.

¹⁵ M. Brevis, G. J. Clarkson, V. Goddard, M. Helliwell, A. M. Holder, N. B. McKeown, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1092. M. Brevis, G. J. Clarkson, M. Helliwell, A. M. Holder, N. B. McKeown, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 4630;

¹⁶ Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 520.

determinaciones de constantes de transferencia de electrones y modelos moleculares para determinar la relación entre la estructura molecular y la transferencia electrónica.¹⁷ Usando núcleos del tipo ferredoxina [Fe₄S₄] con dendrones de distintas generaciones, observaron que el radio hidrodinámico calculado a partir de los coeficientes de difusión dependía del disolvente empleado. Así, existía una mejor correlación entre éste y el calculado a partir de modelos dinámicos cuando las medidas se hacían en DMF, donde los dendrímeros adoptan estructuras más esféricas (mal disolvente). Por el contrario, cuando se realizaban las medidas en THF, donde las moléculas tienden a hincharse (buen disolvente), los datos correlacionan peor ya que el modelo teórico no tiene en cuenta este efecto del disolvente.

Por otro lado, Riley y colaboradores emplearon la difusión de monodendrones unidos a pireno para estudiar la relación entre el tamaño del dendrímero y su comportamiento fotofísico (figura 1.2.2).¹⁸ Los coeficientes de difusión de los compuestos de generación 0-4 en THF y 0-3 en acetonitrilo (tabla 1.2.1) indican que el crecimiento del tamaño del dendrímero con la generación es mayor en un buen disolvente como es el THF, que en acetonitrilo. Comparando los radios obtenidos con valores teóricos se observa que los dendrones no se encuentran totalmente extendidos, ni siquiera en THF, y que los dendrímeros de menor generación son más flexibles y abiertos, siendo en acetonitrilo las estructuras sensiblemente más compactas.

Tabla 1.2.1. Valores de radios hidrodinámicos de dendrones de Fréchet.¹⁸

Compuesto	Disolvente	D (cm ² s ⁻¹)	R hidrodinámico (Å)	R teórico (Å)
pireno	THF	1.7x10 ⁻⁵	2.8	3.5
G0	THF	1.3x10 ⁻⁵	3.7	7.2
G1	THF	0.97x10 ⁻⁵	4.9	10.1
G2	THF	0.78x10 ⁻⁵	6.1	13.0
G3	THF	0.48x10 ⁻⁵	10	15.9
G4	THF	0.34x10 ⁻⁵	14	18.8
pireno	MeCN	2.3x10 ⁻⁵	2.6	3.5
G0	MeCN	1.8x10 ⁻⁵	3.3	7.2
G1	MeCN	1.4x10 ⁻⁵	4.1	10.1
G2	MeCN	1.2x10 ⁻⁵	4.9	13.0
G3	MeCN	1.1x10 ⁻⁵	5.4	15.9

¹⁷ C. B. Gorman, J. C. Smith, M. W. Hager, B. L. Parkhurst, H. Sierzputowska-Gracz, C. A. Haney, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9958.

¹⁸ J. M. Riley, S. Alkan, A. Chen., M. Shapiro, W. A. Khan, W. R. Murphy Jr., J. E. Janson, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1797.

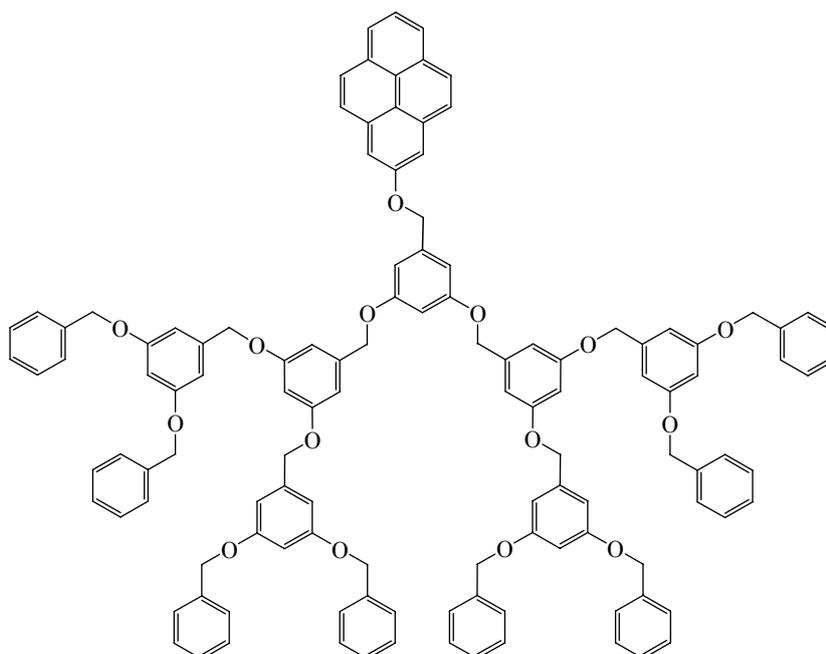


Figura 1.2.2. Dendrón de tercera generación unido a pireno.

(b) *Medidas de tiempos de relajación (T_1):* Permiten obtener información sobre la movilidad de los grupos que conforman el dendrímero en disolución y la distribución de los mismos. Usando esta técnica en moléculas diamagnéticas, los estudios de Aida con núcleos de porfirina,¹⁹ y de Fréchet con núcleos sencillos a los que se unen 3 o 6 dendrones,²⁰ sugieren que los descensos de los T_1 en los grupos periféricos implican un descenso en la movilidad de éstos debido a una superficie con mayor congestión, lo cual se encontraría en acuerdo con el modelo de Gennes y Hervet.²¹

Sin embargo, Gorman, midiendo los valores de los tiempos de relajación de los dendrones unidos a un núcleo paramagnético tipo $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ y comparándolos con los medidos en moléculas similares diamagnéticas, concluyó que las disminuciones en los valores medios de T_1 , sobre todo las de los grupos externos de los dendrones, se deben a que estos grupos no sólo se sitúan en la periferia del dendrímero, sino que parte de ellos se pliegan hacia el interior del centro paramagnético.²² Esto significa que existe una distribución de grupos más densa en el interior y va disminuyendo hacia el exterior, de acuerdo con el modelo de Lescanec y Muthukumar.¹²

¹⁹ Y. Tomoyose, D.-L. Jiang, R.-H. Jin, T. Aida, T. Yamashita, K. Horie, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5236.

²⁰ S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 4084.

²¹ P. G. de Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, L351-L360.

²² C. B. Gorman, M. W. Hager, B. L. Parkhurst, J. C. Smith, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 815.

(c) *RMN en estado sólido (REDOR)*: Con estos estudios, Wooley y colaboradores mostraron que el plegamiento de las ramas de los dendrones también se produce en estado sólido.²³ Los autores encontraron que la densidad radial, para un dendrímero poli(aril éter) de quinta generación, disminuye con el aumento de la distancia desde el centro de masa.

Técnicas foto- y electroquímicas

El uso de moléculas funcionales con propiedades foto- o electroquímicas unidas a los núcleos de los dendrímeros, ha permitido estudiar cómo se sitúa el esqueleto dendrítico con respecto a la molécula objeto de estudio. Algunos de los compuestos empleados para este estudio se muestran en la figura 1.2.3.

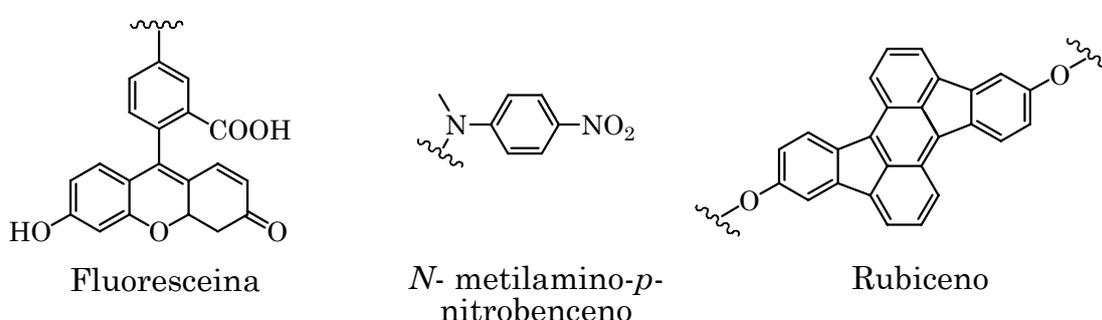


Figura 1.2.3. Fragmentos utilizados para estudiar los dendrímeros.

De este modo Fréchet,²⁴ empleando un núcleo de *N*-metilamino-*p*-nitrobenceno unido a poliéteres dendríticos, comprobó que en disolventes de baja polaridad se produce un gran cambio en el máximo de absorción de la molécula cuando se pasa de G3 a G4 que se explica como el resultado de la transición entre una estructura más o menos extendida (G3) a otra más globular (G4).

De Schryver y colaboradores determinaron, mediante la fluorescencia de núcleos de rubiceno unidos a dendrones, el volumen hidrodinámico de los dendrímeros en distintos disolventes.²⁵ Así, tolueno se comporta como un buen disolvente haciendo que el fragmento dendrítico se encuentre extendido, mientras que en acetonitrilo, que es peor disolvente, los

²³ K. L. Wooley, C. A. Klug, K. Tasaki, J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 53.

²⁴ C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4375.

²⁵ S. De Backer, Y- Prinzie, W. Verheijen, M. Smet, K. Desmedí, W. Dehaen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 5451.

volúmenes calculados son sustancialmente menores, especialmente a altas generaciones.

Fréchet también estudió la capacidad de aislamiento de estos dendrones sobre núcleos porfirínicos de cinc.²⁶ Mediante voltamperometría cíclica observó un descenso en la transferencia de electrones entre el electrodo y el núcleo al aumentar la generación debido al efecto escudo de los ligandos dendríticos, que tienden a plegarse sobre el centro. Por otra parte, también vio que pequeñas moléculas eran capaces de penetrar a través del escudo ya que, en presencia de éstas, la fluorescencia de la porfirina disminuía.

Más recientemente, Albrecht-Gary y Nierengarten, estudiaron cinéticas de disociación de complejos de Cu(I) bis(fenantrolina) sustituidos con dendrones de Fréchet, concluyendo que la discontinuidad en los valores de las constantes encontrada entre la segunda y la tercera generación se debe a un plegamiento de las cuñas sobre el núcleo, lo que provoca también un cambio en la micropolaridad alrededor del ión de Cu(I).²⁷

De todos estos estudios y otros similares, se concluye que los dendrímeros basados en el 3,5-dihidroxibencil alcohol tienden a adoptar una conformación plegada según aumenta la generación, adquiriendo una topología esférica a altas generaciones. Este efecto de la generación viene también determinado por el disolvente en el que se encuentren ya que, en buenos disolventes, el dendrímero tiende a hincharse y extenderse mientras que en malos disolventes el plegamiento se hace más efectivo.

1.3- Principales aplicaciones

Las aplicaciones descritas de este tipo de fragmentos dendríticos se basan en cualidades como las mencionadas en el apartado anterior y, especialmente, su capacidad para aislar el núcleo molecular del exterior. En combinación con esta característica, también se ha estudiado la capacidad de los grupos arilo de la estructura dendrítica de transferir energía al núcleo, produciendo lo que se denomina efecto antena.²⁸

²⁶ K. W. Pollak, J. W. Leon, J. M. J. Fréchet, M. Maskus, H. D. Abruna, *Chem. Mater*, **1998**, *10*, 30.

²⁷ E. Gumienna-Kontecka, Y. Rio, C. Bourgogne, M. Elhabiri, R. Louis, A.-M. Albrecht-Gary, J.-F. Nierengarten, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3200.

²⁸ A. Adronov, J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.*, **2000**, 1701.

Hay varios ejemplos en los que se utilizan dendrones de Fréchet para aislar núcleos formados por metaloporfirinas con el fin de reproducir las propiedades de proteínas y enzimas. De este modo Aida preparó porfirinas de hierro(II) capaces de enlazar dioxígeno de forma reversible, manteniéndose el aducto estable durante meses cuando los dendrones son de altas generaciones (figura 1.3.1).²⁹ La posibilidad de modificar ese microentorno y asemejarlo al de moléculas biológicas ha hecho que se intenten imitar procesos realizados por éstas (figura 1.3.2).³⁰

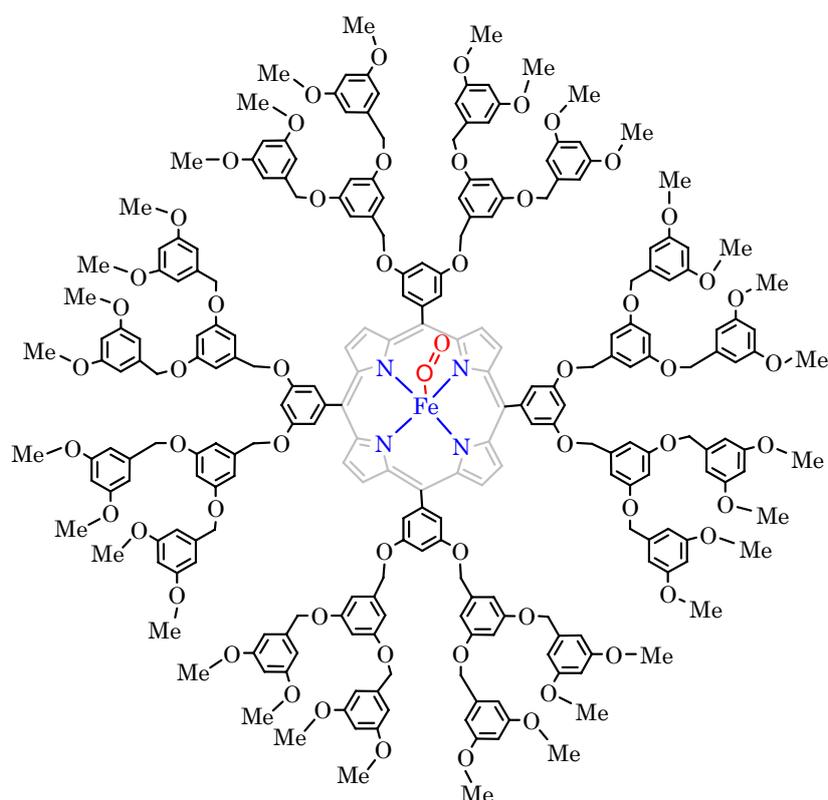


Figura 1.3.1. Grupo tipo *hemo* dendronizado.

²⁹ (a) D-L. Jiang, T. Aida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 1523; (b) M. Enamoto, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 874.

³⁰ K. W. Pollak, E. M. Sandford, J. M. J. Fréchet, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 519.

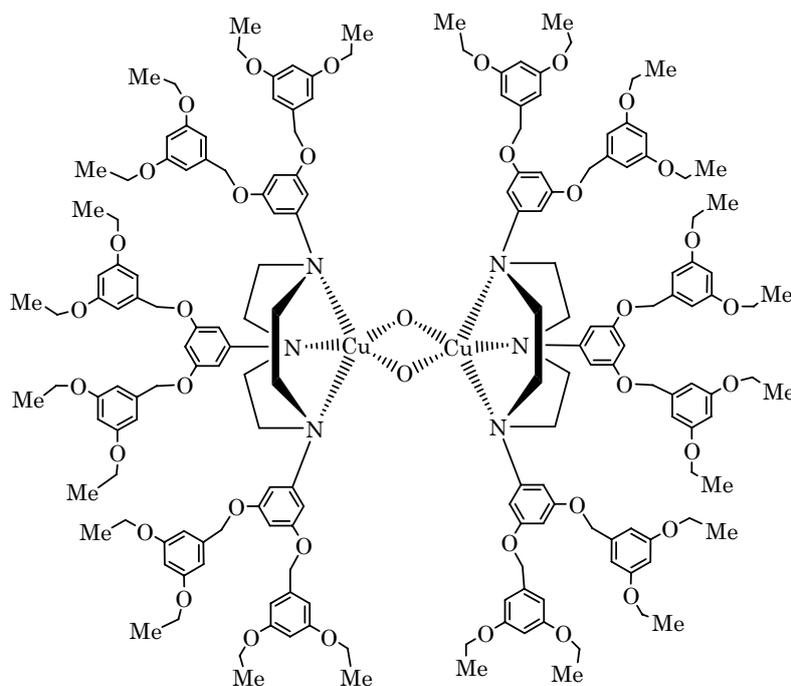
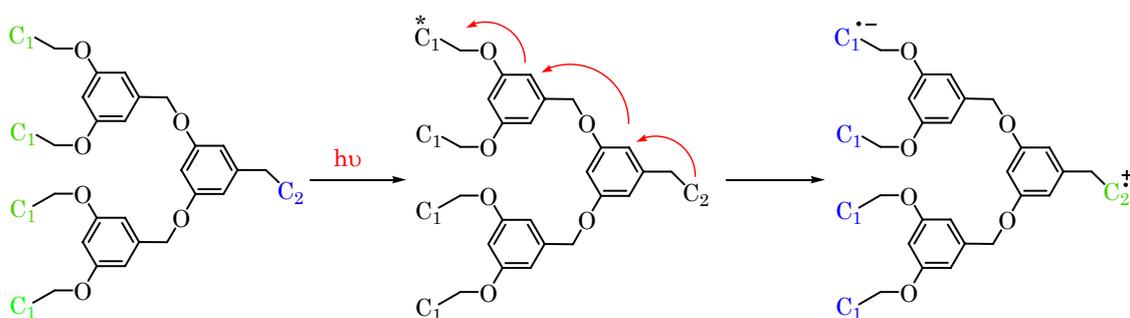


Figura 1.3.2. Modelo de hemeritricina de cobre.

La capacidad para transferir energía (efecto antena) fue estudiada en primer lugar por Stewart y Fox, usando dendrones con un grupo aceptor como núcleo (C_2 : grupo 3-dimetilaminofenoxi) y grupos dadores en la periferia (C_1 : grupos naptilo), observando que la transferencia electrónica ocurría intramolecularmente (esquema 1.3.1).³¹



Esquema 1.3.1. Representación de la transferencia de energía.

Posteriormente, otros grupos han diseñado distintos tipos de sistemas capaces de comportarse de forma similar. Kawa y Fréchet han utilizado monodendrones con un grupo carboxilato en el núcleo ligados a iones lantánidos. El aislamiento producido por los dendrímeros evita que las

³¹ G. M. Stewart, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4354.

propiedades lumínicas de los iones se desactiven por “quenching”.³² Además, durante los estudios fotofísicos realizados sobre estos compuestos, los autores observaron que, tras la irradiación a longitudes de onda donde el esqueleto dendrítico es capaz de absorber (280-290 nm), el núcleo lantánido emitía una fuerte luminiscencia. Aparentemente, la energía absorbida por el escudo dendrítico externo se transfiere al ión lantánido luminiscente. Este mismo fenómeno ha sido observado por Jiang y Aida usando porfirinas sustituidas con dendrones de altas generaciones.³³ Adicionalmente, estos últimos han descrito un copolímero dendrítico con un esqueleto lineal con actividad luminiscente (figura 1.3.3), en el que los dendrones envuelven el esqueleto activo protegiéndolo del “quenching” por colisiones entre las cadenas poliméricas, a la vez que actúan como antena potenciando la luminiscencia.³⁴

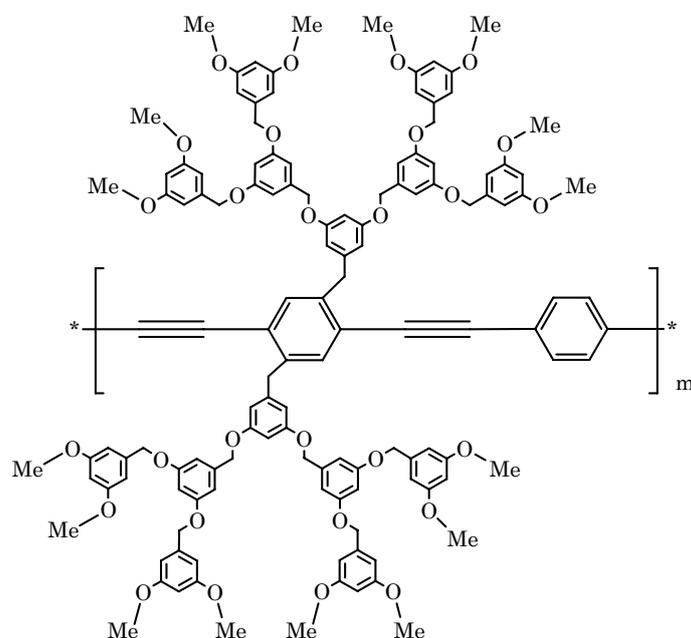


Figura 1.3.3. Polímero envuelto con dendrones.

Los dendrímeros poli(aril éter) también han sido investigados en procesos catalíticos. La posibilidad de crear un microentorno en el centro activo, encapsulado por el plegamiento de las ramas, los hace especialmente atractivos en procesos donde la estabilidad y el comportamiento catalítico del centro activo pueda verse afectado.

³² (a) M. Kawa, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 286; (b) M. Kawa, J. M. J. Fréchet, *Thin Solid Films*, **1998**, *331*, 259.

³³ T. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 10895.

³⁴ T. Sato, D-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10658.

Van Koten y colaboradores han utilizado complejos con ligandos dendronizados (figura 1.3.4.a) como dispositivos detectores de SO₂ y catalizadores para la adición de Kharasch de alcanos polihalogenados a acrilatos, estudiando además su separación de los productos y la recuperación del dendrímero mediante la utilización de nanomembranas.³⁵ Los resultados de los ensayos revelan que los complejos dendríticos se comportan con actividades y conversiones similares a las de complejos sin dendrón. Sin embargo, se evita la pérdida de actividad observada con los mismos complejos anclados a dendrímeros polimetálicos periféricos, los cuales se desactivan por la proximidad entre los centros activos. Además, el tamaño de los dendrones utilizados es suficiente para poder recuperar y reutilizar el catalizador mediante nanofiltración.

Un ejemplo de efecto dendrímero positivo con estos dendrones lo describe Tsuji. Utiliza ligandos tipo carbeno para formar complejos de rodio (figura 1.2.5.b) que son activos en la hidrosililación catalítica de olefinas, observando que la conversión aumenta con la generación del precursor.³⁶ Este resultado lo atribuye a una posible interacción entre los anillos aromáticos de los dendrones y el átomo de rodio.

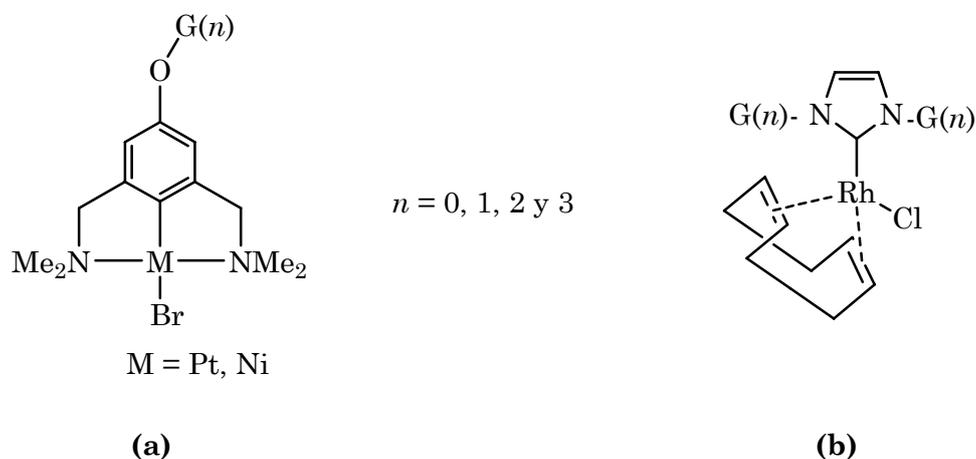


Figura 1.3.4. (a) Dendrones metálicos de van Koten; (b) Complejos carbenos de Tsuji.

Otros ejemplos de efectos dendríticos positivos en catálisis con estos dendrones son los descritos por Che³⁷ y Fujita.³⁸ El primero utilizó porfirinas de rutenio para la epoxidación de distintos alquenos y la

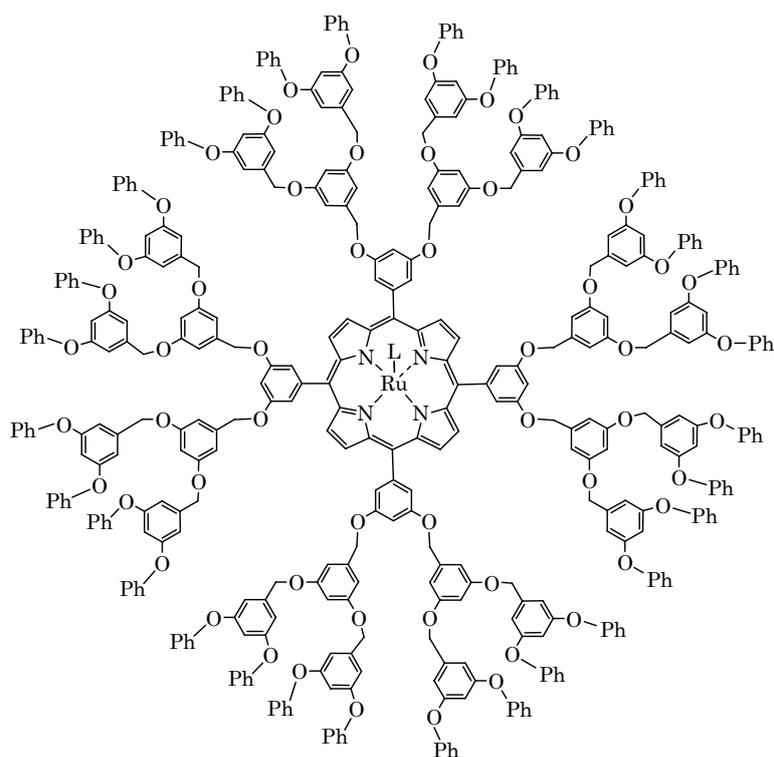
³⁵ M. Albrecht, N. J. Hovestad, J. Boersma, G. van Koten, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 1289.

³⁶ T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, H. Sato, Y. Tsuji, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2005**, 4526.

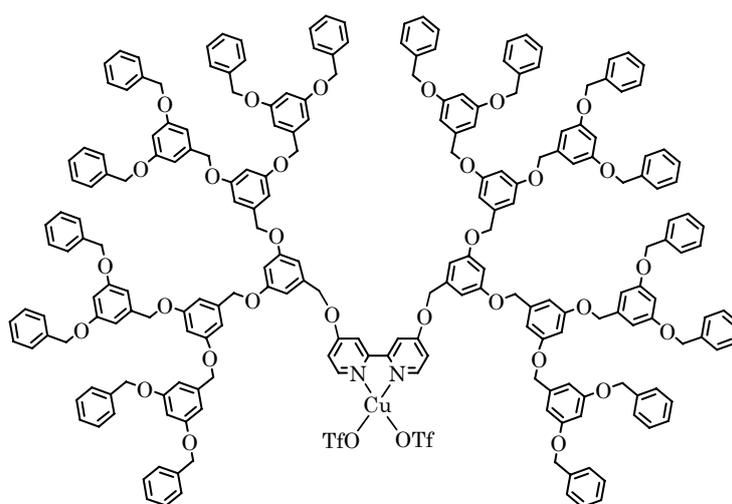
³⁷ J.-L. Zhang, H.-B. Zhou, J.-S. Huang, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 1554.

³⁸ K. Fujita, T. Muraki, H. Hattori, T. Sakakura, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 4831.

ciclopropanación de estireno (figura 1.3.5.a). El segundo funcionalizó con los dendrímeros ligandos 2,2'-bipiridina que coordinó a centros metálicos de cobre(II) para catalizar reacciones Diels-Alder (figura 1.3.5.b). En todos ellos se observó que la eficiencia de la reacción catalítica aumenta con la generación del dendrón. Fujita atribuye este hecho a la repulsión entre los dendrones, que distorsiona más el esqueleto de la bipiridina, aumentando su acidez de Lewis y, por tanto, su actividad.



(a)



(b)

Figura 1.3.5. (a) Porfirina de rutenio de Che; (b) Complejo de Cu con bipiridina dendronizada.

Capítulo 2. Dendrímeros y metalodendrímeros con ligandos tris(pirazolil)metano

2.1-Introducción y antecedentes

Los primeros ligandos polipirazolilo utilizados en química de la coordinación fueron los derivados tris(pirazolil)borato, introducidos por Trofimenko (figura 2.1.1.a).¹ La química de estos ligandos, también llamados “*escorpionatos*”, es tan amplia que hoy se conocen complejos prácticamente de todos los elementos de la tabla periódica.² Sin embargo, los ligandos neutros e isoelectrónicos tris(pirazolil)metano han recibido mucha menor atención debido, en parte, a la poca eficacia de los procedimientos iniciales de preparación (figura 2.1.1.b).

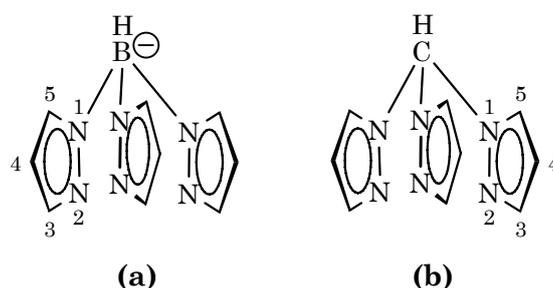


Figura 2.1.1. (a) Tris(pirazolil)borato; **(b)** Tris(pirazolil)metano.

El ligando tris(pirazol-1-il)metano se sintetizó por primera vez en 1937 por reacción de la sal potásica de pirazol y cloroformo, con unos rendimientos menores al 34%.³ En 1984, Elguero y colaboradores descubrieron una vía sintética para preparar derivados tris(pirazolil)metano en condiciones de transferencia de fase líquido-líquido o sólido-sólido a partir del correspondiente pirazol, cloroformo, hidróxido de sodio acuoso y carbonato de potasio, obteniendo rendimientos sensiblemente mayores excepto para el caso del tris(pirazolil)metano no sustituido.⁴ Finalmente, Reger y colaboradores consiguieron optimizar esa misma reacción cambiando el carbonato de potasio por un gran exceso de carbonato de sodio.⁵ El método es muy versátil ya que permite preparar ligandos con anillos pirazolilo con distinto grado de sustitución. Además, la acidez del hidrógeno del carbono puente permite su funcionalización con distintos grupos de forma sencilla.

¹ (a) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 1842; (b) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 3170.

² S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1998**.

³ W. Hüchel, H. Bretschneider, *Chem. Ber.*, **1937**, *9*, 2024.

⁴ S. Julia, J. M. del Mazo, L. Avila, J. Elguero, *Org. Prep. Proced. Int.*, **1984**, *16*, 299.

⁵ D. L. Reger, T. C. Grattan, K. J. Brown, C. A. Little, J. J. S. Lamba, A. L. Rheingold, R. D. Sommer, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *607*, 120.

Química de coordinación y sistemas dendríticos

Los avances recientes en la síntesis de tris(pirazolil)metanos han relanzado su estudio. Se han descrito un buen número de complejos metálicos que los incorporan y en los que actúa normalmente como ligando tridentado dador de seis electrones.^{6,7}

Los ejemplos de estos ligandos combinados con sistemas dendríticos son, sin embargo, casi inexistentes. Recientemente, Miguel A. Ciriano y colaboradores han preparado una serie de dendrimeros y metalodendrimeros (figura 2.1.2) de esqueleto carbosilano, empleando como ligandos anclantes derivados aniónicos tris(pirazolil)borato o ligandos híbridos bis(pirazolil)borato-fosfina.^{8,9}

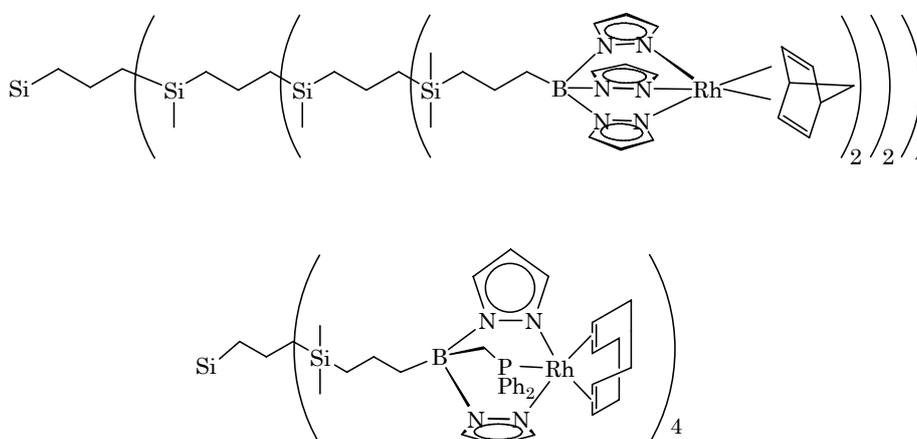


Figura 2.1.2. Complejos dendríticos de rodio con ligandos tris y bis(pirazolil)borato.

Aunque no se trata de metalodendrimeros, Reger y colaboradores han descrito otros ejemplos de sistemas bi y tetranucleares relacionados de molibdeno, renio, manganeso o plata (figura 2.1.3).¹⁰

⁶ C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 525.

⁷ H. R. Bigmore, S. C. Lawrence, P. Mountford, C. S. Tredget, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2005**, 635.

⁸ (a) M. A. Casado, V. Hack, J. A. Camerano, M. A. Ciriano, C. Tejel, L. A. Oro, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 9122; (b) J. A. Camerano, M. A. Casado, M. A. Ciriano, A. Oro, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2006**, 5287.

⁹ M. A. Casado, V. Hack, J. A. Camerano, M. A. Ciriano, C. Tejel, L. A. Oro, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 9122.

¹⁰ (a) D. L. Reger, R. F. Seminiuc, M. D. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 476; (b) D. L. Reger, K. J. Brown, M. D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *658*, 50; (c) D. L. Reger, R. F. Seminiuc, M. D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *666*, 87; (d) D. L. Reger, R. F. Seminiuc, V. Rassolov, M. D. Smith, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 537.

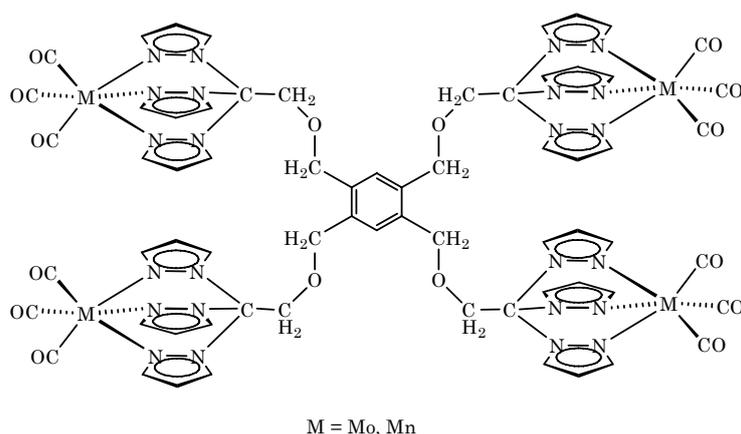


Figura 2.1.3. Complejos tetranucleares de Reger.

2.2- Dendrimeros de esqueleto carbosilano

En este apartado se describe, en primer lugar, la preparación de ligandos sencillos y de sus complejos mononucleares en los que un sustituyente trimetilsililo sirve de modelo simplificado de un dendrímico carbosilano. La síntesis de los correspondientes dendrimeros se describe al final de este apartado.

2.2.1- Síntesis y caracterización de ligandos tris(pirazolil)metano con sustituyentes trimetilsililo (1-2)

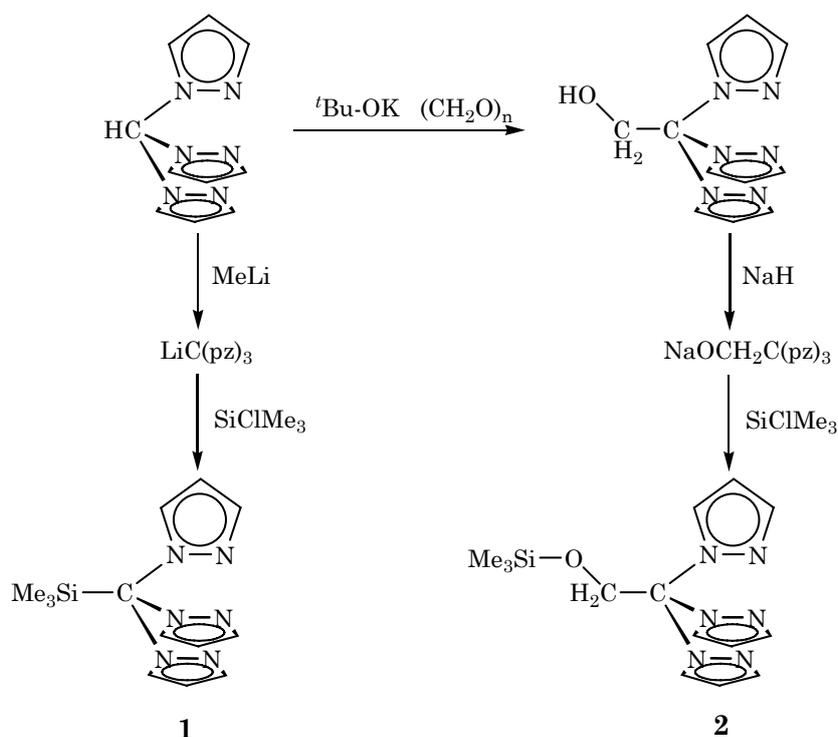
La acidez del hidrógeno en $\text{HC}(\text{pz})_3$ permite su desprotonación con metil litio en THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ y la obtención de la sal de litio $\text{LiC}(\text{pz})_3$, la cual puede emplearse *in situ* o aislarse como un sólido blanco inestable al aire que se puede almacenar bajo atmósfera inerte durante meses (esquema 2.2.1). La reacción de un pequeño exceso de clorotrimetilsilano con la sal $\text{LiC}(\text{pz})_3$ en THF a $0\text{ }^\circ\text{C}$, lleva a la síntesis del ligando $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{pz})_3$ (1) que se obtiene tras su recristalización como un sólido blanco cristalino en buen rendimiento (75%). Este compuesto ha sido descrito por Reger y colaboradores como un sólido naranja-amarillo, usando *n*-butil litio como base para la formación del litiado intermedio.¹¹

Por otro lado, la reacción del alcohol $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{pz})_3$ con hidruro de sodio en THF a $0\text{ }^\circ\text{C}$ conduce a la obtención del alcóxido de sodio como un sólido blanco inestable al aire, que se puede almacenar en atmósfera de argón indefinidamente. La adición de un exceso de clorotrimetilsilano sobre

¹¹ D. L. Reger, T. C. Grattan, *Synthesis*, **2003**, 350.

una suspensión de $\text{NaOCH}_2\text{C}(\text{pz})_3$ en THF a temperatura ambiente, permite obtener el ligando $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{C}(\text{pz})_3$ (**2**) como un aceite incoloro en un alto rendimiento (80%) (esquema 2.2.1). El compuesto puede aislarse del crudo de reacción por extracción con pentano o tratando el crudo con agua y éter, separando posteriormente la fase orgánica donde se encuentra el producto puro.

Los ligandos **1** y **2** son estables al aire y muy solubles en todos los disolventes orgánicos habituales. El enlace Si-O del compuesto **2**, a pesar de ser susceptible de hidrólisis, se mantiene inalterado incluso después del tratamiento con agua. La estabilidad, solubilidad y el buen rendimiento con el que se obtienen los derivados **1** y **2** hacen que el procedimiento descrito sea potencialmente adecuado para la funcionalización de dendrimeros carbosilano en la periferia.



Esquema 2.2.1. Preparación de los ligandos modelo.

Los compuestos **1** y **2** se han caracterizado utilizando las técnicas habituales de espectroscopia de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectroscopia de IR y análisis elemental de C, H y N.

En el espectro de IR de ambos ligandos (pastilla en bromuro de potasio seco para **1** y emulsión en nujol para **2**) se observa una banda intensa aproximadamente a 1515 cm^{-1} , situada en el rango usual de las

vibraciones C=N en pirazoles no coordinados. Otra banda característica de estos derivados se encuentra a 1610 cm^{-1} y corresponde a los enlaces C-C de los anillos.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ indican que tanto **1** como **2** poseen tres pirazolilos equivalentes, pues se observa un único grupo de tres señales para estos anillos. También cabe destacar el valor del desplazamiento del protón H^5 de los anillos (ver numeración en figura 2.2.1), que se encuentra a campo más alto para el compuesto **1** ($\delta = 6.63\text{ ppm}$) que para el ligando **2** ($\delta = 7.44\text{ ppm}$). Esto puede deberse a la proximidad de dicho protón al grupo trimetilsililo, como se discutirá más adelante. El grupo trimetilsililo resuena a campo más alto para el derivado **2** debido a que se encuentra unido a oxígeno ($\Delta\delta = 0.27\text{ ppm}$). En el caso de los carbonos también hay diferencia de desplazamiento para C^5 , situándose la señal para el compuesto **1** también a campo más alto ($\Delta\delta = 2.5\text{ ppm}$).

La estructura cristalina del compuesto **1**, determinada por estudios de difracción de rayos X (figura 2.2.1), consiste en moléculas discretas donde solamente una tercera parte de la molécula constituye la unidad asimétrica de la celdilla unidad. Esta unidad genera el resto de la molécula mediante un eje C_3 . La geometría alrededor del átomo de silicio es tetraédrica distorsionada, siendo la longitud del enlace Si-C(1) claramente mayor [$1.968(3)\text{ \AA}$] que el resto de las distancias Si-C [$1.858(3)\text{ \AA}$]. Alrededor del C(1) la geometría es tetraédrica distorsionada, como se puede observar en el ángulo Si(1)-C(1)-N(1) [$111.5(1)^\circ$]. Los tres grupos metilo unidos al átomo de silicio se encuentran en una conformación alternada respecto a los enlaces C-N(pirazolilo). Los anillos de pirazol se encuentran girados respecto del eje terciario de la molécula, dando una forma de hélice a la misma. El ángulo de torsión Si-C(1)-N(1)-N(2) tiene un valor de $46.4(2)^\circ$ lo que da una idea de ese giro. Esta conformación es similar a la encontrada en otras moléculas como tris(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano¹² y tris(3,5-dimetilpirazol-1-il)silano.¹³

¹² (a) J. P. Declerq, M. van Meerssche, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1984**, *40*, 1098; (b) L. E. Ochando, J. Rius, D. Coger, R. M. Claramount, C. López, J. Elguero, J. M. Amigó, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1997**, *53*, 939.

¹³ S. Vepachedu, R. T. Stibrany, S. Knapp, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1995**, *51*, 1098.

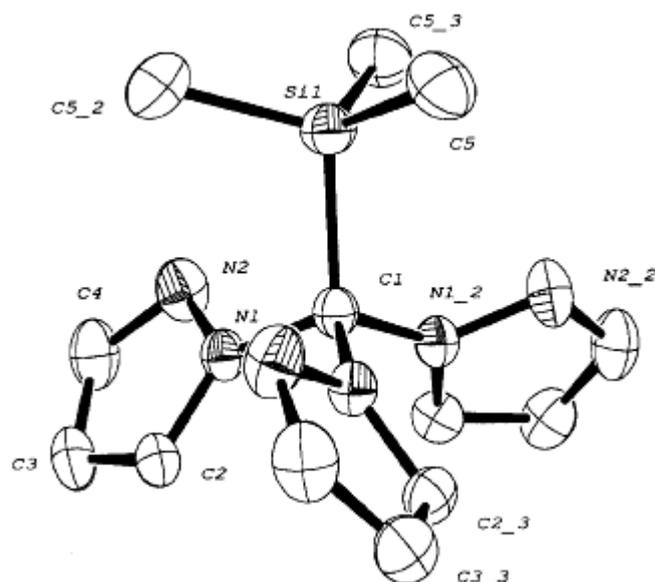


Figura 2.2.1. Estructura de rayos-X del ligando 1.

Tabla 2.2.2. Datos seleccionados de enlaces y ángulos del ligando 1.

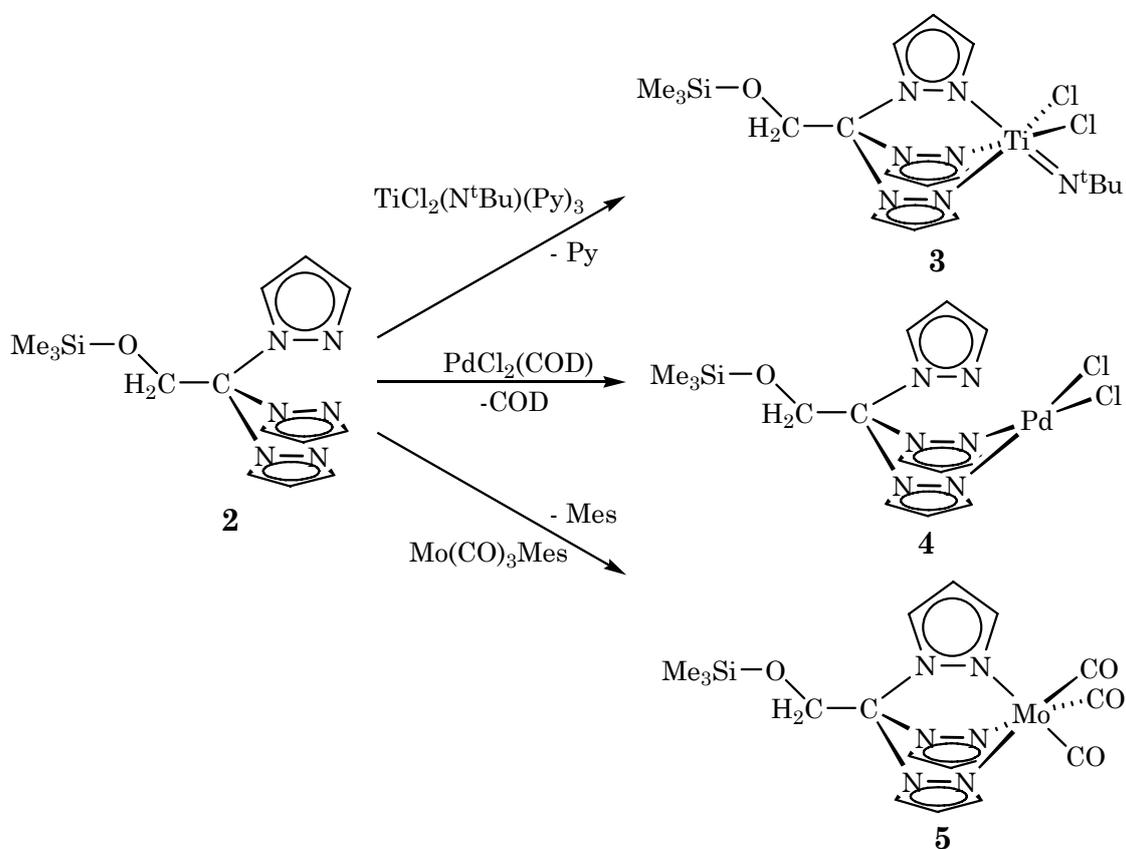
Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Si(1)-C(1)	1.968(3)	Si(1)-C(1)-N(1)	111.5(1)
C(1)-N(1)	1.460(2)	C(5)-Si(1)-N(1)	107.7(1)
Si(1)-C(5)	1.858(3)	N(1)-C(1)-N(1_2)	107.4(1)
		Si(1)-C(1)-N(1)-N(2)	46.4(2)

2.2.2- Síntesis y caracterización de los complejos mononucleares (3-5)

La reactividad de **1** y **2** con complejos metálicos de titanio, molibdeno y paladio, demuestra que la capacidad coordinativa de ambos ligandos es completamente distinta. Mientras que **2** reacciona con $[\text{TiCl}_2(\text{N}^t\text{Bu})(\text{py})_3]$, $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ y $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\}]$ para formar los complejos esperados **3-5** en buenos rendimientos (72%, 94% y 90% respectivamente, esquema 2.2.2), el ligando **1** o bien no reacciona o lo hace de una forma diferente a lo esperado. Por ejemplo, la reacción de **1** con el derivado de molibdeno dio un sólido verde que fue imposible de caracterizar dada la total insolubilidad mostrada en todos los disolventes. En conjunto, estos resultados podrían reflejar la incapacidad del ligando **1** para coordinarse de forma quelato a un único centro metálico (ver explicación más adelante).

La síntesis del complejo **3** requiere temperaturas de 100 °C en tolueno y tiempos de reacción de 24 h, siendo necesaria la eliminación periódica a vacío de la piridina liberada en la reacción para completar la formación del

complejo. Estas condiciones contrastan con las utilizadas por Mountford y colaboradores para la síntesis del derivado tris(pirazolil)metano no sustituido $[\text{Ti}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{HC}(\text{Me}_2\text{pz}))_3(\text{Cl})_2]$,¹⁴ que se prepara en diclorometano a temperatura ambiente. El producto **3** se obtiene como un sólido color salmón, siendo uno de los pocos ejemplos de complejos de titanio(IV) con ligandos tris(pirazolil)metano.¹⁴ El complejo **4**, que se obtiene como un sólido naranja, se preparó en tolueno a reflujo durante dos horas, tal y como describe Darkwa para complejos de paladio con pirazoles sustituidos,¹⁵ ya que la reacción no progresa en diclorometano frío o a reflujo.¹⁶ Por último, el compuesto de molibdeno **5** se obtiene como un sólido verde en condiciones similares de temperatura ambiente y disolvente (acetonitrilo o THF) que las descritas anteriormente por Heinze.¹⁷



Esquema 2.2.2. Síntesis de los complejos mononucleares con el ligando **2**.

Los compuestos **3-5** son, en general, poco solubles, siéndolo moderadamente en disolventes clorados (**3**), en disolventes clorados y aromáticos (**4**) o en disolventes polares como acetona, THF o acetonitrilo (**5**).

¹⁴ (a) S. C. Lawrence, M. E. G. Skinner, J. C. Green, P. Mountford, *Chem. Commun.*, **2001**, 705; (b) H. Nakazawa, S. Igai, K. Imaoka, N. Mitani, Patent No. JP092220476, **1997**.

¹⁵ K. Li, J. Darkwa, I. A. Guzei, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 660, 108.

¹⁶ S. Tsuji, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics*, **1999**, 18, 4758.

¹⁷ K. Heinze, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2922.

En cuanto a la estabilidad también muestran comportamientos diferentes. El derivado de titanio **3** es muy inestable al aire, tanto en sólido como en disolución y debe ser manipulado en condiciones rigurosas de atmósfera de argón en caja seca. Por el contrario, el compuesto de paladio **4** es muy estable al aire y el complejo **5** es moderadamente estable al aire como sólido, permitiendo su manipulación, aunque es necesario almacenarlo bajo atmósfera inerte.

La explicación a la incapacidad coordinativa como quelato del derivado **1** se encuentra en la repulsión que se produce entre el grupo SiMe_3 y los protones en posición 5 de los anillos pirazolilo. Mediante un modelo molecular (MM2), se observa que existe contacto entre los protones del grupo SiMe_3 y los de los pirazoles cuando los anillos se disponen paralelos al eje de la molécula (figura 2.2.2). La tensión se relaja por el giro de los anillos tal como se observa en la conformación encontrada en estado sólido (ver estructura rayos X de **1**, figura 2.2.1). Lógicamente, el giro dispone a los nitrógenos de manera inadecuada para su coordinación quelato a un mismo centro metálico. En cambio, el modelo del ligando **2** (figura 2.2.2), muestra que la distancia entre los protones y el grupo SiMe_3 es sensiblemente mayor, y el contacto entre el H^5 y el oxígeno es mucho menor, de modo que no interfiere en el posicionamiento de los anillos para coordinarse a un centro metálico.

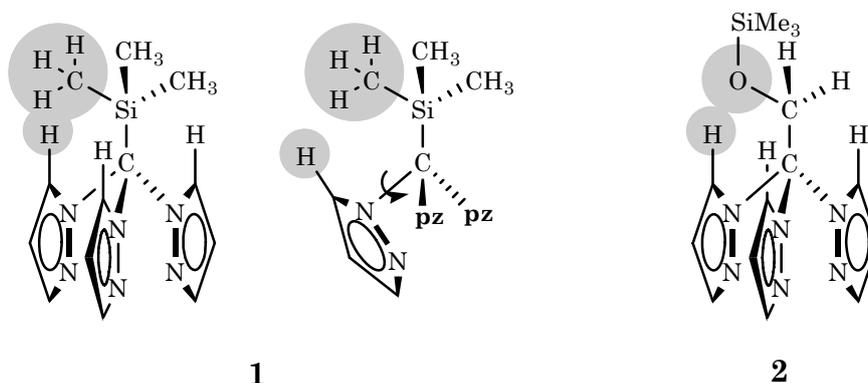


Figura 2.2.2. Representación del contacto entre el grupo SiMe_3 y los H^5 de los anillos pirazolilo.

En el espectro de IR del complejo **5** se observan dos bandas intensas a 1901 y 1764 cm^{-1} correspondientes a los grupos CO, como es de esperar para complejos tricarbonilos octaédricos de simetría local C_{3v} .

El espectro de RMN- ^1H de los compuestos **3** y **4** muestra señales anchas debidas a comportamientos dinámicos a 25 °C en CDCl_3 . Aumentando la temperatura a 50 °C en el mismo disolvente, las señales se estrechan observando claramente un único tipo de pirazol para el derivado **3** y dos para el **4**, en una proporción 2:1, como corresponde a la coordinación bidentada del ligando en este último. Sin embargo, los espectros registrados a baja temperatura tanto en **3** como en **4**, revelan la existencia de distintas conformaciones. Así, el complejo **3** muestra a -80 °C en CD_2Cl_2 , diez resonancias correspondientes a los protones H^3 y H^5 (entre 7.60 y 8.40 ppm), dos singletes para el grupo SiMe_3 (0.36 y 0.41 ppm) y otros dos para el grupo Me_3C (0.90 y 0.97 ppm, figura 2.2.3), lo que implica la presencia de dos conformémeros que, de acuerdo a las integrales, se encuentran en una proporción 1:1.25 (A y B figura 2.2.4). La existencia de estos conformémeros se explica por la gran influencia *trans* del grupo *terc*-butilimido y por la barrera de rotación para el grupo $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2$. Este comportamiento ha sido descrito para otros complejos de titanio con ligandos nitrogenados dadores.^{14a}

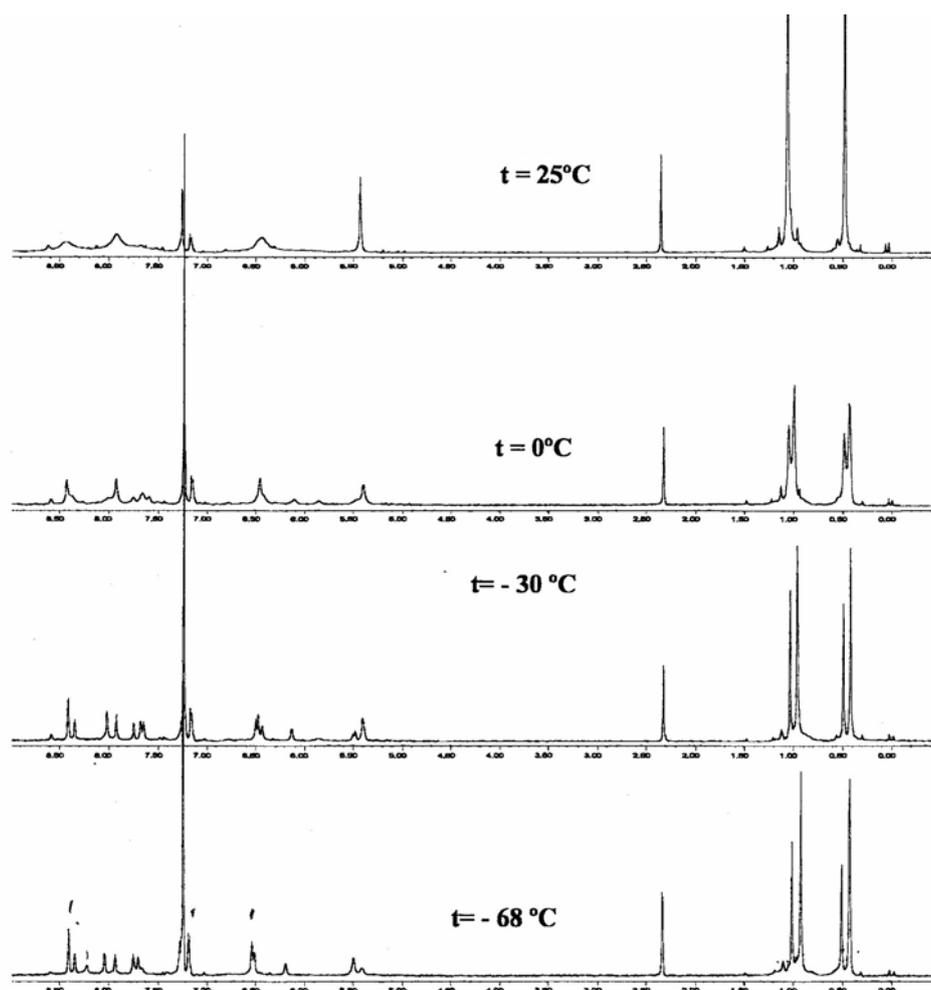


Figura 2.2.3. RMN- ^1H a T variable para el complejo **3**.

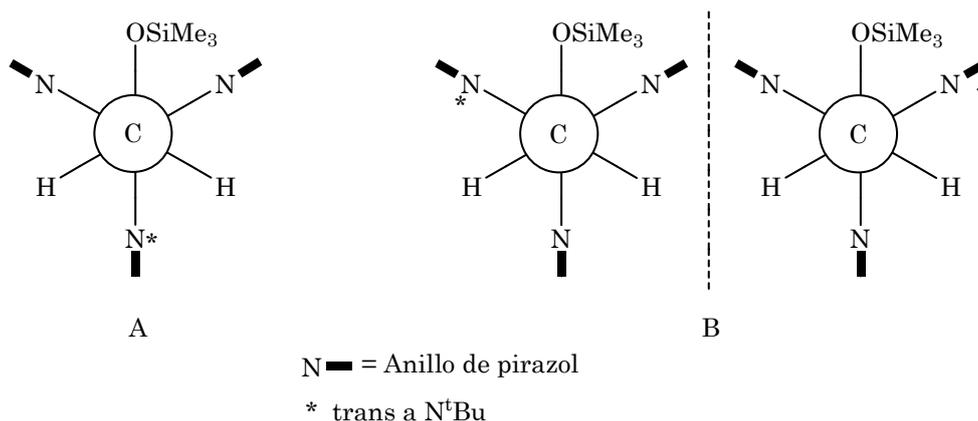
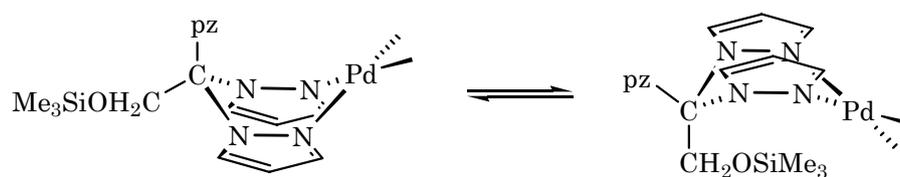


Figura 2.2.4. Confórmeros del complejo **3**.

El espectro de RMN-¹H a baja temperatura (-50 °C) de **4** muestra doce resonancias para los protones de los anillos pirazolilo, entre 6.40 y 8.40 ppm, y dos singletes para el grupo -SiMe₃ (0.06 y 0.28 ppm). Esto indica la existencia de dos confórmeros que se encuentran en una proporción 1:3, conteniendo cada uno de los cuales dos anillos equivalentes entre si y un tercero distinto de los otros dos. Este resultado se explica por el proceso de intercambio de conformación bote-bote del metalaciclo Pd-(N-N)₂-C que es lento en la escala de tiempos del RMN a baja temperatura, pero rápido a alta (esquema 2.2.3).¹⁸ Por otra parte y como se ha comentado anteriormente, a alta temperatura (50 °C) sigue habiendo dos tipos de anillos diferentes en la única conformación media observada, lo que implica que el intercambio entre los pirazoles coordinados y el libre, proceso conocido como “*tumbling*” y que se ha descrito para compuestos similares,^{1a,19} es lento para el complejo **4** a temperaturas inferiores a 50 °C. Esto puede ser debido a la existencia de cierta rigidez en el ligando por la presencia del grupo voluminoso Me₃SiOCH₂ que dificulta la coordinación del anillo libre y la formación del intermedio pentacoordinado que se ve envuelto en el proceso de tumbling (figura 2.2.5).^{19a}

¹⁸ (a) N. Arroyo, F. Gómez-de la Torre, F. A. Jalón, B. R. Manzano, B. Moreno-Lara, A. M. Rodríguez, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *603*, 174; (b) J. Ruiz, M. T. Martínez, F. Florenciano, V. Rodríguez, G. López, J. Pérez, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 3650; (c) S. Tsuji, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4758; (d) A. J. Canty, N. J. Minchin, L. M. Engelhardt, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 645.

¹⁹ (a) E. Gutiérrez, S. A. Hudson, A. Monge, M. C. Nicasio, M. Paneque, C. Ruiz, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *551*, 215; (b) F. A. Jalón, B. R. Manzano, M. C. Rodríguez-Perez, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *494*, 179.



Esquema 2.2.3. Intercambio de conformaciones bote-bote.

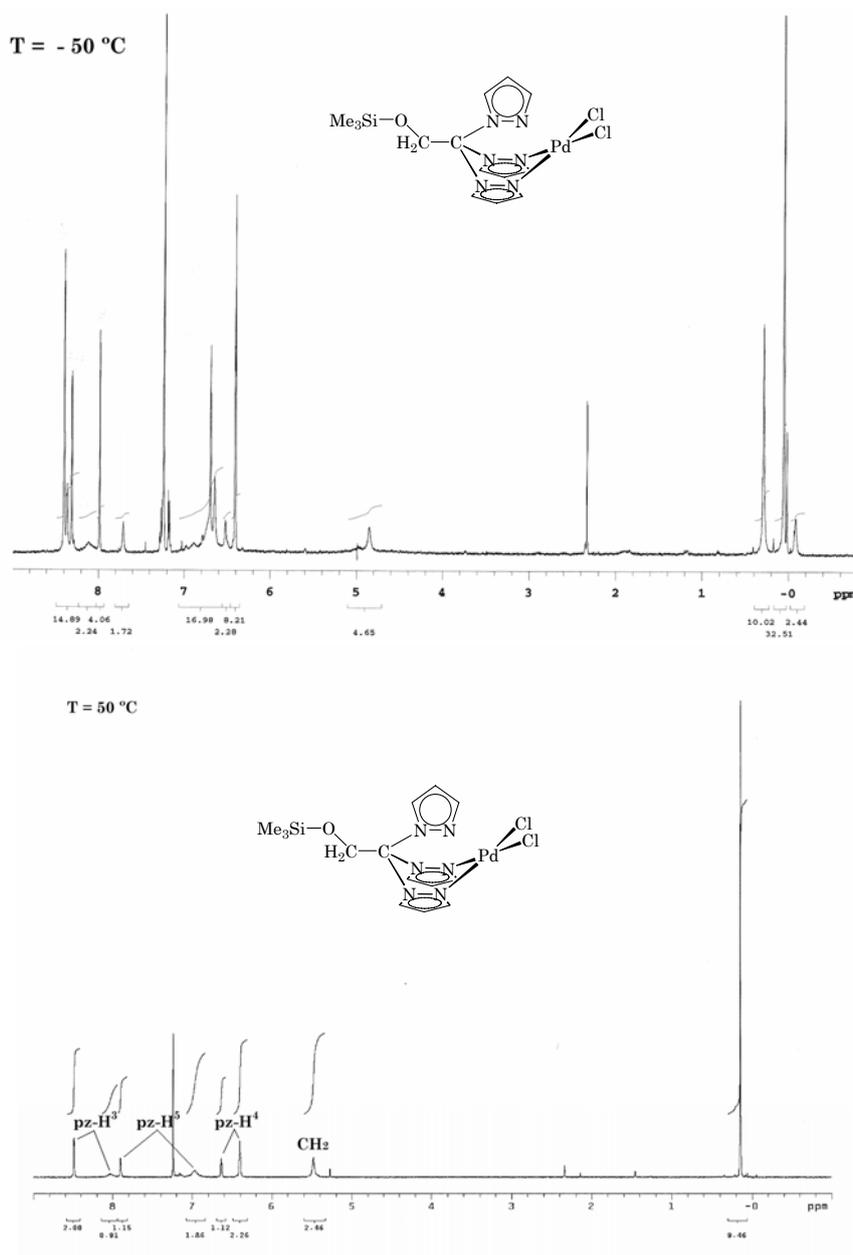


Figura 2.2.5. Espectros a -50 y 50 °C de **4**.

El espectro de RMN- ^1H del complejo **5** a temperatura ambiente muestra un único juego de tres multipletes para los protones de los tres anillos de pirazolilo, que se encuentran coordinados todos ellos *trans* a grupos carbonilos. Sin embargo, cada protón del anillo da dos resonancias en proporción 2:1 a baja temperatura (-50 °C) debido a la congelación del giro

del enlace $\text{CH}_2\text{-C}(\text{pz})_3$ en una conformación alternada semejante a la representada para **4** en la figura 2.2.4.^{10b}

La estructura cristalina del complejo **4**, determinada mediante estudios de difracción de rayos X (figura 2.2.6), consiste en moléculas discretas con el átomo de paladio en una configuración *cis* y en un entorno plano-cuadrado. El centro metálico se encuentra unido a dos cloros y dos nitrógenos del ligando tris(pirazolil)metano, mientras que el otro pirazolilo queda sin coordinar. La unidad asimétrica de la celdilla contiene dos enantiómeros que difieren en la orientación del fragmento $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2$.

Las distancias de enlace Pd-N, que van desde 2.003(4) a 2.027(4) Å, y el ángulo N(1)-Pd-N(3) ($87.41(1)^\circ$) son muy similares a los encontrados en el compuesto catiónico $[\text{Pd}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{BF}_4]_2$ descrito en la bibliografía.^{18d} En contraste con otros ejemplos, los dos anillos coordinados en ambas moléculas de la unidad asimétrica tienen distintas inclinaciones respecto del plano de coordinación del metal. El ángulo diedro de este plano con el anillo de pirazol cercano al fragmento $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2$ es de $36.0(1)^\circ$, mientras que el otro ángulo es de $29.3(1)^\circ$. Esta diferencia probablemente es causada por la orientación del grupo siloxi y las distintas interacciones estéricas sobre los anillos pirazolilo coordinados en el estado sólido.

En ambas moléculas, el plano del anillo no coordinado se encuentra formando un ángulo diedro de 57.1° con el plano de coordinación de paladio, con los nitrógenos dadores orientados al lado opuesto a donde se encuentra el grupo $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2$.

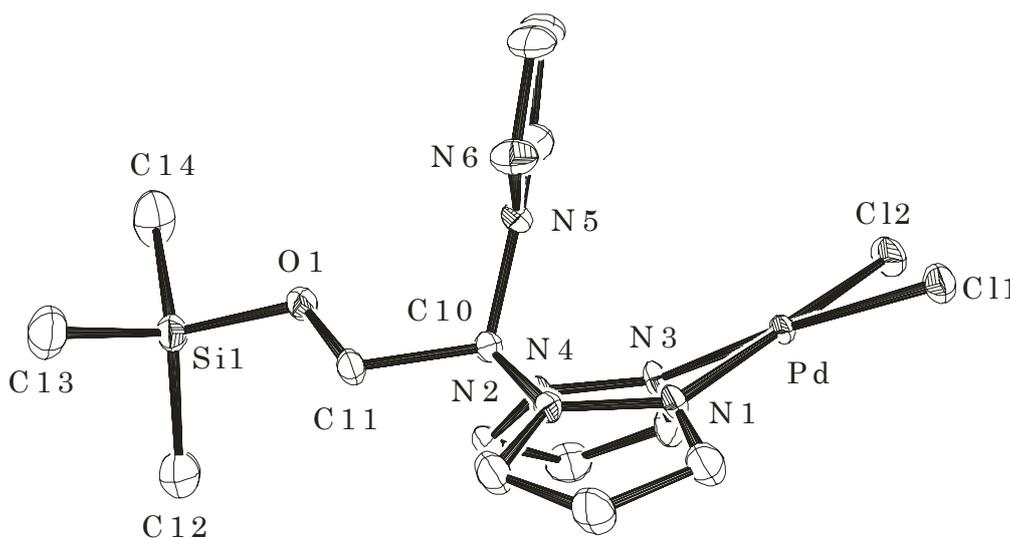


Figura 2.2.6. Diagrama ORTEP del complejo **4**

Tabla 3.2.4. Relación de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del complejo **4**

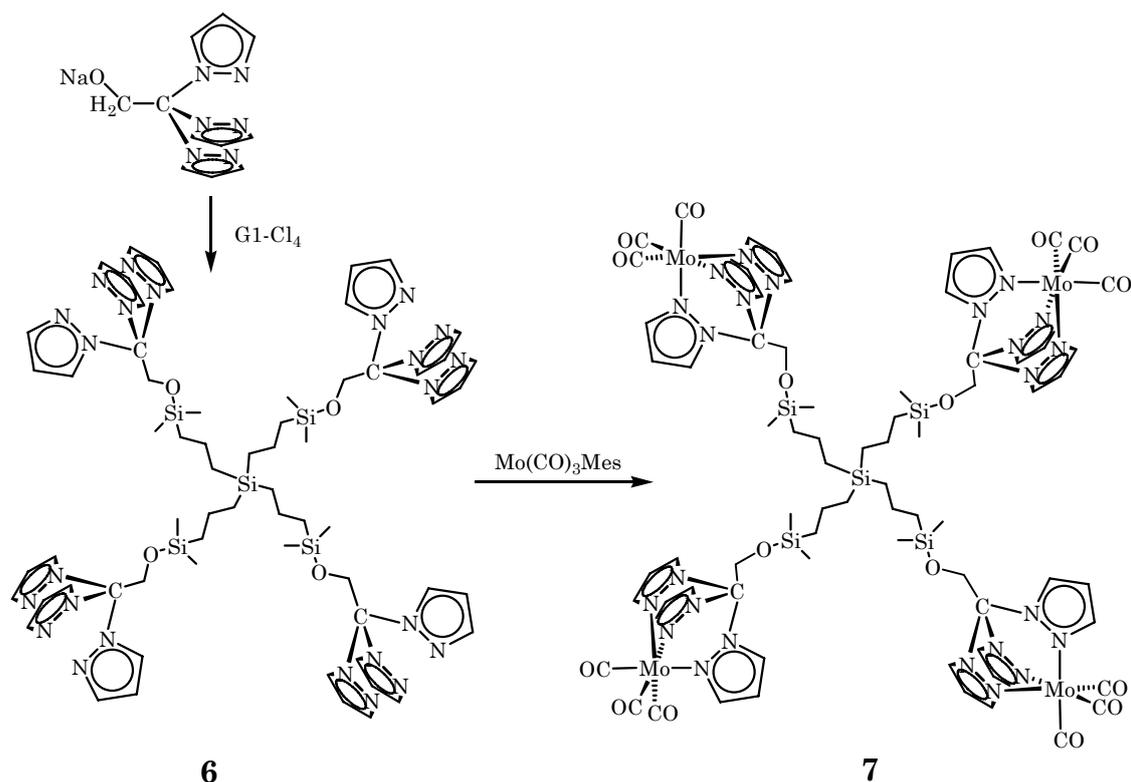
Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Pd-Cl(1)	2.2845(14)	Cl(1)-Pd-Cl(2)	91.90(5)
Pd-Cl(2)	2.2841(12)	N(1)-Pd-N(3)	87.41(17)
Pd-N(1)	2.027(4)	Cl(2)-Pd-N(3)	89.94(12)
Pd-N(3)	2.003(4)	Cl(1)-Pd-N(1)	90.72(13)
C(10)-N(2)	1.478(6)	N(2)-C(10)-N(4)	109.1(4)
C(10)-N(4)	1.437(6)	C(12)-Si(1)-O(1)	109.4(3)
Si(1)-O(1)	1.671(4)	C(12)-Si(1)-C(13)	112.0(4)
C(13)-Si(1)	1.854(7)	N(2)-C(10)-N(5)	107.4(4)

2.2.3- Síntesis y caracterización de los dendrímeros (**6-7**)

Usando el procedimiento sintético anteriormente descrito, se hicieron reaccionar cuatro equivalentes de la sal $\text{NaOCH}_2\text{C}(\text{pz})_3$ con el dendrímero de primera generación G1-Cl₄ obteniendo, tras lavar con agua y extraer en pentano, el producto **6** en un rendimiento del 75 % como un aceite incoloro, estable al aire y soluble en todos los disolventes orgánicos comunes (esquema 2.2.4).

A partir del dendrímero **6** se intentaron preparar los derivados análogos a los complejos mononucleares **3-5** con distintos resultados. La gran inestabilidad mostrada por el derivado de titanio y la gran insolubilidad del producto preparado con el complejo de paladio han impedido su caracterización, mientras que el metalodendrímero tetranuclear de molibdeno sí pudo ser aislado y caracterizado (esquema 2.2.4).

La reacción de cuatro equivalentes de $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\}]$ con el ligando **6** en THF a reflujo durante una hora y media conducen a la obtención del compuesto **7**, que precipita en el medio de reacción como un sólido amarillo mostaza, relativamente inestable al aire y de reducida solubilidad. Solo en disolventes polares como acetona es moderadamente soluble.



Esquema 2.2.4. Síntesis del ligando **6** y metalodendrímtero **7** de primera generación.

La caracterización estructural de los compuestos **6** y **7** se llevó a cabo mediante las técnicas habituales. En sus espectros de IR se observa una banda en torno a 1518 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del enlace $\text{C}=\text{N}$. Además, en el espectro del derivado tetranuclear de molibdeno **7** se observan dos bandas intensas a 1906 y 1757 cm^{-1} correspondientes a las típicas vibraciones de tensión $a_1 + e$ de los enlaces CO en un entorno de simetría C_{3v} .

Las resonancias de RMN de protón y carbono debidas al fragmento tris(pirazolil)metano de **6** son prácticamente superponibles a las observadas para **2**. En cuanto al esqueleto carbosilano, las cadenas metilénicas aparecen en el espectro de protón como tres multipletes a 0.44 , 0.56 y 1.24 ppm para el metileno interno, externo y central respectivamente, junto con un singlete para el grupo SiMe_2 . La posición de este último se desplaza tanto en protón como en carbono respecto a la encontrada en el carbosilano de partida con terminaciones cloro, ya que aparece a campo más alto ($\Delta\delta = 0.38$ y 0.2 ppm para protón y carbono, respectivamente). La misma similitud se observa entre el complejo modelo **5** y el complejo tetranuclear **7**, cuyas resonancias debidas al ligando tris(pirazolil)metano aparecen, tanto en protón como en carbono, prácticamente en los mismos desplazamientos.

2.3- Dendrones poli(bencil éter)

Del estudio anterior se deduce que, aunque los ligandos dendríticos análogos a **6** de generaciones superiores puedan ser probablemente obtenidos fácilmente, la preparación de complejos polinucleares a partir de dichos ligandos es problemática. No solo no ha sido factible obtener otros derivados polinucleares, sino que además la poca solubilidad mostrada por el dendrímero **7** debe acentuarse en generaciones superiores. Por otro lado, los resultados encontrados en este estudio ponen de manifiesto que, además de mejorar la solubilidad de estas sustancias, es necesario modificar el ligando poli(pirazolil)metano para evitar la congestión estérica que reduce su capacidad coordinativa. Ha quedado demostrado que la utilización de un grupo espaciador (-CH₂O-), entre el carbono puente y el sustituyente unido a él, mejora la capacidad coordinativa del ligando tridentado.

Una primera aproximación para mejorar la solubilidad de los complejos es sintetizar dendrímeros monometálicos funcionalizados únicamente en el punto focal. A diferencia de los metalodendrímeros periféricos de tipo carbosilano, la metalación del punto focal de dendrones de Fréchet hace que aumente la solubilidad al aumentar la generación (figura 2.3.1). A mayor generación, mayor peso tiene la parte orgánica en la molécula, con lo que las propiedades generales de la misma se parecerán más a las del dendrón que a las del complejo metálico.

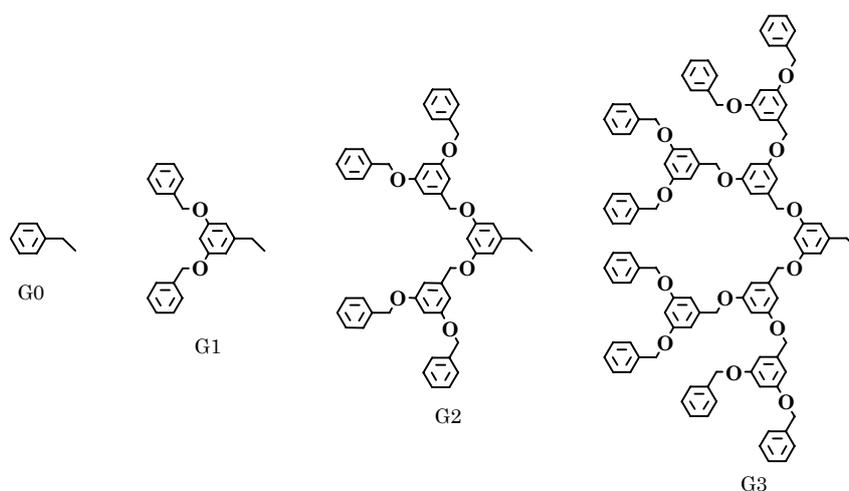
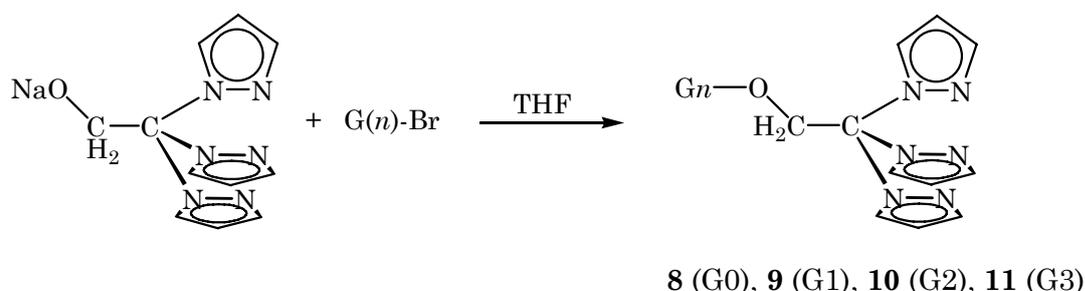


Figura 2.3.1. Dendrones de Fréchet.

2.3.1- Síntesis y caracterización de los ligandos (8-11)

Como modelo de anclaje de un dendrón poli(aril éter) al ligando hemos usado bromuro de bencilo. En esta memoria llamaremos compuesto G0 a aquellos que tienen un sustituyente bencilo en lugar del dendrón. La reacción entre la sal $\text{NaOCH}_2\text{C}(\text{pz})_3$ y un pequeño exceso de bromuro de bencilo en THF a temperatura ambiente durante una noche, conduce a la obtención, tras su recristalización, del compuesto **8** como un sólido blanco en muy alto rendimiento (90%) (esquema 2.3.1). Este ligando es estable al aire y muy soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos habituales, salvo en alcanos donde lo es parcialmente.

Procediendo de igual modo, se hace reaccionar un equivalente de la sal $\text{NaOCH}_2\text{C}(\text{pz})_3$ con un equivalente del correspondiente dendrón bromado $\text{G}(n)\text{-Br}$ en THF, a temperatura ambiente durante una noche (esquema 2.3.1). La posterior filtración, evaporación y correspondiente purificación, conduce a la obtención de los ligandos **9-11** de generación 1, 2 y 3, respectivamente, en rendimientos del 75-85%. Todos ellos son sólidos blancos, estables al aire y solubles en disolventes como tolueno, THF o diclorometano, aumentando su solubilidad con el aumento de tamaño. Son insolubles en alcanos y en éter va disminuyendo su solubilidad según aumenta su generación.



Esquema 2.3.1. Síntesis de los ligandos.

La caracterización estructural de los ligandos **8-11** se ha llevado a cabo mediante espectroscopia de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectroscopia IR, análisis elemental y espectrometría de masas.

En los espectros de IR en pastilla de bromuro de potasio se observa en todos los compuestos una banda en torno a 1520 cm^{-1} , cuya intensidad relativa disminuye al aumentar la generación, y es debida a la vibración del enlace $\text{C}=\text{N}$ de los anillos de pirazol. Además, se observan bandas de

absorción fuertes debidas, por una parte, a los enlaces carbono-carbono aromáticos de los grupos arilo (1595 y 1451 cm^{-1}) y por otra, a las vibraciones de tensión asimétrica (1295 cm^{-1}) y simétrica (1155 y 1047 cm^{-1}) de los enlaces de tipo éter C-O-C del dendrón (ver figura 2.3.5). Todas las absorciones producidas por la parte dendrítica van aumentando en intensidad al incrementarse la generación.

La caracterización por espectroscopia de RMN en cloroformo muestra que los tres grupos pirazol son químicamente equivalentes en **8-11** y sus desplazamientos son similares a los observados en los ligandos con grupos carbosilano **2** y **7**. Las señales del fragmento dendrítico se observan en tres regiones: un multiplete en torno a 7.25-7.40 ppm, correspondiente a los grupos fenilo terminales; una serie de dobletes y tripletes entre 6.30 y 6.70 ppm, correspondientes a los grupos arilo internos; y por último, singletes cerca de 5.00 ppm, que se asignan a los grupos CH_2O internos. En el espectro de carbono-13 también aparecen regiones características para los grupos arilo internos del dendrón (102 ppm *p*-Ar, 106 ppm *o*-Ar, 139 ppm *ipso*-Ar y 160 ppm *m*-Ar) y para los grupos metileno (70 ppm), incrementándose el número de señales y la complejidad del espectro con la generación (figuras 2.3.2 y 2.3.3).

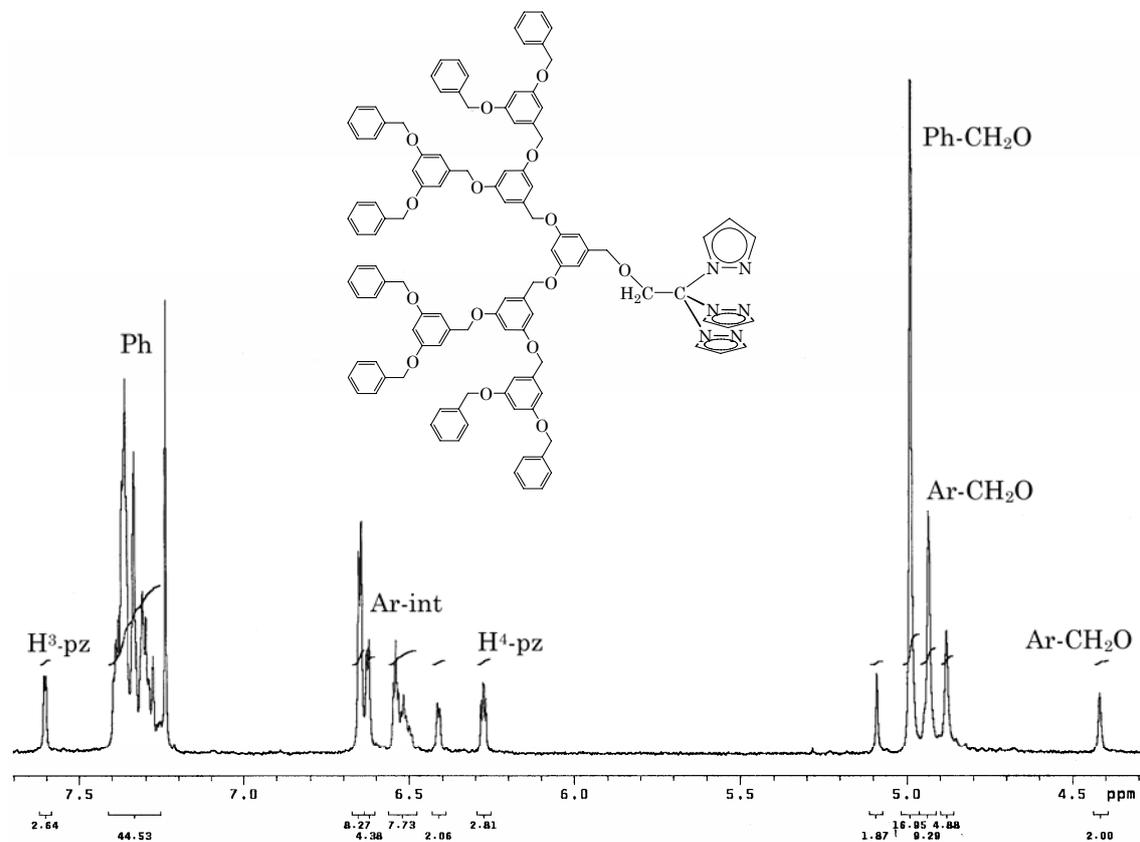


Figura 2.3.2. Espectro de RMN- ^1H del ligando dendronizado **11**.

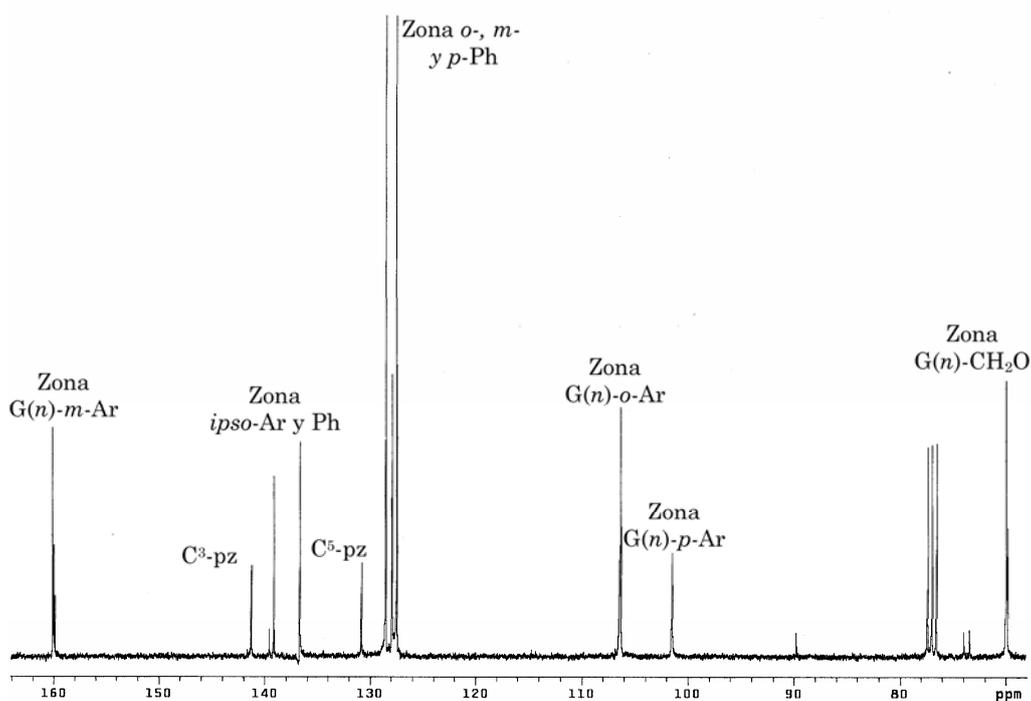


Figura 2.3.3. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligando 11.

La caracterización por espectrometría de masas ESI⁺/TOF, muestra en todos los casos los picos correspondientes a los iones moleculares más sodio y/o potasio además de fragmentaciones debidas a la pérdida de anillos de pirazol, siempre con distribuciones isotópicas que se ajustan a las calculadas (figura 2.3.4).

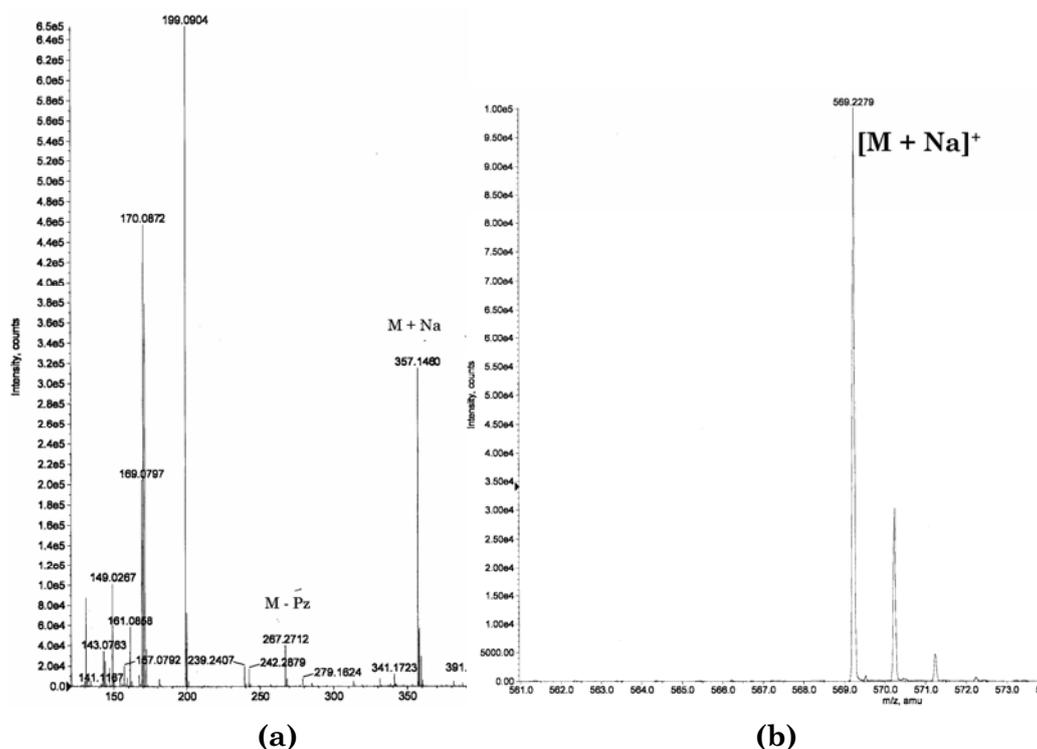
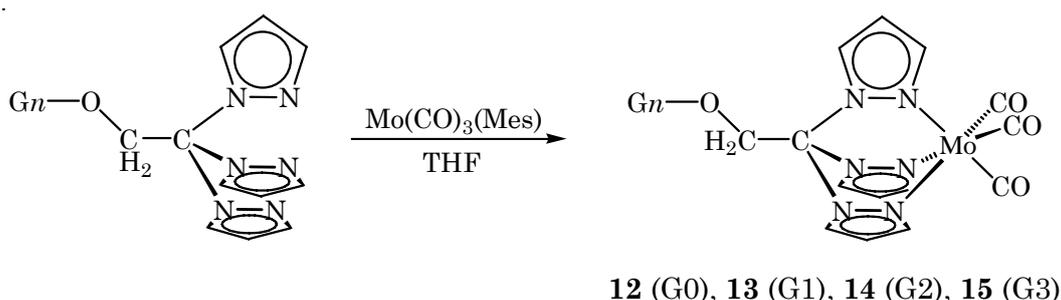


Figura 2.3.4. (a) Espectro de masas de 8; (b) Detalle del ion molecular más sodio de 9.

2.3.2- Síntesis y caracterización de los complejos (12-15)

Se ha elegido formar complejos de molibdeno con los ligandos **8-11** por la simplicidad sintética, fácil caracterización, y posibilidad de establecer comparación con el dendrímero carbosilano **7** y su modelo **5** discutidos anteriormente. La reacción del ligando **8** con $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\}]$ en THF a temperatura ambiente durante cinco horas lleva a la formación del complejo **12**, en un rendimiento superior al 90%, como un sólido amarillo que precipita parcialmente durante la reacción (esquema 2.3.2).

Siguiendo el mismo procedimiento, la reacción de los ligandos **9-11** con $[\text{Mo}(\text{CO})_3\{1,3,5\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3\}]$ en THF durante unas 4 horas, da lugar a los correspondientes metalodendrímeros (esquema 2.3.2). Tras la evaporación del disolvente y posterior lavado de los crudos con hexano o éter, se obtienen los productos **13**, **14** y **15** como sólidos amarillos, en rendimientos superiores al 80 %.



Esquema 2.3.2. Síntesis de los complejos dendríticos.

Los compuestos **12-15** son relativamente inestables, ya que pueden manejarse como sólidos al aire, pero necesitan ser almacenados bajo atmósfera inerte. En disolución son más inestables y deben tratarse bajo atmósfera de argón. En cuanto a su solubilidad, todos son solubles en disolventes polares como acetona o THF, mientras que son totalmente insolubles en alcanos. Al incrementarse la generación, se van haciendo solubles en disolventes aromáticos o CH_2Cl_2 .

En la caracterización estructural de **12-15** mediante espectroscopia IR, además de las bandas características del ligando pirazolilo y del dendrón, destacan las dos bandas intensas correspondientes a las vibraciones de tensión CO, como corresponde a complejos octaédricos tricarbonylo con una disposición *fac* de simetría local C_{3v} , y que aparecen alrededor de 1905 y 1790 cm^{-1} (figura 2.3.5). En estado sólido, la banda *e*

aparece ligeramente desdoblada debido probablemente a la pérdida de simetría producida por el entorno cristalino.

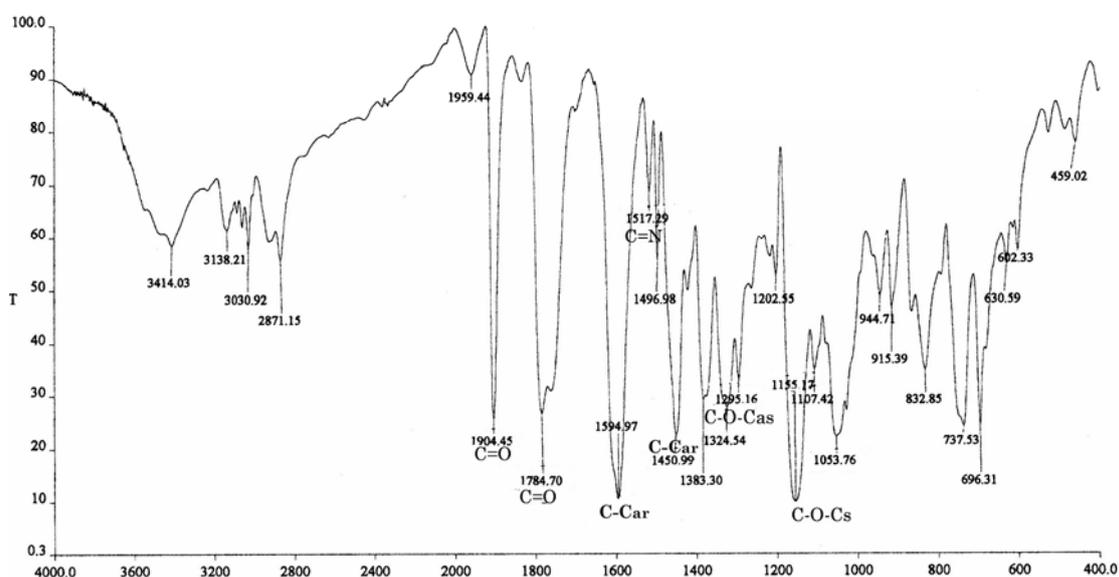
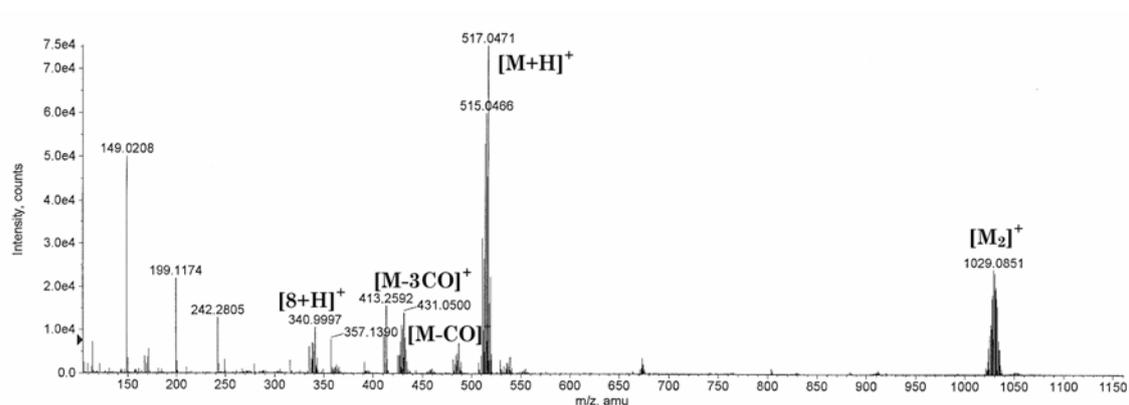
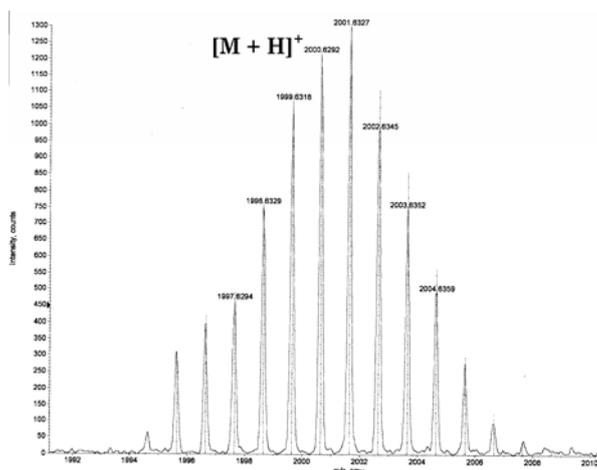


Figura 2.3.5. Espectro de IR del complejo 14.

En los espectros de masas ESI⁺/TOF de todos los complejos se observa el ion molecular, junto a picos correspondientes a la formación de dímeros, a la pérdida de carbonilos, y a fragmentos del ligando. Todas las señales presentan la distribución isotópica esperada. (figura 2.3.6).



(a)



(b)

Figura 2.3.6. (a) Espectro ESI⁺/TOF del complejo **12**; (b) Detalle del ion molecular de **15**.

Al igual que se ha comentado anteriormente para los derivados metálicos carbosilano **5** y **7**, los tres anillos pirazolilo en los complejos **12-15** aparecen como químicamente equivalentes en los espectros de RMN-¹H y ¹³C{¹H} en acetona a temperatura ambiente, con desplazamientos químicos similares para los tres multipletes. En lo que corresponde al dendrímico, el número de señales y la complejidad de los espectros va aumentando con la generación, al igual que pasa con los ligandos, observándose las resonancias en las mismas zonas características que en éstos (figura 2.3.7).

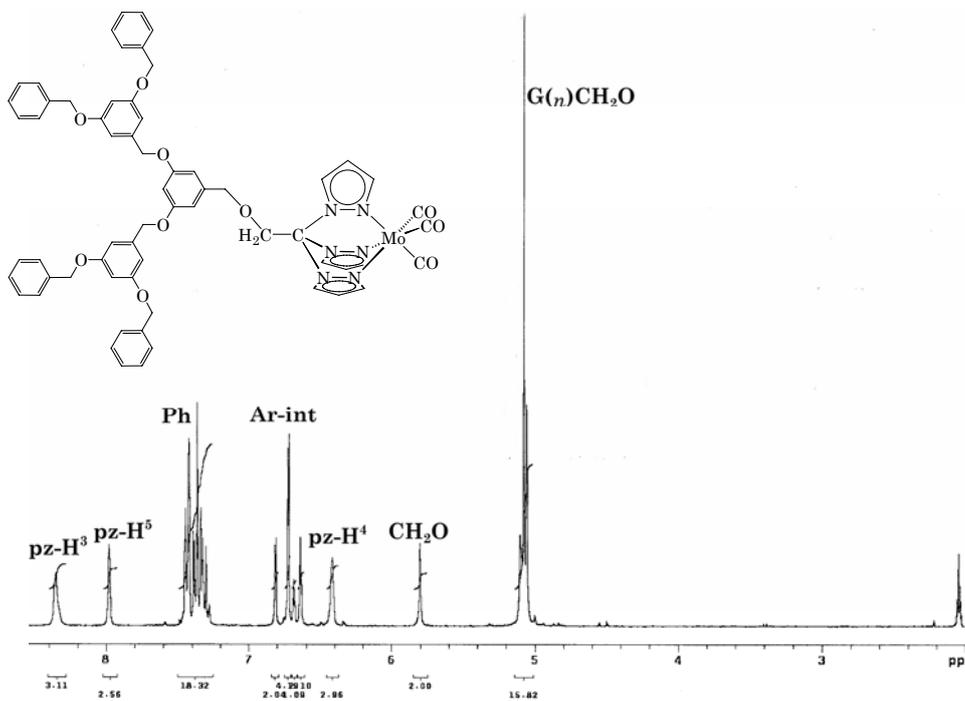


Figura 2.3.7. Espectro de ¹H-RMN del complejo **14**.

2.3.3- Medidas de radios hidrodinámicos por DOSY para los complejos 12-15

Los movimientos translacionales de las moléculas pueden ser estudiados midiendo la difusión mediante espectroscopia de RMN.²⁰ A partir de los datos de difusión, se puede calcular el radio hidrodinámico R_H de la molécula usando la ecuación de Stokes-Einstein (ecuación 2.3.1), donde K_B es la constante de Boltzman, T corresponde a la temperatura absoluta y η es la viscosidad de la disolución. Para ello es necesario asumir que las moléculas son esféricas y mucho mayores que las moléculas de disolvente, por lo que los radios así medidos son solamente estimativos.

$$R_H = \frac{K_B T}{6\pi\eta D}$$

Ecuación 2.3.1. Ecuación de Stokes-Einstein.

A partir de los valores de los coeficientes de difusión D de los complejos 12-15 (figura 2.3.8), medidos en acetona deuterada a 25 °C mediante experimentos DOSY,²¹ se calcularon los valores de los radios hidrodinámicos de los cuatro complejos (tabla 2.3.1).

Riley y colaboradores han publicado valores de radios hidrodinámicos para dendrones similares de tipo poli(bencil éter) con unidades de pireno en el punto focal en buenos disolventes, es decir, donde las estructuras dendríticas tienden a extenderse, y en malos disolventes, donde el dendrímero se contrae.²² Teniendo en cuenta el tamaño mayor del fragmento $[C(pz)_3Mo(CO)_3]$, el radio de los complejos en acetona deuterada concuerda con los medidos en el caso de los dendrímeros con el fragmento pireno en buenos disolventes como THF.

Tabla 2.3.1. Valores de difusión y radios de los complejos de molibdeno.

Compuesto	D (m ² /s)	R_H (Å)	R_H (Å) Ref.22
12 (G0)	13.4 x10 ⁻¹⁰	5.0	3.7
13 (G1)	11.3 x10 ⁻¹⁰	5.9	4.9
14 (G2)	9.1 x10 ⁻¹⁰	7.4	6.2
15 (G3)	6.5 x10 ⁻¹⁰	10.2	10

²⁰ Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 520.

²¹ (a) K. F. Morris, C. S. Johnson Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4291; (b) C. S. Johnson Jr., *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **1999**, 34, 203.

²² J. M. Riley, S. Alkan, A. Chen., M. Shapiro, W. A. Khan, W. R. Murphy Jr., J. E. Janson, *Macromolecules*, **2001**, 34, 1797.

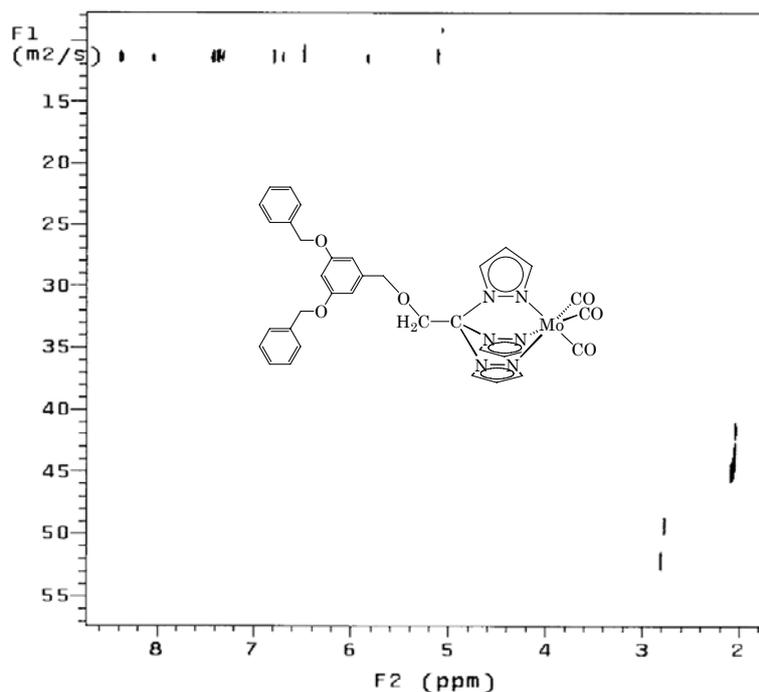


Figura 2.3.8. Espectro de difusión 2D para el complejo 13.

2.4- Conclusiones

La funcionalización del ligando tris(pirazolil)metano con dendrímeros en el carbono puente es posible, pero para no alterar su capacidad coordinativa es necesario utilizar un separador tan simple como $-\text{OCH}_2-$.

Del trabajo realizado en este capítulo se puede decir que la ruta sintética seguida para funcionalizar la periferia de dendrímeros carbosilano con ligandos tris(pirazolil)metano es útil, pero la escasa solubilidad de los dendrímeros metálicos obtenidos no ha permitido su aplicación más allá de una primera generación.

Se evidencia, por tanto, que la síntesis de metalodendrímeros periféricos de tipo carbosilano con poli(pirazolil)metanos, requiere la modificación del ligando anclante tanto para mejorar la solubilidad como para facilitar la coordinación a centros metálicos.

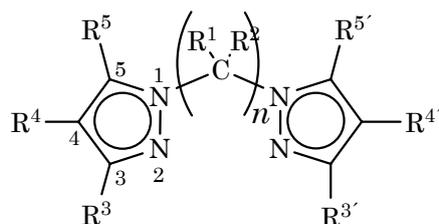
Utilizando métodos sintéticos análogos, se han preparado tanto dendrímeros como metalodendrímeros con dendrones tipo Fréchet funcionalizados en el punto focal que, al contrario de los periféricos, sí que

son solubles y han podido ser sintetizados y caracterizados hasta la tercera generación.

Capítulo 3. Dendrímeros y metalodendrímeros con ligandos bis(pirazolil)metano

3.1- Introducción y antecedentes

Los compuestos bis(pirazolil)alcano de fórmula general $(R_2C)_n(pz^x)_2$, constituyen una familia de ligandos flexibles y estables (esquema 3.1.1). Al igual que los tris(pirazolil)boratos, fueron introducidos por Trofimenko,¹ quien preparó el bis(pirazolil)metano mediante la reacción de pirazol con diclorometano en un autoclave a 150 °C.



Esquema 3.1.1. Bis(pirazolil)alcanos.

Posteriormente se han preparado ligandos del tipo $R_2C(pz^x)_2$ por reacción de la sal potásica del pirazol correspondiente con diiodometano, pero obteniendo rendimientos bajos que, a veces, pueden mejorarse empleando bases fuertes.² Años más tarde, Elguero y colaboradores perfeccionaron el procedimiento de Trofimenko para la síntesis de bis(pirazolil)metanos empleando el azol correspondiente y diclorometano en condiciones de transferencia de fase catalítica.³ Por métodos similares, Elguero ha descrito igualmente la síntesis de una gran variedad de bis(pirazolil)alcanos sustituidos.⁴ También se han preparado compuestos del tipo bis(azolil)metano o etano en ausencia de disolvente, usando condiciones de transferencia de fase sólido-líquido.⁵ Este procedimiento permite obtener mejores rendimientos en condiciones más suaves.

La introducción de sustituyentes en el carbono puente de ligandos bis(pirazolil)metano es facilitada por la acidez de sus protones. Así, la desprotonación con *n*-butil litio y posterior reacción de la sal de litio formada

¹ S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *70*, 5118.

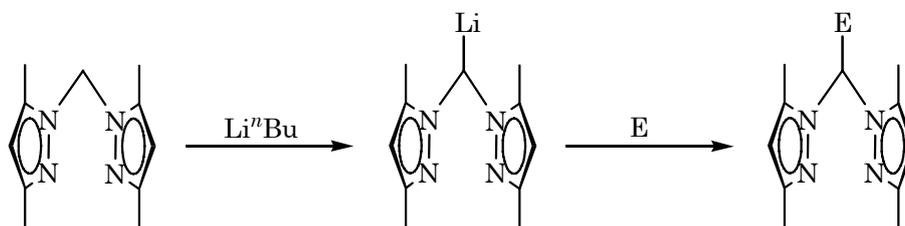
² H. Singh, P. Singh, *Chem. Ind. (London)*, **1978**, *4*, 126.

³ S. Juliá, P. Sala, J. del Mazo, M. Sancho, C. Ochoa, J. Elguero, J-P. Fayet, M-C. Vertut, *J. Heterocyclic Chem.*, **1982**, *19*, 1141.

⁴ (a) R. M. Claramunt, H. Hernández, J. Elguero, S. Juliá, *Bull. Chem. Soc. Fr.*, **1983**, *5*; (b) S. Juliá, J. M. del Mazo, L. Ávila, J. Elguero, *Org. Prep. Proced. Int.*, **1984**, *16*, 299.

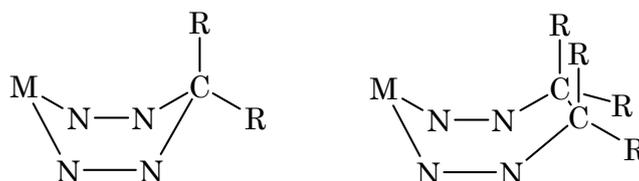
⁵ E. Díez-Barra, A. de la Hoz, A. Sánchez-Migallón, J. Tejada, *Heterocycles*, **1992**, *34*, 1365.

con electrófilos,⁶ ha permitido la síntesis de una amplia familia de compuestos conocidos como “heteroescorpionatos”, que ha sido desarrollada principalmente por Otero y colaboradores (esquema 3.1.2).⁷



Esquema 3.1.2. Síntesis general de heteroescorpionatos.

La química de coordinación de estos compuestos se encuentra mucho menos desarrollada que la de los derivados isoelectrónicos bis(pirazolil)borato. Sin embargo, los trabajos realizados con ellos se han multiplicado tras la mejora de los procedimientos sintéticos de forma que actualmente se conocen numerosos complejos con la gran mayoría de los metales.⁸ Se trata de ligandos neutros, dadores de cuatro electrones y que se coordinan a menudo de forma distinta a los boratos análogos, pudiendo formar metalaciclos estables de seis y siete miembros con una conformación de bote (esquema 3.1.3).



Esquema 3.1.3. Representación de metalaciclos de seis y siete eslabones.

En lo que a la química de los dendrimeros se refiere, el empleo de estos ligandos no ha sido todavía explorado, siendo el antecedente más cercano los híbridos, tridentados y aniónicos, bis(pirazolil)borato-fosfina de Ciriano y Casado discutidos en el capítulo anterior.⁹

⁶ A. Otero, J. Fernández-Baeza, J. Tejada, A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, E. Díez-Barra, A. Lara-Sánchez, M. Fernández-López, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 2367.

⁷ A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejada, A. Lara-Sánchez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2004**, 1499.

⁸ C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 663.

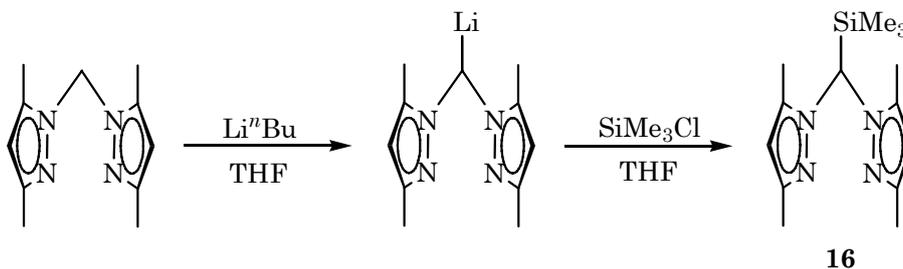
⁹ M. A. Casado, V. Hack, J. A. Camerano, M. A. Ciriano, C. Tejel, L. A. Oro, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 9122.

3.2- Dendrímeros de esqueleto carbosilano

Como modelo de los dendrímeros, estudiaremos primero la síntesis y reactividad del ligando bis(3,5-dimetilpirazolil)(trimetilsilil)metano. La elección concreta de este ligando se basa en los siguientes criterios: (a) el grupo trimetilsilil sirve como modelo de un carbosilano; (b) los sustituyentes metilo en los anillos pirazolilo mejoran la solubilidad, lo que es importante en los complejos dendríticos polimetálicos; (c) además, la sustitución en el carbono puente es más fácil que en los tris(3,5-dimetilpirazolil)metano ya que el metilo en posición 5 bloquea parcialmente dicho carbono;¹⁰ (d) finalmente, la relajación estérica que resulta de la ausencia de un tercer anillo pirazolilo debe permitir su funcionalización con dendrímeros y su coordinación quelato a complejos sin la necesidad de un grupo espaciador.

3.2.1- Síntesis y caracterización de los ligandos (16-18)

La reacción del $\text{H}_2\text{C}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2$ con *n*-butil litio en THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ permite preparar la sal de litio $\text{LiHC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2$, que reacciona *in situ* con un pequeño exceso de clorotrimetilsilano para dar **16**, que se obtiene en rendimientos superiores al 80 % como un sólido amarillo pálido, estable al aire y muy soluble en todos los disolventes orgánicos habituales (esquema 3.2.1). La sal de litio también puede prepararse en dietil éter a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ donde, después de alcanzar temperatura ambiente, precipita como un sólido de color amarillo pálido que puede ser almacenado en atmósfera inerte durante meses.

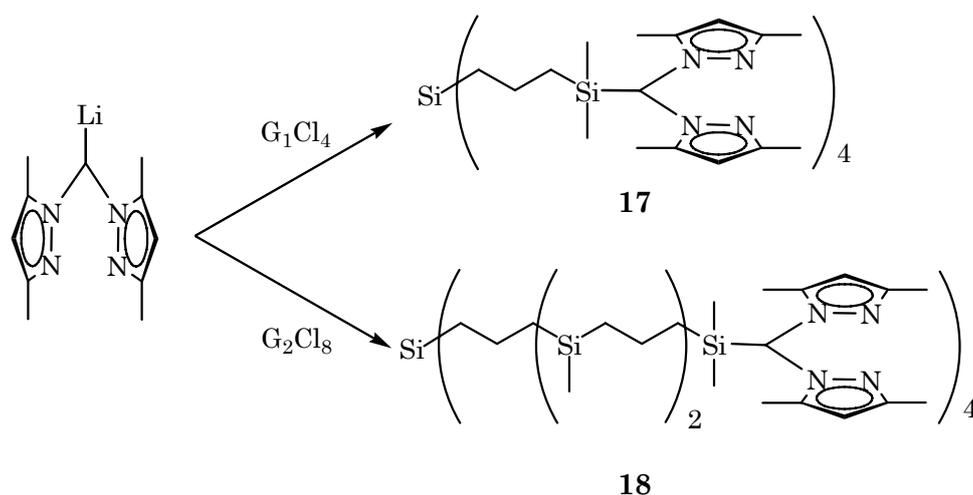


Esquema 3.2.1. Síntesis del ligando **16**.

Los dendrímeros **17** y **18** se obtuvieron por reacción de cuatro u ocho equivalentes de $\text{LiHC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2$ (ya sea preparado *in situ* o aislado previamente) con los carbosilanos $\text{G}_1\text{-Cl}_4$ y $\text{G}_2\text{-Cl}_8$ respectivamente, en THF

¹⁰ D. L. Reger, T. C. Grattan, *Synthesis*, **2003**, 350.

a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, con rendimientos próximos al 75 % tras su purificación (esquema 3.2.2). Con el fin de asegurar la funcionalización de todas las ramas del dendrímico, se puede añadir un pequeño exceso de la sal de litio que, tras su hidrólisis, puede ser separada de los ligandos dendríticos por sublimación en vacío de 10^{-2} mm Hg a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los dendrimeros **17** y **18** son aceites amarillentos, estables al aire y muy solubles en los disolventes orgánicos comunes.



Esquema 3.2.2. Síntesis de los ligandos **17** y **18**.

Los compuestos se han caracterizado empleando las técnicas habituales de espectroscopia de RMN de protón y carbono, IR, análisis elemental y espectrometría de masas.

En los espectros de IR de los ligandos **16-18** se observa una banda intensa en torno a 1550 cm^{-1} , característica de la vibración del enlace C=N de los anillos pirazolilo.

El espectro de masas de **16**, obtenido por ESI⁺/TOF, muestra los picos correspondientes al ion molecular y al ion molecular más sodio, además de fragmentos debidos a la pérdida de anillos pirazol. Por su parte, en los espectros de masas ESI⁺/TOF de los dendrimeros **17** y **18** se observan los picos debidos a los iones moleculares protonados a 1241.78 y 2794.70 respectivamente (figura 3.2.1).

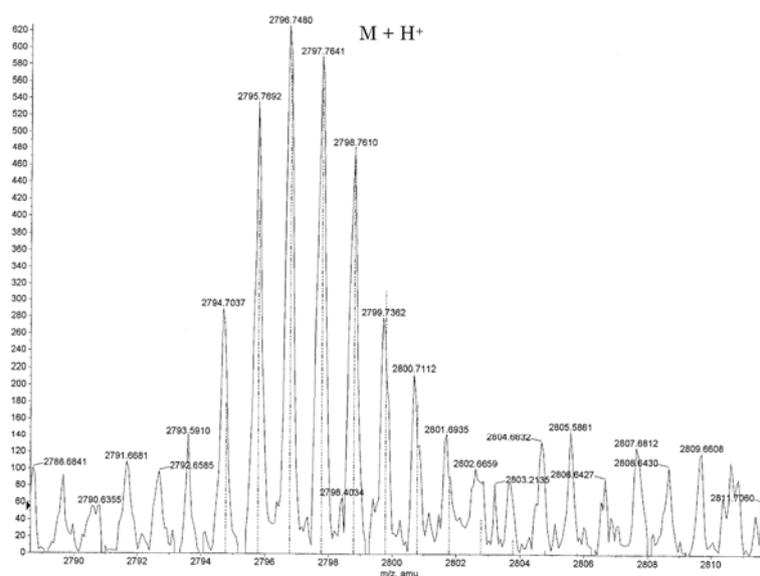


Figura 3.2.1. Ion molecular de **18**.

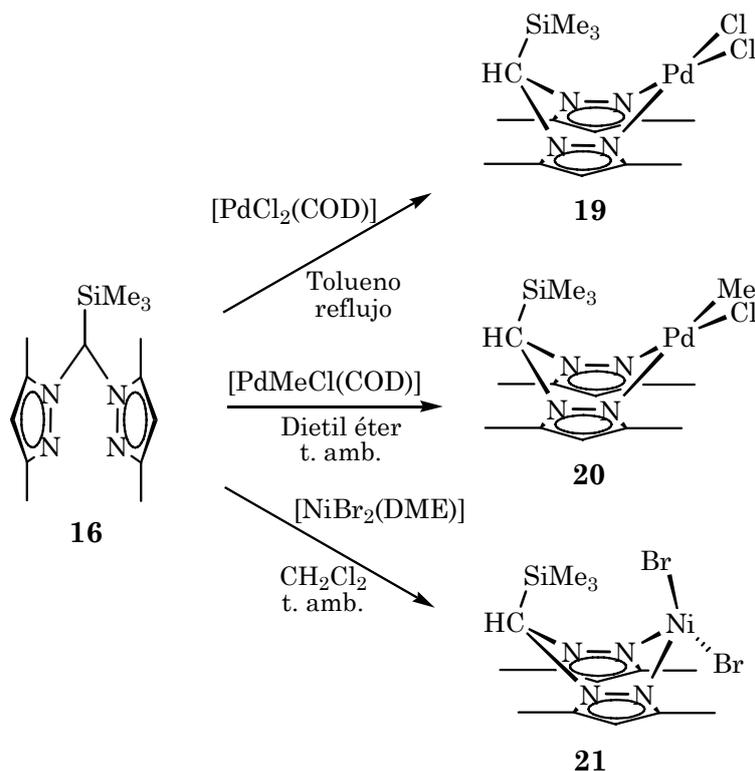
En los espectros de RMN de protón de **16-18** en cloroformo a 25 °C se observan dos singletes para los metilos en posición 3 y 5 de los anillos ($\delta \approx 1.94$ y 2.15 ppm respectivamente) y otro para el protón en posición 4 ($\delta \approx 5.75$ ppm), lo que indica que los pirazolilos son equivalentes (ver numeración en esquema 3.1.1). Las resonancias debidas a los grupos CH₂ del esqueleto dendrítico aparecen para **17** como tres multipletes a 0.41 ppm (SiCH₂), 0.73 ppm (CH₂SiMe₂) y 1.16 ppm (CH₂ del medio). En el caso de **18** se observan de nuevo tres multipletes a 0.47 ppm (SiCH₂ y CH₂SiMe), 0.74 ppm (CH₂SiMe₂) y 1.20 ppm (CH₂ del medio). El grupo SiMe₃ de **16** aparece a 0.20 ppm, el grupo SiMe₂ de **17** lo hace a 0.17 ppm y los grupos SiMe y SiMe₂ en **18** aparecen a -0.17 y 0.18 ppm, respectivamente.

3.2.2- Síntesis y caracterización de los metalodendrimeros (**19-26**)

El ligando **16** reacciona con [PdCl₂(COD)] en tolueno a reflujo o con [PdMeCl(COD)] en dietil éter a temperatura ambiente,¹¹ para dar cuantitativamente los complejos metálicos **19** y **20**, respectivamente, que se aíslan como sólidos estables al aire (esquema 3.2.3). El compuesto **19** es de color naranja mientras que **20** es de color blanco-grisáceo. Ambos son solubles en disolventes clorados y en polares como acetona, siendo el complejo **20** el más soluble de los dos.

¹¹ K. Li, J. Darkwa, I. A. Guzei, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *660*, 108.

Por otro lado, siguiendo el método descrito para la preparación de complejos de níquel(II) con ligandos pirazolilo no quelato,¹² se añade una disolución de **16** sobre una suspensión de $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ en diclorometano a temperatura ambiente. La suspensión inicial de color naranja vira rápidamente a rojo, transformándose finalmente en una disolución azul oscuro, de la que se aísla el complejo **21** con rendimientos del 90 % (esquema 3.2.3). Se trata de un sólido violeta, estable al aire y soluble en disolventes clorados y polares.



Esquema 3.2.3. Síntesis de los complejos con el ligando **16**.

Los complejos polinucleares de paladio **22-24** se preparan de forma similar a los complejos mononucleares correspondientes, con rendimientos superiores al 80%, a partir de los dendrimeros **17** y **18** y cuatro u ocho equivalentes de $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ y $[\text{PdMeCl}(\text{COD})]$ (esquema 3.2.4). La reacción se lleva a cabo en tolueno a 80 °C para los derivados dicloro, mientras que para los cloro(metilo) la primera generación se prepara en dietil éter a temperatura ambiente, pero la segunda se sintetiza en tolueno a 80 °C, ya que en éter precipita el producto antes de que se funcionalicen todas las ramas. A diferencia del complejo dicloro mononuclear **20**, la preparación de los metalodendrimeros no puede llevarse a cabo en tolueno a

¹² S. M. Nelana, J. Darkwa, I. A. Guzei, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 1835.

ESI+/TOF el ion correspondiente a $[M - CH_3]^+$, mientras que del espectro ESI+/TOF del derivado análogo dicloro y de los espectros de masas realizados mediante ESI/TOF y MALDI/TOF de los derivados de segunda generación no se obtuvo ninguna información.

Los espectros de RMN de protón y carbono en cloroformo a 25 °C muestran un único grupo de señales para ambos anillos pirazolilo en los complejos dicloro de paladio **19**, **22** y **23** y uno distinto para cada anillo en el caso de los complejos cloro(metilo) **20**, **24** y **25** (figura 3.2.2). La ausencia de planos de simetría en estos últimos también es responsable de la inequivalencia química de los dos metilos de cada grupo $SiMe_2$ del dendrímero, tanto en la primera como en la segunda generación (ver tablas 3.2.1 y 3.2.2).

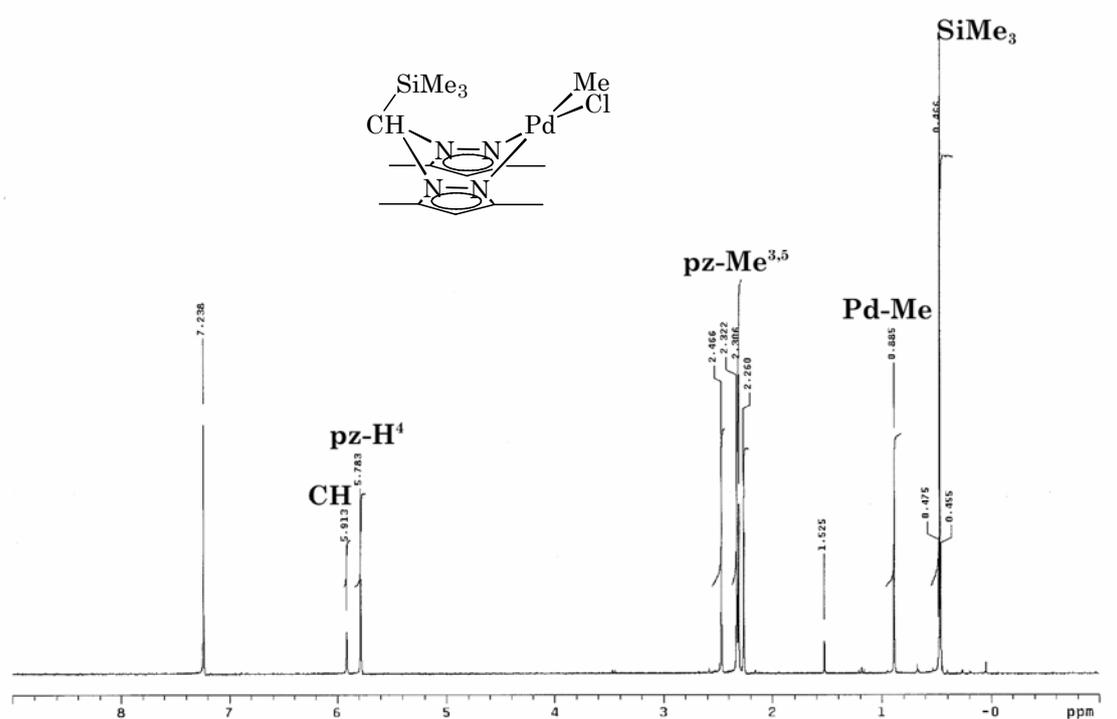


Figura 3.2.2. Espectro de RMN- 1H del complejo **20**.

Por otra parte, las resonancias del grupo $SiMe_3$ y los metilos de los anillos son desplazadas a campo más alto por la coordinación a paladio [$\Delta\delta$ ($SiMe_3$) = 0.48 ppm, $\Delta\delta$ (pz-Me³) = 0.66 ppm y $\Delta\delta$ (pz-Me⁵) = 0.16 ppm, en el derivado dicloro] (tabla 3.2.1). Estas variaciones son más pronunciadas en el complejo dicloro **17** debido a la combinación del desapantallamiento y de efectos anisotrópicos debidos a los ligandos cloro colocados en *trans* a los anillos de pirazol. Efectos semejantes se observan al comparar los datos

entre los dendrímeros y los metalodendrímeros correspondientes (tabla 3.2.2).

Tabla 3.2.1 Datos de RMN seleccionados de los complejos mononucleares.

Asignación		16	19	20	21
RMN- ¹ H CDCl ₃	SiMe ₃	0.20	0.68	0.47	-4.4
	pz-Me ³	1.94	2.58	2.26, 2.31,	38.5
	pz-Me ⁵	2.16	2.32	2.32 y 2.47	15.6
RMN- ¹³ C{ ¹ H} CDCl ₃	SiMe ₃	-1.2	-0.3	-0.2	
	pz-Me ³	10.8	15.3	14.1, 15.0	
	pz-Me ⁵	13.5	11.7	11.4, 12.0	
	pz-C ⁴	106.1	108.1	106.8, 107.4	
	pz-C ⁵	139.5	140.1	137.7, 139.4	
	pz-C ³	146.6	153.9	151.4, 151.5	

Tabla 3.2.2. Datos de RMN seleccionados de los metalodendrímeros.

Asignación		22	23	24	25
RMN- ¹ H CDCl ₃	SiMe ₂	0.68	0.68	0.43 0.46	0.44, 0.45
	pz-Me ⁵	2.35	2.33	2.27, 2.30,	2.28, 2.30,
	pz-Me ³	2.54	2.54	2.32 y 2.44	2.33 y 2.44
	pz-H ⁴	5.88	5.92	5.79	5.78, 5. 80
RMN- ¹³ C{ ¹ H} CDCl ₃	SiMe ₂	-1.1	-1.4	-1.4	-1.7, -1.5
	pz-Me ⁵	12.1	12.2	11.6, 12.2	11.5, 12.1
	pz-Me ³	15.4	15.3	14.2, 15.1	14.0, 15.0
	pz-C ⁴	108.2	108.2	106.8, 107.5	106.8, 107.5
	pz-C ⁵	140.8	141.1	138.0, 139.7	138.1, 139.9
	pz-C ³	153.4	153.5	151.2	151.3

Las resonancias de los grupos CH₂ del esqueleto dendrítico solapan de tal modo que, salvo en el derivado **22**, donde se observan los tres multipletes a 0.37 ppm (SiCH₂), 1.08 ppm (CH₂SiMe₂) y 1.26 ppm (CH₂CH₂CH₂), en los complejos polinucleares **23-25** se observan únicamente dos señales anchas a 0.4 y 1.1 ppm, aproximadamente, cuyas integrales coinciden con la suma de los protones del esqueleto dendrítico.

El complejo tetraédrico d⁸ de níquel(II) **21** es paramagnético, por lo que sus resonancias se desplazan notablemente de su posición diamagnética. Aunque no se han observado resonancias en el espectro de RMN-¹³C, las señales observadas en el espectro de RMN-¹H aparecen en un rango de unos 80 ppm, y son lo suficientemente estrechas y bien definidas como para poder ser asignadas en función de las integrales y de los tiempos

de relajación (figura 3.2.3). Los valores de desplazamiento así como los de los T_1 se discutirán más adelante en el apartado 3.3.4. Hay que destacar que se trata de complejos tetracoordinados, lo que se atribuye a que los sustituyentes metilo de los anillos, Me³ y Me⁵, dificultan la formación de especies octaédricas cuando se añade exceso de ligando.¹¹

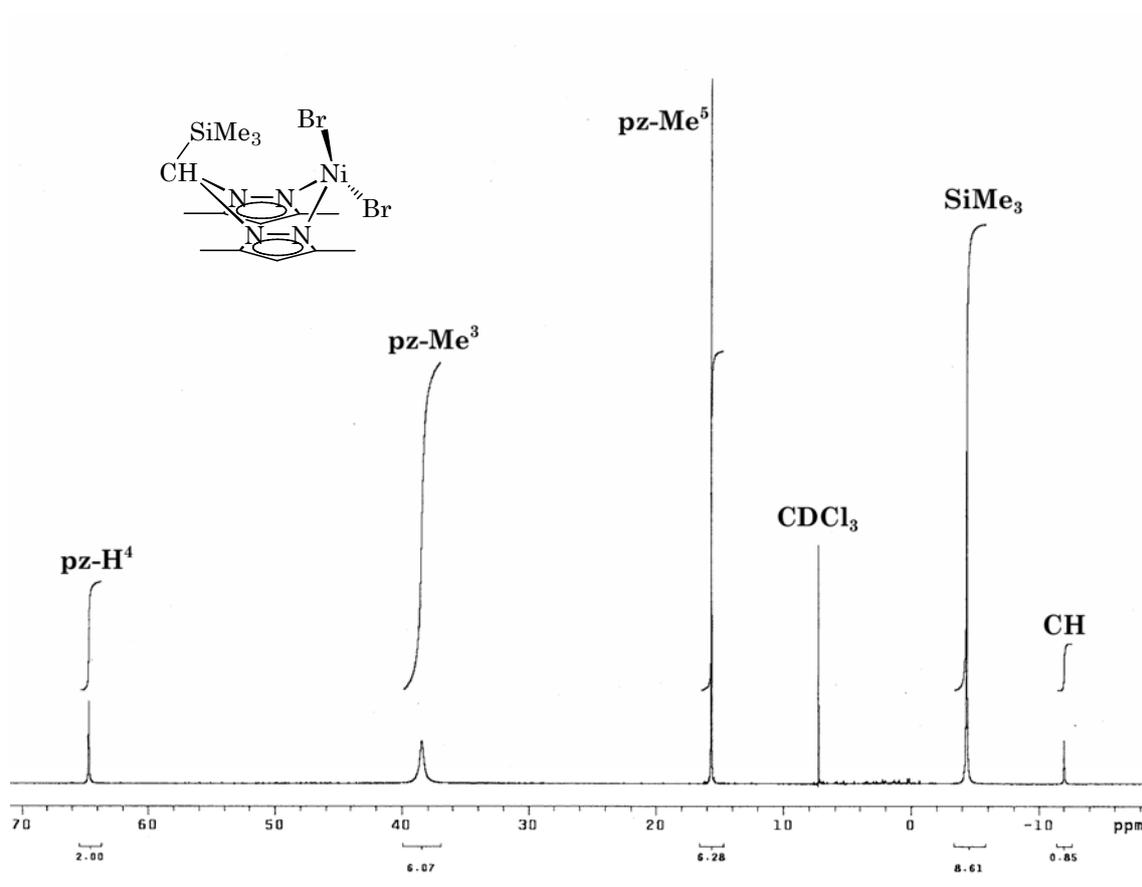


Figura 3.2.3. Espectro de RMN-¹H del compuesto 21.

También cabe destacar que en ninguno de los complejos de paladio se observa mediante RMN-¹H en disolución el intercambio bote-bote comentado en el capítulo anterior para el complejo de paladio 4. Esto se debe a la presencia de los metilos en posición 5 de los anillos de pirazol, que por repulsión con el grupo CH puente y el sustituyente de éste, confieren rigidez al metalacilo Pd-(N-N)₂-C impidiendo el intercambio entre conformaciones.

Por lenta evaporación de una disolución de 19 en una mezcla de CH₂Cl₂/pentano, se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X (figura 3.2.4).

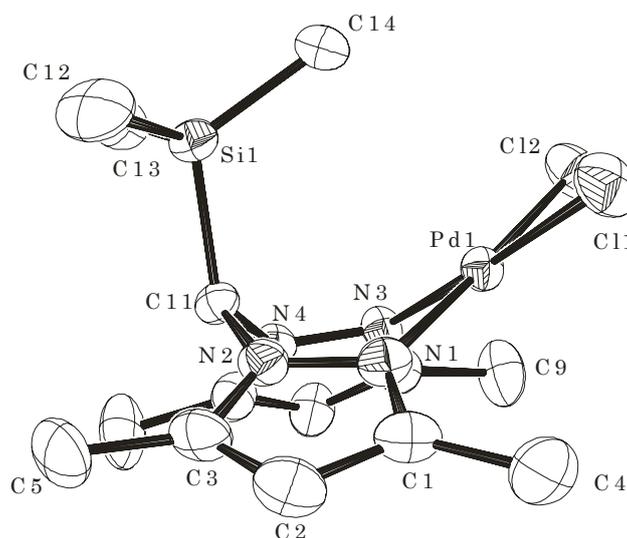


Figura 3.2.4. Diagrama ORTEP del complejo **19**.

Tabla 3.2.3. Valores seleccionados de distancias y ángulos de enlace del complejo **19**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Pd(1)-Cl(1)	2.2859(11)	Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	88.78(5)
Pd(1)-Cl(2)	2.2889(12)	N(1)-Pd(1)-N(3)	87.74(13)
Pd(1)-N(1)	2.039(3)	Cl(2)-Pd(1)-N(3)	91.70(9)
Pd(1)-N(3)	2.031(3)	Cl(1)-Pd(1)-N(1)	91.67(10)
C(11)-N(2)	1.460(5)	N(2)-C(11)-N(4)	108.3(3)
C(11)-N(4)	1.456(4)	Pd(1)···C(11)-Si(1)	90.35
C(11)-Si(1)	1.943(4)	C(12)-Si(1)-C(11)	102.85(19)
C(12)-Si(1)	1.858(5)	C(12)-Si(1)-C(13)	111.8(3)

La estructura de **19** en estado sólido está formada por moléculas discretas donde el átomo de paladio se encuentra en un entorno plano-cuadrado unido a los dos átomos de cloro y a los nitrógenos dadores del ligando quelato bis(pirazolilo). El metalaciclo Pd-(N-N)-C adopta una disposición de bote pronunciado, con el sustituyente trimetilsilil en posición axial evitando las repulsiones con los metilos en posición 5 de los anillos pirazolilo. Esta repulsión es la responsable de la rigidez del metalaciclo que ya se había observado mediante RMN-¹H. El sustituyente trimetilsilil se dispone perpendicular al eje Pd···C(11) y prácticamente simétrico respecto a los dos anillos de pirazol. La geometría alrededor del átomo de silicio es tetraédrica distorsionada, siendo la distancia Si(1)-C(11) sensiblemente más larga que las de los otros tres carbonos unidos a silicio. El ángulo C(14)-Si(1)-C(11) es mayor (117.82(19) °) que los formados por los carbonos C(13) y C(12) con Si(1)-C(11), que son de aproximadamente 103 °.

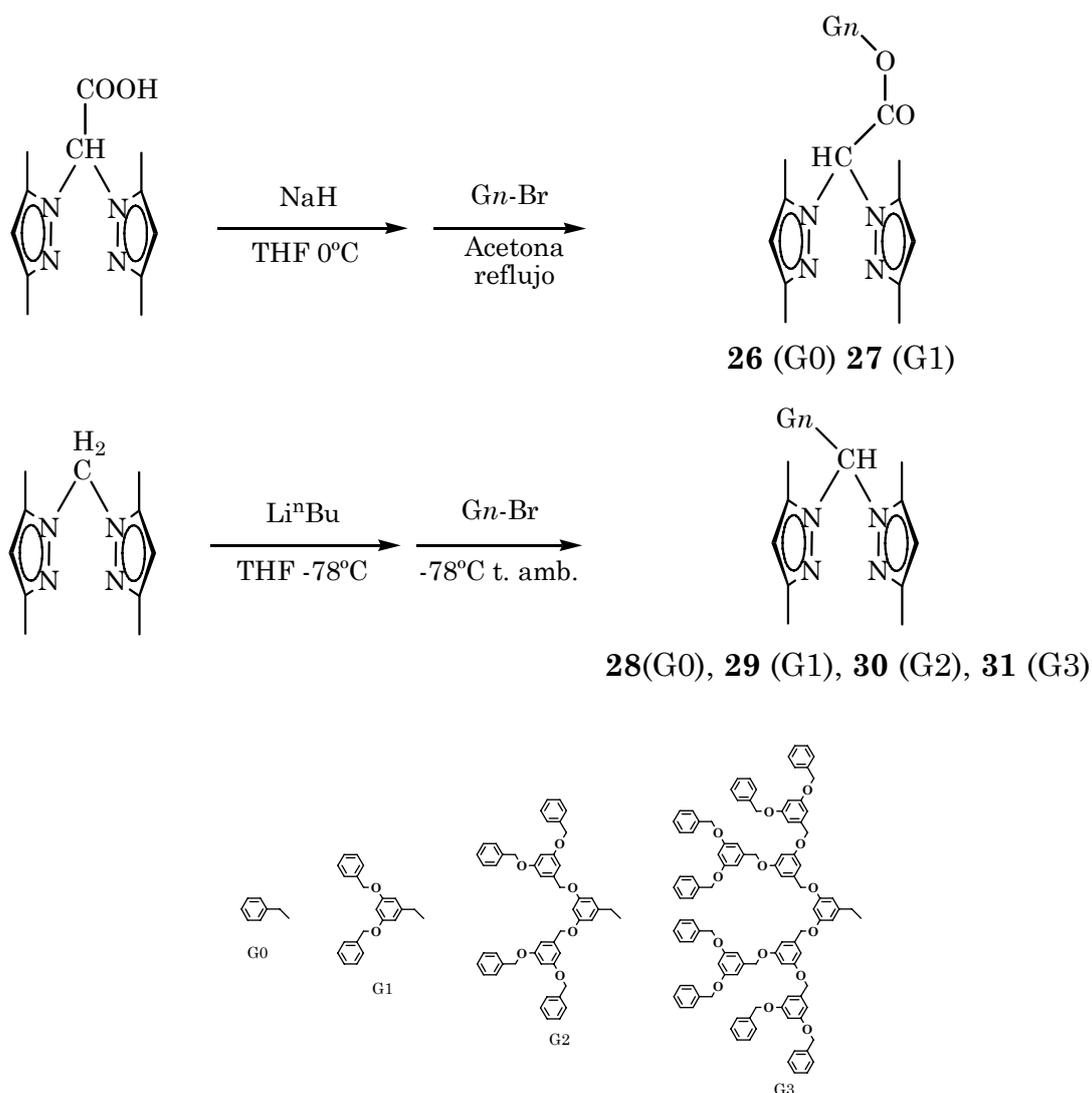
3.3- Dendrones poli(bencil éter)

En este apartado se describe la funcionalización del punto focal de dendrones poli(bencil éter) con los ligandos $\text{H}_2\text{C}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2$ y $\text{HOOCCH}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2$, además de la coordinación de estos compuestos dendronizados a complejos metálicos de molibdeno, níquel y paladio.

3.3.1- Síntesis y caracterización de los ligandos (26-31)

El grupo bencilo, al que nos referiremos aquí como G0, puede unirse a un ligando bis(pirazolil)metano a través de un grupo separador éster mediante la reacción entre la sal sódica del ácido $\text{HOOCCH}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2$, obtenida por la desprotonación de éste con hidruro de sodio en THF a 0 °C, y bromuro de bencilo en acetona a reflujo durante dos días. El crudo de reacción se extrae con pentano donde, después de concentrar la disolución, precipita el compuesto **26** en un rendimiento moderado (50 %) como un sólido blanco (esquema 3.3.1). La misma reacción de $\text{NaOOCCH}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2$ con el dendrón de primera generación G1-Br resultó extremadamente lenta e incluso, tras cuatro días a reflujo en acetona, el producto **27** se obtuvo en rendimientos muy bajos (< 25 %) y siempre impurificado con el ácido de partida. Por tanto, esta ruta sintética no resulta útil para la obtención de dendrímeros de generación superior.

La funcionalización de los ligandos bis(3,5-dimetilpirazolil)metano fue más rápida y efectiva uniendo directamente el bencilo al carbono puente del ligando. Así, mediante la reacción de la sal de litio $\text{LiHC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2$ y un pequeño exceso de bromuro de bencilo en THF a -78 °C se obtiene el ligando **28** con un rendimiento cercano al 80 % tras su recristalización en pentano. Siguiendo el mismo procedimiento, los dendrímeros **29-31** (G1-G3) se aíslan en rendimientos buenos (> 75 %) como sólidos blancos, a partir de la sal de litio $\text{LiHC}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2$ y los dendrones G n -Br (esquema 3.3.1). En la síntesis de todos ellos se emplea un ligero exceso de la sal de litio, como ya se hizo con los dendrímeros carbosilano, ya que es más fácil separar el ligando del crudo una vez hidrolizado, por sublimación o por solubilización en alcanos o éter, que eliminar restos sin reaccionar del dendrón G n -Br. Además, los dendrímeros **29-31** pueden purificarse también mediante cromatografía en columna.



Esquema 3.3.1. Síntesis de los ligandos **26-31**.

Todos los ligandos obtenidos son estables al aire. Los modelos G0 son solubles en todos los disolventes orgánicos comunes, mientras que los ligandos dendríticos lo son en disolventes clorados, aromáticos y polares, incrementándose su solubilidad con la generación.

En los espectros de IR en pastilla de bromuro de potasio, los ligandos **26-31** muestran las bandas de vibración características de los enlaces C=N a 1560 cm^{-1} y las bandas debidas a los C-C aromáticos a 1595 y 1455 cm^{-1} respectivamente. En los compuestos **26** y **27** se observa además, una banda intensa a 1761 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo del éster (CO). Por otro lado, en todos los ligandos dendronizados (G1-G3) aparecen las bandas de tensión debidas a los enlaces C-O-C, siendo éstas más intensas a medida que aumenta el tamaño del dendrón (figura 3.3.1).

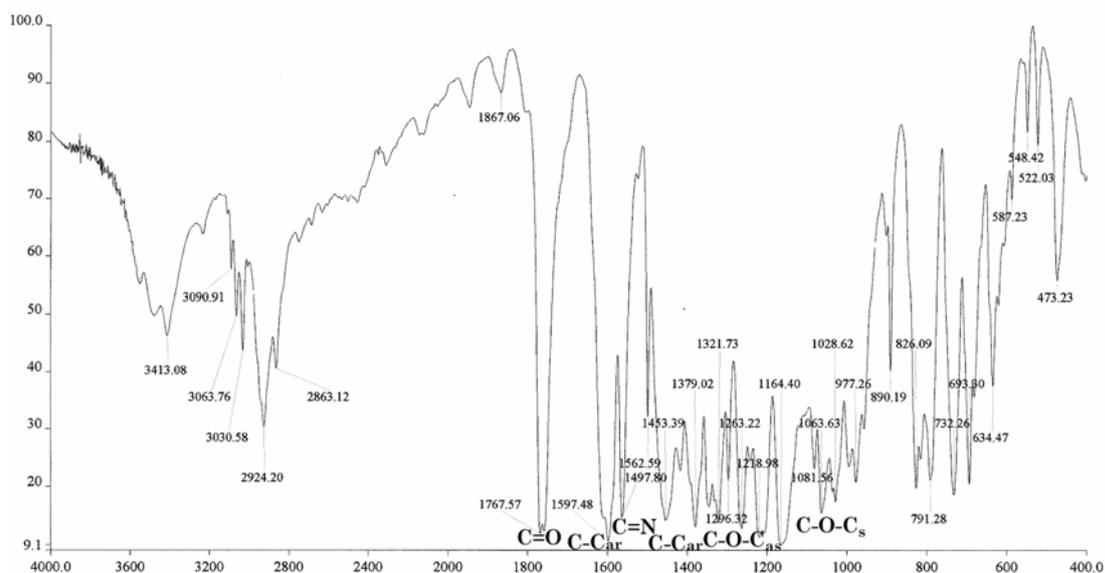


Figura 3.3.1. Espectro de IR del ligando 27.

En los espectros de masas APCI⁺ para **26** y ESI⁺/TOF para **27**, se observan los picos correspondientes al ion molecular de los compuestos a $m/z = 339$ y 551.26 respectivamente. En los espectros de masas ESI⁺/TOF obtenidos para los compuestos **28-31**, se observan los iones moleculares de todos ellos, viéndose también fragmentos debidos a la pérdida de anillos de pirazol para **28**, **29** y **30** (figura 3.3.2). El ligando **31** fue analizado usando las técnicas ESI⁺/TOF y MALDI/TOF, observándose en ambos casos el pico correspondiente al ion molecular protonado (figura 3.3.3).

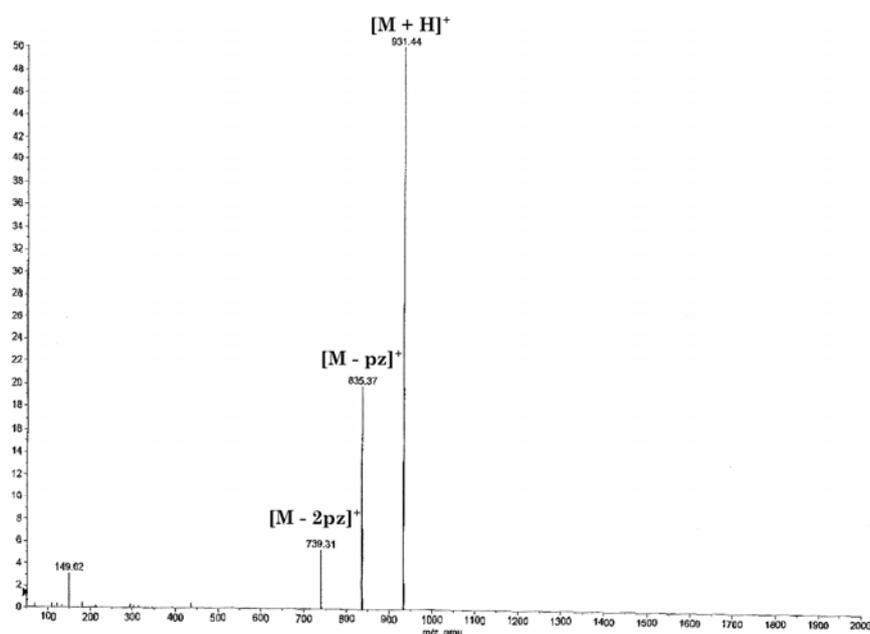


Figura 3.3.2. Espectro ESI⁺/TOF del ligando 30.

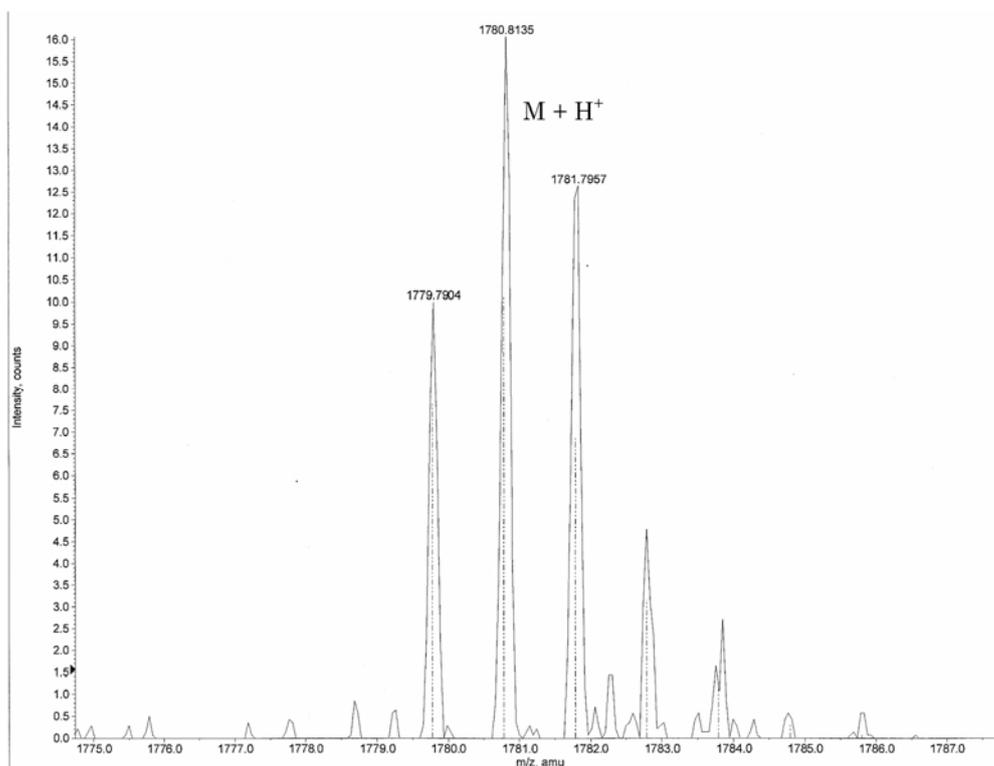
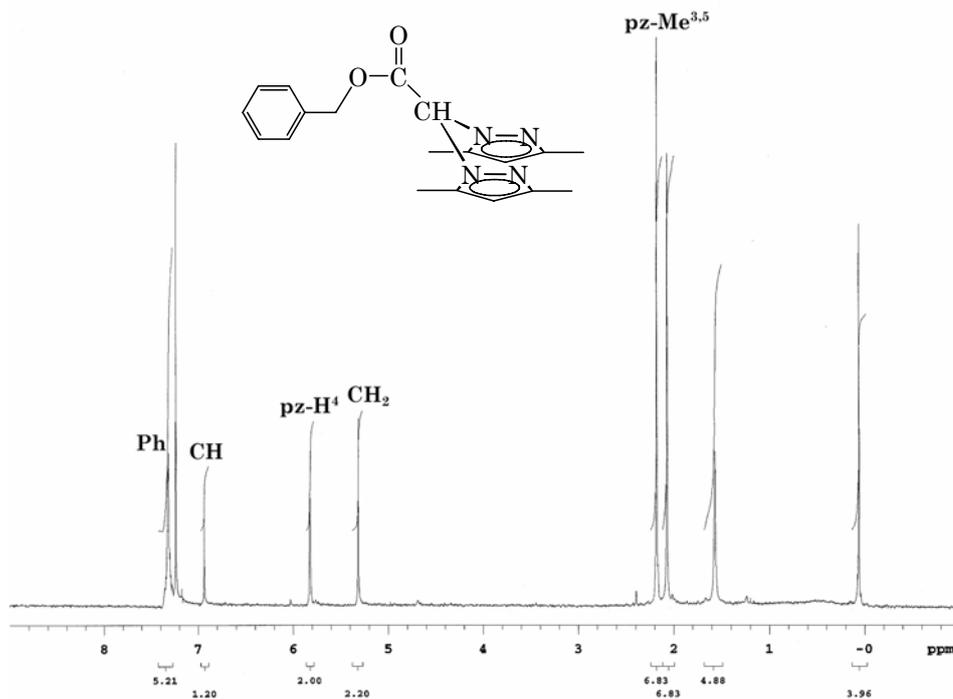
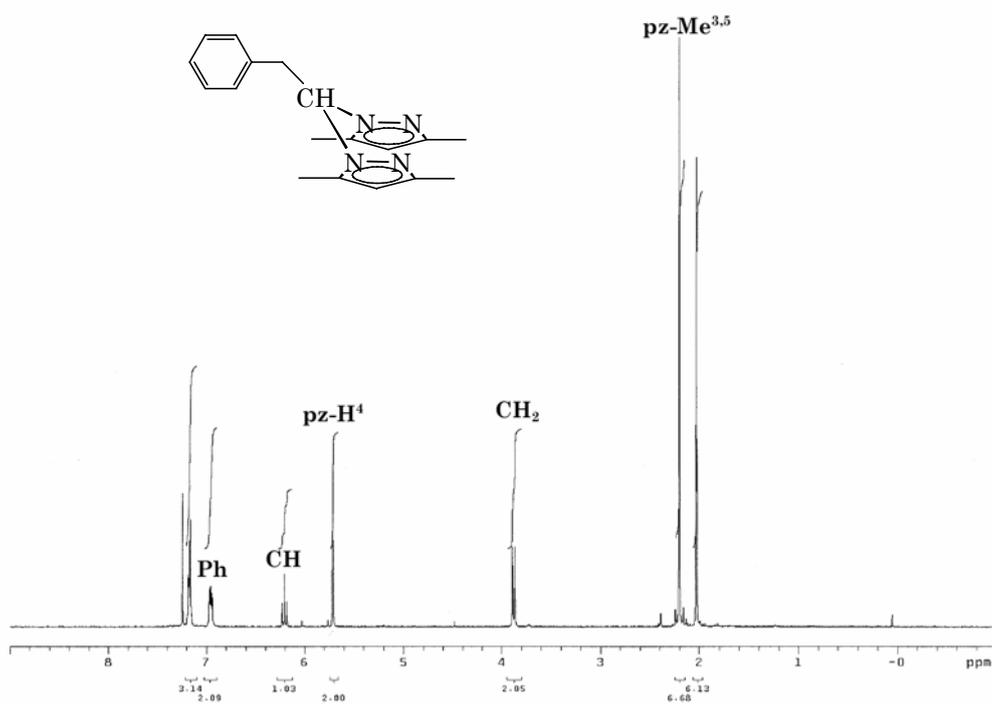


Figura 3.3.3. Espectro de MALDI/TOF del ligando 31.

La espectroscopia de RMN pone de manifiesto que los anillos de pirazol son equivalentes químicamente en todos los compuestos. Cabe destacar que, en el espectro de RMN-¹H en cloroformo (figura 3.3.4), se observa un desplazamiento a campo más bajo para los protones de los grupos CH y CH₂ enlazados al grupo éster de los ligandos **26** y **27** ($\delta = 6.94$ y 5.31 ppm) respecto a los de los compuestos **28-31** ($\delta = 6.20$ y 3.86 ppm). Los desplazamientos químicos de las señales debidas a la parte dendrítica aparecen en las zonas ya mencionadas en el capítulo anterior.



(a)

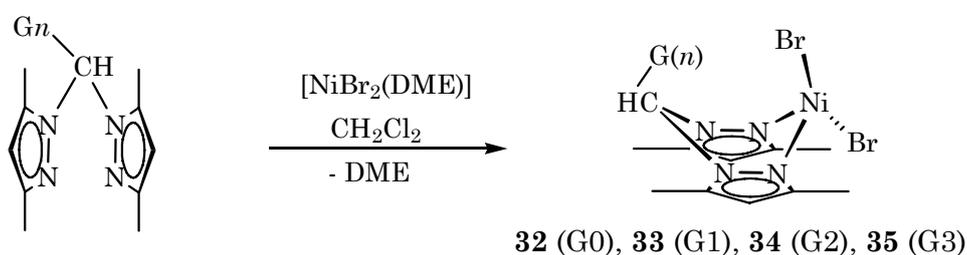


(b)

Figura 3.3.4. Espectros de RMN- ^1H de los ligandos 26 (a) y 28 (b).

3.3.2- Síntesis y caracterización de los metalodendrimeros de níquel (32-39)

La reacción de los ligandos **28-31** con $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ en diclorometano a temperatura ambiente permitió preparar los complejos dendronizados de níquel **32-35** en rendimientos elevados tras su purificación (G0 y $\text{G1} > 90\%$, G2 y $\text{G3} > 80\%$) (esquema 3.3.3). En todos los casos, la suspensión naranja inicial va oscureciéndose hasta llegar a una disolución de color azul oscuro indicativo de que la reacción ha finalizado. Hay que destacar que, a medida que aumenta la generación, el tiempo necesario para completar la reacción es mayor. Así, el complejo G0 (**32**) tarda en formarse entre 10-15 minutos, mientras que el de tercera generación (**35**) necesita algo más de 30 minutos.



Esquema 3.3.3. Síntesis de los derivados dibromo de níquel **32-35**.

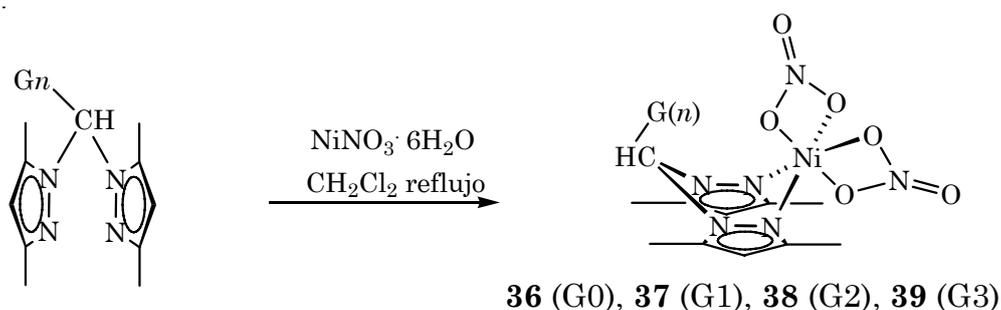
Los complejos **32-35** se obtienen como sólidos violetas que son estables al aire. Se disuelven en disolventes clorados y polares, incrementándose su solubilidad al aumentar la generación. En alcanos son insolubles y en tolueno pasan de ser totalmente insolubles en las generaciones 0 y 1 a ser solubles parcialmente en la segunda y bastante en la tercera.

Por otro lado, también se prepararon los derivados dinitrato de níquel análogos **36-39** en buenos rendimientos ($> 85\%$) mediante la reacción de los mismos ligandos con nitrato de níquel en diclorometano a reflujo durante 4 horas (esquema 3.3.4), procedimiento similar al descrito por Zargarian para la síntesis de complejos polipirazolilo análogos.¹³ El nitrato de níquel, utilizado en su forma hexahidratada, es muy poco soluble en el disolvente de reacción, pero se disuelve progresivamente a medida que reacciona con el ligando, formando una disolución de color verde intenso similar al del sólido de partida. Los excesos de nitrato de níquel pueden eliminarse fácilmente

¹³ (a) A. Michaud, F.-G. Fontaine, D. Zargarian, *Inorg. Chim. Acta.*, **2006**, *359*, 2592; (b) N. Baho, D. Zargarian, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 299.

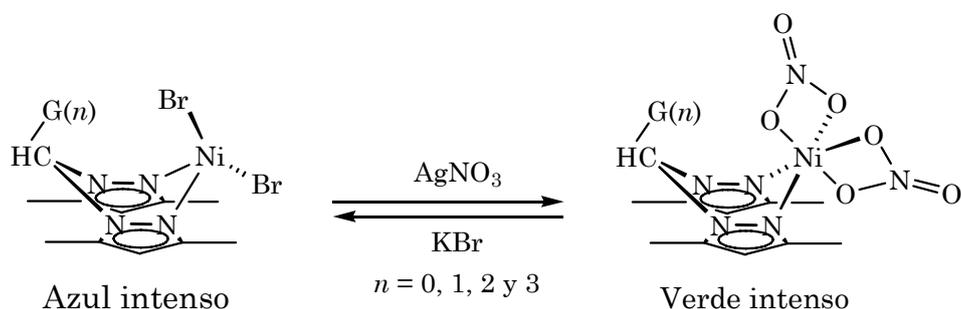
una vez terminada la reacción ya que en frío es totalmente insoluble en diclorometano.

Los complejos **36-39** se obtienen como sólidos verdes, estables al aire y presentan una solubilidad similar a la descrita anteriormente para los compuestos dibromo **32-35**.



Esquema 3.3.4. Síntesis de los derivados dinitrato de níquel **36-39**.

Los complejos dinitrato **36-39** pueden ser también preparados por tratamiento de los derivados dibromo **32-35** con nitrato de plata en acetona seca durante unas 6 horas (esquema 3.3.5). La disolución inicial de color azul oscuro cambia a verde, simultáneamente con la precipitación de bromuro de plata. El procedimiento es totalmente reversible ya que al tratar los complejos dinitrato con bromuro de potasio, se vuelven a obtener los complejos dibromuro con el consiguiente cambio de color.



Esquema 3.3.5. Conversión entre dibromo y dinitrato.

Todos los compuestos de níquel se han caracterizado mediante RMN- ^1H , IR, análisis elemental y espectrometría de masas. Además, la estructura cristalina de los complejos **32**, **36** y **37** se ha determinado mediante difracción de rayos X.

En el espectro de IR en pastilla de bromuro de potasio, la banda de vibración del enlace C=N de los anillos pirazolilo aparece a 1558 cm^{-1} para los derivados dibromo **32-35** y a 1562 cm^{-1} para los dinitrato **36-39**. Los complejos G0 muestran, además, las bandas de vibración de los enlaces C-C aromático mientras que los de generación 1-3 presentan adicionalmente las bandas de tensión C-O-C de los enlaces éter del dendrón en los valores habituales. En los complejos dinitrato también se identifican las bandas debidas a la vibración del enlace N=O (en torno a 1465 cm^{-1} , solapada con C-C aromático del dendrón) y las de tensión asimétrica y simétrica del grupo O-N-O (1270 y 1050 cm^{-1} respectivamente).

En el espectro de masas de los derivados dibromo **32-35** se observan, mediante la técnica de ESI⁺/TOF, los picos correspondientes a los iones moleculares menos uno o dos átomos de bromo, este último con menor intensidad, más los iones moleculares del ligando y fragmentaciones debidas a la pérdida de anillos pirazolilo de éstos. Además, se observan picos debidos a la pérdida de bromuro y adición de agua y un tercer anillo de 3,5-(dimetil)pirazol, que pudieran corresponder a especies hidratadas de fórmula $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{O})\{\text{RC}(\text{Me}_2\text{pz})_3\}]^+$. Para los derivados **34** y **35** se obtienen también especies dicatiónicas $[\text{Ni}\{\text{RC}(\text{Me}_2\text{pz})_2\}_2]^{2+}$. El complejo **35** fue analizado también usando la técnica MALDI/TOF, mostrando el espectro el ion molecular con la pérdida de uno o dos bromos, y especies bimetalicas $[\text{M}_2 - \text{Br}]^+$ y $[(\text{M} - \text{Br})_2]^+$.

En los espectros ESI⁺/TOF de los derivados dinitrato **36-38** (G0-G2) se observan picos correspondientes a especies del tipo $[\text{M} - 2\text{NO}_3 + \text{L} + \text{COOH}]^+$ y fragmentos debidos a los ligandos. Curiosamente, en el caso de **39** (G3), sí se observa el ion molecular, junto con el ion molecular más agua.

Tanto los complejos tetraédricos como los octaédricos de níquel son paramagnéticos ($S = 1$). En ambos casos, la relajación de los electrones desapareados es suficientemente rápida respecto de la escala de tiempos del RMN como para permitir su caracterización mediante esta técnica, puesto que el campo magnético electrónico disminuye menos efectivamente los tiempos de relajación longitudinal (T_1). En general, los complejos de la

primera serie de transición con estados de energía fundamental triplemente degenerados y con geometría tetraédrica o pseudo-tetraédrica tienen tiempos de relajación suficientemente largos que permiten obtener señales más definidas que otros con geometrías octaédricas,¹⁴ aunque éstos, como sucede con los derivados dinitrato descritos aquí, también pueden dar señales relativamente estrechas debido al desdoblamiento del campo nulo.¹⁵

Los espectros de RMN-¹H en cloroformo de los complejos **21** (ver apartado 3.2.4 y figura 3.2.2) y **32-35** muestran señales bien resueltas y definidas ($\Delta\nu_{1/2} \leq 120$ Hz) en un rango relativamente estrecho de entre -10 y 70 ppm (figura 3.3.5). La asignación de las señales se ha realizado en base a sus áreas y su posición en el espectro. También han sido útiles las medidas de T_1 ya que estos valores van siendo mayores conforme los núcleos se alejan del átomo paramagnético. La tabla 3.3.1 muestra los valores medidos de T_1 y las asignaciones de los protones próximos al punto focal donde se encuentra el centro metálico paramagnético.

Tabla 3.3.1. Desplazamientos y valores de T_1 los complejos de níquel.^a

Asignación	21		32		33		34		35	
	δ (ppm)	T_1 (ms)								
pz-H ⁴	64.7	36	69.3	33	69.6	26	69.7	37	69.9	37
pz-Me ³	38.5	4	21.4	5.2	21.4	5	21.4	5	21.2	5
pz-Me ⁵	15.6	125	4.1	110	4.0	96	4.0	93	4.0	92
CH	-12.0	26	-8.2	23	-8.2	26	-8.5	17	-8.4	23
CH ₂	-----	-----	-9.1	4.6	-9.3	<i>b</i>	-9.5	5	-9.4	<i>b</i>
SiMe ₃	-4.4	22	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

^a Valores de T_1 obtenidos a 300 MHz en CDCl₃; *b* Valor no utilizable.

¹⁴ (a) R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, W. Saunders, Philadelphia, **1977**; (b) I. Bertini, P. Turano, A. J. Vila, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 2833.

¹⁵ Ejemplos de espectros de RMN-¹H de complejos de níquel (II): (a) E. Szajna, P. Dobrowolski, A. L. Fuller, A. M. Arif, L. M. Berreau, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 3988; (b) C. Belle, C. Bougault, M.-T. Averbuch, A. Durif, J.-L. Pierre, J.-M. Latour, L. Le Pape, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8053; (c) R. C. Holz, E. A. Evdokimov, F. T. Gobena, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3808.

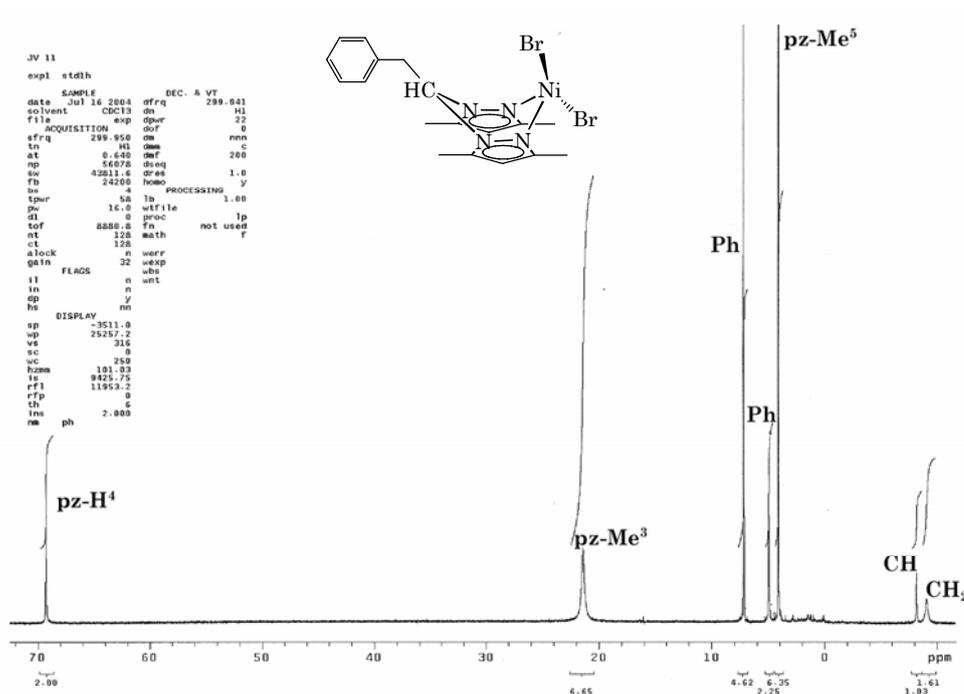


Figura 3.3.5. Ejemplo de RMN-¹H para el complejo **32**.

Como se puede observar en la tabla, entre los compuestos **32-35** apenas hay variación en los desplazamientos químicos de los protones cercanos al átomo de níquel. Sin embargo, los valores obtenidos para el derivado con el grupo trimetilsililo difieren sensiblemente con respecto a los anteriores. Esto se debe, en parte, a la sensibilidad de los parámetros de RMN-¹H en complejos paramagnéticos a la disposición que adopta la molécula en disolución. La diferencia de desplazamientos químicos de **21** se puede atribuir a las diferencias ligeras de conformación impuestas por un grupo relativamente voluminoso como es el trimetilsililo, haciendo que la influencia del centro metálico sobre esos protones sea distinta a la de los complejos **32-35**. Por otra parte, los valores de las señales correspondientes al dendrón en los compuestos **32-35** se acercan más a aquellos medidos en los ligandos diamagnéticos libres (7.8-7.2 frente a 7.4-7.2 en los fenilos externos, 7.0-6.5 frente a 6.7-6.2 en los arilos internos y 5.6-5.1 frente a 5.0-4.8 en los grupos CH₂O), con señales más estrechas ($\Delta\nu_{1/2} < 8$ Hz) y aumentando sus tiempos de relajación T_1 a medida que se alejan del átomo de níquel (84, 211 y 380 ms para los grupos CH₂O según se alejan del átomo metálico) (figura 3.3.6).

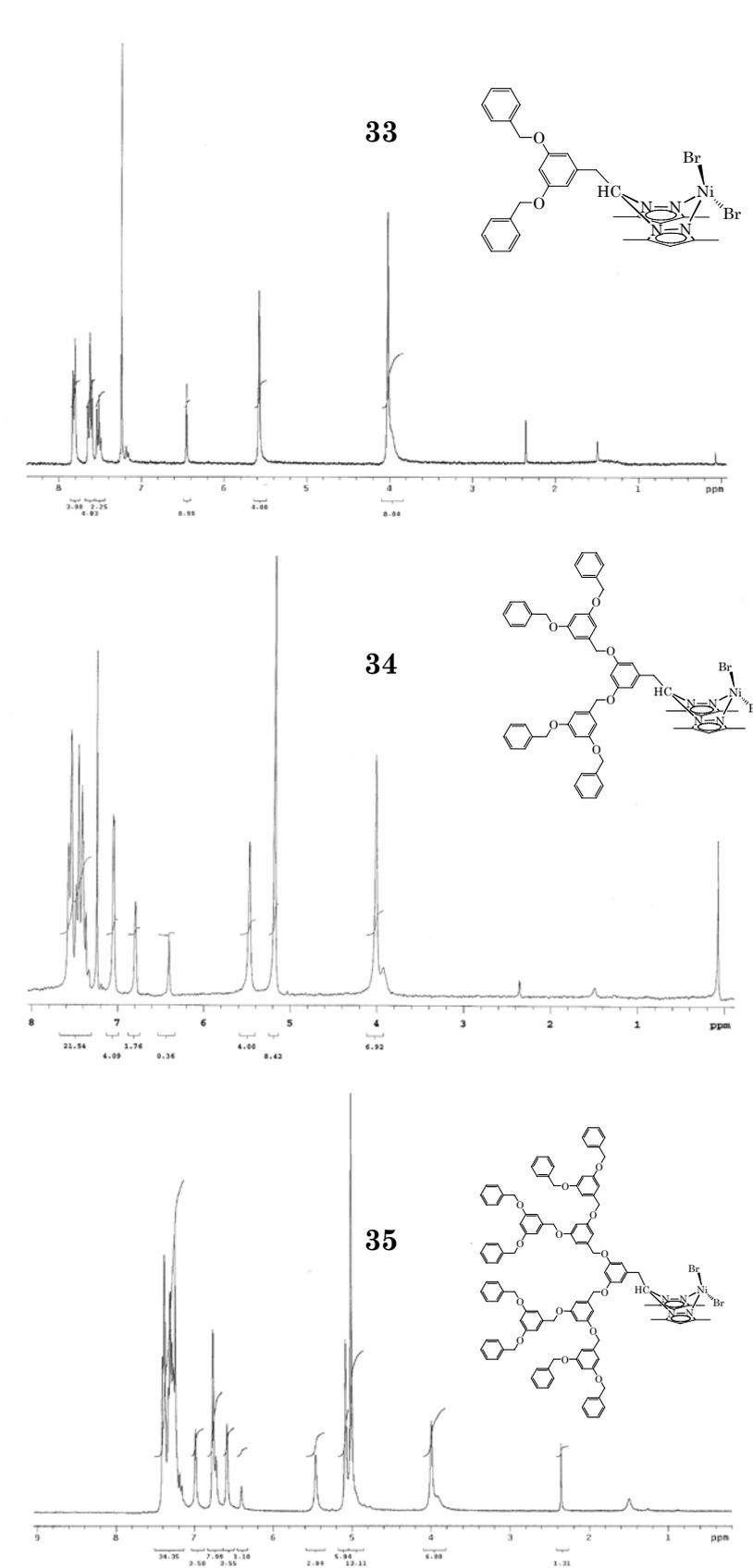


Figura 3.3.6. Ampliación de la zona diamagnética para los complejos 33-35.

En el caso de los derivados dinitrato **36-39**, las señales aparecen en un intervalo de entre -3 y 52 ppm. La anchura de la resonancia del metilo en posición 3, el más próximo al átomo de níquel, es mayor que en el caso de los derivados dibromo, de tal forma que no llega a observarse esa señal. En la figura 3.3.7 aparece el espectro de RMN- ^1H del complejo **37** y la ampliación de la zona diamagnética, donde se puede observar que las señales correspondientes al fragmento $\text{CH}_2\text{CH}(\text{3,5-Me}_2\text{pz})_2$ y la debida al protón *o*-Ar son las más anchas y desplazadas de su zona diamagnética.

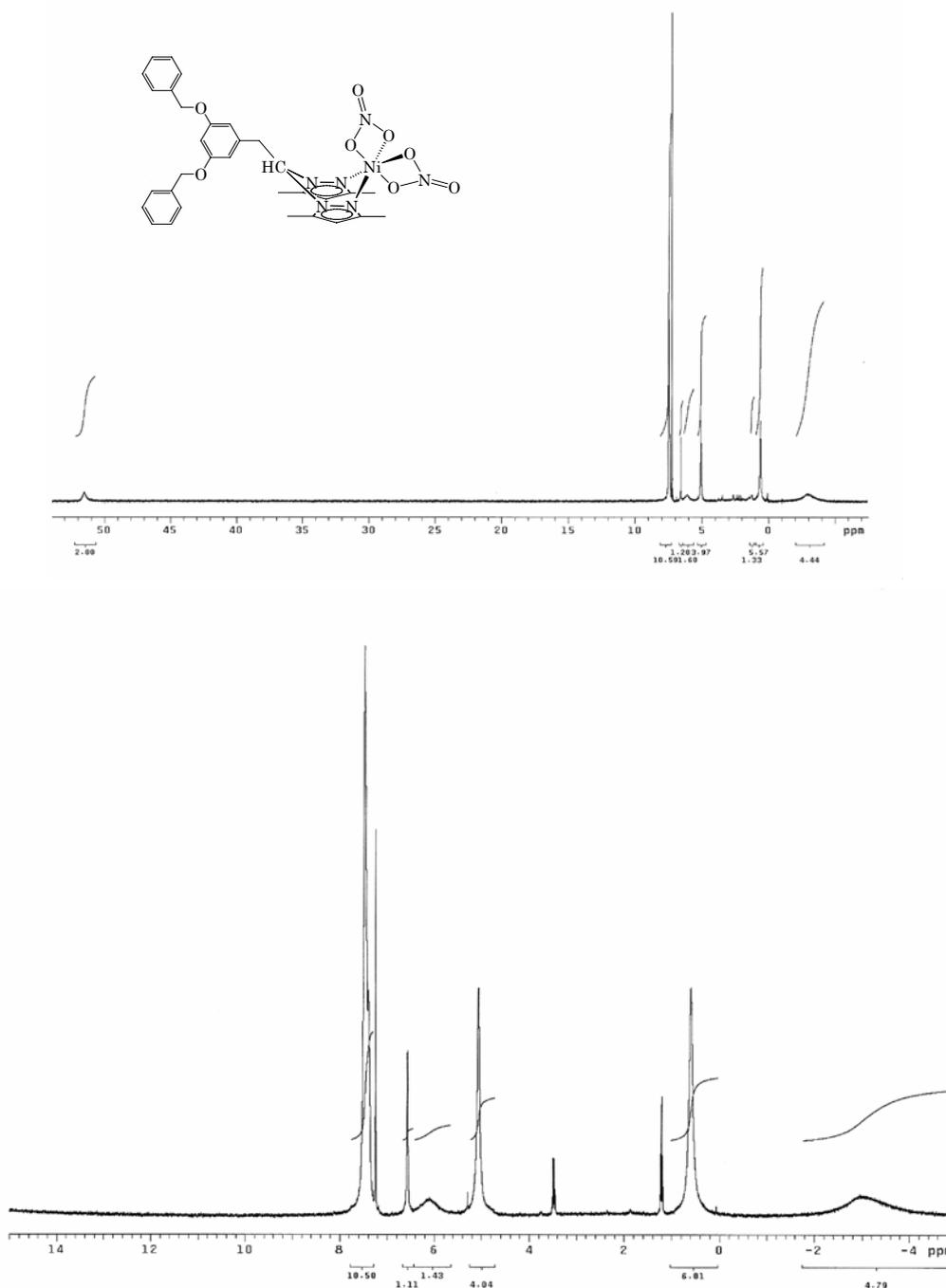


Figura 3.3.7. RMN- ^1H del complejo **37**.

Las estructuras en estado sólido para los compuestos **32**, **36** y **37** han sido estudiadas mediante difracción de rayos X. Los monocristales se obtuvieron por evaporación lenta de sus disoluciones en una mezcla de diclorometano/hexano.

En el caso del derivado dibromo (figura 3.3.8), la estructura consiste en moléculas discretas donde el átomo de níquel está unido a dos átomos de bromo y a dos nitrógenos del ligando quelato, con una geometría tetraédrica distorsionada. Las distancias medias de enlace Ni-Br [2.3648(14) Å] y Ni-N [1.996(6) Å] caen en el rango usual (tabla 4.3.2).¹¹ Por otra parte, los ángulos alrededor del centro metálico varían desde 118.17(5)° para Br(1)-Ni(1)-Br(2), hasta 93.9(2)° para el ángulo N(1)-Ni(1)-N(3). Esos ángulos están comprendidos entre 120° y 99° en el compuesto análogo con dos pirazolilos monodentados independientes. Las distorsiones en el complejo **32** son debidas a la repulsión estérica entre los voluminosos átomos de bromo y la presencia del ligando quelato que produce un ángulo N-Ni-N cerrado. El ángulo definido entre los planos N(1)-Ni(1)-N(3) y Br(1)-Ni(1)-Br(2) es de 88.4(1)°, prácticamente un ángulo recto.

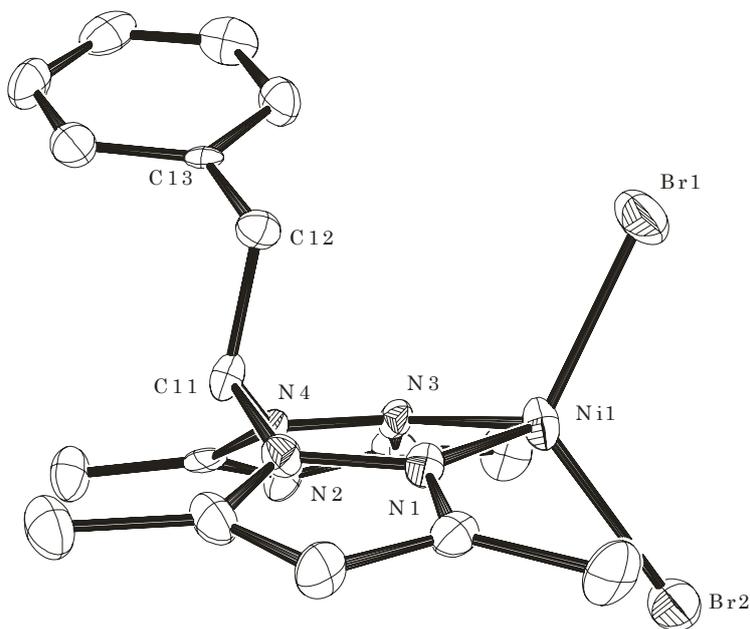


Figura 3.3.8. Diagrama ORTEP del complejo **32**.

El metalociclo C-(N-N)₂-Ni, formado por la coordinación del ligando bidentado, presenta una conformación de bote en la que el sustituyente bencilo ocupa una posición axial, evitando así la repulsión estérica que tendría en la posición ecuatorial con los grupos metilos de los C⁵ adyacentes. Se ha encontrado un resultado similar en varios complejos de paladio(II) con

ligandos $\text{RCH}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$ o Py), donde la repulsión entre el grupo R y los metilos de los pirazolilos confiere rigidez al metalaciclo, no observándose intercambio conformacional bote-bote en disolución.¹⁶ La conformación de bote es menos pronunciada en el lado del átomo de níquel que en el del metileno puente, como evidencian los ángulos entre el plano definido por $\text{N}(1)\text{-N}(2)\text{-N}(3)\text{-N}(4)$ con los planos $\text{N}(1)\text{-Ni}(1)\text{-N}(3)$ y $\text{N}(2)\text{-C}(11)\text{-N}(4)$ de $7.8(3)^\circ$ y $51.5(4)^\circ$, respectivamente.

El grupo bencilo está orientado asimétricamente respecto del hemiespacio que contiene al anillo de pirazol $\text{N}(3)\text{-N}(4)$, con un ángulo diedro definido por el enlace $\text{C}(12)\text{-C}(13)$ y el eje $\text{Ni}(1)\cdots\text{C}(11)$ de 114.6° . Esto provoca que los anillos de pirazol coordinados tengan diferentes inclinaciones, siendo los ángulos diedros entre el plano $\text{N}(1)\text{-Ni}(1)\text{-N}(3)$ y los anillos pirazolilos $\text{N}(3)\text{-N}(4)$ y $\text{N}(1)\text{-N}(2)$ de $25.0(2)^\circ$ y $19.9(2)^\circ$ respectivamente. Además, esta orientación asimétrica está acompañada de un contacto ligero entre uno de los protones bencílicos y el átomo de bromo más cercano [$\text{Br}(1)\cdots\text{H}(12\text{B}) = 2.94 \text{ \AA}$].

Tabla 3.3.2. Datos seleccionados de distancias y ángulos de enlace en el complejo **32**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ni(1)-Br(1)	2.3747(14)	Br(1)-Ni(1)-Br(2)	118.17(5)
Ni(1)-Br(2)	2.3549(14)	N(1)-Ni(1)-N(3)	93.9(2)
Ni(1)-N(1)	1.996(6)	Br(2)-Ni(1)-N(3)	110.12(19)
Ni(1)-N(3)	1.996(6)	Br(1)-Ni(1)-N(1)	108.85(19)
C(11)-N(2)	1.541(10)	N(2)-C(11)-N(4)	111.0(6)
C(11)-N(4)	1.446(9)	Ni(1) \cdots C(11)-C(12)-C(13)	114.6

Las estructuras cristalinas de los complejos **36** y **37** corresponden a moléculas monometálicas donde el átomo de níquel posee una geometría octaédrica distorsionada, con el centro metálico unido a dos nitrógenos dadores del sistema bis(pirazolil)metano y a dos ligandos nitrato que actúan como quelatos bidentados (figura 3.3.9). Como ocurría en el derivado dibromo, el metalaciclo formado por $\text{Ni}(\text{NN})_2\text{C}$ adopta una disposición de bote rígido con el sustituyente en posición axial, minimizando las repulsiones de los protones del grupo CH_2 con los grupos Me^5 de los anillos pirazolilo. La geometría distorsionada se debe al pequeño ángulo de mordedura de los ligandos quelato nitrato, de tal forma que los ángulos O-Ni-O de cada nitrato son mucho menores de 90° (entre 59 y 63°), mientras que los ángulos *trans*- O-Ni-O y *trans*- O-Ni-N tienen valores medios de 148 y

¹⁶ N. Arroyo, F. Gómez-de la Torre, F. A. Jalón, B. R. Manzano, B. Moreno-Lara, A. M. Rodríguez, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *603*, 174.

161°, respectivamente (tabla 3.3.3). Además, los distintos valores de las distancias Ni-O contribuyen a que las distorsiones sean más evidentes (Ni(1)-O(2) y Ni(1)-O(4) mayores que Ni(1)-O(1) y Ni(1)-O(5)). Estas diferencias en los valores de las distancias se deben a la distinta influencia trans de cada uno de los ligandos quelatos: pirazolilo mayor que η^2 -O₂NO.¹³

Los sustituyentes bencílicos se disponen asimétricamente respecto del metalacilo, con ángulos diedros, definidos por los ejes moleculares Ni··C(11) y los enlaces C(12)-C(13), con valores de 123.3 y 125.2 °.

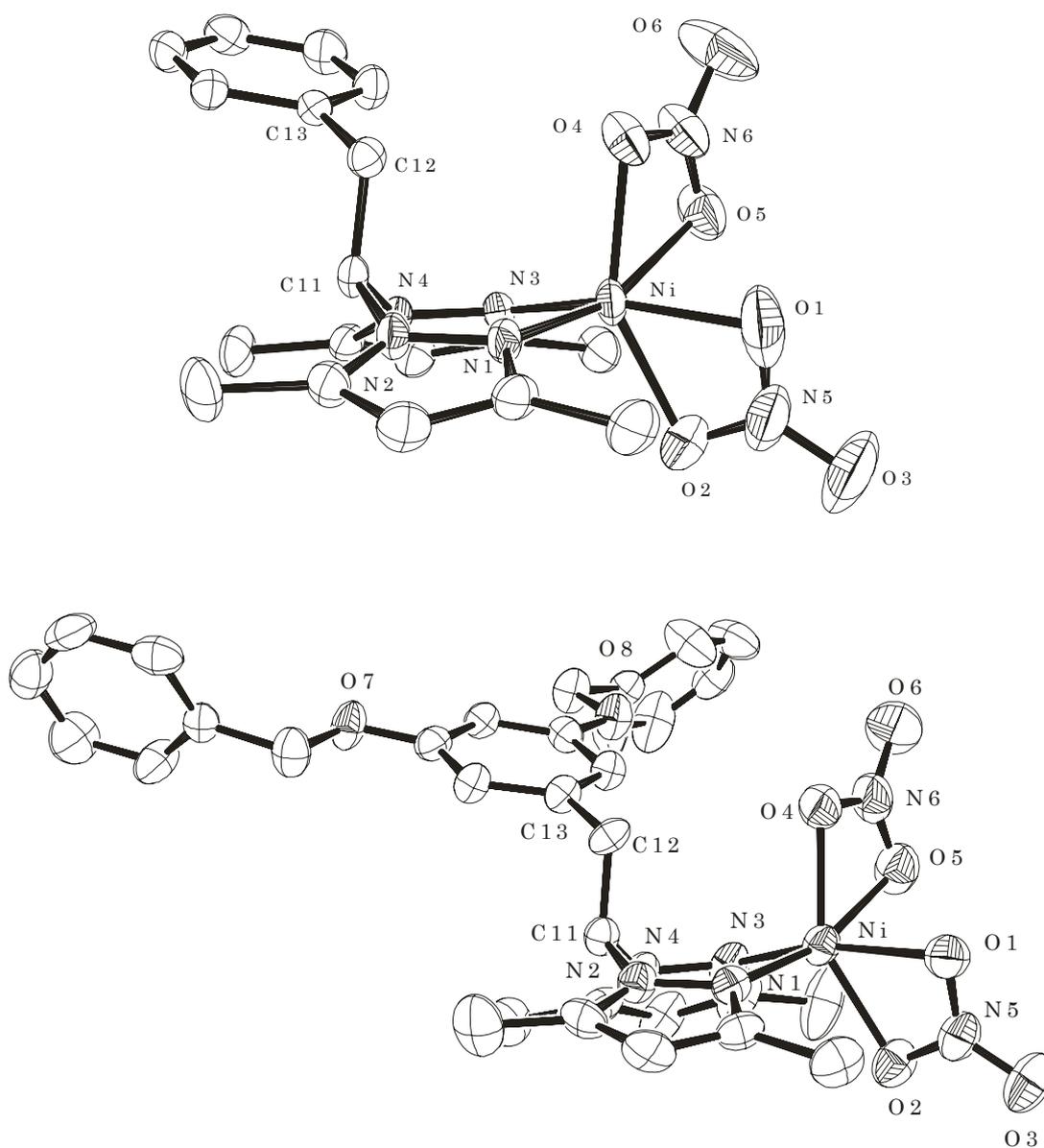


Figura 3.3.9. Diagramas ORTEP de los complejos 36 y 37.

Tabla 3.3.3. Datos seleccionados de distancias y ángulos de enlace de **36** y **37**.

Distancias (Å)	36	37	Ángulos (°)	36	37
Ni(1)-O(1)	2.102(4)	2.111(4)	N(1)-Ni(1)-N(3)	91.82(13)	90.88(17)
Ni(1)-O(2)	2.090(4)	2.099(3)	O(4)-Ni(1)-O(5)	59.13(13)	61.05(16)
Ni(1)-O(4)	2.116(3)	2.093(4)	O(1)-Ni(1)-O(2)	62.8(2)	62.18(14)
Ni(1)-O(5)	2.207(4)	2.178(4)	N(1)-Ni(1)-O(1)	100.82(17)	99.12(15)
Ni(1)-N(5)	2.473	2.495	N(3)-Ni(1)-O(4)	102.19(13)	102.01(16)
Ni(1)-N(6)	2.558	2.532	N(2)-C(11)-N(4)	110.7(3)	110.3(4)
N(6)-O(6)	1.236(6)	1.220(6)	O(1)-Ni(1)-O(4)	90.7(2)	92.09(15)
N(5)-O(3)	1.227(7)	1.219(5)	O(2)-Ni(1)-O(4)	147.92(15)	149.09(16)
Ni(1)-N(1)	2.078(3)	2.061(4)	N(1)-Ni(1)-O(5)	159.85(14)	163.21(16)
Ni(1)-N(3)	2.045(3)	2.037(4)	N(3)-Ni(1)-O(1)	160.0(2)	160.61(16)
C(11)-N(2)	1.471(4)	1.474(6)	O(4)-N(6)-O(5)	115.1(4)	114.8(5)
C(11)-N(4)	1.459(5)	1.451(6)	O(4)-N(6)-O(6)	123.1(4)	121.9(6)

3.3.3- Estudio conformacional de los complejos paramagnéticos **32-35** por RMN-¹H

Como se ha visto anteriormente, los parámetros de RMN-¹H en complejos paramagnéticos dependen de la disposición que adoptan las moléculas en disolución. Esto se puede expresar matemáticamente mediante la ecuación de Solomon (ecuación 3.3.1) que, asumiendo que la relajación tiene lugar a través del espacio mediante un mecanismo dipolar, relaciona los tiempos de relajación longitudinal (T_1) de un protón dado con la inversa a la sexta de la distancia de dicho protón al átomo metálico.¹⁷ De esa forma, las distancias y los valores de los tiempos de relajación se pueden calcular unos a partir de los otros empleando dicha ecuación y tomando una resonancia dada como referencia. Para protones próximos al centro paramagnético, la aportación diamagnética a los valores de T_1 puede despreciarse.

$$T_{1 \text{ calc}}^{-1} = T_{1 \text{ ref}}^{-1} (d_{M \cdots H} / d_{M \cdots H \text{ ref}})^{-6}$$

Ecuación 3.3.1. Ecuación de Solomon.

Como referencia se ha utilizado el protón en posición 4 de los anillos de pirazol, debido a que la distancia de éste al átomo de níquel no debe sufrir cambios significativos ni de un complejo de una generación a otra, ni con la propia dinámica de la molécula. Como distancia de referencia del

¹⁷ (a) I. Solomon, *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 559; (b) L.-J. Ming, H. G. Jang, L. Que Jr., *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 359; (c) J. M. Brink, R. A. Rose, R. C. Holz, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2878.

protón al centro metálico se ha tomado la determinada por difracción de rayos X del complejo **32**. Las diferencias entre los valores de las distancias calculadas a partir de los T_1 y las obtenidas en la estructura de rayos X para **32** no superan el 12% (tabla 3.3.4), lo que implica que la molécula en disolución adopta una disposición promedio similar a la encontrada en estado sólido, con los anillos de pirazol en una conformación de bote y con el sustituyente bencilo en posición axial. Mediante cálculos conformacionales usando estructuras optimizadas MM2 se encuentra que la disposición de mínima energía se acerca mucho a la adoptada en estado sólido, donde el ángulo diedro Ni...CH-CH₂-Ph es de 118.9° por los 121.0° encontrados en la estructura optimizada. Dada la similitud de los valores de T_1 en los protones próximos al átomo de níquel de los complejos **32-35**, se puede decir que la disposición del metalaciclo es común para todas las generaciones (tabla 3.3.1).

Por otra parte, examinando los espectros de RMN-¹H del complejo **32** en un rango de temperaturas entre 224-323 K, se puede observar que las resonancias se mueven hacia la zona diamagnética según aumenta la temperatura, exhibiendo el comportamiento típico esperado por la ley de Curie. Así, las variaciones de los desplazamientos químicos frente a la temperatura se ajustan a rectas con coeficientes de correlación mayores de 0.99, con la única excepción de los pz-Me⁵ (figura 3.3.10 y tabla 3.3.5). Sin embargo, la ordenada en el origen a 0 K⁻¹ para las resonancias correspondientes al fragmento CH₂CH(3,5-Me₂pz)₂ difieren mucho del valor esperado para sus desplazamientos diamagnéticos (por ejemplo δ (H⁴) = -18.5 frente a 5.71 en el ligando libre o frente al análogo de paladio descrito más adelante). El ajuste mejora cuando se usa un polinomio de segundo orden, con las ordenadas en el origen fijadas con los correspondientes desplazamientos diamagnéticos del ligando (figura 3.3.10 y tabla 3.3.4), pero de nuevo con la excepción del grupo pz-Me⁵. Los desplazamientos químicos de estos protones muestran una dependencia con la temperatura de tal modo que, a bajas temperaturas se desplazan a campo alto (comportamiento de Curie) pero a 266 K se invierte la tendencia situándose las resonancias a campo más bajo (comportamiento anti Curie).¹⁸ Esto puede explicarse por la conformación de mínima energía en los complejos **32-35**, que sitúan el sustituyente en posición axial sobre dichos protones, de forma que los grupos fenilos apantallan el campo magnético electrónico en los protones del grupo pz-Me⁵, justificando sus desplazamientos a campo alto. A altas

¹⁸ L. Banci, I. Bertini, C. Luchinat, R. Pierattelli, N. V. Shokhirev, F. A. Walter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8472.

temperaturas, la cantidad de moléculas en la conformación de mínima energía disminuye, haciendo que el apantallamiento sea menos eficiente.

Tabla 3.3.4. Valores de T_1 y de distancias para el complejo **32**.

Asignación	δ (ppm)	$\Delta\nu_{1/2}^a$ /Hz	T_1^b /ms	Ni...H(exp) ^c /Å	Ni...H(calc) ^d /Å
Pz-H ⁴	69.3	18	33 ^e	5.02 ^a	5.02 ^e
pz-Me ³	21.4	84	5.2	3.66	3.7
pz-Me ⁵	4.1	4	110	5.98	6.1
CH	-8.2	18	23	4.20	4.7
CH ₂	-9.1	67	4.6	3.51	3.6
Ph, <i>orto</i>	5.0	19	21	5.08	4.7
Ph, <i>meta</i>		<i>f</i>	<i>f</i>	7.00	-----
Ph, <i>para</i>	7.2	<i>f</i>	<i>f</i>	7.80	-----

^a Anchura de línea a la mitad del máximo; ^b Valores de T_1 obtenidos a 300 MHz; ^c Distancias cristalográficas determinadas por rayos X. En el caso de protones equivalentes se da la media aritmética; ^d Distancias medias obtenidas teniendo en cuenta un mecanismo de relajación predominantemente dipolar. Las distancias Ni...H se calcularon a partir de los valores de T_1 medidos con respecto a la resonancia del pz-H⁴ tomada como referencia ($T_{1\text{ ref}}$) de acuerdo con la ecuación $d_{\text{Ni}\cdots\text{H}} = d_{\text{Ni}\cdots\text{H ref}} (T_1/T_{1\text{ ref}})^{1/6}$; ^e Tomada como referencia; *f* Los desplazamientos de *m*-Ph y *p*-Ph solapan.

Tabla 3.3.5. Dependencia con la temperatura de los desplazamientos químicos de los protones del complejo **32**.

Asignación	Ajuste de Curie ^b			Ajuste polinómico ^c		
	δ^a (ppm)	δ_{int} (ppm)	$\mathbf{a} \times 10^{-3}/\text{K}^{-1}$	δ_{dia} (ppm)	$\mathbf{a}' \times 10^{-3}/\text{K}^{-1}$	$\mathbf{b}' \times 10^{-3}/\text{K}^{-2}$
pz-H ⁴	69.3	-18.5	26.0	5.71	12.9	1.75
pz-Me ³	21.4	-10.0	9.3	2.03	2.8	0.88
pz-Me ⁵	4.1	<i>d</i>	<i>d</i>	2.20	<i>e</i>	<i>e</i>
CH	-8.2	11.3	-5.8	6.20	-3.0	-0.37
CH ₂	-9.1	15.2	-7.2	3.87	-1.1	-0.82
Ph, <i>orto</i>	5.0	7.6	-0.77	7.17	-0.55	-0.03
Ph, <i>meta</i>	7.20	6.9	0.08	6.95	0.07	0.00
Ph, <i>para</i>	7.16	7.1	0.02	7.17	-0.02	0.00

^a Desplazamientos químicos observados a 293 K. ^b Ley de Curie ($\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{int}} + \mathbf{a}/T$), donde δ_{int} es la ordenada en el origen a temperatura infinita y \mathbf{a} la pendiente de la recta. El coeficiente de correlación es mayor de 0.99 en cada caso. ^c Relación de los desplazamientos con la temperatura de acuerdo a la función polinómica ($\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{dia}} + \mathbf{a}'/T + \mathbf{b}'/T^2$), donde δ_{dia} es el desplazamiento diamagnético del ligando libre. ^d Valor no utilizable. ^e Ajuste erróneo con ordenada en origen en $\delta_{\text{dia}} = 2.20$.

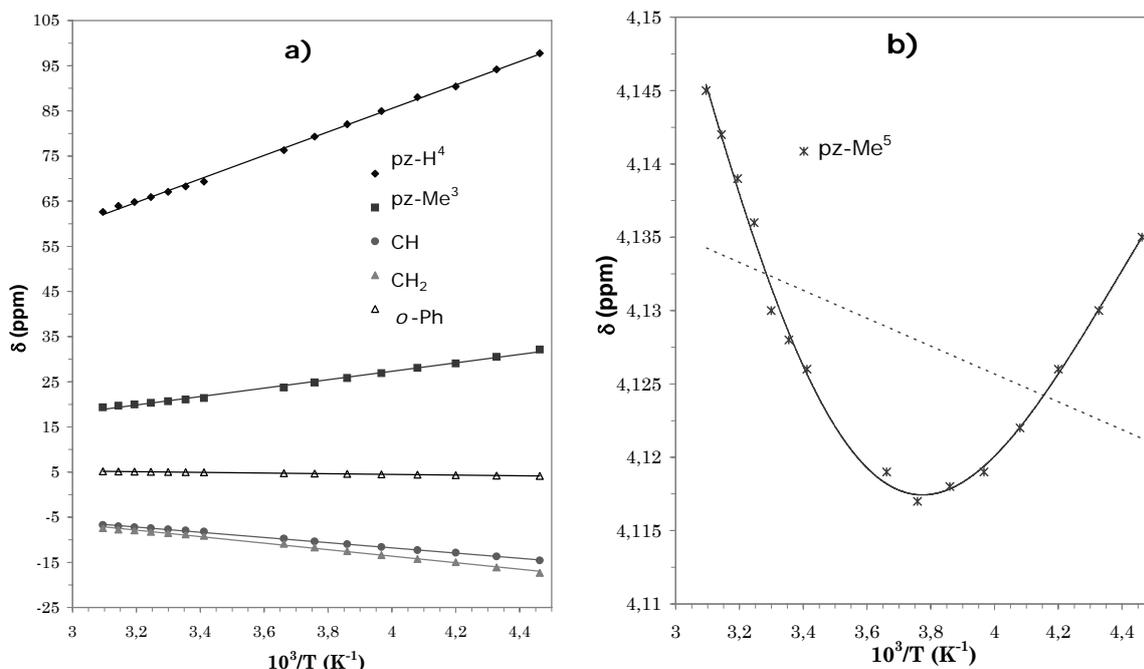


Figura 3.3.10. a) Desplazamientos químicos frente a la inversa de la temperatura para el complejo **32**. b) Dependencia de la temperatura para los desplazamientos del grupo pz-Me⁵.

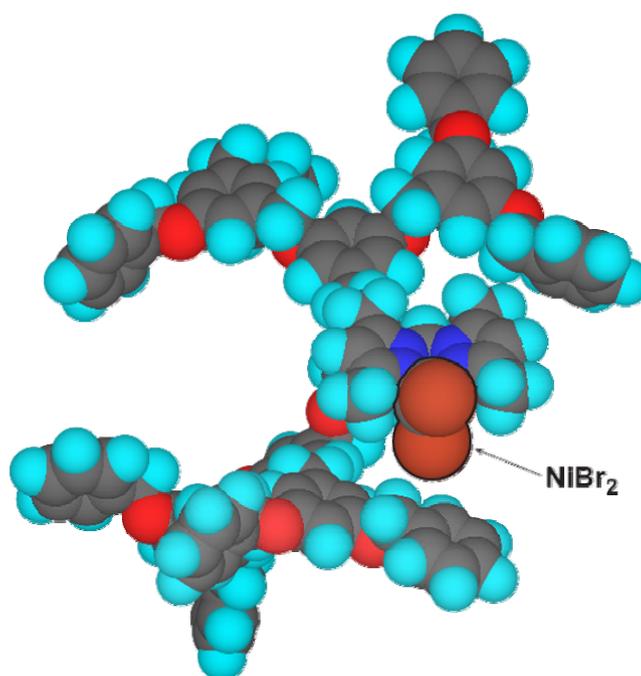
En vista de este resultado, se decidió utilizar el átomo de níquel a modo de sonda espectroscópica en los dendrímeros para obtener información sobre la disposición de la ramas dendríticas del complejo de tercera generación en disolución. Esta información puede ser importante, por ejemplo, para determinar la accesibilidad del centro metálico, que es un factor determinante a tener en cuenta en reacciones catalíticas. Al aumentar la generación, las distancias protón-metal también son más grandes y, además, la flexibilidad de los dendrones complica la interpretación de los datos ya que son posibles conformaciones con energía similar y distancias del metal a un protón dado muy diferentes entre sí. Además, la contribución diamagnética a los T_1 ya no puede despreciarse en los protones más alejados del núcleo. Por tanto, lo primero es calcular los valores T_1^{-1} para, a partir de los cuales se calcularán las distancias utilizando la ecuación de Solomon. Éstos se han determinado restando al valor de T_1^{-1} medido experimentalmente el T_1^{-1} dia obtenido en el ligando libre (tabla 3.3.6). A partir de ellos se han calculado las distancias medias metal-protón, usando de nuevo como referencia la distancia del protón 4 de pirazol a níquel. Finalmente, se han comparado los resultados con distintas estructuras optimizadas para el complejo de tercera generación llevadas a cabo mediante cálculos MM2 (tabla 3.3.6).

Tabla 3.3.6 Valores de distancias metal-protón promedio medidas a partir de T_1 y en el modelo.

Asignación	T_1^a /ms	$T_{1\text{ para}}^b$ /ms	Ni...H(calc) ^c /Å	Ni...H(modelo) ^d /Å
pz-H ⁴	37	37	5.1 ^e	5.1
CH	23	24	4.8	4.3
CH ₂	5	5	3.7	3.4
G0- <i>o</i> -Ar	23	24	4.8	4.6
G0- <i>p</i> -Ar	345	542	8.0	8.2
G1-CH ₂	84	122	6.2	7.7
G1- <i>o</i> -Ar	408	689	8.3	7.8
G1- <i>p</i> -Ar	570	1344	8.3	11.4
G2-CH ₂	211	556	8.0	8.2
G2- <i>o</i> -Ar	575	1281	9.2	8.7
G2- <i>p</i> -Ar	945	2112	10.1	11.1
G3-CH ₂	380	982	8.8	8.5
<i>o</i> -Ph	854	1194	9.1	9.0

^a Valores de T_1 obtenidos en CDCl₃ a 293 K y 300 MHz; ^b Estimado con $T_{1\text{ para}}^{-1} = T_1^{-1} - T_{1\text{ dia}}^{-1}$, donde los valores de $T_{1\text{ dia}}$ se obtuvieron del ligando libre **31**. ^c Distancias medias Ni...H calculadas a partir de los tiempos de relajación paramagnéticos ($T_{1\text{ para}}$) con respecto a la resonancia del pz-H⁴ tomada como referencia ($T_{1\text{ ref}}$) de acuerdo con la ecuación $d_{\text{Ni...H}} = d_{\text{Ni...H ref}} (T_1/T_{1\text{ ref}})^{1/6}$; ^d Distancias en el modelo MM2 representado en la figura 3.3.11. En el caso de protones equivalentes, la distancia media se calculó como $(1/d^6)_{\text{media}} = \Sigma (1/d^6)$; ^e Tomada como referencia.

La buena correlación entre las distancias calculadas a partir de los datos obtenidos en disolución con los que presenta el modelo optimizado, permite obtener una imagen aproximada de cómo se dispone la molécula en promedio en disolución (figura 3.3.11).

**Figura 3.3.11.** Conformación optimizada para el complejo **35**.

Si nos fijamos en los valores correspondientes a las distancias medias de los grupos $G(n)CH_2$, estos parecen no alejarse demasiado del centro metálico, lo cual implica que las ramas se mantienen próximas al átomo de níquel, indicando que hay un cierto plegamiento en la molécula.¹⁹ Observando la figura optimizada cuyas distancias medias más se aproximan a los valores obtenidos mediante los T_l (figura 3.3.11), se puede ver como las ramas tienden a envolver al átomo de níquel, aunque todavía estaría accesible para la entrada de substratos.

3.3.4- Síntesis y caracterización de los metalodendrímeros de paladio (40-53)

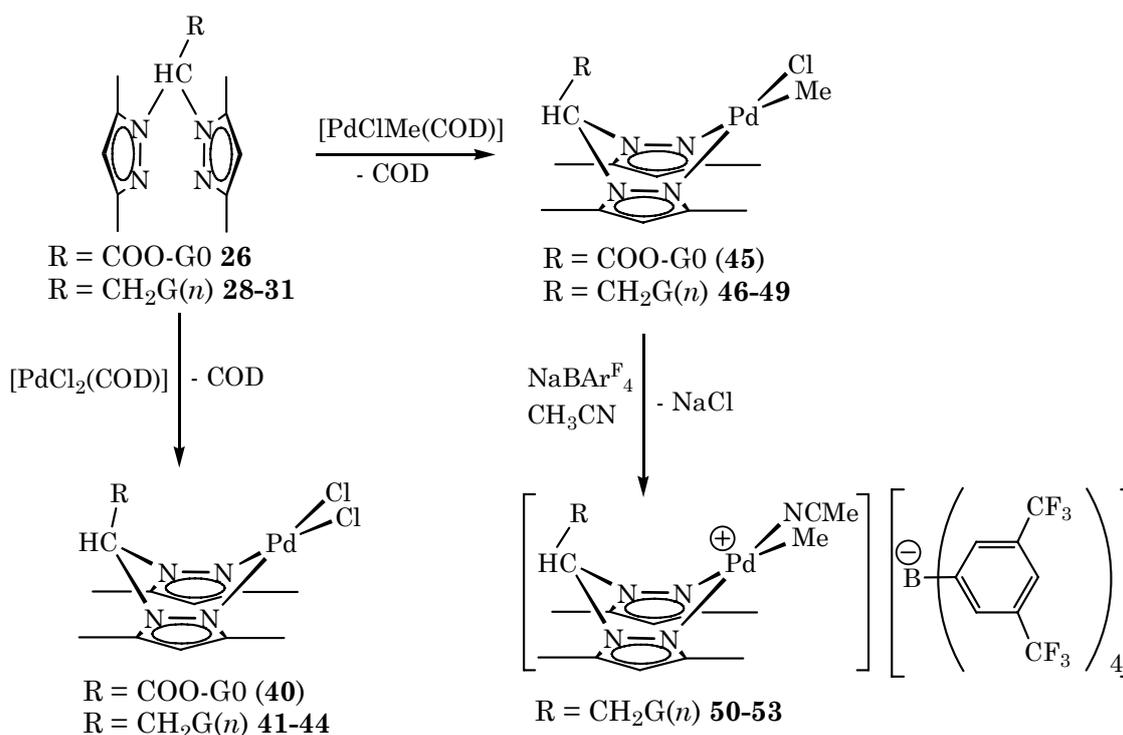
En este apartado se describe la síntesis de derivados de paladio(II) con fórmula general $G(n)PdCl_2$, $G(n)PdClMe$ y $[G(n)PdMe(CH_3CN)]^+[B(Ar^F)_4]^-$.

La síntesis de los complejos dicloro se lleva a cabo mediante la reacción de desplazamiento del ligando COD (1,5-diciclooctadieno) en $[PdCl_2(COD)]$ con los ligandos bis(pirazolilo) **26** y **28-31**, en tolueno a 80 °C durante unas 3 h (esquema 3.3.5). Durante el transcurso de la reacción, la suspensión amarilla inicial se transforma gradualmente en una disolución anaranjada. Tras aislar los crudos y purificarlos, se obtienen los complejos **40-44** en buenos rendimientos (> 85 %). Los complejos de generación 0 (**40** y **41**) se pueden sintetizar también en tolueno a reflujo, pero es necesario disminuir la temperatura a 80 °C para preparar los dendrímeros G1 a G3 (**42-44**) debido a la necesidad de emplear tiempos de reacción más largos que aumentan la posibilidad de descomposición.

Los derivados cloro(metilo) **45-49** se preparan por reacción de los mismos ligandos con $[PdClMe(COD)]$ en dietil éter, salvo el compuesto de tercera generación que se prepara en tolueno a 80 °C por la insolubilidad del ligando en éter (esquema 3.3.6). En el mismo sentido, la preparación del complejo **48** (G2) requiere más tiempo que los análogos de generación inferior ya que el ligando **30** es muy poco soluble en este disolvente. Este procedimiento permite aislar los compuestos **45-49** de forma casi cuantitativa. La ventaja de usar éter como disolvente se encuentra en que el producto es totalmente insoluble, precipitando totalmente puro a medida que se forma.

¹⁹ C. B. Gorman, M. W. Hager, B. L. Parkhurst, J. C. Smith, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 815.

La reacción de abstracción del ligando cloro en los complejos **46-49** con la sal $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) en presencia de acetonitrilo, conduce a la obtención de los complejos catiónicos de paladio **50-53** en buenos rendimientos (75-95 %) (esquema 3.3.6). La posición vacante generada por la abstracción del cloro, es ocupada por el ligando lábil acetonitrilo y con $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ como contraión del complejo catiónico de paladio formado.

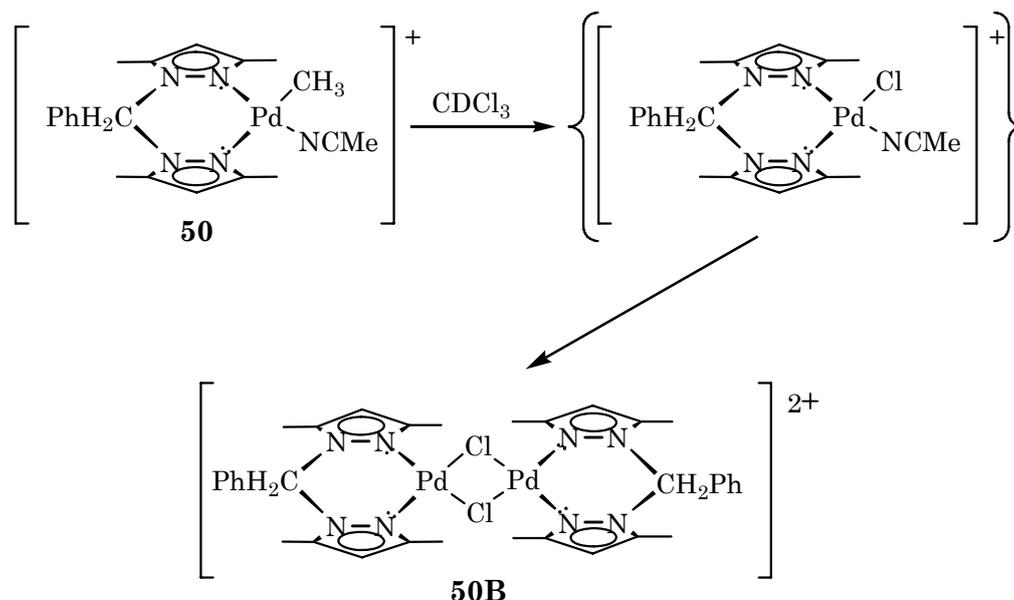


Esquema 3.3.6. Síntesis de los complejos de paladio **40-53**.

Todos los compuestos de paladio obtenidos son sólidos y estables al aire, aunque los compuestos catiónicos **50-53** son higroscópicos por lo que es recomendable almacenarlos en ausencia de humedad. Los derivados dicloro y los catiónicos tienen color naranja, mientras que los derivados cloro(metilo) son blanco-grisáceos. Son solubles en disolventes clorados y en polares, siendo totalmente insolubles en alcanos. La solubilidad aumenta según el orden dicloros < cloro(metilos) < catiónicos. Dentro de cada grupo, la solubilidad se incrementa al crecer la generación. Así, por ejemplo, el dendrímero catiónico **53** (G3) llega a ser soluble en dietil éter, lo que no sucede con ninguno de los restantes complejos de paladio.

Los complejos del tipo cloro(metilo) y catiónicos se descomponen a menudo en disolventes clorados por intercambio PdMe/PdCl y con la

consiguiente precipitación de Pd(0) negro.²⁰ Cabe resaltar, sin embargo, que los compuestos **45-53** son bastante estables aunque las disoluciones de los complejos catiónicos **50-53** en CDCl₃ se descomponen parcialmente tras varias semanas. De hecho, a partir del compuesto **50** en CDCl₃ se obtuvieron monocristales del complejo dímero dicatiónico **50B**, observándose por RMN un intermedio similar a **50** en el que el grupo Pd-Me ha sido sustituido por Pd-Cl (esquema 3.3.7).



Esquema 3.3.7. Evolución del complejo **50**.

Como es habitual, todos los complejos han sido caracterizados mediante espectroscopia de RMN-¹H y ¹³C{¹H}, IR, análisis elemental y espectrometría de masas. Además, las estructuras en estado sólido para los complejos **40-43** y para el compuesto dicatiónico **50B** se han determinado mediante estudios de difracción de rayos X.

En los espectros IR, realizados en pastilla de bromuro de potasio, se observan las bandas características debidas a la vibración del enlace C=N de los anillos de pirazol a 1560 cm⁻¹, las bandas procedentes del dendrón, originadas por los enlaces C-C aromáticos y C-O-C, así como la banda C=O en el caso de los ésteres **40** y **45**. En los complejos catiónicos se suman

²⁰ (a) S. Tsuji, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4758; (b) W. de Graaf, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **1989**, *8*, 2907; (c) J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Organometallics*, **2006**, *25*, 3045.

además, las bandas de vibración de los enlaces B-C y C-F a 1357, 1279 y 1128 cm^{-1} (figura 3.3.12).

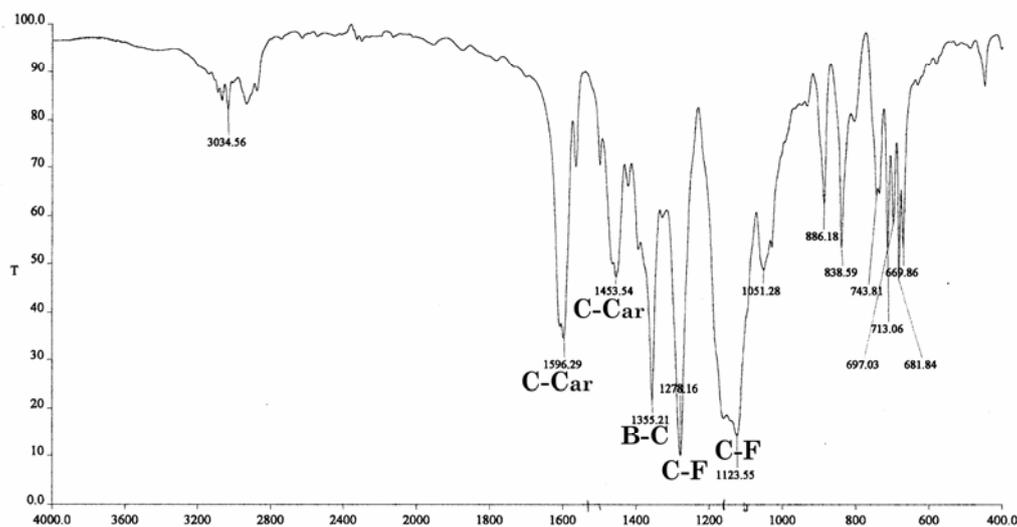


Figura 3.3.12. Espectro de IR del derivado catiónico **52** (G2).

La caracterización mediante espectroscopía de masas está de acuerdo con las estructuras propuestas. Mediante MS-APCI⁺ en metanol se han estudiado los complejos dicloro y cloro(metilo) hasta la segunda generación. En los compuestos dicloro **40-43** es característica la pérdida de uno o dos cloros y la coordinación de metanol. También se observan picos debidos a dímeros mono y dicatiónicos. En el caso de los derivados cloro(metilo) **45-48** se observan picos correspondientes a pérdidas de metilo y cloro, junto con la coordinación de metanol. Con las terceras generaciones de cada uno de ellos (compuestos **44** y **49**) se realizaron los análisis mediante espectrometría de masas ESI⁺/TOF, obteniéndose resultados similares a los obtenidos para los complejos más pequeños. En los espectros de masas de los compuestos catiónicos **50-53**, realizados mediante ESI⁺/TOF, se observan los picos correspondientes al ion molecular de la parte catiónica de la molécula y fragmentos debidos a pérdidas de Me y MeCN (figura 3.3.13). Cuando se realiza el espectro de masas usando ESI⁻/TOF, se observa el pico debido al ion molecular del contraion $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$.

En todos los complejos, ya sean analizados por una u otra técnica, se observan igualmente los iones moleculares de los ligandos y de fragmentos resultantes a la pérdida de anillos pirazolilo.

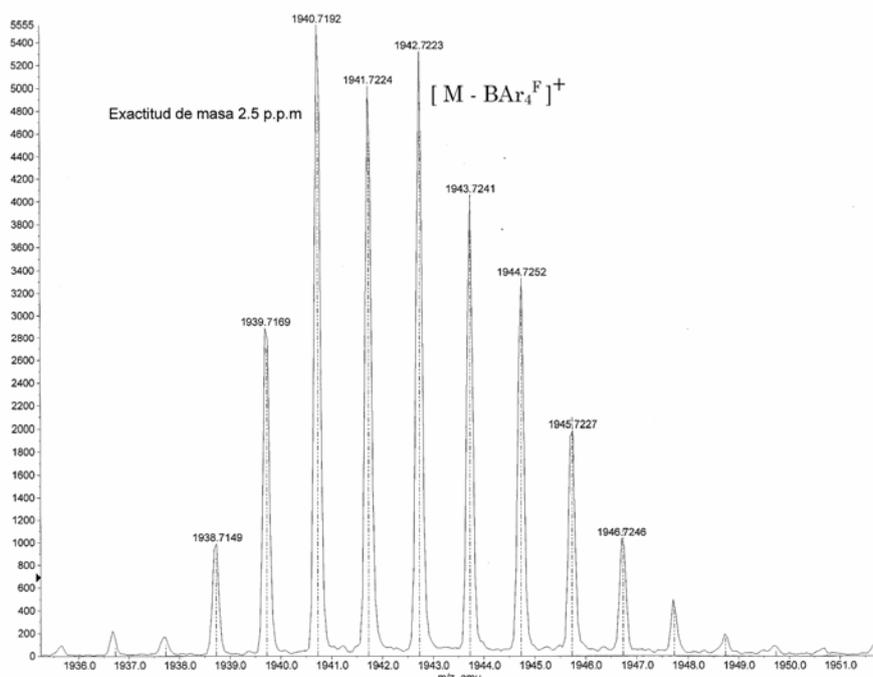


Figura 3.3.13. Ion molecular obtenido por ESI/TOF para el derivado **53**.

En los espectros de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en cloroformo de los complejos **40-44** se observa un único grupo de señales para el ligando quelato, indicativo de que los anillos de pirazol son equivalentes. Sin embargo, para los compuestos cloro(metilo) y para los catiónicos, la ausencia de un plano de simetría convierte a dichos anillos en no equivalentes, observándose las señales de los metilos y del protón 4 como dos singletes (figura 3.3.14). Esta asimetría se transmite al grupo CH_2CH e incluso al $\text{G1-CH}_2\text{O}$ en los complejos G1-G3 haciendo que los dos protones de los metilenos sean diastereotópicos (figura 3.3.15). Observaciones similares se realizan a la vista de los espectros de carbono donde algunas de las señales aparecen desdobladas por la ausencia de simetría. Como corresponde a un anión no coordinante, los valores espectroscópicos del anión BAR_4^{F} son iguales en todos los complejos. En el espectro de RMN de protón se observan dos señales anchas a 7.49 y 7.68 ppm que corresponden a los protones *para*- y *orto*- respectivamente mientras que en el de carbono, destacan las señales correspondientes a los carbonos CF_3 , $\text{Ar}^{\text{F}}\text{-C}_{\text{meta}}$ y $\text{Ar}^{\text{F}}\text{-C}_{\text{ipso}}$, que por acoplamiento con los núcleos de flúor o boro aparecen como cuartetos con unas constantes de acoplamiento de 272.1, 29.0 y 50.7 Hz respectivamente (figura 3.3.16).

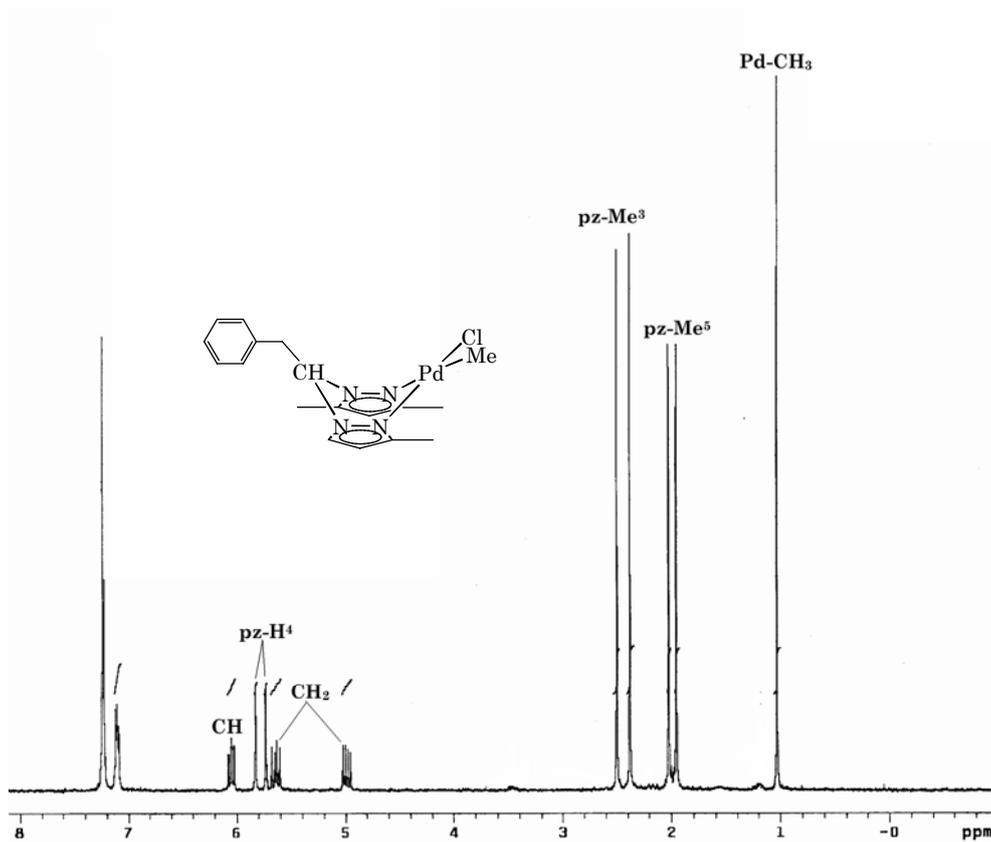


Figura 3.3.14. Espectro de RMN- ^1H del complejo 46.

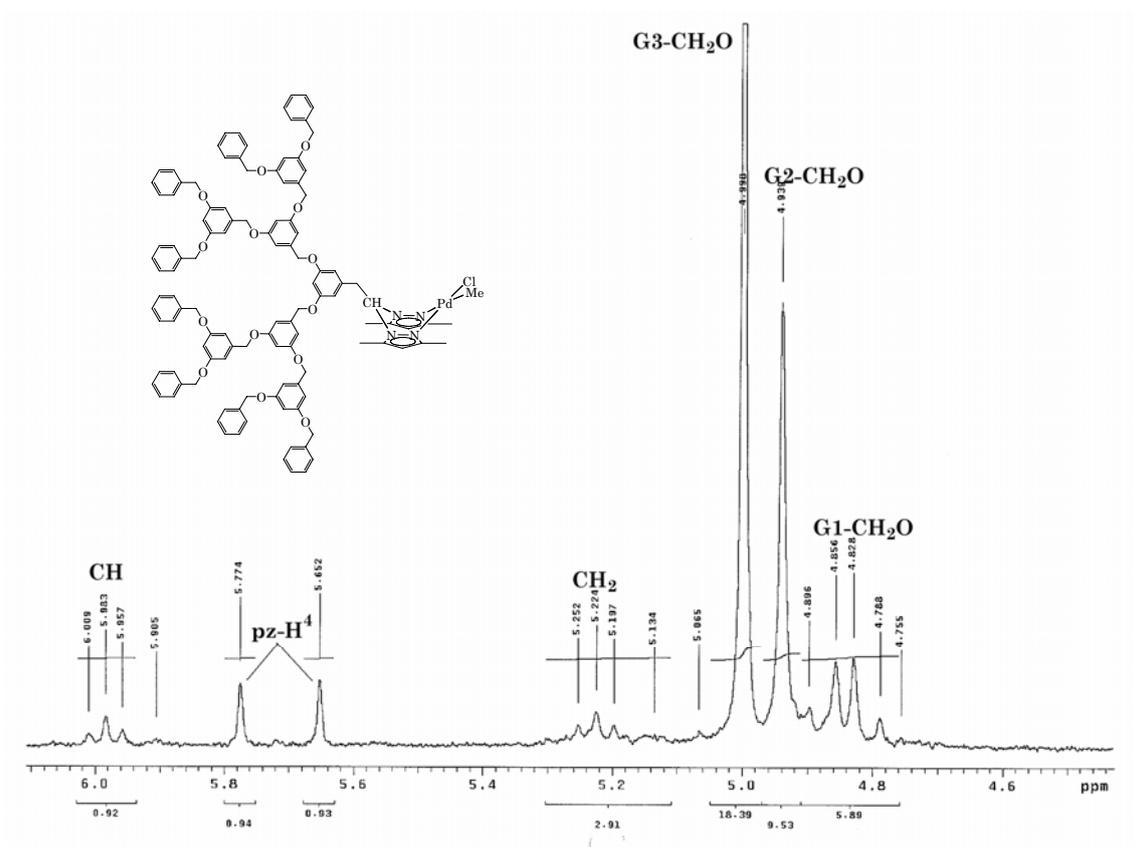


Figura 3.3.15. Detalle del espectro de RMN- ^1H del complejo 49.

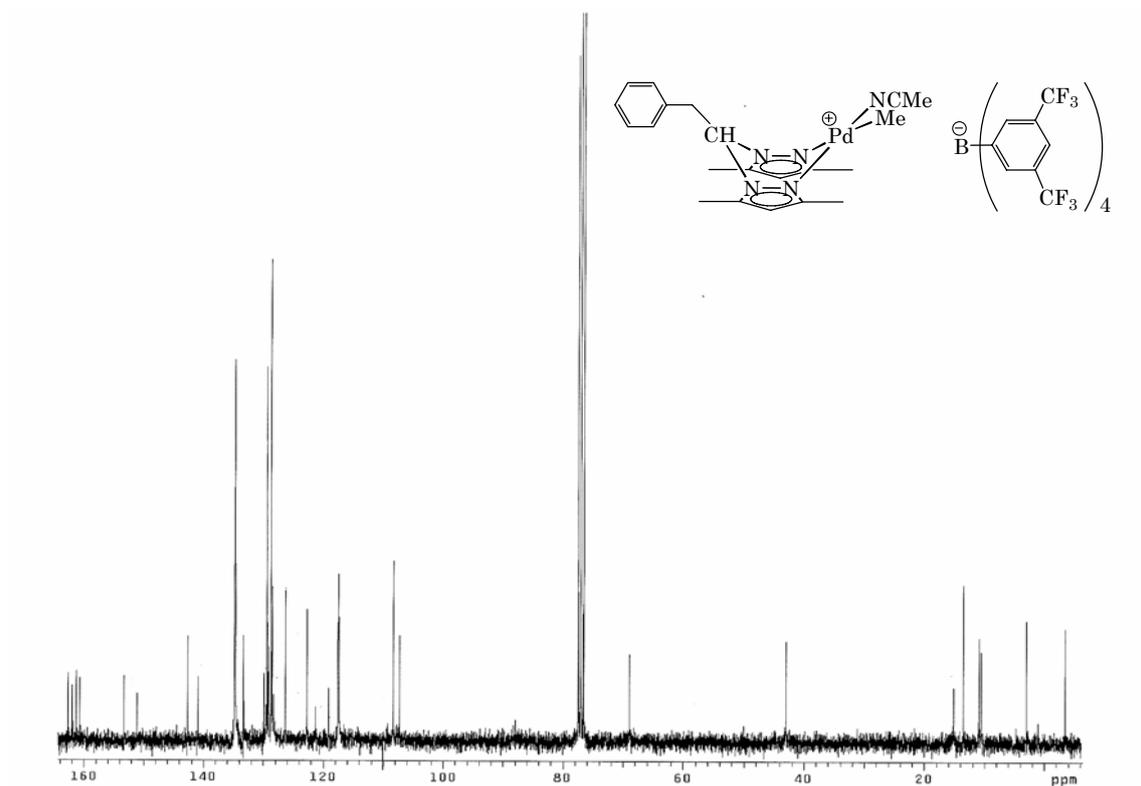


Figura 3.3.16. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del derivado **50**.

Las resonancias de algunos grupos de los ligandos sufren desplazamientos significativos por su coordinación al paladio (tabla 3.3.7). Así, para los compuestos con ligando éster como **40**, son el grupo metilo en posición 3 y los grupos CH_2 y CH los que más se desplazan, mientras que con los demás ligandos como **41** también se ven afectados de forma apreciable el otro metilo de pirazol (Me^5) y los protones en *orto* del arilo del bencilo unido al ligando quelato.

Tabla 3.3.7. Variación de los desplazamientos en los modelos dicloro respecto al ligando.

		Asignación	$\Delta\delta$ 40	$\Delta\delta$ 41
RMN- ^1H CDCl_3 25 °C		pz-Me 5	+ 0.19	+ 0.20
		pz-Me 3	+ 0.52	+ 0.56
		CH	- 0.51	- 0.11
		CH_2	+ 0.39	+ 1.7
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CDCl_3 25 °C		pz-C 5	+0.6	+ 2.1
		pz-C 3	+1.7	+ 6.7
		CH	-1.5	-2.5
		CH_2	-2.0	-2.2
		<i>ipso</i> -Ph	-0.9	-2.8

Cuando se analiza la variación de los desplazamientos químicos de los protones próximos al núcleo de paladio, se observa un pequeño efecto pero constante al crecer la generación. Así por ejemplo, los metilos en posición 3 de los anillos sufren un leve desplazamiento a campo alto en RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ al incrementarse la generación en todas las series (tabla 3.3.8).

Tabla 3.3.8. Variación del desplazamiento de Me^3 con la generación.

pz- Me^3	G0	G1	G2	G3
δ (H/C) PdCl_2	2.59/15.4	2.57/15.3	2.52/15.2	2.51/15.2
δ (H/C) _{medio} PdClMe	2.44/14.8	2.41/14.7	2.39/14.6	2.38/14.6
δ (H/C) _{medio} Pd^+	2.24/14.3	2.20/14.3	2.17/14.3	2.15/14.2

Esta variación puede ser debida al incremento del apantallamiento sobre el punto focal producida por el aumento de grupos arilo al crecer la generación.

3.3.5- Estructura molecular de los complejos de paladio

La cristalización por evaporación lenta de disoluciones de CH_2Cl_2 /pentano de los complejos **40-43**, y de una disolución en CDCl_3 de **50**, ha permitido obtener monocristales adecuados para el estudio de sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X (figuras 3.3.17, 18 y 20).

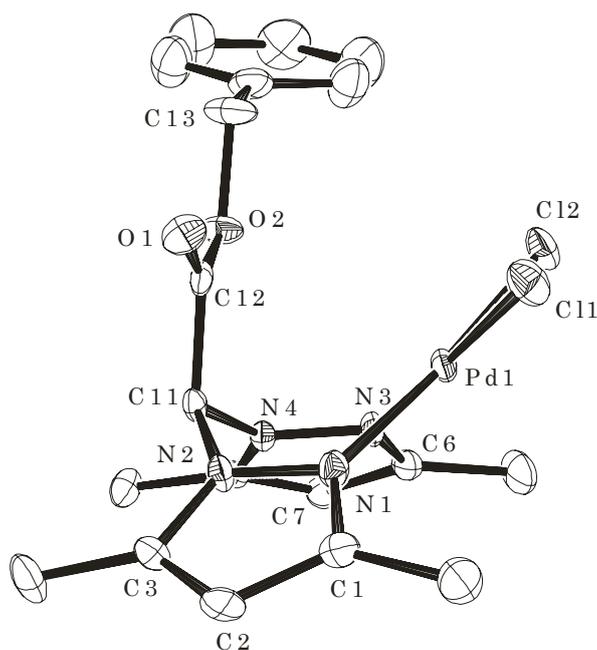


Figura 3.3.17. Diagrama ORTEP del complejo **40**.

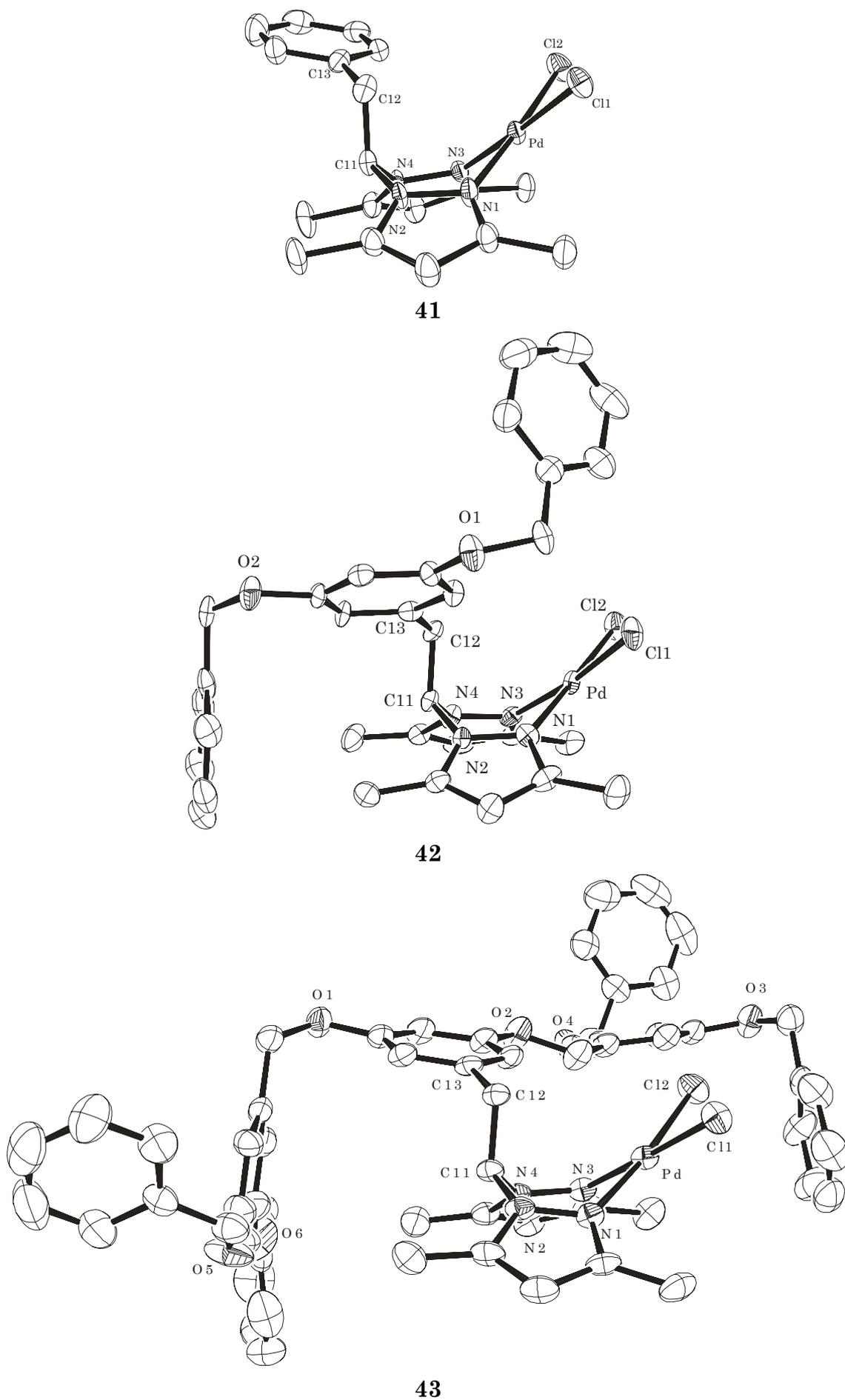


Figura 3.3.18. Diagramas ORTEP de los complejos 41-43.

Todas las estructuras consisten en moléculas monometálicas discretas, donde el átomo de paladio, que se encuentra en una geometría plano-cuadrada, está unido a dos átomos de cloro y dos nitrógenos dadores de los anillos pirazolilo. Los paladaciclos Pd(NN)₂C adoptan una conformación pronunciada de bote donde los grupos bencilo unidos al puente C(11) se encuentran en posición axial para evitar las repulsiones con los grupos metilos en posición 5 de los anillos, lo que confiere rigidez al metalaciclo. Debido a la disposición plano-cuadrada de los ligandos con el centro metálico, el ángulo entre los planos N(1)-N(2)-N(3)-N(4) y N(3)-Pd(1)-N(1) es más pronunciado que en las estructuras de los complejos de níquel vistas anteriormente. Además, esta conformación de bote más acusada obliga a que los anillos de pirazol adopten un ángulo más cerrado entre sí que en los derivados análogos de níquel. (tabla 3.3.10). De nuevo, los sustituyentes dendríticos se encuentran orientados de forma asimétrica en relación al metalaciclo, con ángulos diedros definidos por los ejes moleculares Pd...C(11) y los enlaces C(12)-C(13), comprendidos entre 112.0-115.6° salvo para el caso de **40** que es de 92°.

Comparando las conformaciones de la parte dendrítica de los complejos **41-43** se pueden destacar varios aspectos. Primero, que el crecimiento de esta parte se parece al de una cebolla, colocándose la capa de cada nueva generación sobre la estructura preexistente de la generación anterior. En segundo lugar, las ramas dendríticas de **42** y **43** no adoptan una disposición plana, formando los grupos arilo contiguos entre sí ángulos diedros de 90°. Finalmente, se puede observar que el fragmento dendrítico en el complejo **43** tiende a envolver al centro metálico. Esto se puede comprobar también midiendo los ángulos Φ , Ω y ψ , que determinan la orientación relativa de las ramas (figura 3.3.19). Así, la orientación de los anillos aromáticos viene determinada por los dos primeros, los cuales son 0 o 180° para estructuras planas. Sin embargo, es el ángulo central ψ el más importante cuando se considera toda la estructura. La rama se encuentra totalmente extendida cuando este ángulo es 180° y completamente plegada cuando es de 0°. El porcentaje de ramas que adoptan una disposición plana y extendida se muestran en la tabla 3.3.9, en la que se comparan con los valores observados en otras estructuras de dendrones tipo Fréchet de segunda generación que sólo difieren en la funcionalidad del punto focal.²¹

²¹ (a) B. Karakaya, W. Claussen, K. Gessler, W. Saenger, A.-D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3296. R. E. March, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 931; (b) M. Brevis, G. J. Clarkson, V. Goddard, M. Helliwell, A. M. Holder, N. B. McKeown, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1092. M. Brevis, G. J. Clarkson, M. Helliwell, A. M. Holder, N. B. McKeown,

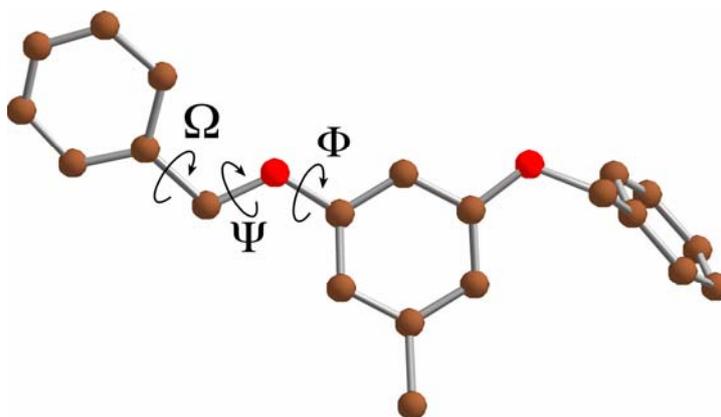


Figura 3.3.19. Ángulos que determinan la orientación de las ramas dendríticas.

Tabla 3.3.9. Porcentaje de ángulos que caen en el rango especificado (%).

Compuesto	Φ (0 o $180 \pm 15^\circ$)	ψ ($180 \pm 15^\circ$)	Ω ($0 \pm 15^\circ$)	Media de ψ ($^\circ$)
Ref. 21a	100	100	67	177
Ref. 21b	100	67	33	144
Ref. 21c	100	100	33	174
Complejo 43	100	33	17	110

Se puede ver que, en todos los casos, el ángulo diedro Φ es 0 o 180° , lo que significa que el núcleo $-\text{CC}_6\text{H}_3(\text{OC}-)_2$ es virtualmente plano (como se encuentra, por ejemplo, en derivados de anisol).²² La singularidad de la estructura cristalina del complejo **43** se encuentra en que se trata del primer caso en el que se observa un plegamiento significativo en un poli(aril éter), con cuatro de sus seis ángulos ψ con valores entre 71 y 86° .²³ Esta dependencia de la forma del dendrón con el grupo situado en el punto focal o en la periferia ha sido observada con anterioridad.²⁴

La cristalización es un proceso controlado cinéticamente y, por tanto, las estructuras cristalinas no tienen por qué representar disposiciones de mínima energía. Es más, tanto las fuerzas de empaquetamiento cristalino como las interacciones moleculares determinan sus energías. Sin embargo, los estudios en estado sólido son una guía válida para conocer

Chem. Eur. J., **2000**, *6*, 4630; (c) F. Vögtle, M. Plevoets, M. Nieger, G. C. Azzellini, A. Credi, L. De Cola, V. De Marchis, M. Venturi, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 6290.

²² S. Bellard, R. Elliot, E. McDonald, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, *38*, 669.

²³ Distintas estructuras de poli(aril éter) con tendencia al plegamiento: C. Larré, B. Donnadiu, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 2031. C. Larré, D. Bressolles, C. Turrin, B. Donnadiu, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 13070.

²⁴ V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10273.

conformaciones que son fácilmente accesibles en disolución. De hecho, la figura obtenida mediante difracción de rayos X, con la parte dendrítica de la cuña que tiende a envolver al centro de paladio, concuerda con el estudio realizado mediante RMN en disolución de cloroformo deuterado con los complejos paramagnéticos de níquel, aunque hay que tener en cuenta que el posicionamiento de las ramas dendríticas puede variar en función del disolvente empleado. En cloroformo, los primeros estudios realizados con los complejos de paladio para la determinación de radios hidrodinámicos mediante experimentos DOSY, han dado unos valores inferiores a los obtenidos para los mismos compuestos, o para los complejos de molibdeno **12-15**, utilizando acetona-d₆ como disolvente. Esto está de acuerdo con que el cloroformo se comporta como mal disolvente, al igual que acetonitrilo,²⁵ lo que favorece el plegamiento de los dendrones.

Tabla 3.3.10. Valores seleccionados de las estructuras cristalinas de paladio.

Complejo	Distancias (Å)			
	41	42	43	40
Pd-Cl(1)	2.2883(16)	2.281(2)	2.2826(12)	2.2740(10)
Pd-Cl(2)	2.2797(16)	2.292(2)	2.2852(15)	2.2894(9)
Pd-N(1)	2.031(5)	2.046(7)	2.038(3)	2.030(3)
Pd-N(3)	2.027(5)	2.012(6)	2.018(3)	2.018(3)
C(11)-N(2)	1.458(7)	1.451(9)	1.451(5)	1.449(4)
C(11)-N(4)	1.457(7)	1.463(10)	1.454(5)	1.443(5)
Ángulos (°)				
Cl(1)-Pd-Cl(2)	89.10(6)	90.29(8)	89.43(5)	90.08(4)
N(1)-Pd-N(3)	85.69(19)	86.3(3)	85.92(14)	85.85(11)
Cl(2)-Pd-N(3)	91.87(15)	91.05(19)	92.34(10)	91.17(8)
Cl(1)-Pd-N(1)	93.16(14)	92.2(2)	92.10(10)	92.74(9)
N(2)-C(11)-N(4)	109.6(4)	110.3(6)	108.9(3)	110.2(3)
Pd···C(11)-C(12)-C(13)	112.0	115.6	114.5	91.9

²⁵ J. M. Riley, S. Alkan, A. Chen., M. Shapiro, W. A. Khan, W. R. Murphy Jr., J. E. Janson, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1797.

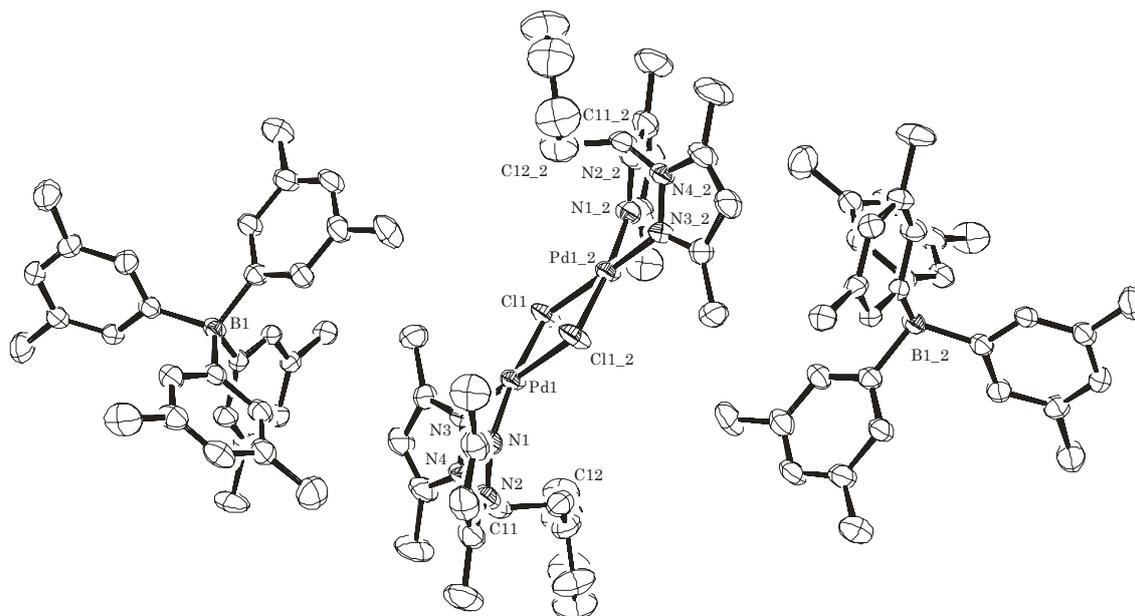


Figura 3.3.20. Diagrama ORTEP del derivado **50B**. Los átomos de flúor se han eliminado para mayor claridad.

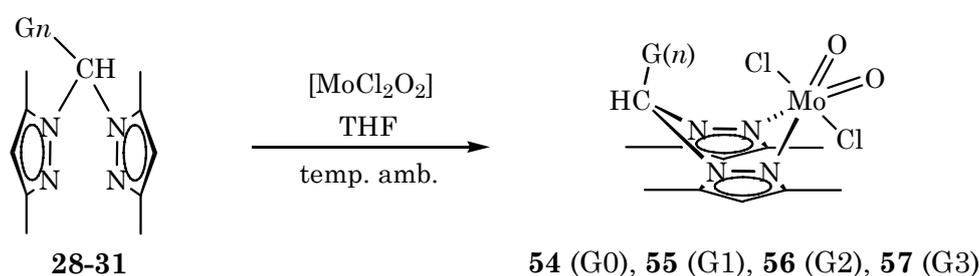
La estructura en estado sólido del derivado **50B** consiste en un dímero dicatiónico unido por puentes de cloro, con dos contraiones de $B(Ar^F)_4$ (figura 3.3.20). Las dos mitades de la molécula son simétricas, relacionadas por un centro de inversión, y son similares a la estructura encontrada para **41**. La geometría alrededor del átomo de paladio es plano-cuadrada y el metalacilo Pd-(N-N)-C adopta una disposición de bote pronunciado con el bencilo sustituyente en posición axial. Los ángulos y distancias de enlace son similares a los encontrados para **41** con la diferencia del ángulo entre el eje Pd(1)···C(11) y el formado por C(12)-C(13) que en este caso es mayor (127.6 frente a 112 °).

Tabla 3.3.11. Valores seleccionados del derivado dicatiónico.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Pd(1)-Cl(1)	2.3419(12)	Cl-Pd(1)-Cl(1_2)	86.16(5)
Pd(1)-Cl(1_2)	2.3365(12)	N(1)-Pd(1)-N(3)	87.43(16)
Pd(1)-N(1)	2.017(4)	Cl(1)-Pd(1)-N(3)	92.95(12)
Pd(1)-N(3)	2.015(4)	Cl(1_2)-Pd(1)-N(1)	93.36(12)
C(11)-N(2)	1.466(7)	N(2)-C(11)-N(4)	109.2(4)
C(11)-N(4)	1.465(6)	Pd(1)···C(11)-C(12)-C(13)	127.6
Pd(1)-Pd(1_2)	3.42	Pd(1)-Cl(1)-Pd(1_2)	93.84(5)

3.3.6- Síntesis y caracterización de los metalodendrimeros de molibdeno (54-57)

Los complejos de molibdeno(VI) de fórmula general $[G(n)\text{-CH}_2\text{CH}(\text{Me}_2\text{pz})_2\text{MoCl}_2\text{O}_2]$, se sintetizaron por reacción de un equivalente de los ligandos **28-31** en THF con otro equivalente de MoCl_2O_2 en el mismo disolvente, siguiendo el procedimiento descrito por Romão para complejos similares con poli(pirazolil)metanos.²⁶ Tras agitar durante una hora y llevar a sequedad, se aíslan los complejos **54-57** en rendimientos buenos o muy buenos (entre 75 y 90 %) como sólidos blancos o amarillo pálido (esquema 3.3.8).



Esquema 3.3.8. Síntesis de los complejos de molibdeno(VI).

Todos ellos son muy inestables al aire, tanto en estado sólido como en disolución, siendo fácilmente observable su descomposición por la aparición de una coloración azul intensa debida a la formación de especies de Mo(V). En cuanto a su solubilidad, el comportamiento es similar a la del resto de complejos dendríticos descritos anteriormente. Sin embargo, la solubilidad en disolventes aromáticos es mayor a partir de la segunda generación. En disolventes clorados se observa la aparición de un precipitado blanco tras varios minutos, identificándose ligando libre en su espectro de RMN-¹H. Por ello, su caracterización por RMN se ha realizado en benceno-d₆ (sobre todo para carbono-13) en lugar de cloroformo-d₁, en los casos en que la solubilidad lo ha permitido.

Los complejos **54-57** han sido caracterizados mediante espectroscopia de RMN-¹H y ¹³C{¹H}, IR, análisis elemental y espectrometría de masas.

²⁶ A. M. Santos, F. E. Kühn, K. Bruus-Jensen, I. Lucas, C. C. Romão, E. Herdtweck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 1332.

Las señales más representativas de estos compuestos en espectroscopia IR vuelven a ser aquellas debidas a la vibración de los enlaces C=N (procedente de los anillos de pirazol), C-C aromáticos y C-O-C (perteneciente a la parte dendrítica). Se observan también dos intensas absorciones debidas a la vibración de los enlaces Mo=O, como se espera para una geometría *cis*-[MoO₂]²⁺, apareciendo cerca de 955 cm⁻¹ la correspondiente a la vibración asimétrica y a 920 cm⁻¹ la simétrica (figura 3.3.21).

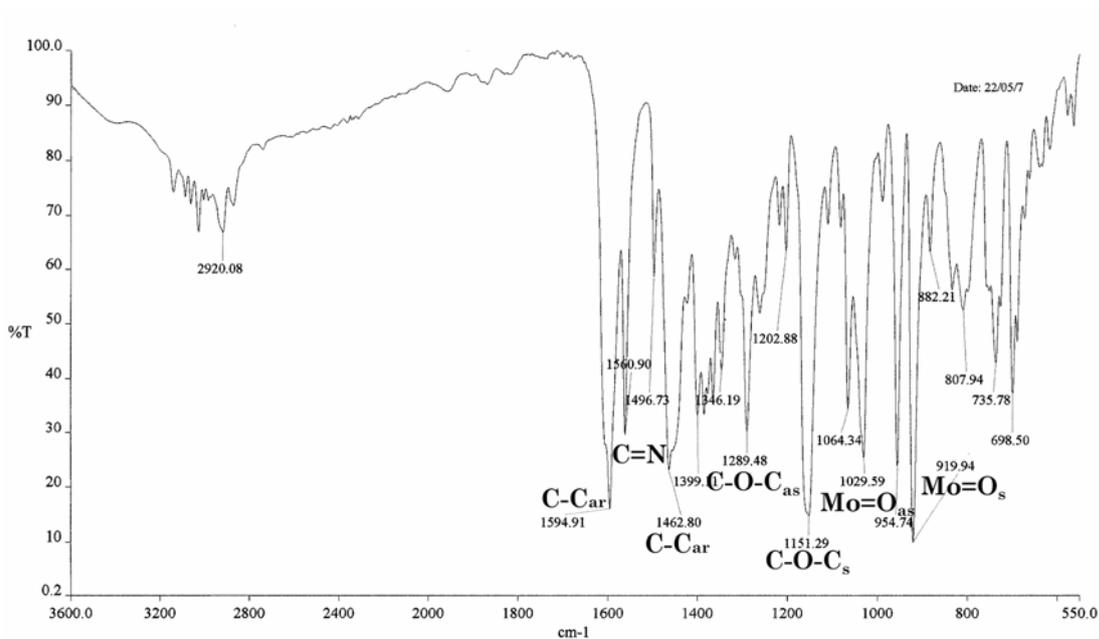


Figura 3.3.21. IR del complejo **55**.

En espectrometría de masas ESI⁺/TOF, se ha observado el ion molecular más sodio y más potasio para **56**. En el resto de los compuestos, solo se han observado picos debidos a los ligandos y a fragmentos de éstos.

Los espectros de RMN, tanto de protón como de carbono-13, confirman la existencia de un plano molecular de simetría ya que los anillos de pirazol son equivalentes (figura 3.3.22). La coordinación de los ligandos a molibdeno solamente produce cambios importantes en los desplazamientos químicos de los núcleos próximos al centro metálico, especialmente en el metilo en posición 3, que se desplaza 0.7 ppm a campo más bajo. Aquí también se observa un pequeño efecto de apantallamiento al aumentar la generación sobre los protones de los grupos situados en el punto focal, especialmente los metilos de los pirazoles, debido al aumento del número de grupos arilo en el sustituyente dendrítico (RMN-¹H para Me³/Me⁵ en CDCl₃: 2.74/2.10 (G0), 2.73/2.05 (G1) y 2.71/2.01 (G2); el espectro de la tercera generación no se registró en CDCl₃).

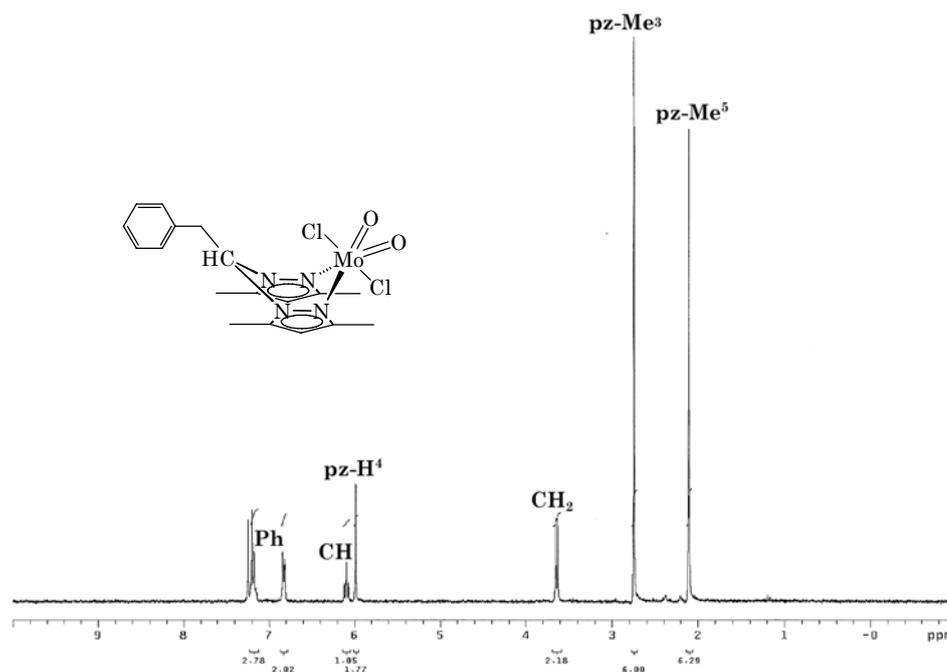


Figura 3.3.22. Espectro de RMN- ^1H del complejo de molibdeno 54.

3.4- Conclusiones

Siguiendo procedimientos similares a los empleados con los ligandos tris(pirazolil)metano, se han sintetizado tanto dendrímeros periféricos de tipo carbosilano como dendrones tipo Fréchet con ligandos bis(pirazolil)metano, capaces de coordinarse a distintos centros metálicos. La introducción de sustituyentes en los anillos pirazolilo ha servido para aumentar la solubilidad de los complejos preparados con los ligandos de esqueleto carbosilano, permitiendo preparar dendrímeros de mayor generación.

En cuanto a los metalodendrímeros monometálicos con dendrones de Fréchet, tanto la cristalinidad de los complejos de paladio como el paramagnetismo de los derivados de níquel, han permitido estudiar las conformaciones adoptadas por estas macromoléculas tanto en estado sólido como en disolución. En ambos casos, el incremento de la generación implica un plegamiento de la parte dendrítica que tiende a envolver parcialmente a los centros metálicos situados en el punto focal, lo cual puede tener gran relevancia en procesos catalíticos donde la accesibilidad del metal es importante.

Capítulo 4. Dendrímeros y metalodendrímeros con ligandos carbeno N-heterocíclico

4.1- Introducción y antecedentes

Los carbenos, cuya química empezó como una simple curiosidad,¹ han jugado un importante papel durante los últimos 60 años. Fueron introducidos por Doering en los años 50 en química orgánica,² y por Fischer en 1964 en química organometálica.³

Un hito importante en la química de estos compuestos ha sido la posibilidad de preparar ligandos carbeno estables.⁴ Dentro de este tipo de sustancias, los carbenos N-heterocíclicos (NHCs), descritos por primera vez por Wanzlick,⁵ han recibido una gran atención en los últimos 15 años (figura 4.1.1).⁶

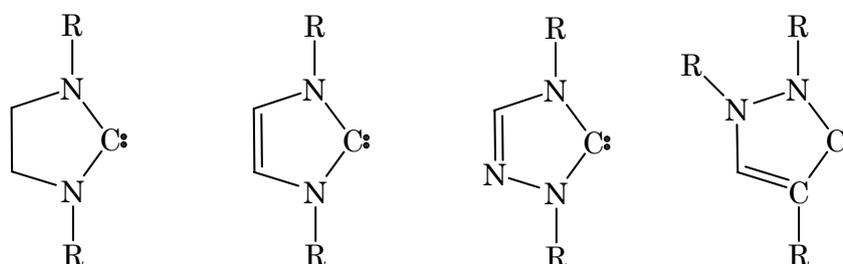


Figura 4.1.1. Esquema de carbenos N-heterocíclicos.

Los carbenos más accesibles son aquellos derivados del imidazol, debido a que sus sales pueden prepararse siguiendo varias rutas (esquema 4.1.1).⁷

¹ A. J. III Arduengo, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit.*, **1998**, *32*, 6.

² W. v. E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 6162.

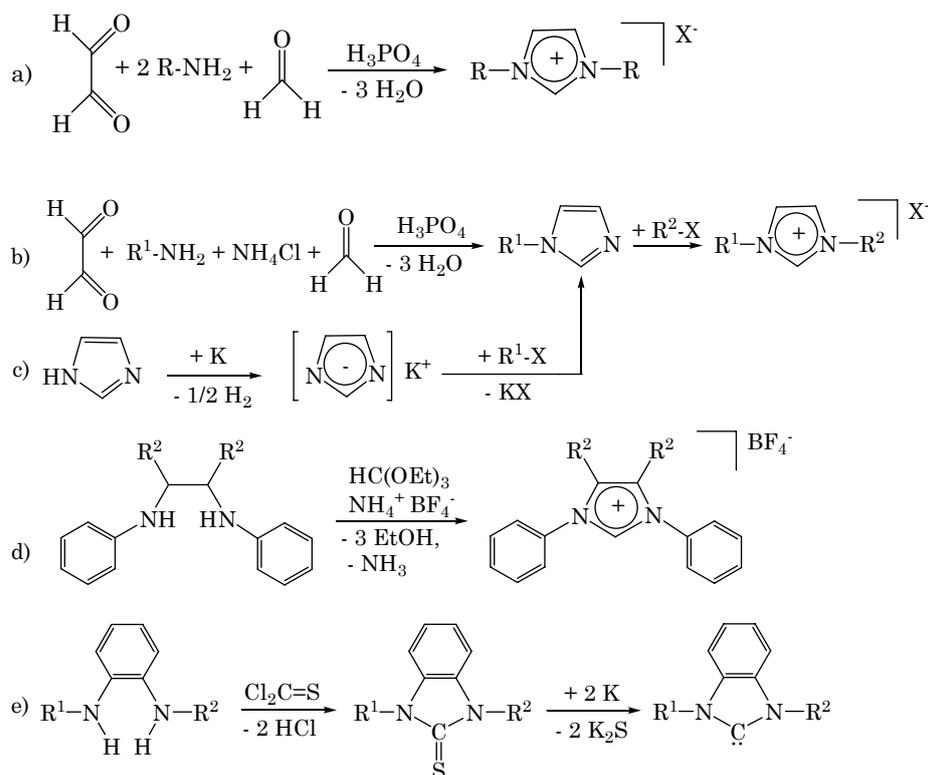
³ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1964**, *3*, 580.

⁴ (a) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2162; (b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 39.

⁵ (a) H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.*, **1962**, *74*, 129; (b) H. W. Wanzlick, F. Esser, H. J. Kleiner, *Chem. Ber.*, **1963**, *96*, 1208.

⁶ A. J. III Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361.

⁷ W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1290.



Esquema 4.1.1. Rutas sintéticas empleadas para la síntesis de carbenos N-heterocíclicos.

Química de coordinación y sistemas dendríticos

Los primeros NHCs unidos a complejos metálicos fueron descritos en 1968,⁸ pero no fue hasta principios de los años 90 cuando Arduengo y colaboradores, gracias a la síntesis a partir de las sales de imidazol, desarrollaron su química de la coordinación.⁶ Estos ligandos carbeno actúan como típicos dadores σ de dos electrones, con una gran similitud a las fosfinas, siendo igual o mejores dadores que éstas.⁹ Pero además, generalmente muestran una mejor estabilidad térmica y un mayor efecto estabilizador que las fosfinas, debido a la fortaleza de los enlaces que forman con los metales. Son capaces de enlazarse a cualquier centro metálico de transición, tanto en alto como en bajo estado de oxidación y, además, pueden formar aductos con elementos de los grupos principales como berilio, azufre o yodo.^{4b}

Los ligandos carbeno son capaces tanto de estabilizar como de activar a los centros metálicos en distintos procesos catalíticos relacionados con la síntesis orgánica como, por ejemplo, activación de enlaces C-H o formación de enlaces C-C, C-H, C-O o C-N.⁷

⁸ (a) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *12*, 42; (b) H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1968**, *7*, 141; (c) K. Öfele, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1970**, *9*, 739.

⁹ J. C. Green, R. G. Scur, P. L. Arnold, G. N. Cloke, *Chem. Commun.*, **1997**, *20*, 1963.

Pocos ejemplos se encuentran en la bibliografía de metalodendrimeros que involucran estos ligandos. Uno de ellos consiste en un complejo tetranuclear de rutenio con los átomos metálicos situados en la periferia (figura 4.1.2). El complejo se ha empleado como catalizador de metátesis que puede ser reciclado, pero sin estudiar posibles efectos dendríticos.¹⁰

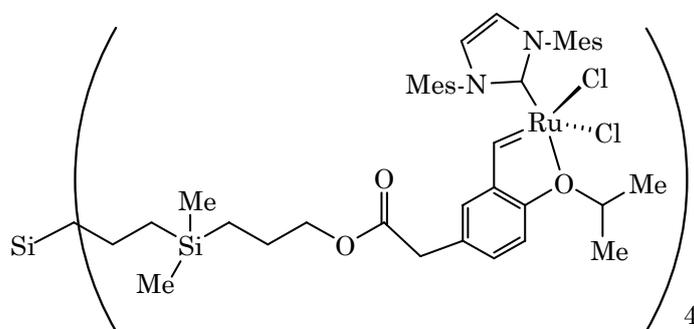


Figura 4.1.2. Carbosilano tetranuclear con ligandos carbeno.

El grupo de Díez-Barra, ha publicado la síntesis de un complejo hexacarbena de paladio en forma de estrella que se emplea como precursor catalítico de la reacción de Heck (figura 4.1.3). Dicho complejo dendrítico muestra mayor actividad que el correspondiente catalizador mononuclear.¹¹

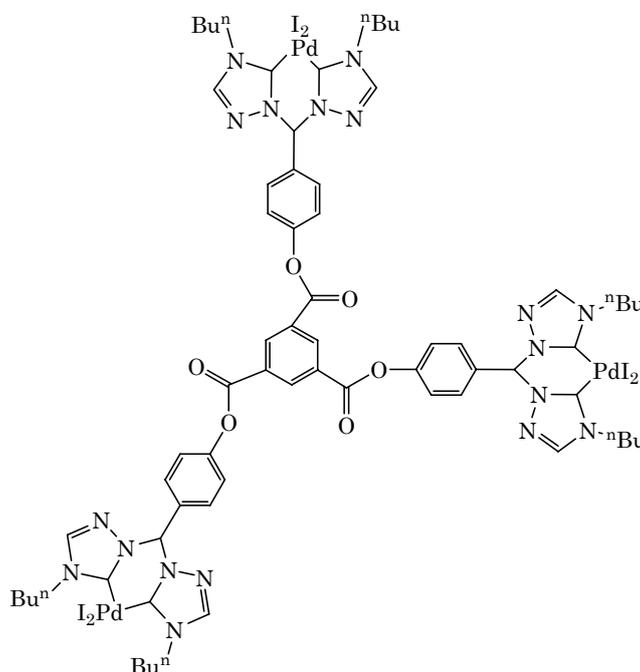


Figura 4.1.3. Hexacarbena de paladio de Díez-Barra.

¹⁰ S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8168.

¹¹ E. Díez-Barra, J. Guerra, R. I. Rodríguez-Curiel, S. Merino, J. Tejada, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *660*, 50.

Un último ejemplo consiste en dendrones tipo Fréchet de hasta tercera generación empleados como sustituyentes del ligando carbeno en ambos nitrógenos (figura 4.1.4). Con estas sales se han preparado complejos de rodio que se han ensayado como catalizadores en reacciones de hidrosililación de cetonas, observando un efecto dendrímico positivo con el aumento de la generación.¹²

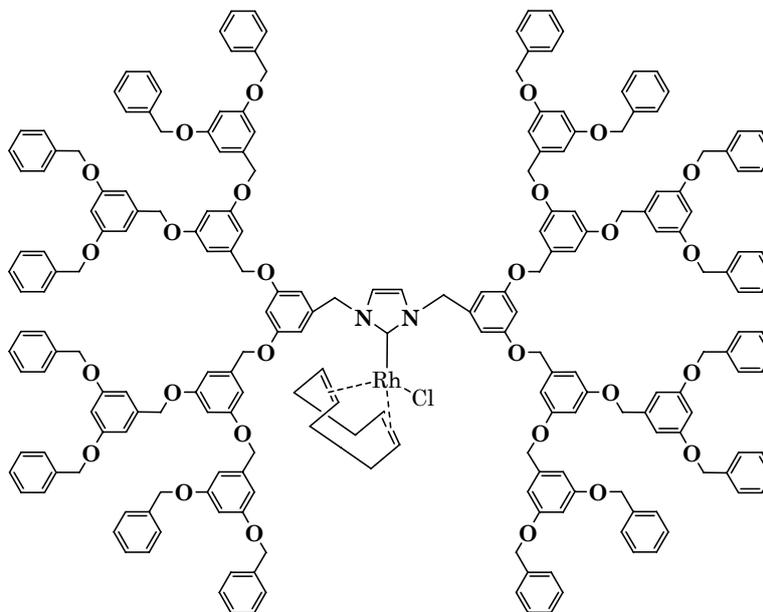


Figura 4.1.4. Metalodendrímero con ligando NHC de tercera generación.

4.2- Dendrones poli(bencil éter)

4.2.1- Síntesis y caracterización de las sales de imidazolio dendronizadas (58-61)

Usando como referencia el trabajo de Tsuji, se decidió preparar sales de imidazolio asimétricas, con un sustituyente mesitilo en un nitrógeno y un dendrón poli(bencil éter) en el otro. La elección de mesitilo como sustituyente se basa en que se ha observado que el empleo de moléculas ricas en electrones y voluminosas producen mayor estabilidad de los centros activos en catálisis, lo que se traduce en aumento de las actividades.¹³ Se estudió en primer lugar la reacción de bromuro de bencilo y 1-mesitilimidazol en presencia de CsF-Celite y usando acetonitrilo a reflujo. Esta reacción conduce a la obtención de mezclas del producto, en bajo

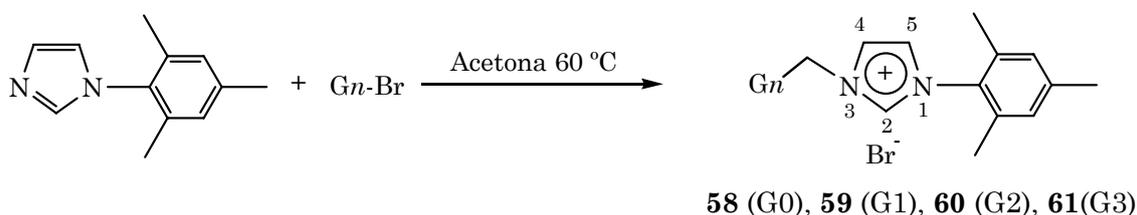
¹² T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, H. Sato, Y. Tsuji, *Chem. Commun.*, **2005**, 4526.

¹³ S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 874.

rendimiento junto a otras impurezas imposibles de separar. Sin embargo, la sal de imidazolio deseada **58** se obtiene como un sólido blanco en altos rendimientos (> 85 %) y con elevado grado de pureza cuando la reacción entre el 1-mesitilimidazol y el bromuro de bencilo se realiza dentro de una ampolla con llave de teflón en acetona a 60 °C (esquema 4.2.1).

El mismo procedimiento se utilizó para preparar los dendrímeros **59-61** por reacción del 1-mesitilimidazol y el correspondiente dendrón Gn-Br (esquema 4.2.1). Los tiempos necesarios para que se complete la reacción aumentan con la generación: 4 horas para G0, 12 horas para G1, el G2 necesita un día entero y para el G3 hay que dejar evolucionar la reacción durante dos días. Los dendrímeros **59-61** se obtienen como sólidos blancos con rendimientos por encima del 80 %.

Todos las sales de imidazolio son estables al aire aunque algo higroscópicas. Son solubles en disolventes clorados y en polares como la acetona (salvo G0 que sólo es parcialmente soluble en este último), aumentando su solubilidad con la generación. Por el contrario, son insolubles en alcanos y dietil éter.



Esquema 4.2.1. Síntesis de los precursores de ligandos NHCs dendronizados.

Los compuestos se han caracterizado mediante espectroscopia IR, análisis elemental, espectrometría de masas y espectroscopia de RMN-¹H y ¹³C{¹H}.

Las señales más destacadas en IR corresponden a las bandas de absorción de los enlaces CNC, que aparecen en torno a 1497 cm⁻¹, aunque en **59** queda solapada con las del dendrón. Además, se encuentran las bandas de vibración de los enlaces C-C aromáticos y las bandas de tensión simétrica y asimétrica de los enlaces éter correspondientes a la parte dendrítica (figura 4.2.1).

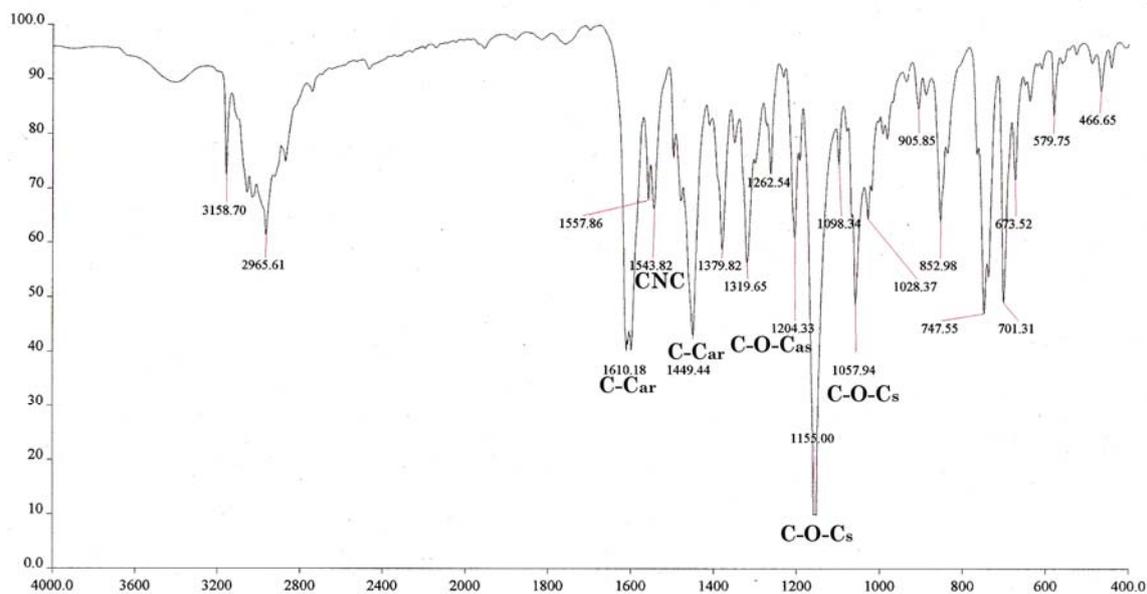


Figura 4.2.1. Espectro de IR del compuesto **59** (G1).

En el espectro de masas ESI⁺/TOF de las sales **58-61** se observan los correspondientes cationes moleculares imidazolio (ver la figura 4.2.2 para **61**).

Tanto en el espectro de protón como en el de carbono se observa una única señal para los metilos 2 y 6 de mesitilo, lo que indica la existencia de cierta simetría en la molécula. Las señales correspondientes a los protones del anillo imidazolilo aparecen, aproximadamente, a 7.0 y 7.3 ppm para H⁴ y H⁵, mientras que el H² lo hace a campo muy bajo (10.6-10.7 ppm, ver numeración en el esquema 4.2.1). En el espectro de carbono-13, el desplazamiento de la resonancia del C² se encuentra a 138 ppm. Las resonancias correspondientes a la parte dendrítica aparecen en las regiones habituales anteriormente descritas en esta memoria.

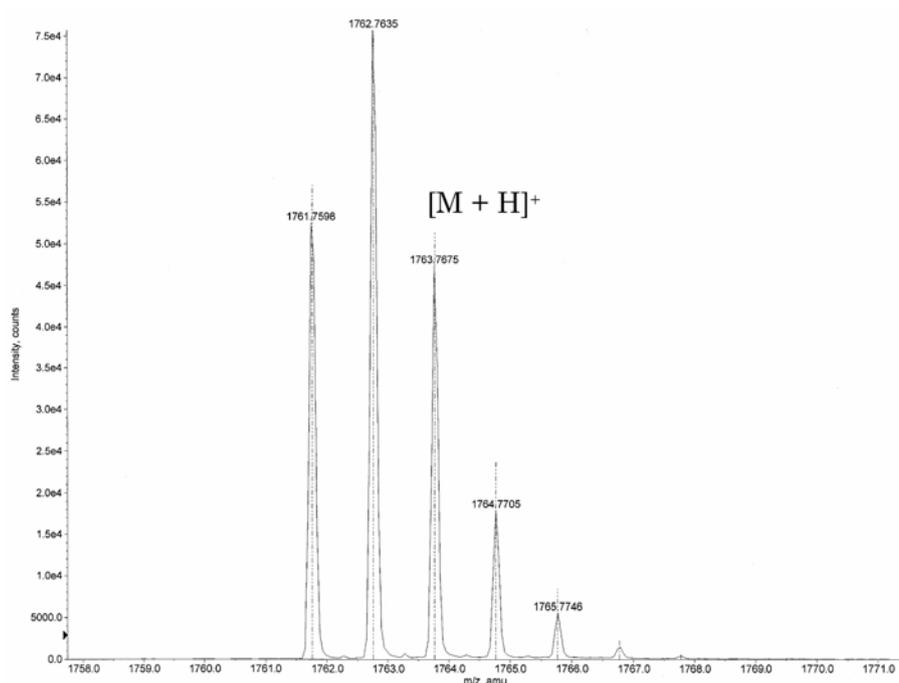
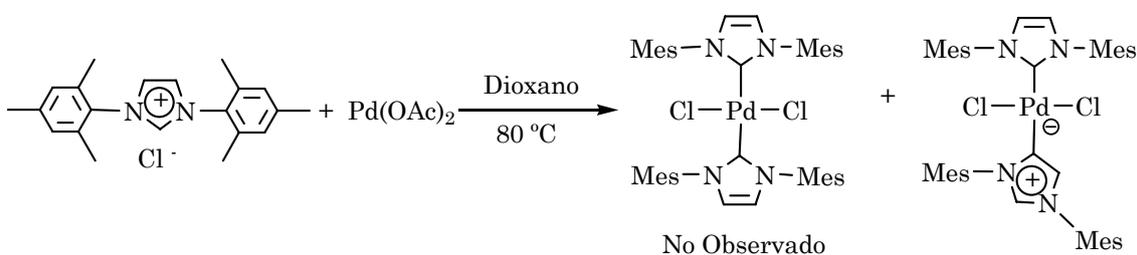


Figura 4.2.2. Espectro de ESI/TOF del compuesto 61.

4.2.2- Síntesis y caracterización de los complejos de plata (62-65) y paladio (66-69)

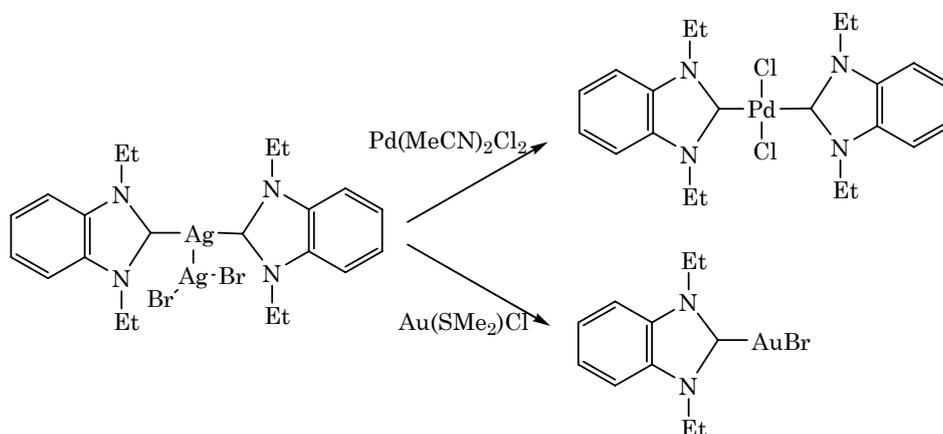
En la bibliografía se describen al menos dos rutas para la síntesis de complejos de paladio con ligandos carbeno N-heterocíclicos. La primera consiste en la reacción entre dos equivalentes de la sal de imidazolio y acetato de paladio en dioxano a 80 °C. Esta ruta, en el caso de que el precursor del ligando tenga sustituyentes voluminosos, puede generar complejos inusuales donde la coordinación del ligando no se produce a través del carbono en posición 2 del anillo imidazólico (esquema 4.2.2).¹⁴



Esquema 4.2.2. Síntesis de carbenos de paladio por reacción directa con Pd(OAc)₂.

¹⁴ H. Label, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5046.

La ruta alternativa para la síntesis de los complejos de paladio consiste en el empleo de complejos de transferencia del ligando NHC. Los complejos de plata con este tipo de ligandos son eficaces para este fin (esquema 4.2.3).¹⁵ Este camino es especialmente efectivo para los ligandos NHCs con sustituyentes voluminosos.¹⁶



Esquema 4.2.3. Ejemplo de transferencia de ligando NHC a metales.

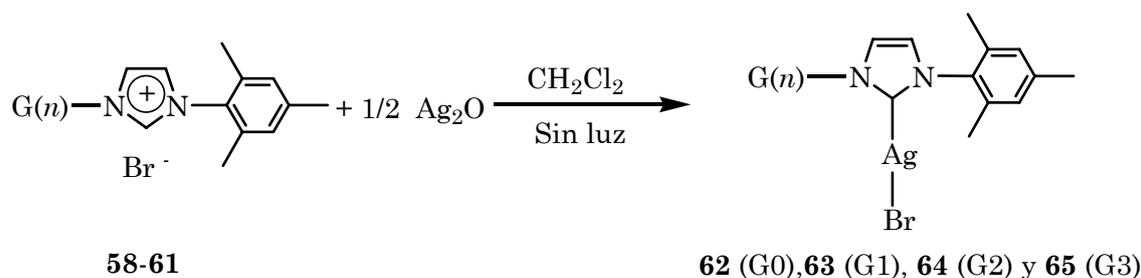
Debido a que los sustituyentes dendríticos son bastante voluminosos, se procedió a seguir esta segunda ruta preparando, en primer lugar, los complejos carbeno de plata.

Siguiendo el procedimiento descrito por Lin,¹⁵ se añaden disoluciones de las sales de imidazolio de generación 0-3 (**58-61**) sobre suspensiones de óxido de plata en diclorometano (esquema 4.2.4). Estas suspensiones se agitan a temperatura ambiente, tapadas de la luz para evitar la reducción de la plata(I) a plata(0), hasta la total desaparición de la suspensión oscura de óxido de plata. En el momento en que la disolución incolora o amarillo pálido queda totalmente transparente, se elimina el disolvente y se lava el crudo con hexano, obteniéndose los complejos **62-65** de forma casi cuantitativa (> 90 %) como sólidos blancos o marrón claro. Al igual que sucedía en la síntesis de las sales precursoras **58-61**, el tiempo necesario para completar la reacción aumenta con la generación desde las 16 h necesarias para la obtención del modelo G0, hasta los 7 días empleados con el dendrón de mayor tamaño.

Los complejos **62-65** son estables al aire y solubles en disolventes clorados o acetona, mientras que son insolubles en alcanos.

¹⁵ H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics*, **1998**, *17*, 972.

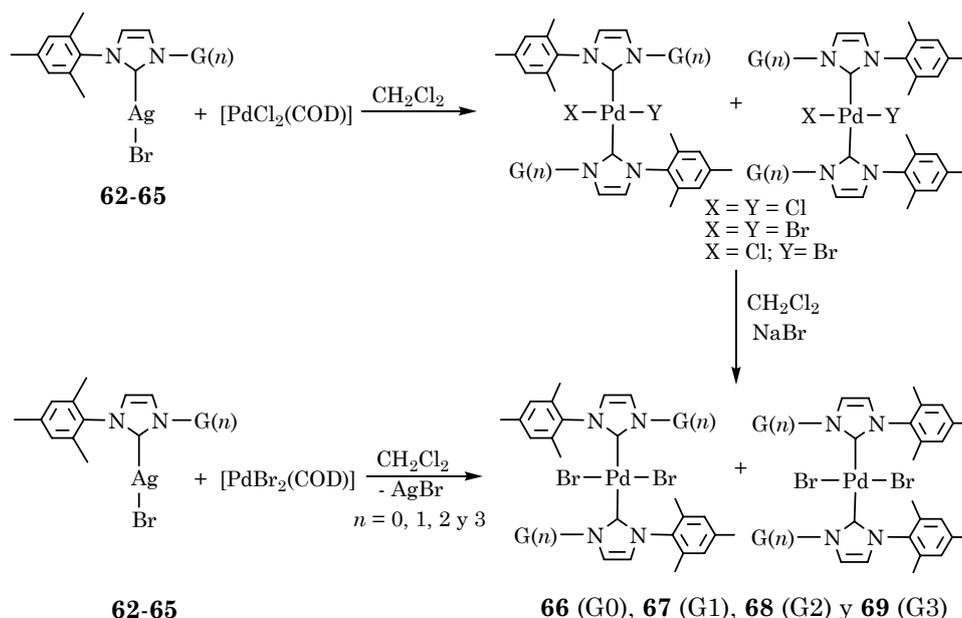
¹⁶ D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics*, **2000**, *19*, 741.



Esquema 4.2.4. Síntesis de los complejos NHC de plata.

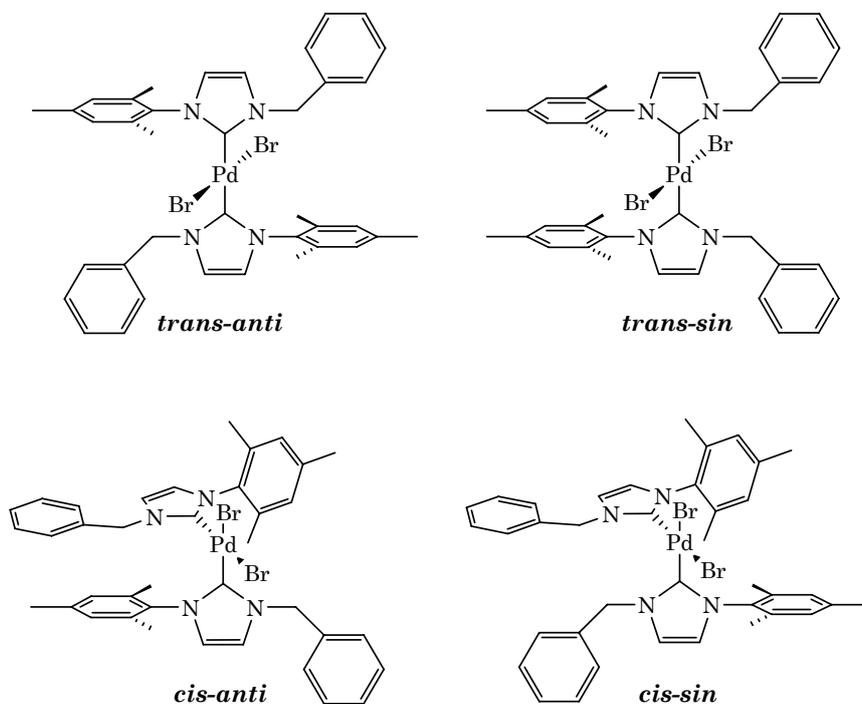
Existen varios ejemplos en la bibliografía en los que se sintetizan carbenos de paladio por transferencia del ligando desde un complejo con bromuro de plata a un derivado dicloro o cloro(metilo).^{15,17} Sin embargo, la reacción de los complejos de plata **62-65** con $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ en diclorometano a temperatura ambiente durante una hora, produce una mezcla de productos $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{PdL}_2\text{ClBr}]$ y $[\text{PdL}_2\text{Br}_2]$ debido al intercambio parcial entre cloro y bromo por la mayor estabilidad de la red cristalina del cloruro frente al bromuro de plata (esquema 4.2.5). Estos complejos se obtienen como isómeros *trans-sin* y *trans-anti* (ver esquema 4.2.6 y discusión posterior). La mezcla de derivados haluro puede transformarse en el complejo dibromuro puro por reacción con un exceso de bromuro de litio o de sodio en diclorometano a reflujo durante unas tres horas. Alternativamente, la aparición de mezclas puede evitarse partiendo de $[\text{PdBBr}_2(\text{COD})]$ y haciéndolo reaccionar con los complejos de plata **62-65** en las condiciones descritas arriba. De esta forma, tras filtrar el bromuro de plata precipitado y llevar a sequedad la disolución, se obtienen los complejos **66-69** puros como sólidos amarillos en unos rendimientos cercanos al 90% (esquema 4.2.5).

¹⁷ (a) L. Ray, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Organometallics*, **2007**, *26*, 958; (b) A. M. Magill, D. S. McGuinness, K. J. Cavell, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *617-618*, 546.



Esquema 4.2.5. Síntesis de los complejos de paladio a partir de $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ y $[\text{PdBr}_2(\text{COD})]$.

Los complejos dicarbeno de paladio anteriores pueden presentar isomería *cis-trans* (ver esquema 4.2.6), de acuerdo a la posición relativa de los ligandos en el entorno plano-cuadrado del paladio, así como isomería *sin-anti*, debido al giro lento en torno al eje Pd-C y la posición de los sustituyentes mesitilo de ambos ligandos carbeno del mismo lado o en lados opuestos del plano del complejo.



Esquema 4.2.6. Isomería que puede presentar la molécula.

Todos los complejos anteriores se obtuvieron como una mezcla de las formas *anti* y *sin* de isómeros exclusivamente *trans*. La proporción entre ambos isómeros es de 65/35 según el espectro de RMN de ^1H , aunque no fue posible distinguir qué señales corresponden al isómero *sin* y cuales al *anti*.

Los complejos **66-69** son estables al aire, solubles en disolventes clorados y polares como acetona, parcialmente solubles en disolventes aromáticos (las generaciones superiores) e insolubles en alcanos.

Los complejos **62-69** se han caracterizado empleando las técnicas de espectroscopia de RMN- ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, IR, análisis elemental y espectrometría de masas.

En el espectro de IR, registrado en pastilla de bromuro de potasio, se observan las bandas características del grupo CNC cerca de 1495 cm^{-1} , además de las bandas de absorción propias del dendrímico (vibración C-C aromáticos y tensión simétrica y asimétrica C-O-C) (ver figura 4.2.3).

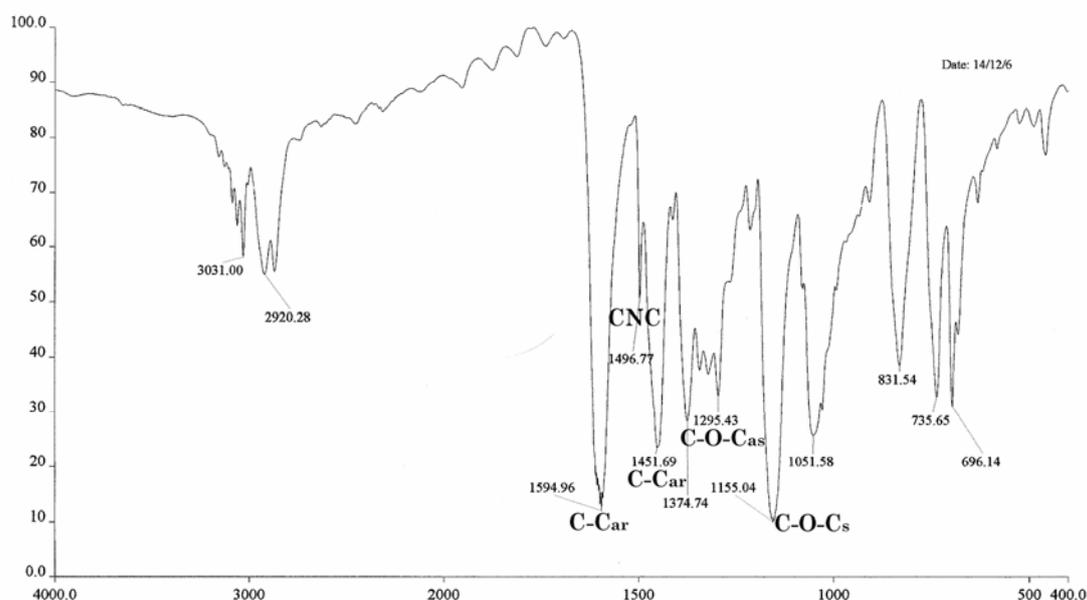


Figura 4.2.3. Espectro de IR del complejo 65.

En los espectros de masas ESI $^+$ /TOF de los complejos de plata **62-65** se observan los picos correspondientes a fragmentos de fórmula $[\text{L}_2\text{Ag}]^+$. Además, se observan los picos correspondientes a los cationes imidazolio debidos a la protonación de los ligandos carbeno, en todos los casos con

distribuciones isotópicas coincidentes con las calculadas teóricamente (figura 4.2.4).

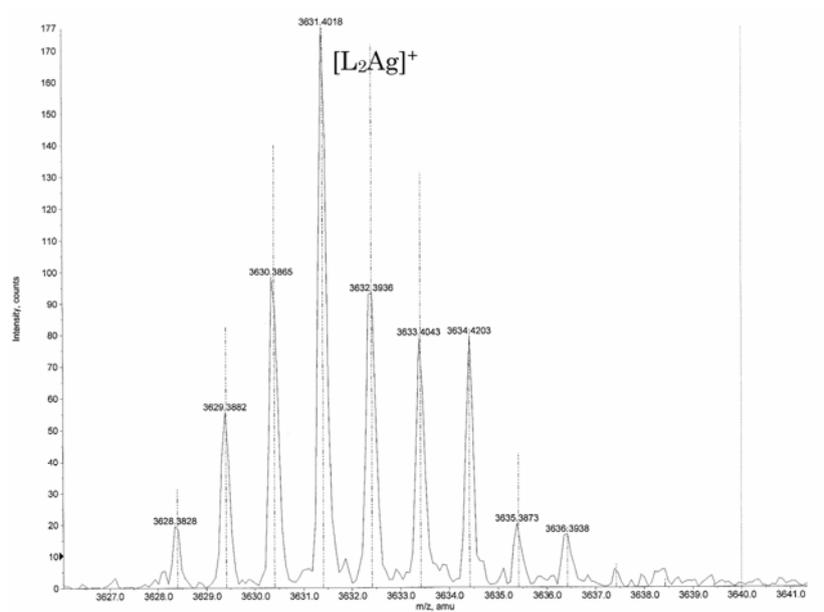


Figura 4.2.4. Espectro de ESI/TOF del complejo **65**.

En el espectro de masas ESI⁺/TOF de los complejos de paladio **66** y **67** se observan los iones moleculares más sodio además del pico correspondiente a $[M - Br + K]^+$ (figura 4.2.5). En el caso de **66**, se observan también los picos correspondientes a $[M - Br]^+$ y al catión imidazolio. En el espectro del complejo **68**, solo se puede identificar el pico correspondiente a $[M + Na]^+$, mientras que en el espectro del derivado **69** se observa el pico debido a $[M - Br - 61]^+$.

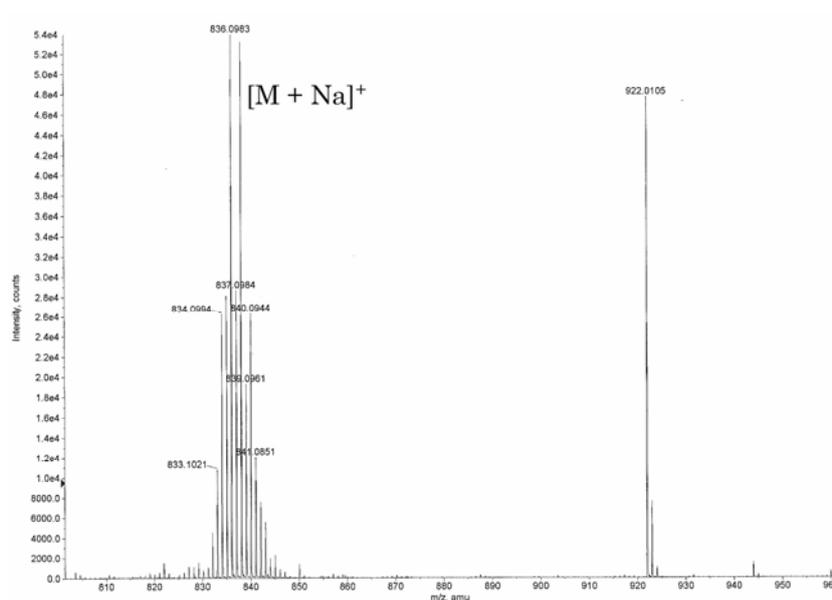


Figura 4.2.5. Espectro de ESI/TOF del complejo **66**.

En los espectros de RMN de protón y carbono de los complejos de plata **62-65** se observa la equivalencia de los Me² y Me⁶ del mesitilo. Los valores de desplazamiento de los H⁴ y H⁵ ($\delta = 6.92$ y 7.08 ppm) del anillo N-heterocíclico, así como el del grupo CH₂ ($\delta = 5.39$ ppm) unido a él, se mueven a campo alto respecto de los valores observados en el espectro de los precursores **58-61** (δ H⁴,H⁵ = 7.11 y 7.72 ppm, δ CH₂ = 5.92 ppm; figura 4.2.6). En ninguno de los espectros de carbono-13, se ha podido localizar la resonancia correspondiente al C² del ligando unido a plata, que debiera aparecer entre 180-190 ppm.^{15, 16, 18}

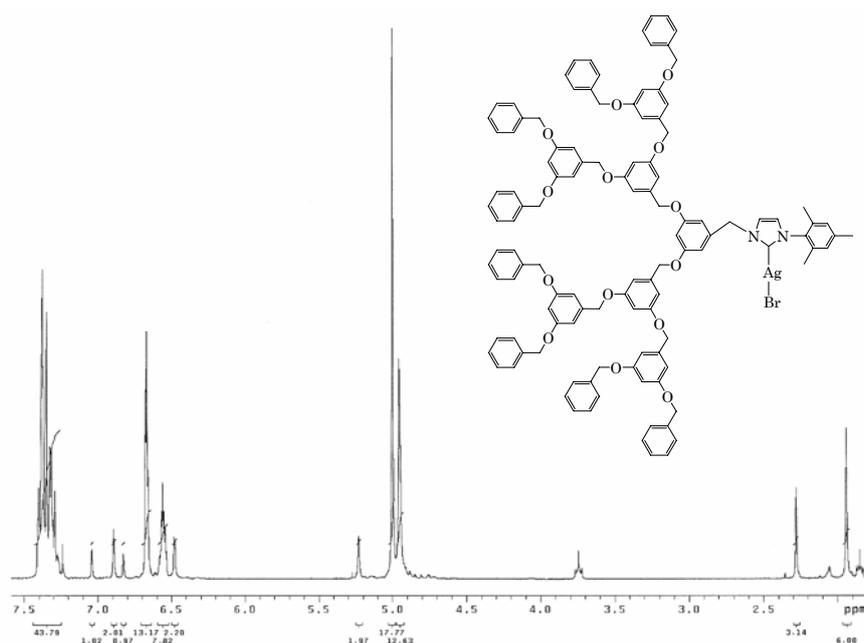


Figura 4.2.6. Espectro de ¹H-RMN del complejo **65**.

Al incrementarse la generación, los valores de desplazamiento en RMN-¹H para los grupos metilo del mesitilo, el grupo CH₂ y los H⁴ y H⁵ del ligando, se desplazan levemente a campo más alto (tabla 4.2.1). Este efecto es similar al descrito anteriormente para los ligandos poli(pirazolil)metano y se debe al apantallamiento creciente producido por el mayor número de grupos arilo en las generaciones superiores. Este efecto es también evidente en los precursores imidazolio **58-61**, especialmente en el caso de los grupos CH₂, cuyas resonancias se desplazan entre +0.1 y +0.3 ppm entre las generaciones 0 y 3.

¹⁸ Algunos ejemplos de desplazamientos del carbono unido a plata en complejos NHC : (a) M. Froseth, K. A. Netland, K. W. Törnroos, A. Dhindsa, M. Tilset, *Dalton Trans.*, **2005**, 1664; (b) M. K. Samantaray, V. Katiyar, K. Pang, H. Nanavati, P. Ghosh, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1672.

Tabla 4.2.1. Desplazamientos de los protones cercanos al núcleo con la generación.

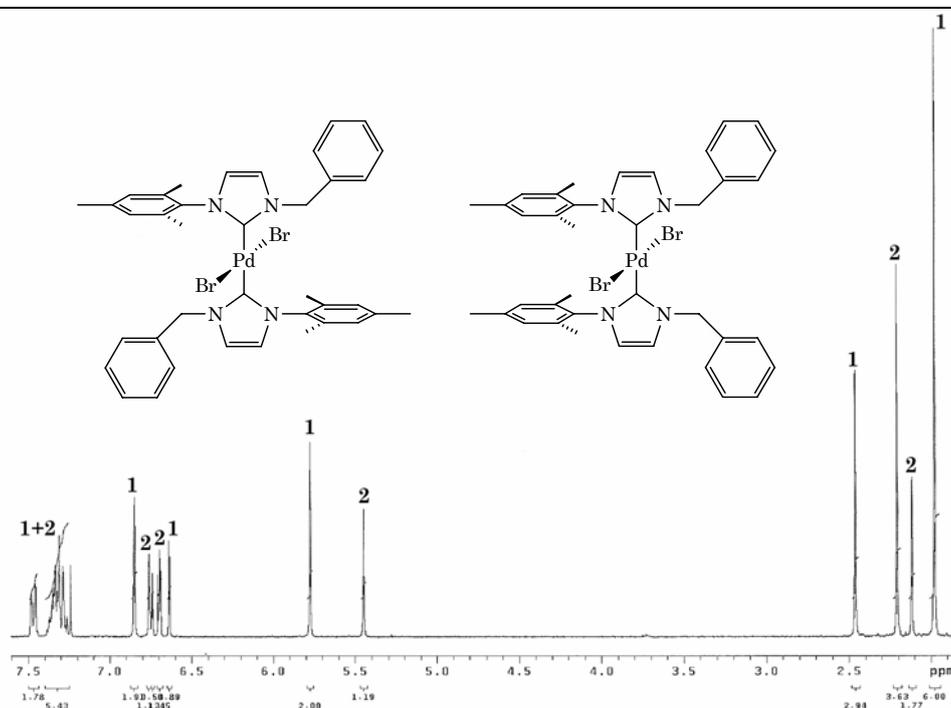
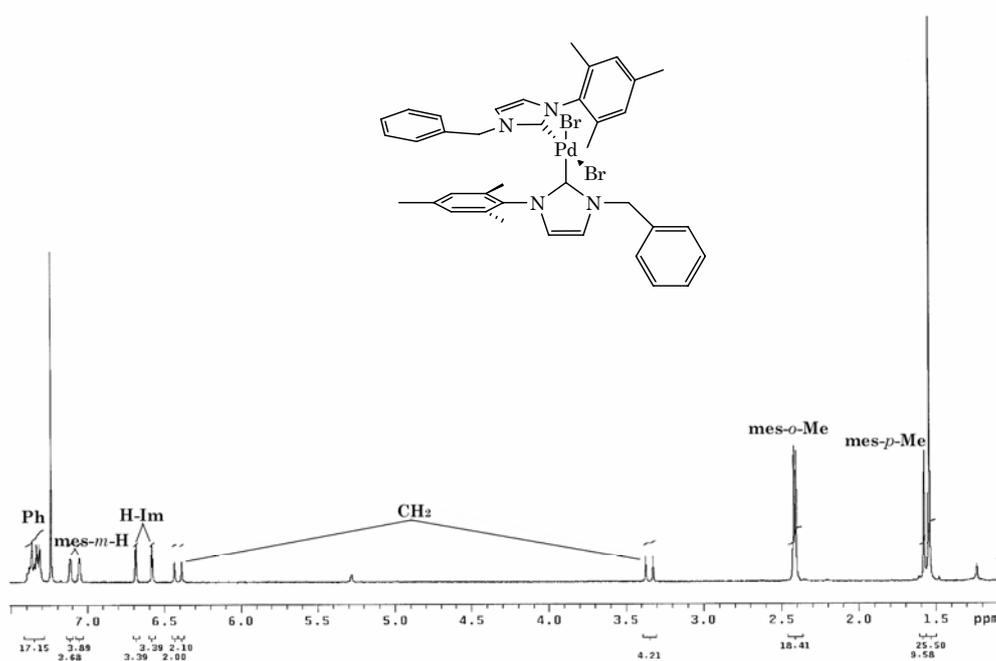
	62	63	64	65
Me ^{2,6}	1.97	1.96	1.95	1.93
Me ⁴	2.32	2.31	2.30	2.27
CH ₂	5.39	5.29	5.28	5.23
H _{im}	7.08	6.90	6.86	6.83
H _{im}	7.35	7.08	7.05	7.03

Como se ha comentado anteriormente, los complejos de paladio **66-69** se obtienen como una mezcla de isómeros *trans-sin* y *trans-anti* cuya proporción (65/35) es independiente de la generación (figura 4.2.7). La prueba de que ambos isómeros son *trans* se encuentra en la equivalencia en RMN de ¹H y ¹³C tanto de los metilos 2 y 6 del mesitilo como de los protones del grupo metileno unido al carbeno N-heterocíclico. En el isómero *cis*, los metilos y los protones del grupo CH₂ serían diastereotópicos. Por otro lado, otro argumento en favor de la disposición *trans* se encuentra en el espectro de carbono-13, ya que la resonancia debida al C² unido a paladio en los complejos **66-69** aparece a 170 ppm, coincidente con los valores observados en la bibliografía para complejos *trans* y en contraste con los desplazamientos en los isómeros *cis* descritos, que aparecen entre 167-157 ppm.^{16,19} La cristalización muy lenta del complejo **66** dio como resultado el complejo *cis* en su forma *anti* (ver esquema 4.2.6 y figura 4.2.10). Cuando estos cristales se redisuelven en cloroformo-d₁, se registra un espectro de protón totalmente distinto al observado para los complejos *trans* y en el que existe un único isómero, probablemente el mismo *cis-anti* observado en estado sólido (tabla 4.2.2). La disposición *cis* de los ligandos queda confirmada en el espectro de RMN-¹H por la inequivalencia química tanto de los protones del grupo metileno como de los metilos en posición 2 y 6 del mesitilo (figura 4.2.8). Es probable que en el isómero *cis*, la disposición *sin* de los sustituyentes dendríticos esté fuertemente impedida debido a la repulsión estérica entre ellos.

¹⁹ D. S. McGuinness, M. J. Green, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *565*, 165.

Tabla 4.2.2. Desplazamientos de los protones cercanos al núcleo de los complejos de paladio.

Asignación	Isómero <i>trans</i> -1	Isómero <i>trans</i> -2	Isómero <i>cis</i>
Me ^{2,6}	1.98	2.20	2.41/2.42
Me ⁴	2.46	2.11	1.58
CH ₂	5.77	5.45	2.35 (14.1Hz), 6.41 (14.1Hz)
H im	6.64	6.70	6.58
H im	6.69	6.74	6.68
H ^{3,5}	6.85	6.76	7.06/7.11

**Figura 4.2.7.** Espectro de RMN-¹H del complejo *trans*-66.**Figura 4.2.8.** Espectro de RMN-¹H-RMN del isómero *cis*-66.

La evaporación de disoluciones en acetona de **62** y en una mezcla diclorometano/hexano de *trans-anti-66* condujo a la obtención de monocristales adecuados para el estudio estructural de estos complejos mediante difracción de rayos X (figuras 4.2.9 y 10). Alargando el tiempo de cristalización para **66** se obtuvieron monocristales de su isómero *cis-anti* (figura 4.2.10).

La estructura del complejo **62** en estado sólido está formada por dos unidades, relacionadas por un centro de inversión, que dimerizan a través de puentes de bromo, mostrando una disposición *anti* de los ligandos carbeno. Se conocen complejos carbeno de plata de estequiometría LAgBr que cristalizan como monómeros,²⁰ o incluso en estructuras más complejas como L₂Ag⁺...AgBr₂⁻.¹⁵ En la bibliografía se encuentran varias estructuras dímeras de plata con enlaces puente de haluros, como la descrita por Danopoulos para el derivado bromuro de [1-Mesitil-3-(2-piridilmetil)imidazol-2-ilideno]plata.²¹

En la estructura de **62** los átomos de plata se encuentran en un entorno triangular plano, coordinados a dos bromos y al carbono carbeno del ligando. El anillo formado por los átomos de plata y bromo tiene forma de rombo, siendo la distancia Ag...Ag de 3.34 Å y el ángulo de torsión C(1)-Ag(1)-Ag(1_2)-C(1_2) de 180°. La distancia Ag(1)-C(1) es relativamente larga (2.125(5) Å) comparada con los carbenos tipo Fischer o Schrock (< 2 Å), debido a que en estos últimos hay mayor carácter de doble enlace. Esta distancia es algo mayor a la encontrada para la media de enlaces Ag-C carbeno heterocíclico (2.08 Å). Los puentes de bromo son asimétricos, con unas distancias de enlace Ag(1)-Br(1) y Ag(1)-Br(1_2) de 2.6131(11) y 2.7677(11) Å respectivamente. Los ángulos del puente Ag(1)-Br(1_2)-Ag(1_2) y Ag(1)-Br(1)-Ag(1_2) son de 49.55(2) y 53.71(2)°, respectivamente. Los anillos imidazolideno se disponen prácticamente perpendiculares, por un lado, al plano formado por los átomos de plata y bromo (87°) y, por el otro, a los anillos de mesitilo y fenilo.

²⁰ J. Pytkowicz, S. Roland, P. Mangeney, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 631, 157.

²¹ A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 4499.

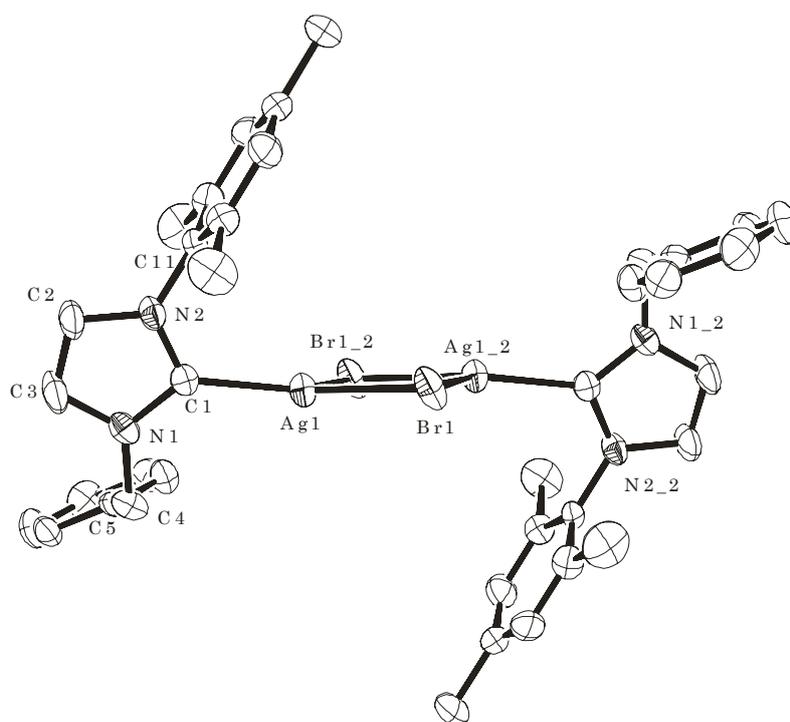


Figura 4.2.9. Diagrama ORTEP del complejo **62**.

Tabla 4.2.3. Valores seleccionados de distancias y ángulos del complejo **62**.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Ag(1)-Br(1)	2.6131(11)	Ag(1)-Br(1)-Ag(1_2)	53.71(2)
Ag(1)-Br(1_2)	2.7677(11)	Ag(1)-Br(1_2)-Ag(1_2)	49.55(2)
Ag(1)-C(1)	2.125(5)	C(1)-Ag(1)-Br(1)	135.71(13)
N(1)-C(4)	1.481(7)	C(1)-Ag(1)-Br(1_2)	119.92(13)
N(2)-C(11)	1.444(6)	C(1)-Ag(1)-Ag(1_2)	166.59(14)
C(2)-C(3)	1.338(9)	Ag(1)-Br(1)-Ag(1_2)	76.74(3)
N(1)-C(1)	1.361(6)	N(2)-C(1)-N(1)	104.0(4)

La estructura cristalina del isómero *trans-anti* del complejo **66** se ha determinado mediante estudios de difracción de rayos X (figura 4.2.10). En ella, el átomo de paladio se encuentra en un entorno plano-cuadrado unido a dos ligandos carbeno y dos bromos dispuestos en *trans*. La molécula posee un centro de inversión en el átomo de paladio, lo que hace que las dos mitades de la molécula sean idénticas. Al igual que sucedía en el complejo de plata **62**, la distancia metal-carbono carbeno (2.046(8) Å) es algo superior a la media observada en otras estructuras de paladio con ligandos NHCs.²¹ Por otro lado, los ángulos Br(1)-Pd(1)-Br(1_2) y C(1)-Pd(1)-Br(1) de 180 y 89° aproximadamente, se corresponden con el entorno plano-cuadrado del átomo de paladio. Como ya se ha comentado en la estructura análoga de plata, los ligandos carbeno se disponen en una conformación *anti*, con los sustituyentes perpendiculares a los anillos de imidazol y éstos a su vez perpendiculares al plano formado por los átomos C(1)-Br(1_2)-Br(1)-C(1_2).

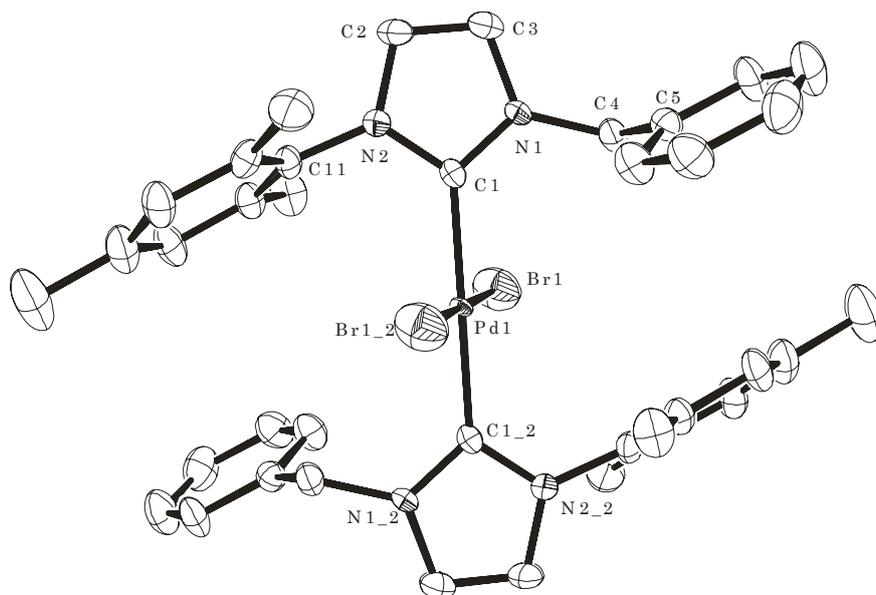


Figura 4.2.10. Diagrama ORTEP del complejo *trans*-66.

Tabla 4.2.4. Valores seleccionados de distancias y ángulos del complejo *trans*-66.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Pd(1)-Br(1)	2.3900(16)	Br(1)-Pd(1)-Br(1_2)	180.00(8)
Pd(1)-Br(1_2)	2.3900(16)	C(1)-Pd(1)-C(1_2)	180.0(4)
Pd(1)-C(1)	2.046(8)	C(1)-Pd(1)-Br(1)	89.0(2)
N(1)-C(4)	1.493(11)	C(1_2)-Pd(1)-Br(1)	91.0(2)
N(2)-C(11)	1.462(11)	N(1)-C(4)-C(5)	112.2(8)
C(2)-C(3)	1.372(15)	C(1)-N(2)-C(11)	123.2(7)

Para el isómero *cis-anti* del complejo **66**, la mala calidad de los cristales obtenidos impidió obtener buenos datos por lo que, aunque se pudo determinar la estructura de forma inequívoca, el refinamiento no es adecuado. En el modelo obtenido (figura 4.2.11), el átomo de paladio se encuentra en un entorno plano-cuadrado, con los dos bromos y los dos ligandos en posición *cis*, adoptando estos últimos una disposición *anti*. Las distancias de enlace Pd-carbono carbeno son de 2.07(3) y 1.99(3) Å mientras que los ángulos del entorno plano-cuadrado del paladio son prácticamente rectos (tabla 4.2.5).

Tabla 4.2.5. Valores seleccionados de distancias y ángulos del complejo *cis*-66.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Pd(1)-Br(1)	2.506(4)	Br(1)-Pd(1)-Br(2)	89.64(15)
Pd(1)-Br(2)	2.503(4)	C(1)-Pd(1)-C(20)	89.4(1.4)
Pd(1)-C(1)	2.07(3)	C(1)-Pd(1)-Br(1)	91.2(8)
Pd(1)-C(20)	1.99(3)	C(1)-Pd(1)-Br(2)	178.2(9)

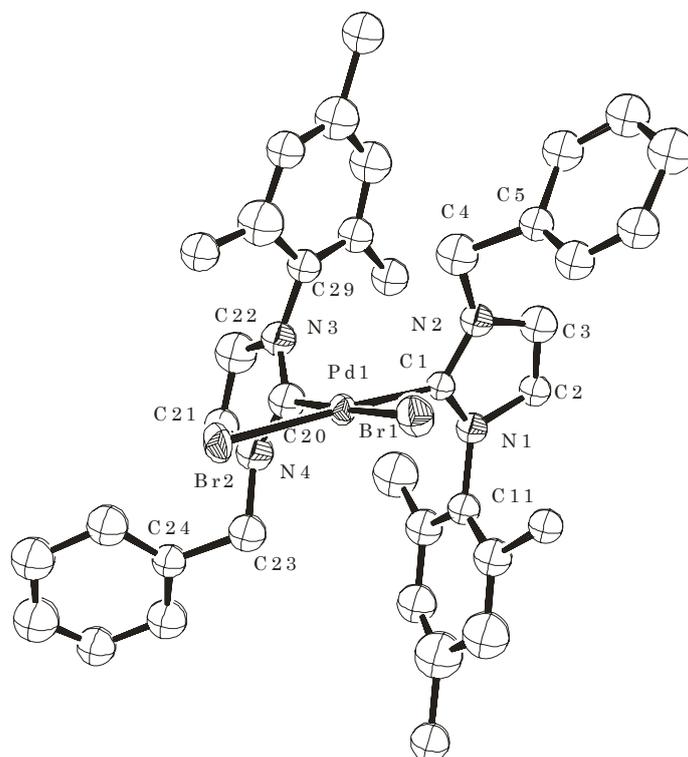


Figura 4.2.11. Estructura cristalina del complejo *cis*-66.

4.3- Conclusiones

La estrategia seguida para la síntesis de ligandos NHC dendronizados permite obtener selectivamente los compuestos deseados, con muy buenos rendimientos y gran pureza. El método de síntesis es más eficaz que el empleado por Tsuji, ya que no sólo es útil con los complejos descritos en este trabajo, sino que, dentro de nuestro grupo, se han conseguido preparar derivados análogos en los que el grupo mesitilo es reemplazado por 2,6-diisopropilfenilo o por un segundo dendrón, con rendimientos que doblan los obtenidos usando el método descrito por Tsuji.

Por otra parte, se ha conseguido sintetizar también selectivamente y con buenos rendimientos complejos dicarbeno de paladio que se obtienen exclusivamente como isómeros *trans*, y en dos formas (*sin* y *anti*) cuyo intercambio es lento en la escala de tiempos del RMN. No obstante, el isómero *cis* de **66** ha podido ser obtenido, en su forma *anti*, por cristalización a partir de disoluciones del isómero *trans* correspondiente.

Capítulo 5. Ensayos catalíticos

En este capítulo se describen los ensayos catalíticos realizados con los compuestos descritos en los capítulos anteriores. Los procesos catalíticos donde se han probado los distintos precursores son: polimerización, copolimerización y epoxidación de olefinas y reacciones de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck.

5.1- Polimerización y copolimerización de olefinas

Desde la publicación de los trabajos de Rix y Brookhart que describían la utilización de complejos de metales de los últimos grupos de transición con ligandos α -diimina en la oligomerización y polimerización de olefinas,¹ se han buscado otros ligandos nitrogenados capaces de catalizar estas reacciones usando centros metálicos similares. A pesar de haber sido sintetizados diversos complejos con ligandos de tipo pirazol coordinados a complejos de níquel y paladio, hay pocos ejemplos donde se ensaye su actividad como precursores catalíticos en estos procesos.² Estos sistemas pueden ser atractivos en este contexto ya que se puede modificar tanto sus propiedades estéricas como electrónicas mediante la introducción de sustituyentes apropiados.

Utilizando las mismas condiciones catalíticas empleadas en nuestro grupo de investigación con complejos de paladio y níquel anclados a esqueletos dendríticos de tipo carbosilano mediante ligandos piridilimina,³ ensayamos el comportamiento de los complejos **32-35** y **40-49** como precursores catalíticos en la polimerización de etileno y de los complejos **50-53** en la copolimerización de *tert*-butilestireno con CO, encontrando que todos ellos son inactivos. Este resultado contrasta con los obtenidos por Mapolie en sistemas con pirazoles monodentados,² pero está de acuerdo con los estudios realizados por Jordan con sistemas análogos de paladio(II) con ligandos bis(pirazolil)metano. Jordan atribuye la inactividad en procesos de polimerización a las bajas constantes de enlace de estos ligandos con el metal,⁴ de modo que, en las condiciones de catálisis, se disocian del centro metálico provocando la descomposición de los complejos.

¹ (a) F. Rix, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 1137; (b) L. K. Johnson, C. M. Kilian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414.

² (a) K. Li, J. Darkwa, I. A. Guzei, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *660*, 108; (b) S. M. Nelana, J. Darkwa, I. A. Guzei, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 1835.

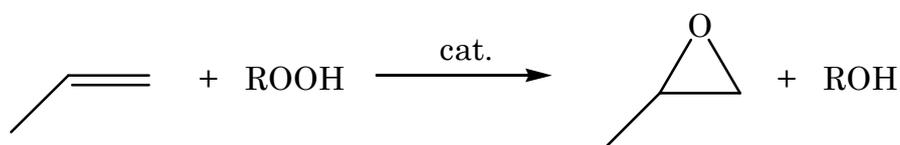
³ (a) J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Chem. Commun.*, **2005**, 5217; (b) J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Organometallics*, **2006**, *25*, 3045; (c) J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal *Organometallics*, **2006**, *25*, 3876.

⁴ S. Tsuji, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4758.

5.2- Oxidación catalítica

La epoxidación de alquenos sirve para introducir el átomo de oxígeno en hidrocarburos, generando intermedios importantes en la industria química. Empresas como HALCON y ARCO producen óxido de propileno que posteriormente se emplea en la producción de poliéteres, poliésteres y poliuretanos.⁵

La oxidación catalítica de etileno se puede realizar con O₂, pero para la epoxidación de alquenos mayores es necesario el empleo de hidroperóxidos.



Ecuación 5.2.1. Reacción genérica de epoxidación con hidroperóxidos.

Como catalizadores de esta reacción se suelen emplear complejos metálicos, tanto en procesos homogéneos como heterogéneos, en alto estado de oxidación con alta acidez de Lewis. Los más utilizados son complejos de molibdeno(VI), wolframio(VI), vanadio(V) y titanio(IV). Las reacciones se llevan a cabo en condiciones moderadas, con disolventes poco coordinantes y ocurren de forma estereoespecífica, obteniendo epóxidos *cis* a partir de olefinas *cis*.

A pesar de su larga historia y de su relevancia industrial, el mecanismo de la epoxidación catalizada con complejos de molibdeno(VI) sigue todavía sin aclarar. Existen dos propuestas mecanísticas para la reacción. En la primera, propuesta por Sharpless, se produce una transferencia de oxígeno de un complejo alquilhidroperoxo al doble enlace C-C de la olefina.⁶ En la segunda, propuesta por Mimoun, se produce la coordinación inicial de la olefina al metal, además de la del peroxo. Seguidamente se da una inserción migratoria en el enlace M-O.⁷

⁵ (a) M. N. Sheng, G. J. Zajaczek, ARCO, GB 1136923, **1968**; (b) J. Kollar, HALCON, US 3350422, US 3351635, **1967**.

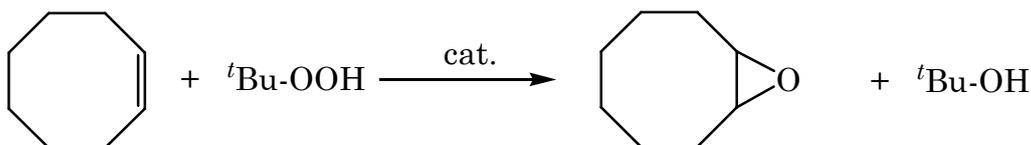
⁶ (a) K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 295

⁷ H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron*, **1970**, *26*, 37.

Hay varios ejemplos en la bibliografía donde se utilizan complejos del tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}$ como precursores catalíticos en reacciones de epoxidación del *cis*-cicloocteno usando *tert*-butilhidroperóxido como agente de transferencia de oxígeno;⁸ en uno de los ejemplos descritos se ensayaron compuestos con ligandos poli(pirazolil)borato y poli(pirazolil(metano).^{8b} Con el fin de determinar si el tamaño del dendrón produce algún efecto en este proceso, hemos ensayado los complejos de molibdeno(VI) **54-57** como catalizadores de la epoxidación del *cis*-cicloocteno.

Condiciones experimentales de trabajo

Siguiendo las condiciones de los ensayos descritos por Kuhn y Romão,^{8b} se lleva a cabo la reacción catalítica de epoxidación del *cis*-cicloocteno con *tert*-butilhidroperóxido a 55 °C, con una concentración del precursor catalítico correspondiente al 1% y *n*-dibutil éter como estándar interno para la determinación de las conversiones mediante cromatografía de gases (esquema 5.2.1).



Esquema 5.2.1. Reacción entre el *cis*-cicloocteno y *tert*-butilhidroperóxido.

En estas condiciones, las reacciones catalizadas por **54-57** son todas muy exotérmicas, con unas conversiones de la olefina al epóxido de más del 90% en 10 minutos, alcanzando la conversión completa en menos de 30 minutos. Resultados similares se obtuvieron con el compuesto libre de ligando MoO_2Cl_2 , que se usó como referencia para fines comparativos.

Para poder seguir el desarrollo de la reacción y observar posibles efectos de los ligandos dendríticos decidimos disminuir la concentración de catalizador al 0.05%. Como se puede ver en la gráfica 5.2.1, el comportamiento de los dendrímeros G1-G3 es prácticamente idéntico y únicamente el complejo G0 presenta inicialmente una actividad levemente inferior. Sorprendentemente, el compuesto sin ligando MoO_2Cl_2 fué más

⁸ (a) J. M. Mitchell, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 862; (b) A. M. Santos, F. E. Kühn, K. Bruus-Jensen, I. Lucas, C. C. Romão, E. Herdweck, *Dalton Trans.*, **2001**, 1332; (c) A. Al-Ajlouni, A. A. Valente, C. D. Nunes, M. Pillinger, A. M. Santos, J. Zhao, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, F. E. Kuhn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1716; (d) F. E. Kuhn, A. D. Lopes, A. M. Santos, E. Herdweck, J. J. Haider, C. C. Romão, A. G. Santos, *J. Mol. Cat A: Chem.*, **2000**, *151*, 147; (e) F. E. Kuhn, E. Herdweck, J. J. Haider, W. A. Herrmann, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *583*, 3.

activo, llegando a una conversión del 100% antes de 5 horas, frente al 92-96% del resto de compuestos.

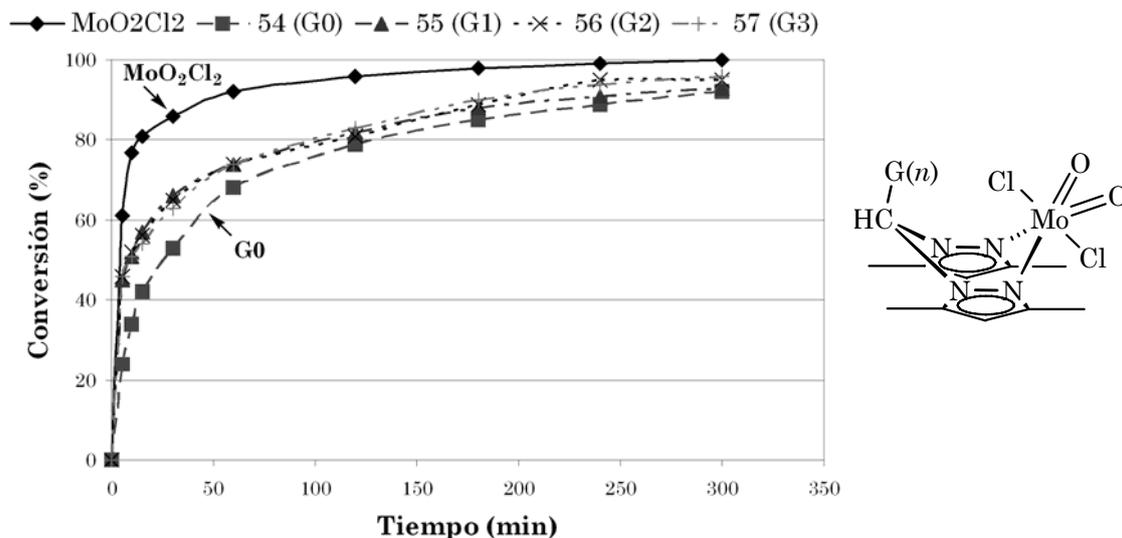


Gráfico 5.2.1. Resultados de los ensayos en la epoxidación del *cis*-cicloocteno.

Condiciones: 0.05 mol% de G(n)MoO₂Cl₂ respecto de los substratos, 7.3 mmol *cis*-cicloocteno, 2 mL de TBHP 5.5 M en *n*-decano, 55 °C, 0.8 g *n*-dibutil éter (estándar interno).

Estos resultados podrían justificarse si se supone que la coordinación de los ligandos al centro metálico es lábil, probablemente debido a las restricciones conformacionales comentadas anteriormente. Así, las especies activas se generarían por disociación rápida del ligando bis(pirazolilo) en las condiciones de reacción. Esto explicaría que el complejo **54** (G0) fuera inicialmente el menos activo, ya que el ligando tendría una menor tendencia a la disociación al poseer un sustituyente menos voluminoso. Obsérvese que la actividad del compuesto MoO₂Cl₂ libre de ligando es ligeramente superior. Colbran y colaboradores han estudiado recientemente la epoxidación de alquenos usando complejos dioxo(pentaarilciclopentadienilo)molibdeno(VI) y postulan que, a pesar de la estabilidad de la coordinación del ciclopentadienilo, durante la reacción se produce su eliminación dando especies catalíticas mucho más activas.⁹

⁹ M. Pratt, J. B. Harper, S. B. Colbran, *Dalton Trans.*, **2007**, 2746.

5.3- Acoplamiento C-C: Reacción de Heck

La reacción de Heck-Mizoroki¹⁰ es una de las reacciones de formación de enlaces C-C catalizada por paladio más importante y es de interés en la preparación de productos farmacéuticos y naturales. Consiste en el acoplamiento de substratos halogenados ricos en electrones (normalmente haluros de arilo) con olefinas.



Ecuación 5.3.1. Ecuación genérica de la reacción de Heck.

Los precursores catalíticos empleados se dividen en tres grupos:

(a) Complejos monomoleculares de Pd(II) o Pd(0) como Pd(dba)₂, Pd(OAc)₂, PdCl₂(PhCN)₂, PdCl₂(COD), etc., que son solubles en el medio de reacción.

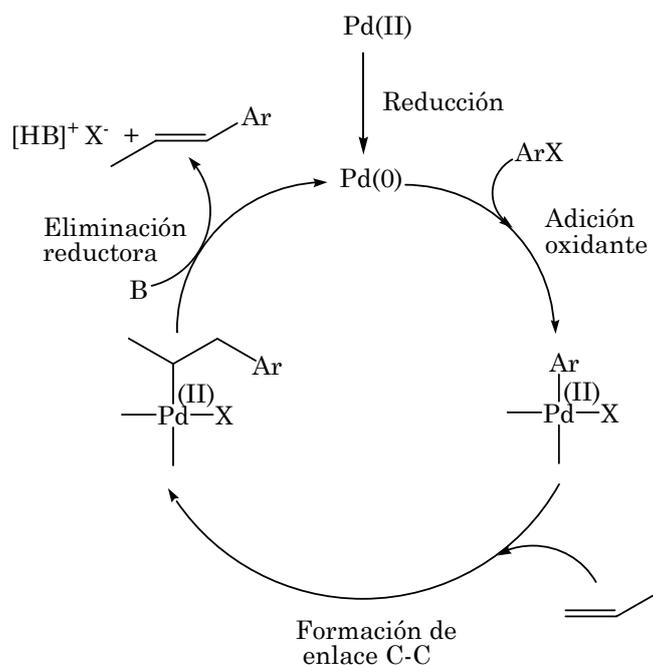
(b) Nanopartículas de Pd(0) utilizando distintos soportes o estabilizantes, sin formar una disolución totalmente homogénea.

(c) Precursores catalíticos heterogéneos (soportados), insolubles en el medio de reacción.

En el mecanismo tradicionalmente aceptado para la reacción de Heck (esquema 5.3.1),¹¹ el proceso comienza, en su caso, con la reducción del precursor de Pd(II) y la formación de especies de Pd(0) o complejos coordinativamente insaturados del tipo Pd(0)L₂. Como bases encargadas de atrapar el haluro de hidrógeno formado, se suelen utilizar aminas o aniones hidróxido, alcóxido, acetato, carbonato, entre otras. La adición oxidante del haluro de arilo al complejo de Pd(0) es un paso clave en la reacción. La activación de este substrato mediante la adición oxidante 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 y la salida de la esfera de coordinación del paladio de la nueva olefina arilada.

¹⁰ (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.

¹¹ (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. Whitecomb, 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 5.3.1. Mecanismo de la reacción de Heck.

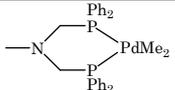
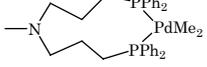
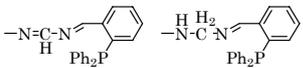
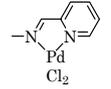
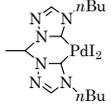
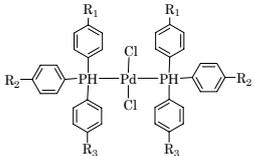
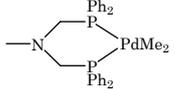
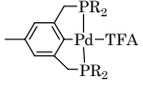
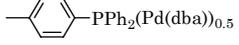
La presencia de nanopartículas de Pd(0) entre las especies activas, argumentado a partir de resultados obtenidos mediante TEM en sistemas catalíticos con precursores homogéneos de Pd(II),¹² sobre todo en sistemas sin fosfinas,¹³ ha llevado a proponer que la reacción de Heck puede ser catalizada tanto por especies moleculares como por Pd(0) coloidal. En este último caso, la adición oxidante del haluro de arilo, la coordinación de la olefina y la eliminación reductora se producirían sobre la superficie de la nanopartícula soluble.

Debido al elevado precio del paladio y la necesidad de eliminarlo de los productos de la reacción, sobre todo en la producción de fármacos, la separación de los precursores catalíticos es muy importante. Por ello, desde el punto de vista del reciclaje, el empleo de complejos dendríticos en este tipo de procesos puede ser interesante, ya que el tamaño de los precursores dendriméricos permite la utilización de nanomembranas para su eliminación. En la tabla 5.3.1 se recogen los complejos dendríticos de paladio que se han utilizado en la reacción de Heck, indicando la naturaleza y el tipo de dendrímico, el ligando que se emplea para anclarlo al centro metálico y la referencia bibliográfica.

¹² (a) V. Calo, A. Nacci, L. López, N. Mannarini, *Tetrahedrom Lett.*, **2000**, *41*, 8973; (b) V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, S. Laera, C. Cioffi, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 2929; (c) V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 3791.

¹³ (a) A. H. M. De Vries, J. M. C. A. Mulders, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderickx, J. G. De Vries, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 3285; (b) M. T. Reetz, J. G. De Vries, *Chem. Commun.*, **2004**, *14*, 1559; (c) J. G. de Vries, *Dalton Trans.*, **2006**, 421.

Tabla 5.3.1. Dendrímeros usados en la reacción de Heck.

Tipo de dendrímero	Lugar de anclaje	Ligando empleado	Observaciones	Ref.
PPI	Periferia		Recuperación y efecto dendrítico positivo	14
Poli(éter imina)	Periferia		La actividad disminuye tras el reciclado	15
PPI	Periferia			16
PPI	Periferia		Mayor actividad y estabilidad con la generación	17
Poli(bencil éster)	Periferia		Mayor actividad que complejo mononuclear	18
Carbosilano	Punto focal		Solubilidad en scCO ₂	19
Sílica-PAMAN	Soportado			20
Sílica-PAMAN	Soportado			21
Poliestireno-Poli(bencil éter)	Soportado		Mayor actividad y estabilidad con la generación	22
PAMAN	DENs	---	La actividad disminuye con el reciclaje. Aparición de Pd negro	23
PPI	DENs	---	La actividad disminuye con el reciclaje. No aparece Pd negro	24
PPI	DENs	---	Solubilidad en scCO ₂	25
Poli(bencil éter)	NCDs	S-	Altas actividades con poca cantidad de Pd	26

PPI = Poli(propilen imina); PAMAN = Poli(amido amina); DEN = Dendrímero encapsulando nanopartículas; NCD = Nanopartículas estabilizadas por ligandos dendríticos.

¹⁴ M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 1525.

¹⁵ T. R. Krishna, N. Jayaraman, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 10325.

¹⁶ D. P. Catsoulacos, B. R. Steele, G. A. Heropoulos, M. Micha-Screttas, C. G. Screttas, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 4575.

¹⁷ G. S. Smith, S. F. Mapolie, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, *213*, 187.

¹⁸ E. Díez-Barra, J. Guerra, R. I. Rodríguez-Curiel, S. Merino, J. Tejada, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *660*, 50.

¹⁹ F. Montilla, A. Galindo, R. Andrés, M. Córdoba, E. de Jesús, C. Bo, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4138.

²⁰ H. Alper, P. Arya, S. C. Bourque, G. R. Jefferson, L. E. Manzer, *Can. J. Chem.*, **2000**, *78*, 920.

²¹ R. Chanthateyanonth, H. Alper, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, *201*, 23.

²² A. Dahan, M. Portnoy, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1197.

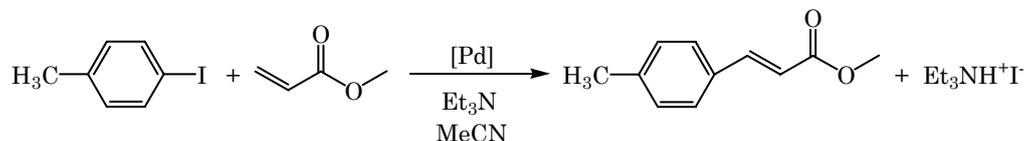
²³ E. H. Rahim, F. S. Kamounah, J. Frederiksen, J. B. Christensen, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 499.

²⁴ L. K. Yeung, R. M. Crooks, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 14.

²⁵ L. K. Yeung, C. T. Lee, K. P. Johnston, R. M. Crooks, *Chem. Commun.*, **2001**, 2290.

²⁶ K. R. Gopidas, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1757.

En este trabajo hemos ensayado el comportamiento catalítico en la reacción de Heck de todos los complejos de paladio preparados en el mismo. Concretamente, se ha estudiado la reacción de acoplamiento C-C entre el *p*-iodotolueno y el acrilato de metilo, usando como base trietilamina.



Para los compuestos con ligandos bis(pirazolil)metano utilizamos las condiciones descritas por Mapolie (acetonitrilo, 82 °C y carga de paladio 1 mol % respecto de *p*-iodotolueno),¹⁷ que usa también ligandos N-dadores. Las mismas condiciones han sido ensayadas con los complejos de paladio con ligandos NHCs, pero en este segundo caso también se han probado condiciones más drásticas (DMF a 130 °C) ya que estos compuestos son mucho más estables.

Resultados obtenidos con los metalodendrimeros de tipo carbosilano (19, 20, 22-25)

Los resultados de conversión para estos complejos se muestran en los gráficos 5.3.1 y 5.3.2. Los ensayos se realizaron durante 23 h, analizándose muestras mediante cromatografía de gases a las 0.5, 2, 4.5, 7 y 23 h.

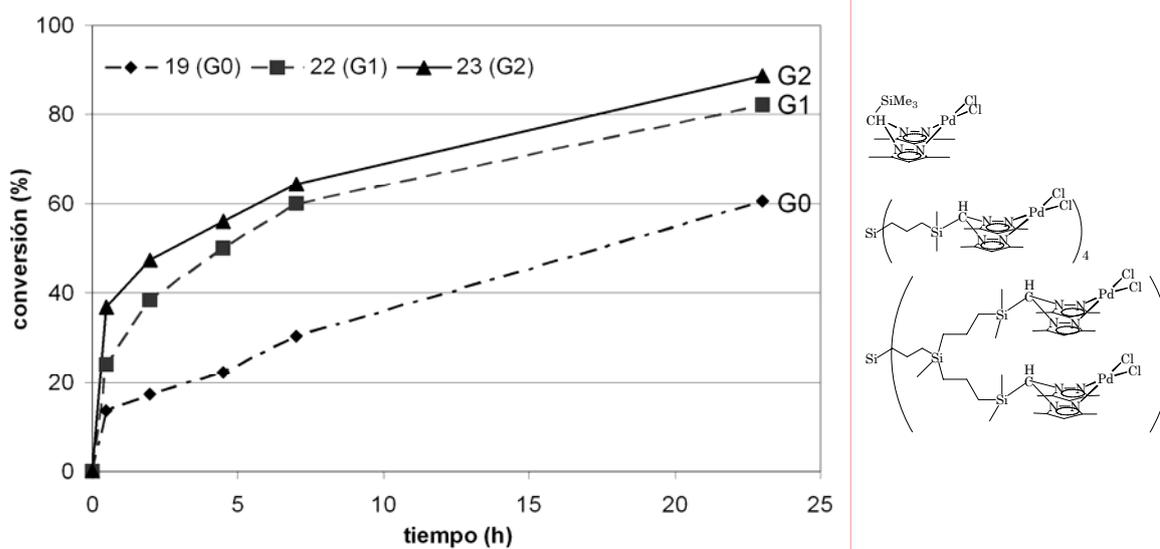


Gráfico 5.3.1. Resultados obtenidos con los derivados dicloro (19, 22-23).

Condiciones: 2.5 μmol *p*-iodotolueno, 2.5 μmol acrilato de metilo, 2.5 μmol trietilamina, 5 mL acetonitrilo, 82 °C, 1 mol % Pd respecto a los substratos.

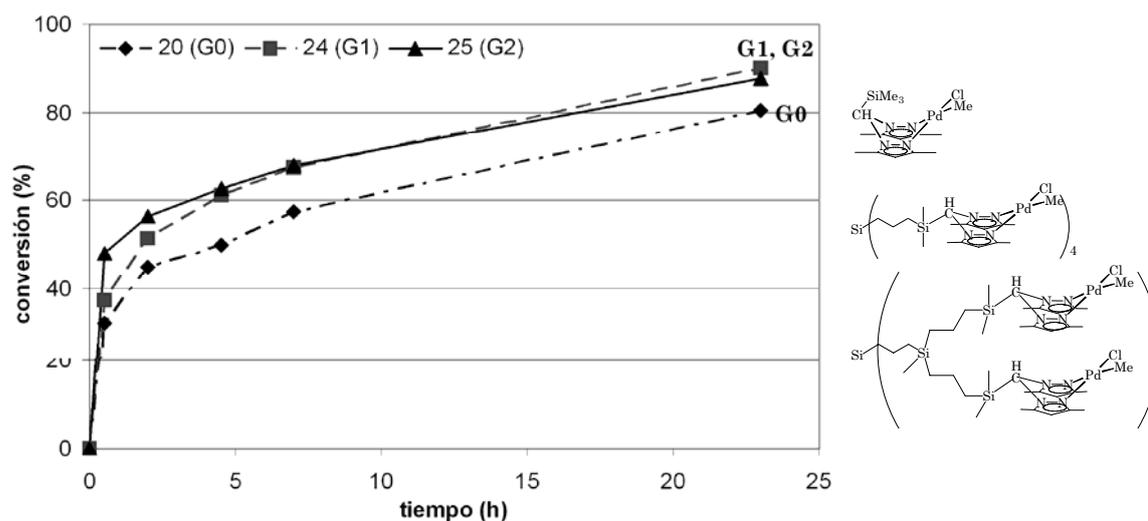


Gráfico 5.3.2. Resultados obtenidos con los derivados cloro(metilo) (**20, 24-25**).

Condiciones: 2.5 μmol *p*-iodotolueno, 2.5 μmol acrilato de metilo, 2.5 μmol trietilamina, 5 mL acetonitrilo, 82 $^{\circ}\text{C}$, 1 mol % Pd respecto a los substratos.

De los resultados obtenidos se puede destacar que:

(a) Los derivados cloro(metilo) presentan una mayor actividad inicial y unas conversiones finales ligeramente superiores que los complejos dicloro, lo cual se puede deber a una mayor resistencia a la reducción de estos últimos por la presencia de los ligandos cloro.

(b) La conversión parece aumentar con la generación, sobre todo al inicio y en los tiempos intermedios, ya que las conversiones finales con los dendrímeros G1 y G2 son similares. Sin embargo, los complejos G0 sí que muestran peores actividades iniciales y conversiones finales que los complejos polinucleares.

(c) En todos los casos se observa la aparición de un depósito de paladio negro en el reactor al poco tiempo de comenzar la reacción.

Resultados obtenidos con los metalodendrímeros de tipo poli(bencil éter) (41-44, 46-49, 50-53)

Los ensayos se realizaron empleando las mismas condiciones descritas anteriormente con una carga de paladio 1 mol%. Los tiempos de toma de muestra fueron a las 0.5, 2, 4.5, 7 y 23 h.

Las conversiones obtenidas en % para los derivados dicloro **41-44** se muestran en el gráfico 5.3.3, para los cloro(metilo) **46-49** en el gráfico 5.3.4 y para los derivados catiónicos **50-53** en el 5.3.5.

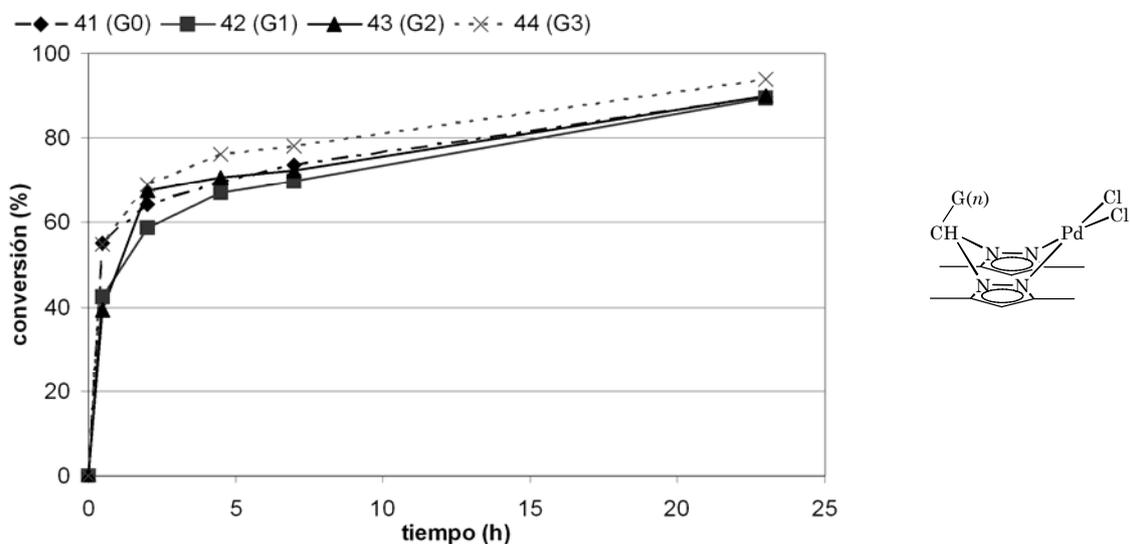


Gráfico 5.3.3. Resultados obtenidos con los derivados dicloro (**41-44**).

Condiciones: 2.5 μmol *p*-iodotolueno, 2.5 μmol acrilato de metilo, 2.5 μmol trietilamina, 5 mL acetonitrilo, 82 $^{\circ}\text{C}$, 1 mol % Pd respecto a los substratos.

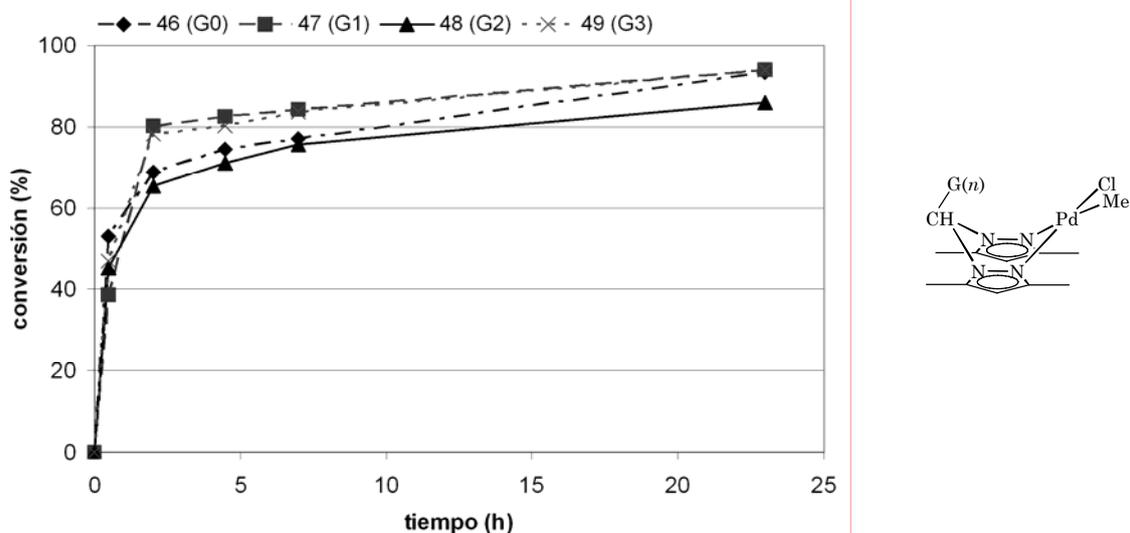


Gráfico 5.3.4. Resultados obtenidos con los derivados cloro(metilo) (**46-49**).

Condiciones: 2.5 μmol *p*-iodotolueno, 2.5 μmol acrilato de metilo, 2.5 μmol trietilamina, 5 mL acetonitrilo, 82 $^{\circ}\text{C}$, 1 mol % Pd respecto a los substratos.

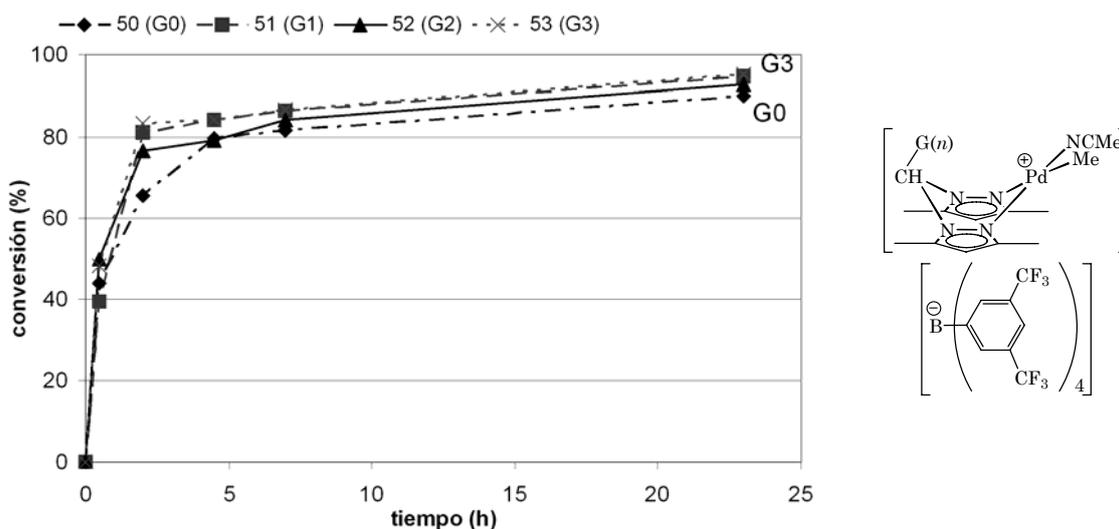


Gráfico 5.3.5. Resultados obtenidos con los derivados catiónicos (50-53).

Condiciones: 2.5 μmol *p*-iodotolueno, 2.5 μmol acrilato de metilo, 2.5 μmol trietilamina, 5 mL acetonitrilo, 82 $^{\circ}\text{C}$, 1 mol % Pd respecto a los sustratos.

De los resultados obtenidos se puede destacar que:

(a) No se observan diferencias de comportamiento significativas en ninguna de las series en función de la generación del dendrón. Únicamente, la generación 3 parece tener una actividad inicial ligeramente mayor en todos los casos.

(b) Los derivados cloro(metilo) y los catiónicos se comportan de un modo similar, con actividades iniciales y conversiones finales muy similares. Sin embargo, los derivados dicloro son menos activos como ya sucedía en el caso de los metalodendrimeros carbosilano. En el gráfico 5.3.6 se compara el perfil de la reacción para la primera generación de los tres tipos de complejos.

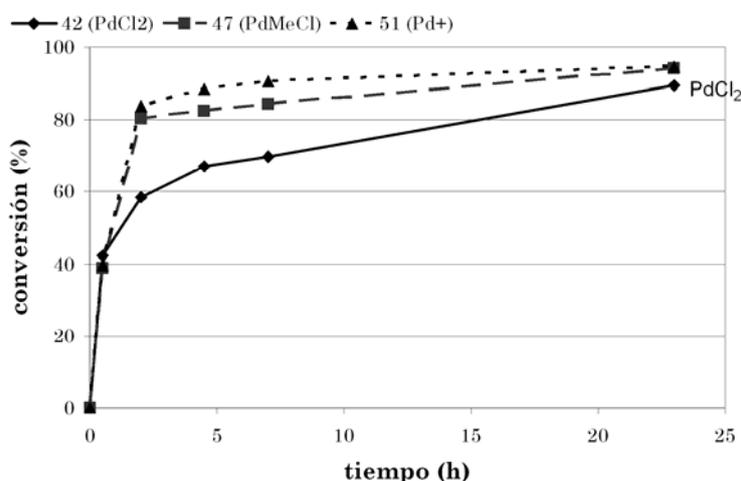


Gráfico 5.3.6. Comparación entre los distintos complejos G1.

(c) Al igual que sucedía con los dendrímeros esféricos, se produce depósito de paladio negro al poco tiempo de iniciarse la reacción.

Con los derivados cloro(metilo) se ensayó también la reacción en tolueno como disolvente, obteniéndose para todos los complejos de la serie conversiones inferiores al 10% tras 7 h de reacción.

Con el fin de determinar si se puede reducir la carga de paladio en la reacción, se hicieron pruebas con la primera generación de los derivados catiónicos (compuesto **51**) a distintas relaciones [Pd]/substrato. Las conversiones con cargas de 1, 0.5, 0.1 y 0.01 mol % se muestran en la gráfica 5.3.7.

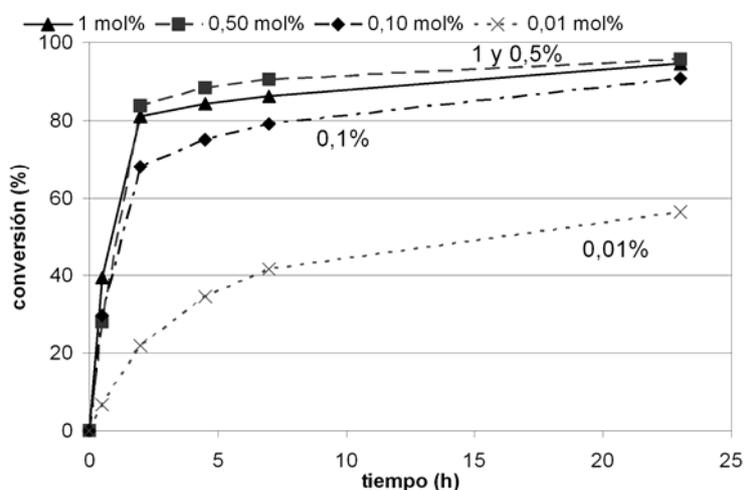


Gráfico 5.3.7. Evolución de la reacción a distintas cargas de paladio para el complejo **51** (G1).

Puede observarse en la gráfica 5.3.7 que la reducción de la carga de catalizador del 1 mol% al 0.1 mol% apenas modifica la velocidad a la que reaccionan los substratos. Y aunque a 0.01 mol%, la conversión al cabo de 23 horas es inferior al 60%, sin embargo, la actividad es mayor en términos de TOF medios tras 23 h de reacción (4.11, 8.31, 39.52, 244.8 h⁻¹ para 1, 0.5, 0.1, 0.01 mol% Pd, respectivamente). Los TOFs iniciales al 20% de conversión reflejan la misma situación (80, 133, 667 y 1050 h⁻¹, respectivamente). A partir de este resultado se optó por utilizar una carga de paladio de 0.1 mol% en los experimentos posteriores.

Para determinar si los precursores catalíticos se mantienen activos al final de la reacción, se hicieron ensayos de recarga de substratos utilizando los complejos cloro(metilo) **46-49** con una carga de paladio de 0.1 mol%. Para ello se operó del siguiente modo. Se puso en marcha una primera reacción en las condiciones descritas anteriormente. Tras alcanzar la conversión completa (48-72 h), se recargó la reacción añadiendo la cantidad necesaria

de sustratos para que la concentración fuera igual a la inicial. Antes de realizar la última recarga se dejó pasar un mes y medio, tiempo en el que el reactor permaneció cerrado a temperatura ambiente. Las muestras se tomaron a tiempos de 2 y 24 h tras cada recarga, analizando la conversión respecto a mesitileno que se empleó como estándar interno. Los gráficos que aparecen a continuación muestran los resultados obtenidos con cada uno de los complejos.

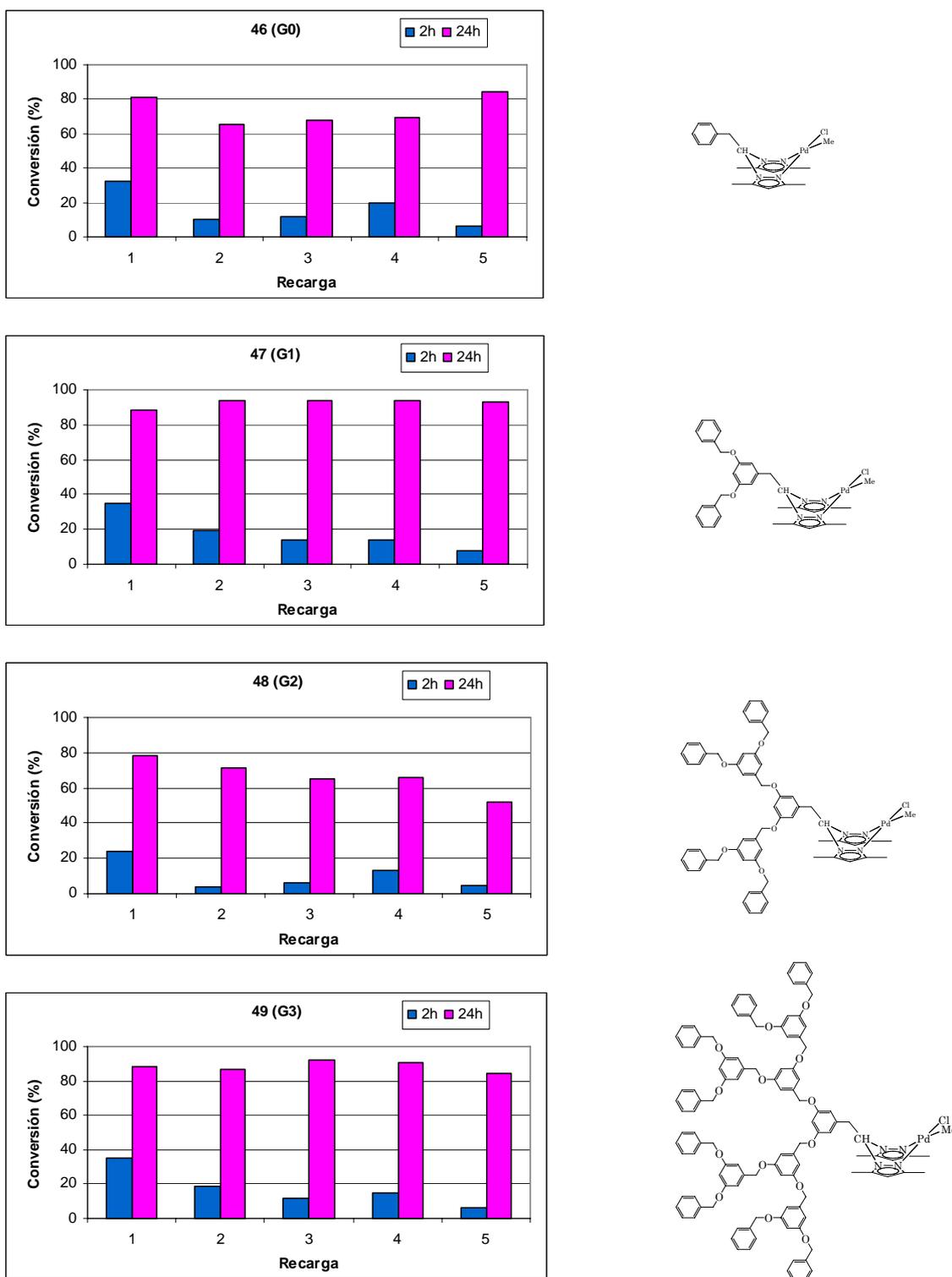


Gráfico 5.3.8. Conversiones a las 2 y 24 h en cada recarga. La recarga 5 corresponde a un mes y medio después.

De los datos recogidos de las distintas recargas se puede destacar que:

(a) En general, la actividad inicial de todos los complejos disminuye con la recarga, como demuestra la disminución de los TOFs iniciales medios a las 2 h de reacción en las recargas 1-5 (175, 95, 60.6, 75 y 32.5 h⁻¹, respectivamente). Por el contrario, la conversión final se mantiene aproximadamente constante.

(b) Las conversiones finales son inferiores para los complejos de generación G0 y G2 que para los G1 y G3.

(c) También cabe destacar que, aunque la última recarga en cada generación se realizó después de un mes y medio tras la anterior adición de sustratos, los catalizadores alcanzan conversiones iguales tras 24 h, siendo las actividades iniciales no muy inferiores.

Resultados obtenidos con los metalodendrimeros con ligandos NHCs (66-69)

En primer lugar se ensayaron los derivados de paladio con ligandos carbeno a 82 °C en acetonitrilo y con una carga de paladio del 1 mol%. Los resultados obtenidos con este ensayo se muestran en la gráfica 5.3.9.

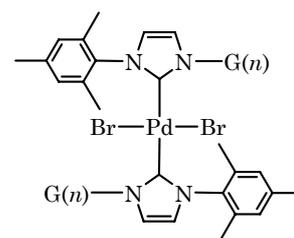
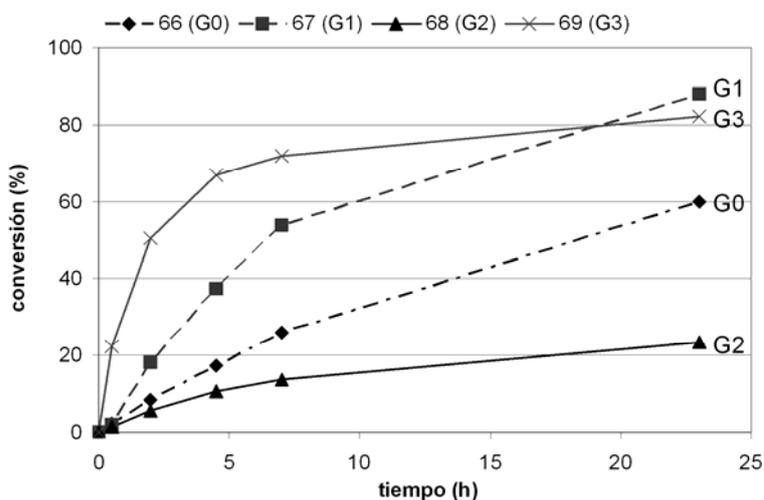


Gráfico 5.3.9. Resultados para los derivados carbeno en acetonitrilo a 82 °C.

Condiciones: 2.5 μmol *p*-iodotolueno, 2.5 μmol acrilato de metilo, 2.5 μmol trietilamina, 5 mL acetonitrilo, 82 °C, 1 mol % Pd respecto a los sustratos.

Con el derivado de primera generación (67) se hizo un ensayo a distintas relaciones [Pd]/[sustrato] manteniendo idénticas el resto de condiciones (gráfico 5.3.10).

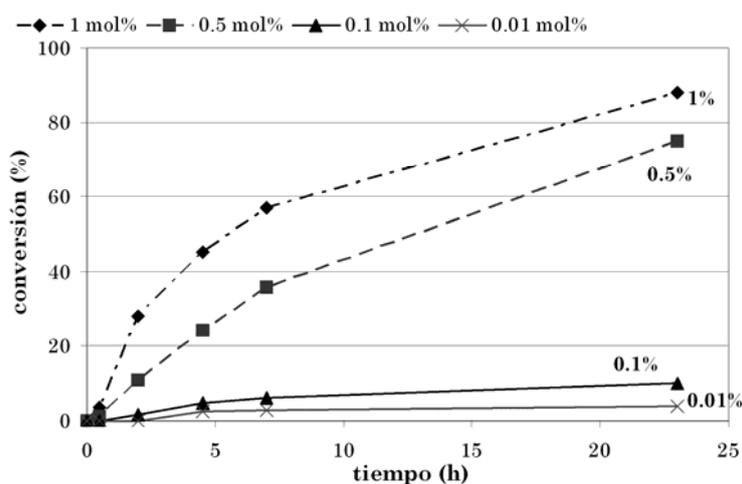


Gráfico 5.3.10. Resultados obtenidos con el complejo **67** (G1) a distintas cargas de paladio.

Como se puede observar, las conversiones tras 23 horas de reacción son altas cuando se emplean cargas mayores del 0.5 mol% de paladio, pero al disminuir la concentración al 0.1 mol% la velocidad de la reacción es muy inferior. Sin embargo, los TOFs medios tras 23 h de reacción son muy similares en todas las concentraciones, un resultado que contrasta con el obtenido con los ligandos de tipo pirazolilo (TOF = 3.83, 6.52, 4.34, 17.39 h⁻¹ para 1, 0.5, 0.1, 0.01 mol% Pd, respectivamente). Los TOFs iniciales al 20% de conversión son prácticamente iguales (13.3 y 11.4 h⁻¹) para las cargas de paladio 1 y 0.5 mol%. Cabe destacar que en ningún caso se observa la aparición de depósitos de paladio metálico, lo que muestra la mayor estabilidad de los ligandos carbeno comparados, por ejemplo, con los de tipo pirazolilo. Por ello, se decidió estudiar la reacción con cargas de paladio inferiores (0.1 mol%) pero utilizando condiciones más drásticas de reacción (DMF a 130 °C). Los resultados obtenidos se muestran el gráfico 5.3.11.

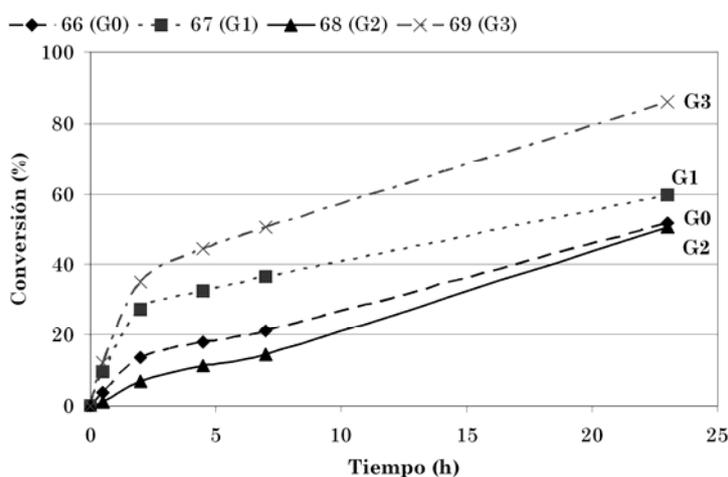


Gráfico 5.3.11. Resultados para los derivados carbeno en DMF a 130 °C.

Condiciones: 2.5 μmol *p*-iodotolueno, 2.5 μmol acrilato de metilo, 2.5 μmol trietilamina, 5 mL DMF, 130 °C, 0.1 mol % Pd respecto a los substratos.

En estas condiciones, se obtienen conversiones medias-altas tras 24 h de reacción, observándose que los complejos de primera y tercera generación presentan una actividad inicial mayor que los otros, como ya sucedía en acetonitrilo. Destaca en estas condiciones la mayor actividad del derivado de tercera generación **69**. Al igual que sucedía en los ensayos anteriores, no se observa la formación de paladio negro y en todos los casos se alcanzan conversiones completas tras 48 h. También se ensayó la reacción catalítica entre bromotolueno en lugar de iodotolueno, y acrilato de metilo en las mismas condiciones sin observarse acoplamiento tras 24h.

En la bibliografía se generan en ocasiones las especies activas in situ a partir del precursor del ligando y un complejo de paladio, como puede ser acetato de paladio, en lugar de usar el complejo metálico ya sintetizado. Nosotros hemos ensayado, en las condiciones descritas anteriormente para los catalizadores carbeno presintetizados, acetato de paladio y mezclas de éste con la sal de imidazolio **61** (G3) en proporciones 1:1 y 1:2. A diferencia de lo observado con los complejos presintetizados, se observó en todos los casos la aparición de paladio metálico en unos pocos minutos. La precipitación fue más rápida en el caso de acetato de paladio sin precursor de ligando, a pesar de lo cual éste fue el catalizador más activo de todos dando conversión completa tras 2 h de reacción.

Se realizaron ensayos de recarga, tal como los descritos anteriormente con los complejos de tipo pirazolilo, con acetato de paladio y con los complejos carbeno de tercera generación tanto presintetizados (complejo **69**) como preparados in situ (mezclas de acetato de paladio y **61** en proporciones 1:1 y 1:2). Cada recarga se realizó una vez alcanzada la conversión completa de la anterior, manteniendo las condiciones de reacción ($[Pd] = 0.1 \text{ mol\%}$ y DMF a $130 \text{ }^\circ\text{C}$). Los resultados obtenidos para cada uno de los precursores se muestran en el gráfico 5.3.12.

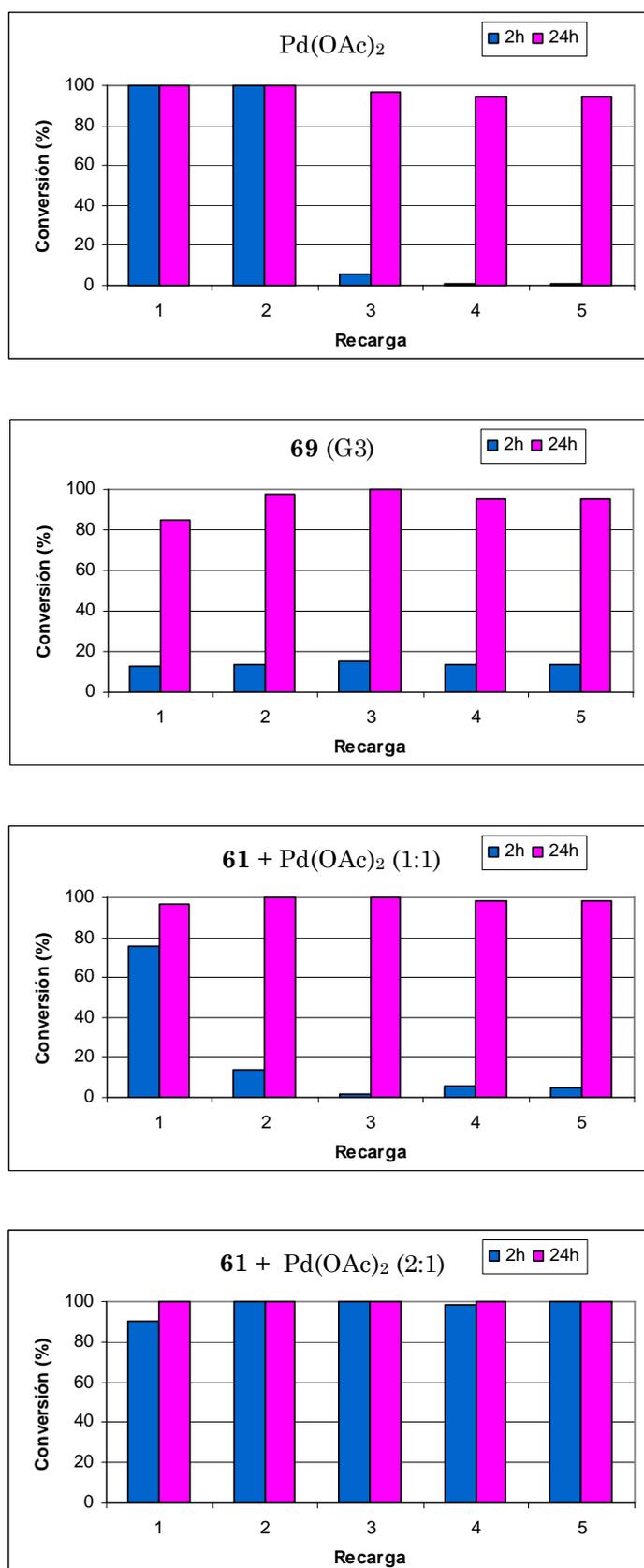


Gráfico 5.3.12. Conversiones a las 2 y 24 h en cada recarga.

Como se puede ver, tras 24 h todos alcanzan prácticamente la conversión completa, pero en la actividad a 2 h los resultados son muy

diferentes. Así, en el ensayo con acetato de paladio se obtienen conversiones del 100% en las dos primeras recargas, como ya sucedía en la reacción inicial. Sin embargo, la actividad a las 2 h disminuye de forma brusca a partir de la tercera recarga. Algo similar ocurre en el caso de acetato de paladio más un equivalente de la sal de imidazolio, donde ya en la primera recarga se observa un descenso de la actividad a las 2 h respecto al primer ensayo, siendo esta disminución más acusada a partir de la segunda reutilización. Por el contrario, en los ensayos realizados con el complejo **69** y con acetato de paladio más dos equivalentes del precursor del ligando carbeno, la actividad a las 2 h se mantiene constante a lo largo de todas las recargas, indicando estabilidad de las especies activas presentes en la disolución (gráfico 5.3.13).

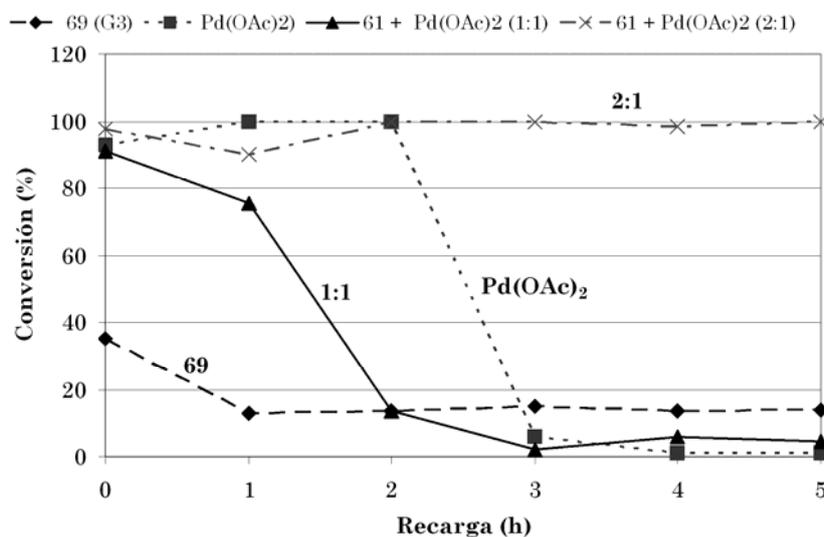


Gráfico 5.3.13. Variación de la conversión a las 2 h con la recarga.

A la vista de los ensayos realizados con los complejos de tipo carbeno se puede decir que:

(a) Los complejos carbeno **66-69** son menos activos que los complejos pirazolilo quelato descritos anteriormente. Por ello, es necesario el empleo de condiciones más drásticas de reacción para obtener conversiones razonables con cargas de paladio del 0.1 mol%

(b) Sin embargo, los complejos carbeno son mucho más estables en las condiciones catalíticas, no observándose la precipitación de paladio metálico

en ningún caso. Esto hace suponer que las especies activas pueden ser moleculares discretas tal y como sugieren Herrmann y Cavell.²⁷

(c) Las mezclas de acetato de paladio y sal de imidazolio, tanto en relaciones molares 1:1 como 1:2, no muestran la misma estabilidad frente a la descomposición a paladio metálico que los complejos carbeno presintetizados. Sin embargo, la actividad catalítica inicial, tanto de estas mezclas como del acetato de paladio, es mayor que la de los carbenos. En estos casos, igual que hemos señalado en el caso de los derivados pirazolilo, las especies activas podrían ser tanto de naturaleza molecular como partículas coloidales de paladio.

(d) En el mismo sentido, el complejo **69** muestra una actividad constante en las recargas, sin desactivación ni precipitación de paladio negro (los TOFs medios a las 2 h de reacción en las recargas 1-5 son: 65, 68, 75, 67.5 y 70 h⁻¹, respectivamente). En contraste, la actividad inicial del acetato de paladio y de sus mezclas 1:1 con la sal de imidazolio **61** disminuye en las distintas recargas probablemente debido a la desactivación de los catalizadores, aunque en disolución permanecen especies activas suficientes como para completar la reacción tras 24 h.

(e) Sorprendentemente, en las mezclas 2:1 de acetato de paladio y la sal de imidazolio **61**, la actividad se mantiene tras cada recarga a pesar de la precipitación de paladio, lo que podría indicar la estabilización de las especies activas por parte del precursor de ligando.

(f) Como ya se observó en el caso de los complejos con ligandos de tipo pirazol, el comportamiento de los complejos G1 (**67**) y G3 (**69**) difiere ligeramente de los complejos G0 (**66**) y G2 (**68**), viéndose mayores diferencias en el caso de los complejos carbeno que en los derivados pirazolilo.

5.4- Conclusiones

La labilidad de los ligandos con derivados pirazolilo ha quedado patente en todos los ensayos catalíticos realizados, observándose como o bien

²⁷ (a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 2371; (b) D. S. McGuinness, M. J. Green, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *565*, 165.

el catalizador se desactiva en los procesos de polimerización y copolimerización, o la actividad es independiente de la generación del dendrímero en reacciones de epoxidación. En el caso de reacciones de acoplamiento carbono-carbono de Heck, la baja estabilidad de los complejos se muestra en la precipitación de paladio metálico.

En el caso de los complejos de tipo carbeno, la estabilidad generada por este tipo de ligandos hace que durante la catálisis no precipite paladio. Las especies activas son probablemente de naturaleza molecular y su comportamiento catalítico se ve algo influenciado por la generación del dendrímero utilizado. Además, los ensayos de reutilización con el complejo **69** demuestran la alta estabilidad de las especies activas.

Las diferencias encontradas entre la generación G0 y G1 se puede relacionar con el cambio de densidad electrónica del ligando bencilo (G0) al que se le incorporan sustituyentes de tipo éter en el dendrón (G1). Un razonamiento parecido ha utilizado Tsuji para explicar el efecto dendrítico encontrado con sus complejos.²⁸ Además, nosotros hemos observado mediante RMN de protón y carbono-13, el cambio electrónico que sufren los núcleos cercanos al punto focal con el incremento de la generación (véase páginas 109 y 133), produciéndose desplazamientos de las resonancias a campo más alto que, en general, son más importantes entre la G0 y la G1, suavizándose los cambios para el resto de generaciones. Este efecto debe ser menor al pasar de la generación 1 a las siguientes, donde la diferencia de comportamiento es posible que sea debida a las conformaciones que adopte el dendrón en disolución. Como ya se ha discutido en esta memoria, los disolventes que hemos empleado en la reacción de Heck (acetonitrilo o DMF) actúan como malos disolventes, haciendo que las ramas dendríticas se plieguen. El menor tamaño de las ramas y la menor repulsión entre ellas en el complejo de segunda generación puede derivar en que los grupos terminales del dendrón puedan situarse más próximos al centro activo que en caso del complejo **69** (G3), lo que provocaría la diferencia de actividad observada. Por otro lado, que las diferencias observadas sean menores en el caso de los complejos con ligandos pirazol a cuando los ligandos son de tipo carbeno puede deberse a que, en el caso de los primeros, las especies activas son principalmente nanopartículas poco influenciadas por el dendrímero mientras que para los complejos de tipo carbeno las especies activas son moleculares.

²⁸ T. Fujihara, Y. Obora, M. Tokunaga, H. Sato, Y. Tsuji, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2005**, 4526.

Capítulo 6. Parte experimental

6.1- Condiciones generales de trabajo

La mayoría de las reacciones que se describen en este trabajo fueron realizadas en condiciones de atmósfera inerte utilizando para ello técnicas de Schlenk en líneas de vacío/argón (argón de tipo UN-45 de Air-Liquide con cantidades de O₂ y H₂O menores de 3 ppm). Cuando la sensibilidad al aire o a la humedad de los productos manipulados era mayor, se empleó una caja seca MBraun, modelo MB150-GII (O₂ < 1ppm y H₂O < 0.1 ppm).

6.2- Productos de partida utilizados

Los disolventes orgánicos utilizados en las síntesis, salvo la acetona, que se empleó sin tratamiento alguno, fueron previamente purificados y secados por los métodos descritos en la bibliografía,¹ siendo destilados y recogidos bajo atmósfera inerte para su utilización (tabla 6.2.1).

Tabla 6.2.1. Disolventes y desecantes empleados.

Disolvente	Desecante
Tolueno	Sodio
Hexano	Sodio/Potasio
THF	Sodio/Benzofenona
Dietil éter	Sodio/Benzofenona
Acetonitrilo	Hidruro de calcio
Diclorometano	Pentóxido de fósforo
DME	Sodio/Benzofenona
Acetona	----
CDCl ₃	CaH ₂
CD ₂ Cl ₂	CaH ₂
C ₆ D ₆	Sodio
Acetona-d ₆	Tamiz molecular 4 Å*
CD ₃ CN	Tamiz molecular 4 Å*
DMF	Tamiz molecular 4 Å

* Sin destilación

La tabla 6.2.2 recoge los métodos de preparación de los productos de partida sintetizados en este trabajo.

¹ D. D. Perrin, W. L. F. Amarego, D. R. Perrin. *Purification of Laboratory Chemicals*. Pergamon Press, 2^a Ed.

Tabla 6.2.2. Compuestos de partida empleados.

Compuesto	Referencia
HC(pz) ₃	2
HOCH ₂ C(pz) ₃	2
[TiCl ₂ -(N ^t Bu)(py) ₃]	3
[PdCl ₂ (COD)]	4
[Mo(CO) ₃ {1,3,5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₃ }]	5
G1-Cl ₄	6
G1-Br	7
G2-Br	7
G3-Br	7
H ₂ C(3,5-Me ₂ pz) ₂	8
[PdClMe(COD)]	9
[NiBr ₂ (DME)]	10
G2-Cl ₈	6
HOOCCH(Me ₂ pz) ₂	11
NaBAr ^F ₄ (Ar ^F ₄ = {3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ } ₄)	12
(1-Mesitol)imidazol	13
[PdBr ₂ (COD)]	4

En la tabla 6.2.3 se recogen los productos de partida comerciales empleados, indicando la casa comercial que los suministra.

² D. L. Reger, T. C. Grattan, K. J. Brown, C. A. Little, J. J. S. Lamba, A. L. Rheingold, R. D. Sommer, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 607, 120.

³ A. J. Blake, P. E. Collier, S. C. Dunn, W. S. Li, P. Mountford, O. V. Shishkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 1549.

⁴ D. Drew, J. R. Doyle, *Inorganic Syntheses* (Ed. : F. A. Cotton), McGraw-Hill Book Company, New York, **1972**, vol. 13, pp.52-53.

⁵ R. J. Angelici, *Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry* (Ed. W. B. Saunders), Philadelphia, **1977**, pp 237.

⁶ (a) A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 1400; (b) B. Alonso, I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2575; (c) D. Seyferth, T. Kugita, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **1995**, 14, 5362.

⁷ J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638.

⁸ S. Juliá, P. Sala, J. del Mazo, M. Sancho, C. Ochoa, J. Elguero, J-P. Fayet, M-C. Vertut, *J. Heterocyclic Chem.*, **1982**, 19, 1141.

⁹ E. Rule, I. M. Han, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, M. C. Zoutberg, Y. F. Wand, C. H. Stam, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 169, 5.

¹⁰ L. G. L. Ward, *Inorg. Synth.*, **1972**, 13, 154.

¹¹ A. Beck, B. Weibert, N. Burzloff, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 521.

¹² M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr., *Organometallics*, **1992**, 11, 3920.

¹³ (a) A. L. Johnson, U. S. 3637731, **1972**; (b) M. G. Gardiner, W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, J. Schwarz, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 572, 239.

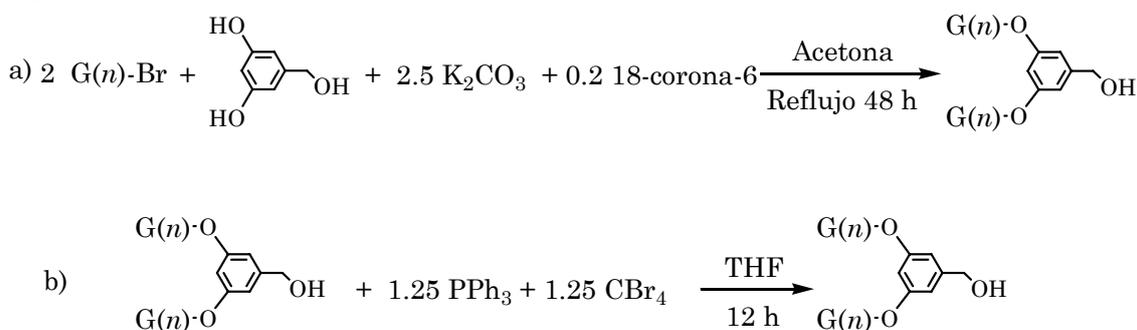
Tabla 6.2.3. Compuestos de partida empleados.

Compuesto	Casa comercial
LiMe 1.6 M en dietil éter	Aldrich
SiMe ₃ Cl	Aldrich
NaH 60% dispersión en aceite mineral	Aldrich
PhCH ₂ Br	Aldrich
ⁿ LiBu 1.6 M en hexano	Aldrich
AgNO ₃	Aldrich
MoO ₂ Cl ₂	Aldrich
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Aldrich
Ag ₂ O	Aldrich
Acetona seca	Panreac
18-crown-6	Aldrich
K ₂ CO ₃	Panreac
CBr ₄	Aldrich
PPh ₃	Aldrich

Síntesis de las cuñas dendríticas poli(aril éter)

Para la preparación de estos compuestos de partida se siguió el procedimiento descrito por Fréchet en la referencia 7 de este capítulo. A continuación se describe su síntesis y una serie de pasos y de modificaciones que permiten mejorar y, en algunos casos, agilizar el proceso de purificación publicado.

Para la síntesis de cada una de las generaciones se siguieron los dos pasos siguientes:



La purificación detallada de cada uno de los compuestos obtenidos se muestra a continuación.

G1-OH. Tras finalizar la reacción, se filtra la disolución para eliminar el exceso de K₂CO₃, lavando éste con más acetona para recuperar todo el compuesto. Se evapora la acetona y el aceite así obtenido se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua varias veces para eliminar restos inorgánicos. La fase orgánica se seca, se evapora y se redisuelve de dietil éter. Concentrando la disolución y enfriando a -20 °C precipita el producto como un sólido blanco. Esta operación se repite hasta que cuando al concentrar ya no precipite el compuesto como un sólido blanco, sino que aparezca

un aceite anaranjado (debido al éter corona que es el responsable de que se aceite el producto). En ese momento se puede seguir purificando dicho aceite mediante cromatografía en columna con sílica gel en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$ 8:1 como eluyente.

G1-Br. Una vez que finaliza la reacción, se filtra la disolución para eliminar gran parte del PPh_3O formado, lavando éste con más THF frío para extraer los restos de producto. A continuación se evapora el disolvente y se lava el crudo obtenido con hexano (al menos dos veces) de tal forma que se eliminen los excesos añadidos tanto de PPh_3 como de CBr_4 . En este paso también se elimina el CHBr_3 formado en la reacción el cual, junto con el CBr_4 , acaban reaccionando y estropeando los productos si se almacenan impurificados durante largo tiempo. A continuación, el sólido así obtenido se disuelve en dietil éter, se filtra para eliminar los restos de OPPh_3 insolubles y se lleva a sequedad. De esta forma se obtiene el producto como un sólido blanco cristalino.

G2-OH. Se siguen los mismos pasos que con G1-OH pero en lugar de recrystalizar en éter se realiza directamente la cromatografía, obteniendo un sólido blanco.

G2-Br. El procedimiento es similar que para G1-Br hasta el lavado con hexano. A continuación se realiza una cromatografía en columna con sílica gel en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$ 8:1 como eluyente. El producto así obtenido es un sólido blanco.

G3-OH. Idéntico procedimiento que para G2-OH. Sólido blanco.

G3-Br. Nuevamente se repiten los mismos pasos que con G2-Br, pero ahora se puede lavar con dietil éter en lugar de hexano, ya que el producto es insoluble en este disolvente. Tras la cromatografía se obtiene un aceite incoloro que, si se encuentra completamente puro, termina solidificando como un sólido blanco.

6.3- Técnicas instrumentales

Análisis elemental de C, H y N

Los análisis cuantitativos de C, H y N de los compuestos preparados en este trabajo se han realizado en el Centro de apoyo a la investigación en Química de la Universidad de Alcalá en un microanalizador Heraeus CHN-O-Rapid. Para los compuestos inestables al aire, las muestras se prepararon en la caja seca utilizando cápsulas cilíndricas de aluminio donde, después de introducir el compuesto, se sellan para evitar la entrada de aire o humedad.

Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN se registraron en equipos Varian modelos Unity-500+, Unity-300, Mercury-300 o Gemini-200. Todos ellos se realizaron a temperatura ambiente (25 °C), salvo que se indique lo contrario. Los desplazamientos químicos se dan en ppm respecto del SiMe_4 , tomando como

referencia interna la señal residual de ^{13}C y ^1H de los disolventes deuterados. Las constantes de acoplamiento (J) se dan en Hz.

Los coeficientes de difusión se han medido a 25 °C usando el pulso Dbppste (DOSY Bipolar Pulse Simulated Echo) en un equipo Varian NMR 500 equipado con una unidad de temperatura variable con precisión ± 0.1 °C, un amplificador Performa IV PFG, y una sonda Z-PFG de triple resonancia de 5 mm. La calibración de la intensidad del PFG strength (DAC_to_G unit) se realizó con una muestra estándar $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ (2 Hz) suministrada por Varian ($D = 13.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a 25 °C). Los datos de difusión se adquirieron con 64 escaneos, pw90, tiempo de adquisición de 3 s, retardo de relajación 2 s, en cada uno de los 15 pasos de la matriz de nivel del gradiente entre 1 y 50 G/cm (50 ms de retraso de difusión y 2 ms de tiempo total de defocusing). Los datos experimentales (32 K x 1 K) se trataron con el software para DOSY de VNMRJ2.1B.

Los tiempos de relajación longitudinal (T_1) fueron medidos a 25 °C usando la secuencia de pulso inversión-recuperación ($180^\circ - \tau - 90^\circ$).

Espectroscopia de IR

Los espectros de IR fueron registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR Spectrum-2000 entre 4000 y 370 cm^{-1} . Las muestras de compuestos sólidos se han preparado en pastillas de KBr, secado en estufa, mientras que los aceites se han preparado en emulsiones de Nujol soportadas en ventanas de CsI cuando son aceites.

Espectrometría de masas

Los espectros de masas obtenidos por las técnicas de APCI, ESI/TOF o MALDI/TOF se llevaron a cabo en el Centro de apoyo a la investigación en Química de la Universidad de Alcalá en un Termo Quest Finningan Automass Multi spectrometer (APCI) o en un Agilent G3250AA LC/MSD TOF Multi (ESI y MALDI). También se realizaron análisis de masas de ESI/TOF y MALDI/TOF en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SidI) en el área de espectrometría de masas de la Universidad Autónoma de Madrid. Los disolventes empleados y los aditivos se especifican más adelante para cada uno de los productos.

Cromatografía de gases

Los productos catalíticos de las reacciones de epoxidación o de acoplamiento C-C fueron seguidos empleando un cromatógrafo de gases Chrompack CP 9001 usando una columna capilar de sílica fundida HP-INNOWax (15 m de longitud, 0.25 mm de diámetro y 0.25 μm de film).

Difracción de rayos-X

La resolución de las estructuras cristalinas fue realizada por la Dra. Pilar Gómez-Sal del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá, usando un difractómetro modelo Broker-Nonius Kappa CCD con dispositivo de baja temperatura. Los monocristales se montaron empleando un aceite perfluorado, realizando la adquisición de datos a baja temperatura. Las estructuras se resolvieron por métodos directos de átomo pesado y simetría de Fourier (SHELX-90)¹⁴ y se refinaron por un ajuste de mínimos cuadrados frente a F^2 (SHELX-97).¹⁵

Tabla 6.3.1. Datos cristalográficos de los compuestos estudiados por difracción de rayos X.

Compuesto	1	4	19	32
Fórmula	C ₁₃ H ₁₈ N ₆ Si	C ₁₄ H ₂₀ N ₅ Cl ₂ OPdSi	C ₁₄ H ₂₄ N ₄ Cl ₂ PdSi	C ₁₈ H ₂₂ N ₄ Br ₂ Ni
Peso molecular	286.42	493.77	453.76	512.90
Color	Incoloro	Amarillo	Naranja	Azul
Temp. (K)	293(2)	150(2)	200(2)	150(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Trigonal	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>R</i> -3	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a (Å)	13.293(1)	7.8816(13)	9.152(5)	8.816(1)
b (Å)	13.293(1)	14.796(3)	16.471(5)	16.318(1)
c (Å)	15.364(1)	17.1711(14)	13.208(5)	14.369(1)
α (°)	90	90.14(1)	90	90
β (°)	90	98.99(1)	102.963(5)	97.29(1)
γ (°)	120	90.24(1)	90	90
Vol. (Å ³)	2351.2(3)	1977.8(5)	1940.3(14)	2050.2(3)
Z	6	4	4	4
<i>F</i> (000)	912	992	920	1024
D calc. (g/cm ³)	1.214	1.658	1.553	1.662
μ (mm ⁻¹)	0.150	1.284	1.295	4.852
Tamaño (mm)	0.40 x 0.35 x 0.20	0.50 x 0.45 x 0.30	0.54 x 0.45 x 0.36	0.50 x 0.15 x 0.15
Θ límite (°)	5.03-27.52	5.01-27.50	5.08-27.49	3.12-25.51
	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
Índices límite	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 19	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 19
	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Refl.	12700/1197	67152/8994	36924/4420	13369/3814
Adquiridas/únicas	(<i>R</i> _{int} =0.1416)	(<i>R</i> _{int} =0.3110)	(<i>R</i> _{int} =0.1304)	(<i>R</i> _{int} =0.219)
Refl. Ind./Obs.	883 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	7161 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3455 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2098 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Bondad de ajuste	1.062	1.092	1.100	0.968
Índices <i>R</i> finales	<i>R</i> ₁ =0.0432	<i>R</i> ₁ =0.0509	<i>R</i> ₁ =0.0397	<i>R</i> ₁ =0.0641
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^a	w <i>R</i> ₂ =0.0994	w <i>R</i> ₂ =0.1238	w <i>R</i> ₂ =0.0956	w <i>R</i> ₂ =0.1049
Índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> ₁ =0.0654	<i>R</i> ₁ =0.0709	<i>R</i> ₁ =0.0605	<i>R</i> ₁ =0.1451
	w <i>R</i> ₂ =0.1127	w <i>R</i> ₂ =0.1513	w <i>R</i> ₂ =0.1127	w <i>R</i> ₂ =0.1252

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{[\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)] / [\sum \omega(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

¹⁴ G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1990**, *46*, 467.

¹⁵ G. M. Sheldrick. SHELX-97. Universidad de Göttingen. Göttingen, Alemania, 1997.

Continuación de la tabla 6.3.1

Compuesto	36	37	40	41
Fórmula	C ₁₈ H ₂₂ O ₆ N ₆ Ni	C ₃₂ H ₃₄ N ₆ O ₈ Ni	C ₁₉ H ₂₂ N ₄ O ₂ Cl ₂ Pd	C ₁₈ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ Pd·CH ₂ Cl ₂
Peso molecular	477.13	689.36	515.71	556.62
Color	Verde	Verde	Naranja	Naranja
Temp. (K)	200(2)	200(2)	200(2)	200(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a (Å)	9.894(5)	14.193(4)	8.5493(8)	9.962(5)
b (Å)	10.717(5)	9.569(3)	15.0228(14)	16.841(5)
c (Å)	11.618(5)	25.211(10)	16.9694(7)	13.620(5)
α (°)	113.816(5)	90	90	90
β (°)	93.390(5)	98.99(1)	90.608(7)	91.447(5)
γ (°)	102.200(5)	103.62(4)	90	90
Vol. (Å ³)	1087.1(9)	3327.7(19)	2179.3(3)	2284.3(16)
Z	2	4	4	4
<i>F</i> (000)	496	1440	1040	1120
D calc. (g/cm ³)	1.458	1.376	1.572	1.619
μ (mm ⁻¹)	0.939	0.642	1.118	1.293
Tamaño (mm)	0.5 x 0.35 x 0.3	0.5 x 0.22 x 0.12	0.85 x 0.30 x 0.12	0.4 x 0.32 x 0.30
Θ límite (°)	3.11-27.49	3.03-25.04	5.09-27.50	5.01-27.50
	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Índices límite	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 19	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 21
	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Refl.	28481/4924	49462/5863	28902/4959	16421/5131
Adquiridas/únicas	(R _{int} =0.1467)	(R _{int} =0.3044)	(R _{int} =0.1690)	(R _{int} =0.1467)
Refl. Ind./ observadas	3996 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3250 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3562 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3683 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Bondad de ajuste	1.092	1.069	0.961	1.034
Índices <i>R</i> finales	<i>R</i> ₁ =0.0764	<i>R</i> ₁ =0.0657	<i>R</i> ₁ =0.0426	<i>R</i> ₁ =0.0666
[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^a	w <i>R</i> ₂ =0.2099	w <i>R</i> ₂ =0.1269	w <i>R</i> ₂ =0.0900	w <i>R</i> ₂ =0.1817
Índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> ₁ =0.0929	<i>R</i> ₁ =0.1431	<i>R</i> ₁ =0.0751	<i>R</i> ₁ =0.0940
	w <i>R</i> ₂ =0.2301	w <i>R</i> ₂ =0.1576	w <i>R</i> ₂ =0.0998	w <i>R</i> ₂ =0.2011

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{[\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)] / [\sum \omega(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

Continuación de la tabla 6.3.1

Compuesto Fórmula	42	43	50B
	C ₃₂ H ₃₄ O ₂ N ₄ Cl ₂ Pd 0.5 CH ₂ Cl ₂	C ₆₀ H ₆₀ N ₄ Cl ₂ O ₆ Pd 0.25 C ₆ H ₁₄	C ₅₀ H ₃₄ ClBF ₂₄ N ₄ Pd
Peso molecular	726.40	1129.95	1299.47
Color	Naranja	Naranja	Naranja
Temp. (K)	200(2)	200(2)	200(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a (Å)	12.858(1)	9.730(4)	12.4379(12)
b (Å)	14.4619(13)	15.841(4)	13.0254(11)
c (Å)	19.635(3)	19.084(3)	17.5787(12)
α (°)	97.46(1)	98.930(18)	82.859(7)
β (°)	90.026(9)	97.935(16)	88.324(7)
γ (°)	116.091(11)	106.14(2)	88.559(7)
Vol. (Å ³)	3244.6(6)	2739.9(14)	2823.9(4)
Z	4	2	2
<i>F</i> (000)	1484	1177	1292
D calc. (g/cm ³)	1.487	1.370	1.528
μ (mm ⁻¹)	0.855	0.492	0.493
Tamaño (mm)	0.35 x 0.30 x 0.25	0.80 x 0.32 x 0.10	0.35 x 0.35 x 0.25
Θ límite (°)	5.01-27.49	5.01-27.50	2.04-27.50
Índices límite	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16
	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Refl. Adquiridas/únicas	26970/9943 (<i>R</i> _{int} =0.1082)	43506/12278 (<i>R</i> _{int} =0.1417)	96548/12938 (<i>R</i> _{int} =0.1534)
Refl. Ind./ observadas	6260 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	9241 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	8918 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Bondad de ajuste	1.027	1.079	1.024
Índices <i>R</i> finales [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^a	<i>R</i> ₁ =0.0712 w <i>R</i> ₂ =0.1706	<i>R</i> ₁ =0.0633 w <i>R</i> ₂ =0.1618	<i>R</i> ₁ =0.0694 w <i>R</i> ₂ =0.1775
Índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> ₁ =0.1202 w <i>R</i> ₂ =0.2167	<i>R</i> ₁ =0.0931 w <i>R</i> ₂ =0.1868	<i>R</i> ₁ =0.1087 w <i>R</i> ₂ =0.2080

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR_2 = \{[\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)] / [\sum \omega(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

Continuación de la tabla 6.3.1

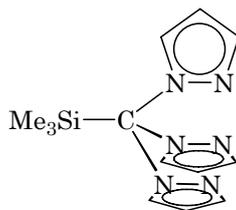
Compuesto	62	<i>cis-anti-66</i>	<i>trans-anti-66</i>
Fórmula	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ AgBr	C ₃₈ H ₄₀ N ₄ Br ₂ Pd	C ₂₀ H ₁₉ N ₂ BrPd _{0.5}
Peso molecular	464.15	818.97	409.48
Color	Incoloro	Amarillo	Amarillo
Temp. (K)	200(2)	200(2)	200(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ /a	<i>P</i> 2 ₁ /n	<i>P</i> -1
a (Å)	10.052(5)	15.694(14)	8.283(5)
b (Å)	17.616(5)	18.447(15)	10.213(5)
c (Å)	10.466(5)	39.27(3)	11.559(5)
α (°)	90	90	88.670(5)
β (°)	95.319(5)	89.46(5)	79.230(5)
γ (°)	90	90	69.660(5)
Vol. (Å ³)	1845.3(14)	11368(16)	899.8(8)
Z	4	12	2
<i>F</i> (000)	920	4944	412
D calc. (g/cm ³)	1.671	1.436	1.511
μ (mm ⁻¹)	3.258	26.284	2.767
Tamaño (mm)	0.3 x 0.2 x 0.15	0.3 x 0.15 x 0.10	0.4 x 0.3 x 0.2
Θ límite (°)	3.03-27.50	2.99-25.05	3.07-27.48
Índices límite	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 18	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 22	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-46 ≤ <i>l</i> ≤ 44	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Refl. Adquiridas/únicas	39116/4239 (<i>R</i> _{int} =0.2091)	59407/18803 (<i>R</i> _{int} =0.39)	7821/4103 (<i>R</i> _{int} =0.0422)
Refl. Ind./ observadas	2872 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	7861 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3304 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Bondad de ajuste	1.079		1.109
Índices <i>R</i> finales [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^a	<i>R</i> ₁ =0.0586 <i>wR</i> ₂ =0.1287	<i>R</i> ₁ =0.16	<i>R</i> ₁ =0.0858 <i>wR</i> ₂ =0.2765
Índices <i>R</i> (todos los datos)	<i>R</i> ₁ =0.0992 <i>wR</i> ₂ =0.1484	<i>R</i> ₁ =0.29	<i>R</i> ₁ =0.1092 <i>wR</i> ₂ =0.3011

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR_2 = \left\{ \frac{[\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)]}{[\sum \omega(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}.$$

6.4- Síntesis de los productos

(Trimetilsilil)tris(1-pirazolil)metano (1)

Sobre una disolución de HC(pz)₃ (1.00 g, 4.67 mmol) en THF (20 mL) a -78 °C se añade lentamente LiMe (3.0 mL, 1.6 M en dietil éter, 4.80 mmol). Después de 1 h, se deja subir la temperatura de la mezcla y se agita durante toda la noche. La evaporación del disolvente a vacío conduce a la obtención del intermedio LiC(pz)₃ que, tras ser lavado con pentano, queda como un sólido blanco que se almacena bajo atmósfera inerte. Dicho sólido se disuelve en THF (20 mL) y se trata con un exceso de SiMe₃Cl (1.0 mL, 7.88 mmol) a 0 °C agitando durante 4 horas. Los volátiles se eliminan a vacío y el residuo se extrae con hexano (2 × 10 mL). El compuesto **1** se aísla como un sólido blanco por evaporación del disolvente.



Rendimiento: 1.00 g (75%). $C_{13}H_{18}N_6Si$ (286.41).

Análisis elemental: Calculado C 54.52, H 6.33, N 29.34 %; Experimental C 54.65, H 6.64, N 29.73 %.

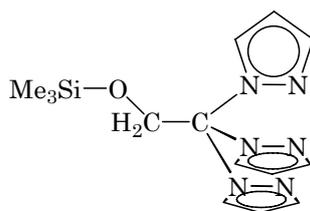
RMN- 1H ($CDCl_3$): δ 0.29 (s, 9 H, $SiMe_3$), 6.28 (dd, 3 H, $J_{H,H} = 1.5, 2.6$ Hz, pz- H^4), 6.63 (d, $J_{H,H} = 2.6$ Hz, 3 H, pz- H^5), 7.65 (d, $J_{H,H} = 1.5$ Hz, 3 H, pz- H^3) ppm.

RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 0.6 ($SiMe_3$), 105.9 (pz- C^4), 128.5 (pz- C^5), 140.6 (pz- C^3) ppm, $C(pz)_3$ no observado.

IR (KBr): $\nu = 1510$ cm^{-1} (s, C=N).

1-(Trimetilsiloxi)tris-2,2,2-(1-pirazolil)etano (2)

Una disolución de $HOCH_2C(pz)_3$ (1.00 g, 4.09 mmol) en THF (15 mL) se añade lentamente sobre una suspensión de NaH (0.17 g, 60% dispersión en aceite mineral, 4.25 mmol) en THF (15 mL) a 0 °C. Cuando cesa el borboteo de H_2 se evapora el disolvente para obtener el intermedio $NaOCH_2C(pz)_3$ que se lava con pentano y se almacena bajo atmósfera inerte como un sólido blanco. A éste sólido se le añade THF (20 mL) y un exceso de $SiMe_3Cl$ (1.0 mL, 7.88 mmol) a 0 °C, agitando posteriormente la mezcla resultante 2 h a temperatura ambiente. Se lleva a sequedad y el residuo se extrae con hexano (2×10 mL) para dar un aceite incoloro.



Rendimiento: 1.03 g (80%). $C_{14}H_{20}N_6OSi$ (316.44).

Análisis elemental: Calculado C 53.14, H 6.37, N 26.56 %; Experimental C 53.64, H 6.33, N 26.05 %.

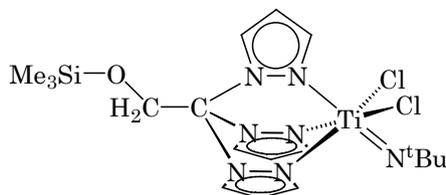
RMN- 1H ($CDCl_3$): δ 0.02 (s, 9 H, $SiMe_3$), 5.19 (s, 2 H, CH_2O), 6.29 (dd, 3 H, $J_{H,H} = 1.7, 2.7$ Hz, pz- H^4), 7.44 (d, $J_{H,H} = 2.7$ Hz, 3 H, pz- H^5), 7.62 (d, $J_{H,H} = 1.7$ Hz, 3 H, pz- H^3) ppm.

RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 0.7 ($SiMe_3$), 66.9 (CH_2O), 90.3 [$C(pz)_3$], 106.2 (pz- C^4), 131.0 (pz- C^5), 141.1 (pz- C^3) ppm.

IR (CsI/Nujol): $\nu = 1518$ cm^{-1} (s, C=N).

[TiCl₂(N^tBu){Me₃SiOCH₂C(pz)₃}] (3)

En una ampolla con llave de teflón se ponen, bajo atmósfera inerte, [TiCl₂(N^tBu)(py)₃] (452 mg, 1.06 mmol), **2** (335 mg, 1.06 mmol) y tolueno (15 mL). La mezcla se calienta a 100 °C durante 24 h, retirando a vacío regularmente los volátiles producidos en la reacción. La suspensión marrón así obtenida se filtra aislando un sólido color salmón que se lava con hexano (2 × 10 mL).



Rendimiento: 385 mg (72%). C₁₈H₂₉N₇OSiTiCl₂ (506.33).

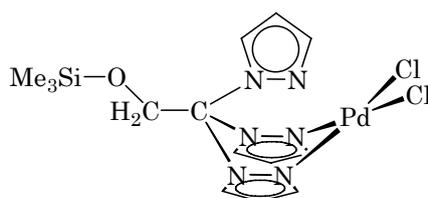
Análisis elemental: Calculado C 42.70, H 5.77, N 19.36 %; Experimental C 43.17, H 5.36, N 18.82 %.

RMN-¹H (CDCl₃, 50°C): δ 0.47 (s, 9 H, SiMe₃), 1.06 (s, 9 H, N^tBu), 5.45 (s, 2 H, CH₂O), 6.28 (m, 3 H, pz-H⁴), 7.85 (m, 3 H, pz-H⁵), 8.19 (m, 3 H, pz-H³) ppm.

RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 0.3 (SiMe₃), 30.6 (CMe₃), 62.2 (CH₂O), 69.4 (CMe₃), 83.3 [C(pz)₃], 106.8 (pz-C⁴), 129.8 (pz-C⁵), 145.9 (pz-C³) ppm.

[PdCl₂{Me₃SiOCH₂C(pz)₃}] (4)

Sobre [PdCl₂(COD)] (81 mg, 0.28 mmol) se añade una disolución de **2** (90 mg, 0.28 mmol) en tolueno (15 mL) y la mezcla se refluje durante 1.5 h durante la cual, la suspensión amarilla inicial para a convertirse en una disolución anaranjada. Se evapora el disolvente y el sólido naranja obtenido se lava con hexano (2 × 10 mL) para eliminar el COD desprendido en la reacción.



Rendimiento: 130 mg (94%). C₁₄H₂₀N₆OSiPdCl₂ (493.76).

Análisis elemental: Calculado C 34.06, H 4.08, N 17.02 %; Experimental C 34.42, H 4.05, N 16.58 %.

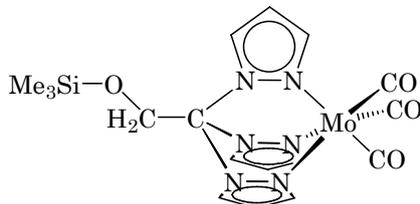
RMN-¹H (CDCl₃, 50°C): δ 0.15 (s, 9 H, SiMe₃), 5.48 (s, 2 H, CH₂O), 6.40, 6.63 (m, m, 2 H, 1 H, pz-H⁴), 6.96, 7.89 (m, m, 2 H, 1 H, pz-H⁵), 8.01, 8.49 (m, m, 1 H, 2 H, pz-H³) ppm.

RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 0.5 (SiMe₃), 66.5 (CH₂O), 107.4, 108.9 y 146.0 (coord. pz-C^{4, 5, 3}) 109.1, 134.1 y 144.0 (no coord. pz-C^{4, 5, 3}) ppm.

IR (KBr): ν = 1519 cm⁻¹ (m, C=N).

[Mo(CO)₃{Me₃SiOCH₂C(pz)₃}] (5)

En un Schlenk se añade el complejo de partida [Mo(CO)₃{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃}] (95 mg, 0.32 mmol) a una disolución de **2** (100 mg, 0.32 mmol) en acetonitrilo o THF (15 mL) a temperatura ambiente. La disolución amarilla se agita durante la noche, se lleva sequedad y el sólido amarillo resultante se lava con hexano y se recristaliza en THF.



Rendimiento: 143 mg (90%). C₁₇H₂₀N₆O₄SiMo (496.41).

Análisis elemental: Calculado C 41.13, H 4.06, N 16.93 %; Experimental C 41.27, H 3.89, N 16.46 %.

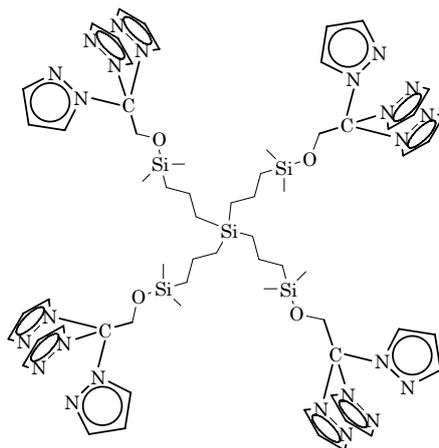
RMN-¹H ([D₆]acetona): δ 0.44 (s, 9 H, SiMe₃), 5.99 (s, 2 H, CH₂O), 6.49 (m, 3 H, pz-H⁴), 8.02 (m, 3 H, pz-H⁵), 8.33 (m, 3 H, pz-H³) ppm.

RMN-¹³C{¹H} ([D₆]acetona): δ 0.7 (SiMe₃), 63.0 (CH₂O), 85.6 [C(pz)₃], 107.5 (pz-C⁴), 133.3 (pz-C⁵), 146.0 (pz-C³), 229.8 (CO)ppm.

IR (KBr): ν = 1901 y 1764 cm⁻¹ (s, CO), 1518 cm⁻¹ (m, C=N).

G1-[OCH₂C(pz)₃]₄ (6)

Este compuesto se prepara siguiendo el mismo procedimiento que para **2** a partir de NaOCH₂C(pz)₃ (1.288 g, 4.84 mmol) y el carbosilano G1-Cl₄ (0.690 g, 1.21 mmol) en THF (20 mL). El aceite resultante tras la evaporación del disolvente se redissuelve en pentano y se lava con agua. Tras decantación, la fase orgánica se seca con MgSO₄. Tras llevar a sequedad se obtiene el producto como un aceite incoloro.



Rendimiento: 1.29 g (76%). C₆₄H₉₂N₂₄O₄Si₅ (1402.02).

Análisis elemental: Calculado C 54.83, H 6.61, N 23.98 %; Experimental C 53.89, H 6.82, N 23.57 %.

RMN-¹H (CDCl₃): δ 0.00 (s, 6 H, SiMe₂), 0.44 (m, 2 H, SiCH₂), 0.56 (m, 2 H, CH₂SiMe₂), 1.24 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂), 5.19 (s, 2 H, CH₂O), 6.29 (dd, 3 H, J_{H,H} =

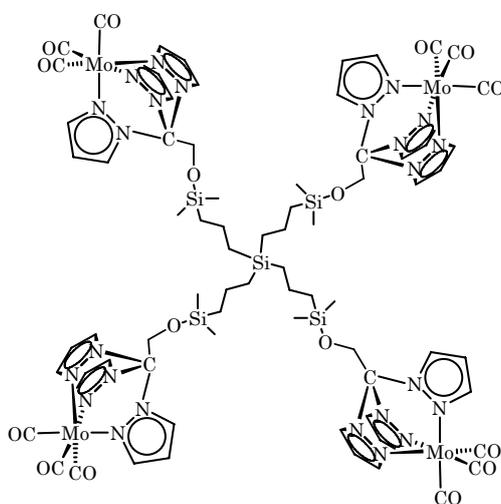
1.4, 2.3 Hz, pz-H⁴), 7.43 (d, $J_{H,H} = 2.3$ Hz, 3 H, pz-H⁵), 7.61 (d, $J_{H,H} = 1.4$ Hz, 3 H, pz-H³) ppm.

RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 2.4 (SiMe₂), 16.8 (CH₂), 17.5 (CH₂), 20.8 (CH₂), 66.8 (CH₂O), 90.1 [C(pz)₃], 106.1 (pz-C⁴), 130.8 (pz-C⁵), 140.9 (pz-C³) ppm.

IR (CsI/Nujol): $\nu = 1517$ cm⁻¹ (m, C=N).

G1-[OCH₂C(pz)₃Mo(CO)₃]₄ (7)

Se prepara una disolución de [Mo(CO)₃{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃}] (137 mg, 0.46 mmol) y del compuesto **6** (160 mg, 0.11 mmol) en THF (20 mL) y se refluje durante 1.5 h. Al enfriar a temperatura ambiente la disolución amarilla, precipita un sólido verdoso que se filtra, se lava con hexano (2 × 10 mL) y se recristaliza en acetona para dar el producto como un sólido amarillo.



Rendimiento: 143 mg (61%). C₇₆H₉₂N₂₄O₁₆Si₅Mo₄ (2121.91).

Análisis elemental: Calculado C 43.02, H 4.37, N 15.84 %; Experimental C 42.62, H 4.72, N 15.75 %.

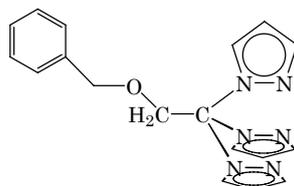
RMN-¹H ([D₆]acetona): δ 0.41 (s, 6 H, SiMe₂), 0.58 (m, 2 H, SiCH₂), 0.89 (m, 2 H, CH₂SiMe₂), 1.35 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂), 5.98 (s, 2 H, CH₂O), 6.46 (m, 3 H, pz-H⁴), 8.01 (m, 3 H, pz-H³), 8.27 (m, 3 H, pz-H⁵) ppm.

RMN-¹³C{¹H} ([D₆]acetona): δ 1.9 (SiMe₂), 17.6 (CH₂), 18.6 (CH₂), 27.7 (CH₂), 63.5 (CH₂O), 107.0 (pz-C⁴), 131.7 (pz-C⁵), 146.0 (pz-C³) ppm, C(pz)₃ y CO no observados.

IR (KBr): $\nu = 1906$ y 1757 cm⁻¹ (s, CO), 1519 cm⁻¹ (m, C=N).

1-(Benciloxi)tris-2,2,2-(1-pirazoli)etano [G0-OCH₂C(pz)₃] (8)

Este compuesto se prepara siguiendo el procedimiento de **2** a partir de NaOCH₂C(pz)₃ (544 mg, 2.04 mmol) y un exceso de PhCH₂Br (0.3mL, 2.5mmol) en THF (15 mL). La mezcla se agita durante una noche a temperatura ambiente, se filtra la disolución y se lleva a sequedad. El aceite amarillento así obtenido se recristaliza en pentano obteniéndose el producto como un sólido blanco.



Rendimiento: 616 mg (90%). $C_{18}H_{18}N_6O$ (334,38).

Análisis elemental: Calculado C 64.66, H 5.43, N 25.13 %; Experimental C 64.12, H 5.43, N 24.71%.

RMN- 1H ($CDCl_3$): δ 4.50 (s, 2 H, CH_2O), 5.12 (s, 2 H, $CH_2C(pz)_3$), 6.32 (dd, 3 H, $J_{H,H} = 1.5, 2.5$ Hz, pz- H^4), 7.14–7.20 (m, 2 H, Ph), 7.25–7.34 (m, 3 H, Ph), 7.42 (d, 3 H, $J_{H,H} = 2.5$ Hz, pz- H^5), 7.64 (d, 3 H, $J_{H,H} = 1.5$ Hz, pz- H^3) ppm.

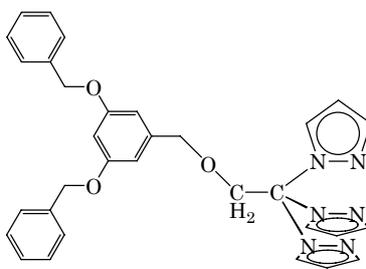
RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 73.4 y 74.1 ($-CH_2OCH_2-$), 89.8 ($C(pz)_3$), 106.5 (pz- C^4), 127.9 (*p*-Ph), 127.7 y 128.4 (*o*- y *m*-Ph), 130.9 (pz- C^5), 137.0 (*ipso*-Ph), 141.4 ppm (pz- C^3).

IR (KBr): $\nu = 1519$ (s, C=N), 1620 (m, C- C_{arom}), 1451 cm^{-1} (s, C- C_{arom}).

MS (ESI $^+$ /TOF en $CH_2Cl_2/MeOH/NH_4HCOO$ 5 mM): $m/z = 357.14$ [$M + Na$] $^+$, 267.31 [$M - pz$] $^+$, 199.23 [$M - 2 pz - H$] $^+$.

G1-OCH $_2$ C(pz) $_3$ (9)

Se hace reaccionar la sal de sodio NaOCH $_2$ C(pz) $_3$ (532 mg, 2 mmol) con G1-Br (766 mg, 2 mmol) en THF (15 mL). Se agita toda la noche, se filtra la disolución y se evapora el disolvente. El crudo se redissuelve en la mínima cantidad de dietil éter y se precipita con hexano, agitando esa mezcla de disolventes el tiempo necesario hasta que se suelta el producto como un sólido blanco.



Rendimiento: 787 mg (72%). $C_{32}H_{30}N_6O_3$ (546.63).

Análisis elemental: Calculado C 70.31, H 5.53, N 15.37 %; Experimental C 70.31, H 5.34, N 15.07 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$): δ 4.44 (s, 2 H, ArCH $_2O$), 4.97 (s, 4 H, PhCH $_2O$), 5.11(s, 2 H, CH $_2$ C(pz) $_3$), 6.31 (dd, 3 H, $J_{H,H} = 1.5, 2.4$ Hz, pz- H^4), 6.43 (d, 2 H, $^4J_{H,H} = 2.1$ Hz, *o*-Ar), 6.51 (t, 1 H, $^4J_{H,H} = 2.1$ Hz, *p*-Ar), 7.30–7.38 (m, 10 H, Ph), 7.40 (d, 3 H, $J_{H,H} = 2.4$ Hz, pz- H^5), 7.63 ppm (d, 3 H, $J_{H,H} = 1.5$ Hz, pz- H^3).

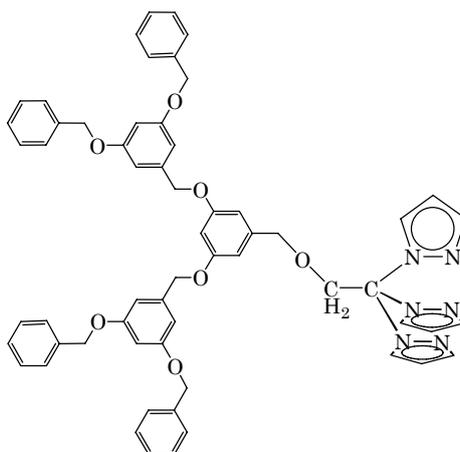
RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 70.1 (PhCH $_2O$), 73.4 y 74.0 ($-CH_2OCH_2-$), 89.8 ($C(pz)_3$), 101.6 (*p*-Ar), 106.5 (pz- C^4), 106.6 (*o*-Ar), 128.0 (*p*-Ph), 127.5 y 128.6 (*o*- y *m*-Ph), 130.9 (pz- C^5), 136.7 (*ipso*-Ph), 139.5 (*ipso*-Ar), 141.3 (pz- C^3), 160.0 ppm (*m*-Ar).

IR (KBr): $\nu = 1515$ (m, C=N), 1595 y 1452 (s, C-C_{arom}), 1297 (s, C-O-C_{as}), 1165 y 1028 cm⁻¹ (s, C-O-C_s).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): $m/z = 1115.47$ [M₂ + Na]⁺, 569.23 [M + Na]⁺, 411.18 [M - 2 pz - H]⁺.

G2-OCH₂C(pz)₃ (10)

Nuevamente se parte de NaOCH₂C(pz)₃ (165 mg, 0.62 mmol) y G2-Br (500 mg, 0.62 mmol) en THF (15 mL). Se agita toda la noche, se filtra la disolución y se evapora el disolvente. El aceite amarillo así obtenido se lava en este caso con dietil éter hasta que se suelta el producto como un sólido blanco.



Rendimiento: 518 mg (86%). C₆₀H₅₄N₆O₇ (971.12).

Análisis elemental: Calculado C 74.21, H 5.60, N 8.65 %; Experimental C 74.00, H 5.73, N 8.14 %.

RMN-¹H (CDCl₃): δ 4.43 (s, 2 H, G0-ArCH₂O), 4.89 (s, 4 H, G1-ArCH₂O), 5.01 (s, 8 H, PhCH₂O), 5.11 (s, 2 H, CH₂C(pz)₃), 6.29 (dd, 3 H, $J_{H,H} = 1.5, 2.0$ Hz, pz-H⁴), 6.40 (d, 2 H, $^4J_{H,H} = 1.8$ Hz, G0-*o*-Ar), 6.48 (t, 1 H, $^4J_{H,H} = 1.8$ Hz, G0-*p*-Ar), 6.55 (t, 2 H, $^4J_{H,H} = 2.1$ Hz, G1-*p*-Ar), 6.64 (d, 4 H, $^4J_{H,H} = 2.1$ Hz, G1-*o*-Ar), 7.26–7.40 (m, 23 H, Ph y pz-H⁵ solapadas), 7.62 ppm (d, 3 H, $J_{H,H} = 1.5$ Hz, pz-H³).

RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 69.9 (G1-ArCH₂O), 70.1 (PhCH₂O), 73.4 y 74.0 (–CH₂OCH₂–), 89.8 (C(pz)₃), 101.5 (G0-*p*-Ar y G1-*p*-Ar solapadas), 106.3 (G1-*o*-Ar), 106.4 (G0-*o*-Ar), 106.5 (pz-C⁴), 128.0 (*p*-Ph), 127.5 y 128.6 (*o*- y *m*-Ph), 130.9 (pz-C⁵), 136.7 (*ipso*-Ph), 139.2 (G1-*ipso*-Ar), 139.5 (G0-*ipso*-Ar), 141.3 (pz-C³), 159.9 (G0-*m*-Ar), 160.1 ppm (G1-*m*-Ar).

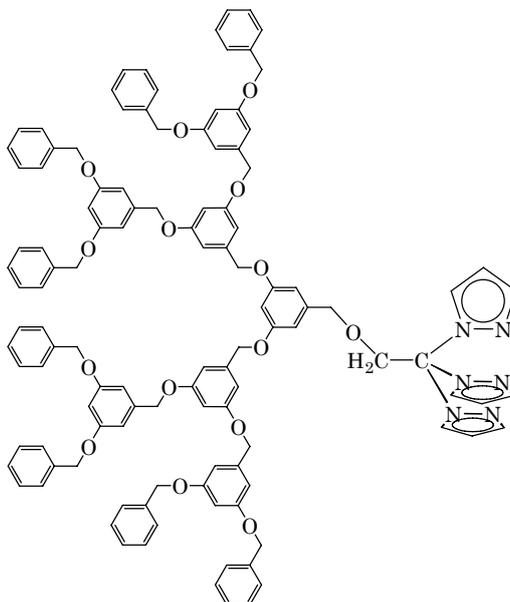
IR (KBr): $\nu = 1517$ (m, C=N), 1595 y 1451 (vs, C-C_{arom}), 1296 (s, C-O-C_{as}), 1146 y 1037 cm⁻¹ (s, C-O-C_s).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): $m/z = 1804.78$ [(M - pz - H)₂]⁺, 1010.22 [M + K]⁺, 992.40 [M + Na - H]⁺, 767.30 [M - 3 pz - 2H]⁺.

G3-OCH₂C(pz)₃ (11)

Se usa el mismo procedimiento que en los casos de **9** y **10** partiendo de NaOCH₂C(pz)₃ (160 mg, 0.6 mmol) y G3-Br (993 mg, 0.6 mmol) en THF (15 mL).

Se agita toda la noche, se filtra la disolución y se evapora el disolvente. El aceite amarillo así obtenido se lava con dietil éter repetidas veces hasta que se obtiene puro como un sólido amarillo pálido.



Rendimiento: 895 mg (82%). $C_{116}H_{102}N_6O_{15}$ (1820.12).

Análisis elemental: Calculado C 76.55, H 5.65, N 4.62 %; Experimental C 76.25, H 5.59, N 4.58 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$): δ 4.42 (s, 2 H, G0-ArCH₂O), 4.88 (s, 4 H, G1-ArCH₂O), 4.94 (s, 8 H, G2-ArCH₂O), 4.99 (s, 16 H, PhCH₂O), 5.09 (s, 2 H, CH₂C(pz)₃), 6.27 (dd, 3 H, $J_{H,H} = 1.6, 2.5$ Hz, pz-H⁴), 6.41 (d, $^4J_{H,H} = 1.8$ Hz, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.50 (t, $^4J_{H,H} = 1.7$ Hz, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.52 (t, $^4J_{H,H} = 2.0$ Hz, 2 H, G1-*p*-Ar), 6.54 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 4 H, G2-*p*-Ar), 6.62 (d, $^4J_{H,H} = 2.0$ Hz, 4 H, G1-*o*-Ar), 6.65 (d, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 8 H, G2-*o*-Ar), 7.26–7.40 (m, 43 H, Ph y pz-H⁵ solapadas), 7.62 ppm (d, 3 H, $J_{H,H} = 1.6$ Hz, pz-H³).

RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 70.0 (G1-ArCH₂O), 70.1 (G2-ArCH₂O y PhCH₂O solapadas), 73.4 y 73.9 (–CH₂OCH₂–), 89.8 (C(pz)₃), 101.5 (G0-*p*-Ar, G1-*p*-Ar y G2-*p*-Ar solapadas), 106.3 (G1-*o*-Ar y G2-*o*-Ar solapadas), 106.4 (G0-*o*-Ar), 106.5 (pz-C⁴), 127.9 (*p*-Ph), 127.5 y 128.5 (*o*- y *m*-Ph), 130.8 (pz-C⁵), 136.7 (*ipso*-Ph), 139.1 (G1-*ipso*-Ar y G2-*ipso*-Ar solapadas), 139.5 (G0-*ipso*-Ar), 141.2 (pz-C³), 159.9 (G0-*m*-Ar), 160.0 (G1-*m*-Ar), 160.1 ppm (G2-*m*-Ar).

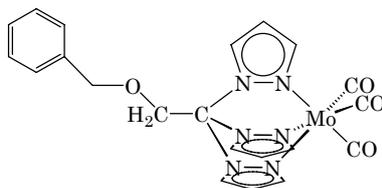
IR (KBr): $\nu = 1516$ (w, C=N), 1595 y 1451 (vs, C-C_{arom}), 1295 (s, C–O–C_{as}), 1155 y 1047 cm^{–1} (vs, C–O–C_s).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): $m/z = 1842.73$ [M + Na]⁺, 1797.47 [M – pz + HCOO]⁺, 242.28 [OCH₂C(pz)₃ – H]⁺.

[Mo(CO)₃{PhCH₂OCH₂C(pz)₃}] (12)

En un Schlenk con [Mo(CO)₃{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃}] (88 mg, 0.29 mmol) y **8** (100mg, 0.3 mmol) se añade THF (30 mL). La disolución amarilla inicial se va enturbiando por la aparición de un sólido amarillo. Se continua la agitación a

temperatura ambiente durante 5 h y se evapora el disolvente de la suspensión formada. El sólido obtenido se lava con pentano (2×10 mL) y se obtiene el producto de color amarillo.



Rendimiento: 133 mg (89%). $C_{21}H_{18}N_6O_4Mo$ (514.35).

Análisis elemental: Calculado C 49.04, H 3.53, N 16.34 %; Experimental C 48.62, H 3.69, N 16.53 %.

RMN- 1H ($[D_6]$ acetona): δ 5.20 (s, 2 H, $PhCH_2O$), 5.87 (s, 2 H, $CH_2C(pz)_3$), 6.47 (dd, 3 H, $J_{H,H} = 1.5, 2.5$ Hz, $pz-H^4$), 7.35–7.45 (m, 3 H, Ph), 7.50–7.55 (m, 2 H, Ph), 8.02 (d, 3 H, $J_{H,H} = 2.5$ Hz, $pz-H^5$), 8.42 ppm (d, 3 H, $J_{H,H} = 1.5$ Hz, $pz-H^3$).

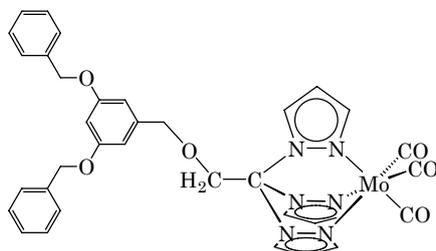
RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($[D_6]$ acetona): δ 68.7 y 74.3 ($-CH_2OCH_2-$), 85.2 ($C(pz)_3$), 107.6 ($pz-C^4$), 129.2, 129.3 y 129.5 (Ph), 133.9 ($pz-C^5$), 137.0 (*ipso*-Ph), 146.3 ($pz-C^3$), 229.9 ppm (CO).

IR (KBr): $\nu = 1906$ y 1795 (vs, CO), 1517 (m, C=N).

MS (ESI $^+$ /TOF en THF/MeOH/ NH_4HCOO 5 mM): $m/z = 1028.70$ [M_2] $^+$, 515.36 [$M + H$] $^+$, 486.34 [$M - CO$] $^+$, 458.33 [$M - 2 CO$] $^+$, 430.32 [$M - 3 CO$] $^+$, 357.37 [$8 + Na$] $^+$, 335,39 [$8 + H$] $^+$, 199.23 [$8 - 2 pz - H$] $^+$.

[{G1- $OCH_2C(pz)_3$ } Mo(CO) $_3$] (13)

Se utiliza el mismo procedimiento que para **12** partiendo de $[Mo(CO)_3\{1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3\}]$ (60 mg, 0.2 mmol) y el ligando **9** (109 mg, 0.2 mmol) en THF (30 mL). Se mantiene en agitación 4 h y se lleva a sequedad. En este caso el compuesto es totalmente soluble y no precipita. Se lava el producto con dietil éter obteniéndose un sólido amarillo.



Rendimiento: 123 mg (85%). $C_{35}H_{30}N_6O_6Mo$ (726.60).

Análisis elemental: Calculado C 57.86, H 4.16, N 11.57 %; Experimental C 57.28, H 3.96, N 11.76 %.

RMN- 1H ($[D_6]$ acetona): δ 5.10 (s, 6 H, $ArCH_2O$ y $PhCH_2O$ solapadas), 5.82 (s, 2 H, $CH_2C(pz)_3$), 6.45 (m, 3 H, $pz-H^4$), 6.69 (t, 1 H, $^4J_{H,H} = 2.0$ Hz, *p*-Ar), 6.78 (d, 2 H,

$^4J_{H,H} = 2.0$ Hz, *o*-Ar), 7.30–7.45 (m, 10 H, Ph), 8.02 (m, 3 H, pz-H⁵), 8.38 ppm (m, 3 H, pz-H³).

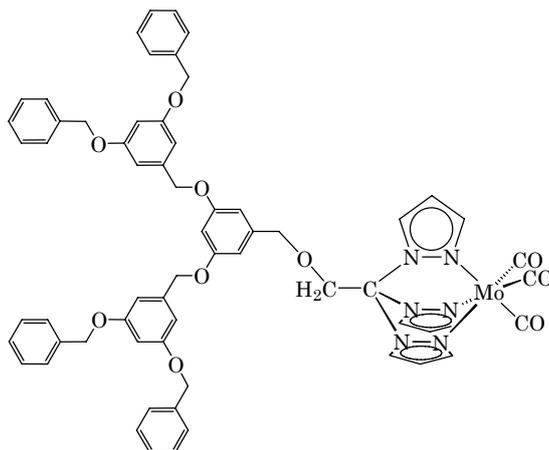
RMN-¹³C{¹H} ([D₆]acetona): δ 70.5 (PhCH₂O), 68.6 y 74.2 (–CH₂OCH₂–), 85.2 (C(pz)₃), 102.6 (*p*-Ar), 107.7 (pz–C⁴), 108.2 (*o*-Ar), 128.7 (*p*-Ph), 128.4 y 129.3 (*o*- y *m*-Ph), 133.8 (pz–C⁵), 138.1 (*ipso*-Ph), 139.1 (*ipso*-Ar), 146.3 (pz–C³), 161.1 (*m*-Ar), 229.9 ppm (CO).

IR (KBr): $\nu = 1900$ y 1774 (vs, CO), 1519 (m, C=N), 1598 y 1448 (s, C-C_{arom}), 1297 (s, C–O–C_{as}), 1160 y 1061 cm^{–1} (s, C–O–C_s).

MS (ESI+/TOF en THF/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): $m/z = 1454.20$ [M₂]⁺, 1189.20 [M₂ – Mo(CO)₆]⁺, 1116.25 [(9)₂Na]⁺, 727.61 [M + H]⁺, 569.23 [9 + Na]⁺, 411.18 [9 – 2 pz – H]⁺.

[{G2-OCH₂C(pz)₃} Mo(CO)₃] (14)

Se sigue el mismo procedimiento que para el compuesto **12** con [Mo(CO)₃{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃}] (32 mg, 0.11 mmol) y **10** (110 mg, 0.11 mmol) en THF (30 mL). Después de agitar durante 4 h se evapora el disolvente y el sólido amarillo así obtenido se lava con hexano (2 × 10 mL).



Rendimiento: 105 mg (83%). C₆₃H₅₄N₆O₁₀Mo (1151.10).

Análisis elemental: Calculado C 65.74, H 4.73, N 7.30 %; Experimental C 65.35, H 4.64, N 7.19 %.

RMN-¹H ([D₆]acetona): δ 5.06 (s, 4 H, G1-ArCH₂O), 5.08 (s, 8 H, PhCH₂O), 5.10 (s, 2 H, G0-ArCH₂O), 5.80 (s, 2 H, CH₂C(pz)₃), 6.42 (m, 3 H, pz-H⁴), 6.64 (t, 2 H, $^4J_{H,H} = 2.1$ Hz, G1-*p*-Ar), 6.68 (t, 1 H, $^4J_{H,H} = 2.1$ Hz, G0-*p*-Ar), 6.72 (d, 4 H, $^4J_{H,H} = 2.1$ Hz, G1-*o*-Ar), 6.81 (d, 2 H, $^4J_{H,H} = 2.1$ Hz, G0-*o*-Ar), 7.26–7.45 (m, 20 H, Ph), 7.98 (m, 3 H, pz-H⁵), 8.36 ppm (m, 3 H, pz-H³).

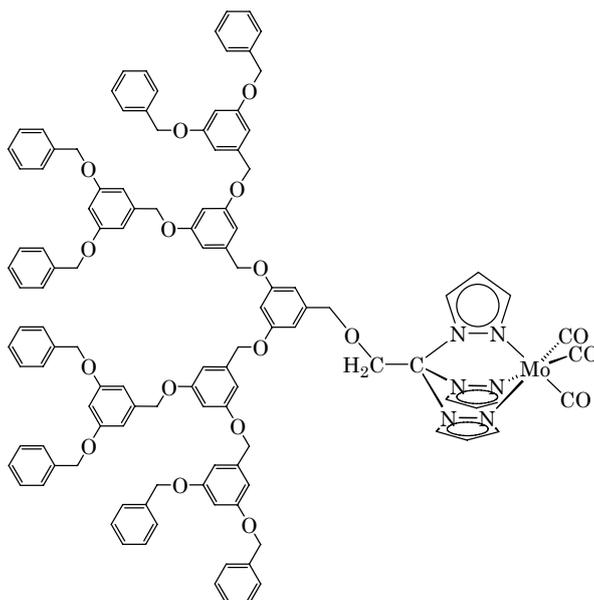
RMN-¹³C{¹H} ([D₆]acetona): δ 70.3 (G1-ArCH₂O), 70.5 (PhCH₂O), 68.5 y 74.4 (–CH₂OCH₂–), 85.1 (C(pz)₃), 101.9 (G1-*p*-Ar), 102.7 (G0-*p*-Ar), 107.2 (G1-*o*-Ar), 107.6 (pz–C⁴), 108.6 (G0-*o*-Ar), 128.6 (*p*-Ph), 128.5 y 129.3 (*o*- y *m*-Ph), 133.8 (pz–C⁵), 138.1 (*ipso*-Ph), 139.0 (G0-*ipso*-Ar), 140.5 (G1-*ipso*-Ar), 146.1 (pz–C³), 161.0 (G1-*m*-Ar), 161.1 (G0-*m*-Ar), 229.9 ppm (CO).

IR (KBr): $\nu = 1904$ y 1785 (vs, CO), 1517 (m, C=N), 1594 y 1451 (vs, C-C_{arom}), 1295 (s, C-O-C_{as}), 1155 y 1053 cm⁻¹ (s, C-O-C_s).

MS (ESI⁺/TOF en THF/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): $m/z = 1152.10$ [(M + H)⁺, 994.11 [10 + Na]⁺, 768.91 [10 - 3 pz - H]⁺.

[{G3-OCH₂C(pz)₃} Mo(CO)₃] (15)

Nuevamente se procede igual que para **12** partiendo de [Mo(CO)₃{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃}] (18 mg, 0.06 mmol) y **11** (114 mg, 0.06 mmol) en THF (30 mL). Tras la agitación de 4 h se lleva a sequedad lavando el sólido amarillo con hexano (2 × 10 mL).



Rendimiento: 102 mg (85%). C₁₁₉H₁₀₂N₆O₁₈Mo (2000.09).

Análisis elemental: Calculado C 71.46, H 5.14, N 4.20 %; Experimental C 71.21, H 4.93, N 3.85 %.

RMN-¹H ([D₆]acetona): δ 5.00 (s, 8 H, G2-ArCH₂O), 5.02 (s, 4 H, G1-ArCH₂O), 5.06 (s, 18 H, PhCH₂O y G0-ArCH₂O solapadas), 5.77 (s, 2 H, CH₂C(pz)₃), 6.40 (m, 3 H, pz-H⁴), 6.61 (m, 7 H, G0-*p*-Ar, G1-*p*-Ar y G2-*p*-Ar solapadas), 6.68 (d, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 4 H, G1-*o*-Ar), 6.71 (d, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 8 H, G2-*o*-Ar), 6.78 (d, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 2 H, G0-*o*-Ar), 7.26–7.45 (m, 40 H, Ph), 7.97 (m, 3 H, pz-H⁵), 8.32 ppm (m, 3 H, pz-H³).

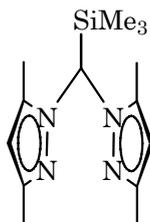
RMN-¹³C{¹H} ([D₆]acetona): δ 70.4 (G1-ArCH₂O), 70.5 (G2-ArCH₂O y PhCH₂O solapadas), 68.6 y 74.4 (-CH₂OCH₂-), 85.1 (C(pz)₃), 102.0 (G2-*p*-Ar y G1-*p*-Ar solapadas), 102.8 (G0-*p*-Ar), 107.3 (G2-*o*-Ar), 107.4 (G1-*o*-Ar), 107.7 (pz-C⁴), 108.6 (G0-*o*-Ar), 128.6 (*p*-Ph), 128.5 y 129.3 (*o*- y *m*-Ph), 133.7 (pz-C⁵), 138.1 (*ipso*-Ph), 139.0 (G0-*ipso*-Ar), 140.5 (G1-*ipso*-Ar), 140.6 (G2-*ipso*-Ar), 146.3 (pz-C³), 161.0 (G1-*m*-Ar), 161.1 (G2-*m*-Ar), 161.2 (G0-*m*-Ar), 230.0 ppm (CO).

IR (KBr): $\nu = 1905$ y 1787 (vs, CO), 1518 (w, C=N), 1595 y 1449 (vs, C-C_{arom}), 1294 (s, C-O-C_{as}), 1152 y 1051 cm⁻¹ (vs, C-O-C_s).

MS (ESI⁺/TOF en THF/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): $m/z = 2001.10$ [(M + H)⁺.

(Trimetilsilil)bis(3,5-bispirazolil)metano (16)

Se añade lentamente LiⁿBu (3.1 mL, 1.6 M en hexano, 4.96 mmol) a una disolución de H₂C(3,5-Me₂pz)₂ (1.00 g, 4.9 mmol) en THF (40 mL) a -78 °C y la mezcla se agita a esa temperatura durante 2 h para formar la sal de litio LiHC(3,5-Me₂pz)₂. A continuación, se adiciona un exceso de SiMe₃Cl (0.76 mL, 6.0 mmol) y se calienta la mezcla hasta temperatura ambiente, dejando la agitación toda la noche. Se evapora el disolvente a vacío y el residuo se extrae con pentano (2 × 15 mL) que tras llevar a sequedad permite obtener el producto como un sólido amarillo pálido.



Rendimiento: 1.098 g (81%). C₁₄H₂₄N₄Si (276.46).

Análisis elemental: Calculado C 60.82, H 8.75, N 20.27 %; Experimental C 60.72, H 8.39, N 20.05 %.

RMN-¹H (CDCl₃): δ 0.20 (s, 9 H, SiMe₃), 1.94 (s, 6 H, pz-Me³), 2.16 (s, 6 H, pz-Me⁵), 5.74 (s, 2 H, pz-H⁴), 5.87 ppm (s, 1 H, CH).

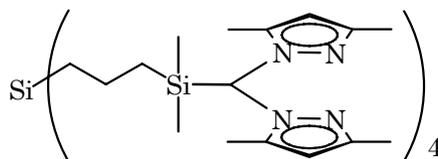
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ -1.2 (SiMe₃), 10.8 (pz-Me⁵), 13.5 (pz-Me³), 68.5 (CH), 106.1 (pz-C⁴), 139.7 (pz-C⁵), 146.6 ppm (pz-C³).

IR (KBr): ν = 1617 (m, C=C), 1550 cm⁻¹ (s, C=N).

MS (ESI⁺/TOF en MeOH/0.1% HCOOH): m/z 277 [M + H]⁺, 181 [M - Me₂pz]⁺, 85 [M - 2Me₂pz - H]⁺.

G1-[CH(3,5-Me₂pz)₂]₄ (17)

Sobre la sal de litio LiHC(3,5-Me₂pz)₂ preparada *in situ* (4.6 mmol) se añade G1-Cl₄ (653 mg, 1.15 mmol) en THF (10 mL) a -78 °C y se aumenta la temperatura. Se deja agitando durante la noche. Se lleva a sequedad y el residuo se extrae con dietil éter, el cual se lava con agua (2 × 20 mL). Se seca la fase orgánica con MgSO₄ y se evapora el disolvente para obtener el producto como un aceite amarillo.



Rendimiento 1.143g (80%). C₆₄H₁₀₈N₁₆Si₅ (1242.1).

Análisis elemental: Calculado C 61.89, H 8.76, N 18.04 %; Experimental C 61.36 H 8.36 N17.88 %.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 0.17 (s, 6 H, SiMe₂), 0.41 (m, 2 H, SiCH₂), 0.73 (m, 2 H, CH₂SiMe₂), 1.16 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂), 1.94 (s, 6 H, pz-Me⁵), 2.15 (s, 6 H, pz-Me³), 5.72 (s, 2 H, pz-H⁴), 5.85 ppm (s, 1 H, CH).

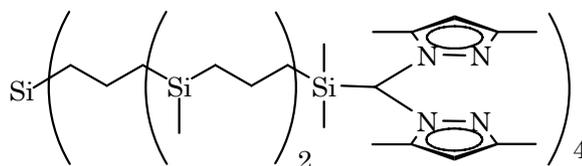
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) δ -2.8 (SiMe₂), 10.9 (pz-Me⁵), 13.6 (pz-Me³), 17.2 (CH₂), 18.1 (CH₂), 19.6 (CH₂), 67.9 (CH), 106.1 (pz-C⁴), 139.6 (pz-C⁵), 146.6 ppm (pz-C³).

IR (CsI/Nujol) ν = 1554 cm⁻¹ (s, C=N).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 1241.78 [M + H]⁺,

G2-[CH(3,5-Me₂pz)₂]₈ (18)

Sobre una suspensión de LiHC(3,5-Me₂pz)₂ (543 mg, 2.59 mmol) en THF a -78 °C se añade G2-Cl₈ (470 mg, 0.32 mmol) en THF (10 mL) a la misma temperatura, dejando agitar toda la noche mientras se aumenta la temperatura. Se lleva a sequedad y el residuo se extrae con dietil éter, el cual se lava con agua (2 × 20 mL). Se seca la fase orgánica con MgSO₄ y se evapora el disolvente para obtener el producto como un aceite amarillo.



Rendimiento: 670 mg (74%). C₁₄₄H₂₅₂N₃₂Si₁₃ (2793.77).

Análisis elemental: Calculado C 61.84, H 9.08 N, 16.02 %; Experimental C 61.01 H 9.45 N 15.45 %.

RMN-¹H (CDCl₃) δ -0.17 (s, H, SiMe), 0.18 (s, H, SiMe₂), 0.47 (m, 8 H, SiCH₂ y CH₂SiMe), 0.74 (m, 4 H, CH₂SiMe₂), 1.20 (m, 6 H, CH₂CH₂CH₂), 1.94 (s, 12 H, pz-Me⁵), 2.14 (s, 12 H, pz-Me³), 5.72 (s, 4 H, pz-H⁴), 5.86 ppm (s, 2 H, CH).

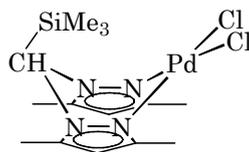
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) δ -5.1 (SiMe), -2.7 (SiMe₂), 10.8 (pz-Me⁵), 13.6 (pz-Me³), 17.7 (CH₂), 18.1 (CH₂), 18.6 (CH₂), 19.1 (CH₂), 19.5 (CH₂), 67.9 (CH), 106.1 (pz-C⁴), 139.5 (pz-C⁵), 146.5 ppm (pz-C³).

IR (CsI/Nujol) ν = 1553 cm⁻¹ (s, C=N).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 2794.70 [M + H]⁺,

[PdCl₂{Me₃SiCH(3,5-Me₂pz)₂}] (19)

Sobre **16** (83 mg, 0.300 mmol) y [PdCl₂(COD)] (78 mg, 0.273 mmol) se añade tolueno (40 mL) y se pone la mezcla a reflujo durante 2 h. La suspensión amarilla inicial da paso a una disolución anaranjada. A continuación, se evapora el disolvente y el sólido naranja se lava con pentano (2 × 20 mL) para eliminar el COD y el exceso de ligando. Se obtienen cristales naranjas por evaporación lenta de una disolución suya en una mezcla de CH₂Cl₂/pentano.



Rendimiento: 120 mg (97%). $C_{14}H_{24}N_4Cl_2Pd$ (453.78)

Análisis elemental: Calculado C 37.06, H 5.33, N 12.35 %; Experimental C 37.36, H 5.32, N 12.08 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$) δ 0.68 (s, 9 H, $SiMe_3$), 2.32 (s, 6 H, pz- Me^5), 2.58 (s, 6 H, pz- Me^3), 5.85 (s, 1 H, CH), 5.90 ppm (s, 2 H, pz- H^4).

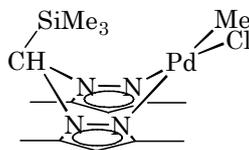
RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$) δ -0.3 ($SiMe_3$), 11.7 (pz- Me^5), 15.3 (pz- Me^3), 65.0 (CH), 108.1 (pz- C^4), 140.1 (pz- C^5), 153.9 ppm (pz- C^3 Pz).

IR (KBr) $\nu = 1557\text{ cm}^{-1}$ (s, C=N).

MS (APCI en MeOH): m/z 873 [$M_2 - Cl$] $^+$, 451 [$M - Cl + MeOH$] $^+$, 277 [**16** + H] $^+$.

[$PdClMe\{Me_3SiCH(3,5-Me_2pz)_2\}$] (**20**)

Sobre **16** (65 mg, 0.3 mmol) y [$PdClMe(COD)$] (56 mg, 0.21 mmol) se añade dietil éter (30 mL) formándose una disolución amarillo pálido. Al cabo de 15 min. comienza a precipitar el producto como un sólido blanco. Se continúa la agitación 2 h más y se evapora el disolvente lavando posteriormente con pentano para eliminar el exceso de ligando y el COD desprendido.



Rendimiento: 87mg (96%). $C_{15}H_{27}N_4ClSiPd$ (433.36).

Análisis elemental: Calculado C 41.57, H 6.28, N 12.93 %; Experimental C 41.44, H 6.26, N 12.8 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$) δ 0.47 (s, 9 H, $SiMe_3$), 0.88 (s, 3 H, Me-Pd), 2.26 (s, 3 H, pz- Me^5), 2.31 (s, 3 H, pz- Me^5), 2.32 (s, 3 H, pz- Me^3 , junto a PdMe), 2.47 (s, 3 H, pz- Me^3 , junto a PdCl), 5.78 (s, 1 H, CH), 5.91 ppm (s, 2 H, pz- H^4).

RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$) δ -5.1 (Me-Pd), -0.2 ($SiMe_3$), 11.4 (pz- Me^5), 12.0 (pz- Me^5), 14.1 (pz- Me^3), 15.0 (pz- Me^3), 63.9 (CH) 106.8 (pz- C^4), 107.4 (pz- C^4), 137.7 (pz- C^5), 139.4 (pz- C^5), 151.4 (pz- C^3), 151.5 ppm (pz- C^3).

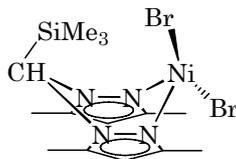
IR (KBr) $\nu = 1558\text{ cm}^{-1}$ (s, C=N).

MS (APCI en MeOH): m/z 451 [$M - CH_3 + CH_3OH$] $^+$, 277 [**16** + H] $^+$.

[$NiBr_2\{Me_3SiCH(3,5-Me_2pz)_2\}$] (**21**)

Se añade una disolución de **16** (80 mg, 0.29 mmol) en diclorometano (15 mL) a temperatura ambiente sobre una suspensión de [$NiBr_2(DME)$] (78 mg, 0.25 mmol) en el mismo disolvente (15 mL), y se agita la mezcla durante 2 h. Dicha suspensión naranja cambia rápidamente a una disolución roja para terminar de un color azul

oscuro. Se lleva a sequedad y el residuo se lava con pentano (2 x 15mL) para dar un sólido violeta que se recristaliza en tolueno.



Rendimiento: 110 mg (89%). $C_{14}H_{24}Br_2N_4NiSi$ (494.96).

Análisis elemental: Calculado C 33.97, H 4.89, N 11.32 %. Experimental C 34.15, H 4.86, N 11.23 %.

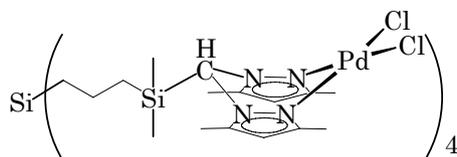
RMN- 1H ($CDCl_3$): δ -12.0 (br. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 16 Hz, 1 H, CH), -4.4 (br. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 20 Hz, 9 H, $SiMe_3$), 15.6 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 8 Hz, 6 H, pz-Me⁵), 38.5 (vbr. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 117 Hz, 6 H, pz-Me³), 64.7 ppm (br. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 20 Hz, 2 H, pz-H⁴).

IR (KBr): ν = 1625 (m, C=C), 1552 (s, C=N).

MS (ESI⁺/TOF en MeCN): m/z 447 [M - 2Br + Me₂pz + H₂O]⁺, 415 [M - Br]⁺, 333 [M - 2Br - H]⁺, 277 [16 + H]⁺, 181 [16 - Me₂pz]⁺.

G1-[CH(3,5-Me₂pz)₂]PdCl₂]₄ (22)

Se sigue la misma preparación que para **19** partiendo de **17** (67 mg, 0.054 mmol) y [PdCl₂(COD)] (40 mg, 0.014 mmol) en tolueno (30 mL), a 80 °C en este caso, durante 3h. Se enfría, se evapora el disolvente y se lava con pentano para eliminar restos de COD. Se obtiene el producto como un sólido naranja.



Rendimiento: 92 mg (87%). $C_{64}H_{108}N_{16}Si_5Cl_8Pd_4$ (1951.4).

Análisis elemental: Calculado C 39.39, H 5.58, N 11.48 %; Experimental C 40.43 H 5.35 N 10.59 %.

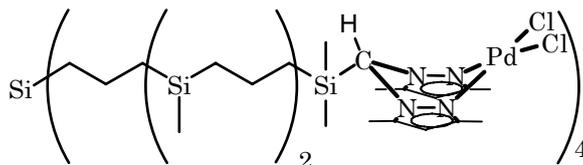
RMN- 1H ($CDCl_3$) δ 0.37 (m, 2 H, $SiCH_2$), 0.68 (s, 6 H, $SiMe_2$), 1.08 (m, 2 H, CH_2SiMe_2), 1.26 (m, 2 H, $CH_2CH_2CH_2$), 2.35 (s, 6 H, pz-Me⁵), 2.54 (s, 6 H, pz-Me³), 5.88 (s, 2 H, pz-H⁴), 5.95 ppm (s, 1 H, CH).

RMN- ^{13}C { 1H } ($CDCl_3$) δ -1.1 ($SiMe_2$), 12.1 (pz-Me⁵), 15.4 (pz-Me³), 16.6 (CH_2), 17.6 (CH_2), 19.6 (CH_2), 64.6 (CH), 108.2 (pz-C⁴), 140.8 (pz-C⁵), 153.4 ppm (pz-C³).

IR (KBr) ν = 1558 cm^{-1} (s, C=N).

G2-[CH(3,5-Me₂pz)₂]PdCl₂]₈ (23)

Se sigue la misma preparación que para **22** partiendo de **18** (200 mg, 0.072 mmol) y [PdCl₂(COD)] (163 g, 0.573 mmol). Tras lavar con pentano, se obtiene el producto como un sólido naranja.



Rendimiento: 236 mg (78%). $C_{144}H_{252}N_{32}Si_{13}Cl_{16}Pd_8$ (4215.52).

Análisis elemental: Calculado C 41.03, H 6.02, N 10.63 %; Experimental C 40.50 H 6.34 N 9.87 %.

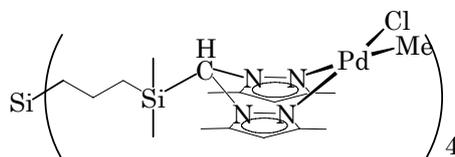
RMN- 1H ($CDCl_3$) δ -0.19 (s, 3 H, SiMe), 0.68 (s, 12 H, SiMe₂), 0.53 y 1.26 (m, 18 H, SiCH₂CH₂CH₂SiMeCH₂CH₂CH₂SiMe₂), 2.37 (s, 12 H, pz-Me⁵), 2.54 (s, 12 H, pz-Me³), 5.92 (s, 4 H, pz-H⁴ y 2 H, CH).

RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$) δ -5.1 (SiMe), -1.4 (SiMe₂), 12.2 (pz-Me⁵), 15.3 (pz-Me³), 17.8 (CH₂), 18.4 (CH₂), 18.5 (CH₂), 19.9 (CH₂), 64.5 (CH), 108.2 (pz-C⁴), 141.1 (pz-C⁵), 153.5 ppm (pz-C³).

IR (KBr) ν = 1559 cm⁻¹ (s, C=N).

G1-[CH(3,5-Me₂pz)₂]PdClMe]₄ (**24**)

Se procede igual que en la preparación de **20**, partiendo de **17** (67 mg, 0.054 mmol) y [PdClMe(COD)] (60 mg, 0.02 mmol). Tras unos 10 min aparece un precipitado que, tras otras dos horas agitando, se filtra y se lava con pentano para eliminar el COD. Esto da lugar al complejo **24** como un sólido gris.



Rendimiento: 91 mg (90%). $C_{68}H_{120}N_{16}Si_5Cl_4Pd_4$ (1869.7).

Análisis elemental: Calculado C 43.68, H 6.47, N 11.99 %; Experimental C 43.26, H 6.27, N 11.22 %.

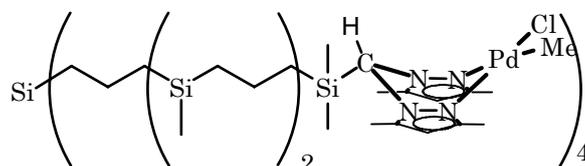
RMN- 1H ($CDCl_3$) δ 0.43 (s, 3 H, SiMe₂), 0.46 (s, 3 H, SiMe₂), 0.85 (s, 3 H, Pd-Me), 0.38 y 1.10 (m, 6 H, SiCH₂CH₂CH₂SiMe₂), 2.27 (s, 3 H, pz-Me⁵), 2.30 (s, 3 H, pz-Me⁵), 2.32 (s, 3 H, pz-Me³, junto a PdMe), 2.44 (s, 3 H, pz-Me³, junto a PdCl), 5.79 (s, 2 H, pz-H⁴), 5.93 ppm (s, 1 H, CH).

RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$) δ -5.2 (Pd-Me), -1.4 (SiMe₂), 11.6 (pz-Me⁵), 12.2 (pz-Me⁵), 14.2 (pz-Me³), 15.1 (pz-Me³), 17.0 (CH₂), 17.9 (CH₂), 20.3 (CH₂), 63.5 (CH), 106.8 (pz-C⁴), 107.5 (pz-C⁴), 138.0 (pz-C⁵), 139.7 (pz-C⁵), 151.2 (pz-C³, solapan las 2). **IR (KBr)** ν = 1559 cm⁻¹ (s, C=N).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 1852.46 [M - CH₃]⁺.

G2-[CH(3,5-Me₂pz)₂]PdClMe]₈ (25)

Sobre **18** (255 mg, 0.091 mmol) y [PdClMe(COD)] (186 mg, 0.702 mmol) se añade tolueno (20 mL) y se calienta a 80 °C durante 3 h. Se evapora el disolvente y se lava con pentano obteniendo un sólido naranja.



Rendimiento: 295 mg (80%). C₁₅₂H₂₇₆N₃₂Si₁₁₃Cl₈Pd₈ (4052.7).

Análisis elemental: Calculado C 45.05, H 6.86, N 11.06 %; Experimental C 44.23, H 6.27, N 10.56 %.

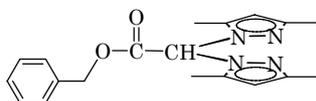
RMN-¹H (CDCl₃) δ -0.19 (s, 3 H, SiMe), 0.44 (s, 6 H, SiMe₂), 0.47 (s, 6 H, SiMe₂), 0.40 y 1.11 (m, 18 H, SiCH₂CH₂CH₂SiMeCH₂CH₂CH₂SiMe₂), 0.85 (s, 6 H, Pd-Me), 2.28 (s, 6 H, pz-Me⁵), 2.30 (s, 6 H, pz-Me⁵), 2.33 (s, 6 H, pz-Me³, junto a PdMe), 2.44 (s, 6 H, pz-Me³, junto a PdCl), 5.78 (s, 2 H, pz-H⁴), 5.80 (s, 2 H, pz-H⁴), 5.93 ppm (s, 2 H, CH).

RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) δ -5.4 (Pd-Me), -5.3 (SiMe), -1.7 (SiMe₂), -1.5 (SiMe₂), 11.5 (pz-Me⁵), 12.1 (pz-Me⁵), 14.0 (pz-Me³), 15.0 (pz-Me³), 17.8 (CH₂), 18.5 (CH₂), 18.8 (CH₂), 20.3 (CH₂), 63.4 (CH), 106.8 (pz-C⁴), 107.5 (pz-C⁴), 138.1 (pz-C⁵), 139.9 (pz-C⁵), 151.3 (pz-C³, solapan las 2).

IR (KBr) ν = 1559 cm⁻¹ (s, C=N).

Bis(3,5-dimetilpirazolil)acetato de bencilo (26)

Sobre una suspensión de NaH (71 mg, 2.96 mmol) en THF a 0 °C se adiciona una disolución de HOOCCH(PzMe₂)₂ (735 mg, 2.96 mmol) en el mismo disolvente. Después de 2 h se añade PhCH₂Br (0.42 mL, 3.5 mmol) y se pone la mezcla a reflujo durante 2 días. Se enfría, se evapora el disolvente y se extrae con pentano donde también se recristaliza para eliminar exceso de PhCH₂Br. Se obtiene el producto como un sólido blanco.



Rendimiento: 500 mg (50%). C₁₉H₂₂N₄O₂ (338.41)

Análisis elemental: Calculado C 67.44, H 6.55, N 16.56 %; Experimental C 67.43, H 6.61, N 16.35 %.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 2.07 (s, 6 H, pz-Me³), 2.18 (s, 6 H, pz-Me⁵), 5.31 (s, 2 H, CH₂), 5.82 (s, 2 H, pz-H⁴), 6.94 (s, 1 H, CH), 7.25-7.40 ppm (m, 5 H, Ph).

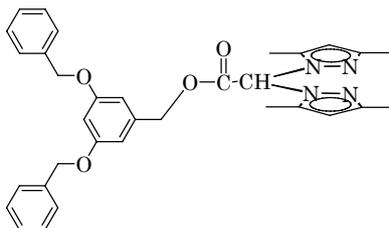
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) δ 11.0 (pz-Me⁵), 13.6 (pz-Me³), 68.1 (CH), 73.3 (CH₂), 107.5 (pz-C⁴), 128.3 y 128.4 (*o*-, *m*- y *p*-Ph), 134.8 (*ipso*-Ph), 141.1 (pz-C⁵), 148.3 (pz-C³), 164.7 ppm (CO).

IR (KBr) $\nu = 1761$ (vs. C=O), 1563 (s., C=N), 1456 cm^{-1} (m, C-C_{arom}).

MS (APCI en $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 3:1): m/z 339 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 243 $[\text{M} - \text{Me}_2\text{pz}]^+$.

G1-OCO-CH(3,5-Me₂pz)₂ (27)

Se prepara de igual forma que el derivado **26** a partir de la sal de sodio NaOCOCH(3,5-Me₂pz)₂ (353 mg, 1.31 mmol) y G1-Br (500 mg, 1.31 mmol) en acetona a reflujo durante 4 días. Se enfría, se evapora el disolvente y se adiciona pentano al crudo hasta la aparición de un sólido blanco que es el producto parcialmente impurificado con el ácido inicial.



Rendimiento: 151 mg (21%). C₁₉H₂₂N₄O₂ (338.41)

RMN-¹H (CDCl₃) δ 2.08 (s, 6 H, pz-Me³), 2.16 (s, 6 H, pz-Me⁵), 4.97 (s, 4 H, PhCH₂O), 5.26 (s, 2 H, ArCH₂), 5.82 (s, 2 H, pz-H⁴), 6.53 (t, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1 H, *o*-Ar), 6.57 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 2 H, *o*-Ar), 6.96 (s, 1 H, CH), 7.25-7.40 ppm (m, 10 H, Ph).

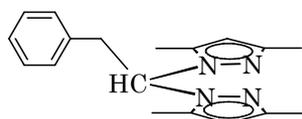
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 11.0 (pz-Me⁵), 13.5 (pz-Me³), 67.9 (CH), 70.1 (PhCH₂O), 73.3 (CH₂), 101.9 (*p*-Ar), 106.9 (*o*-Ar), 107.6 (pz-C⁴), 127.6, 128.0 y 128.6 (*o*-, *m*- y *p*-Ph), 136.6 (*ipso*-Ph), 137.1 (*ipso*-Ar), 141.2 (pz-C⁵), 148.5 (pz-C³), 160.0 (*m*-Ar). 164.7 ppm (C=O).

IR (KBr): $\nu = 1767$ (vs. C=O), 1563 (s., C=N), 1597 y 1453 (vs., C-C_{arom}), 1164 y 1060 cm^{-1} (vs., C-O-C).

MS (ESI⁺/TOF en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 573.25 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 551.26 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

(Bencil)bis(3,5-dimetil-pirazolil)metano (28)

Se prepara la sal de litio LiHC(3,5-Me₂pz)₂ de forma análoga que en la preparación de **16** a partir de ⁿBuLi (3.1 mL, 1.6 M en hexano, 4.96 mmol) y H₂C(3,5-Me₂pz)₂ (1.00 g, 4.9 mmol) en THF (15 mL) a -78 °C. A continuación se añade PhCH₂Br (0.6 mL, 5.0 mmol) y la mezcla se calienta hasta temperatura ambiente. Se evapora el disolvente y el residuo se disuelve en dietil éter (30 mL) que se lava con agua (2 × 20 mL). La fase orgánica se seca con MgSO₄ y se lleva a sequedad y la posterior recristalización con pentano permite obtener el producto como un sólido blanco.



Rendimiento: 1.138 g (79%). C₁₈H₂₂N₄ (294.40)

Análisis elemental: Calculado C 73.44, H 7.53, N 19.03 %; Experimental C 73.21, H 7.47, N 18.95 %.

RMN-¹H (CDCl₃): δ 2.03 (s, 6 H, pz-Me³), 2.20 (s, 6 H, pz-Me⁵), 3.87 (d, *J*_{H,H} = 7.3 Hz, 2 H, CH₂), 5.71 (s, 2 H, pz-H⁴), 6.20 (t, *J*_{H,H} = 7.3 Hz, 1 H, CH), 6.95 (m, 2 H, *m*-Ph), 7.17 ppm (m, 3 H, *o*- y *p*-Ph).

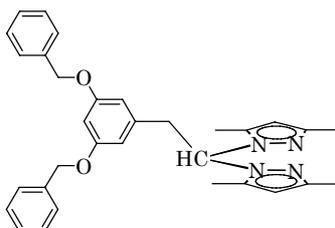
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 11.2 (pz-Me⁵), 14.0 (pz-Me³), 40.1 (CH₂), 72.2 (CH), 106.2 (pz-C⁴), 126.6 (*p*-Ph), 128.1 y 129.1 (*o*- y *m*-Ph), 136.3 (*ipso*-Ph), 139.2 (pz-C⁵), 147.6 (pz-C³).

IR (KBr): *v* = 1557 (s, C=N), 1604 (m, C-C_{arom}), 1453 cm⁻¹ (s, C-C_{arom}).

MS (ESI⁺/TOF en MeOH/0.1% HCOOH): *m/z* 295 [M + H]⁺, 199 [M - Me₂pz]⁺.

G1-CH(3,5-Me₂pz)₂ (29)

Se prepara de acuerdo al procedimiento descrito para **16** a partir de LiCH(3,5-Me₂pz)₂ (1.3 mmol), y G1-Br (500 mg, 1.3 mmol) en THF (20 mL). Una vez evaporado el disolvente se añade pentano sobre el crudo y se mantiene agitando hasta aparecer el producto como un sólido blanco.



Rendimiento: 500 mg (76%). C₃₂H₃₄N₄O₂ (506.65):

Análisis elemental: Calculado C 75.86, H 6.76, N 11.06 %; Experimental C 75.69, H 6.80, N 10.88 %.

RMN-¹H (CDCl₃): δ 2.02 (s, 6 H, pz-Me³), 2.21 (s, 6 H, pz-Me⁵), 3.79 (d, *J*_{H,H} = 7.3 Hz, 2 H, CH₂), 4.87 (s, 4 H, Ph-CH₂O), 5.73 (s, 2 H, pz-H⁴), 6.12 (t, *J*_{H,H} = 7.3 Hz, 1 H, CH), 6.18 (d, ⁴*J*_{H,H} = 2.2 Hz, 2 H, *o*-Ar), 6.44 (t, ⁴*J*_{H,H} = 2.2 Hz, 1 H, *p*-Ar), 7.3-7.4 ppm (m, 10H, Ph).

RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ 11.0 (pz-Me⁵), 13.7 (pz-Me³), 40.2 (CH₂), 69.8 (Ph-CH₂O), 71.6 (CH), 101.2 (*p*-Ar), 106.3 (pz-C⁴), 108.1 (*o*-Ar), 127.4 y 128.5 (*o*- y *m*-Ph), 127.9 (*p*-Ph), 136.8 (*ipso*-Ph), 138.7 (*ipso*-Ar), 139.6 (pz-C⁵), 147.9 (pz-C³), 159.7 (*m*-Ar).

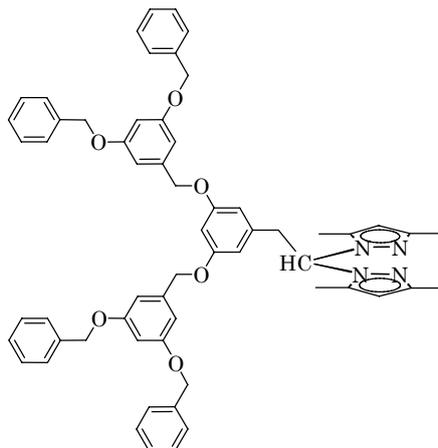
IR (KBr): *v* = 1558 (s, C=N), 1595 y 1453 (s, C-C_{arom}), 1261 y 1026 cm⁻¹ (vs, C-O-C).

MS (ESI⁺/TOF en MeOH/0.1% HCOOH): *m/z* 507 [M + H]⁺, 411 [M - Me₂pz]⁺, 315 [M - 2Me₂pz - H]⁺.

G2-CH(3,5-Me₂pz)₂ (30)

Se prepara de acuerdo al procedimiento descrito para **16**, a partir de LiCH(3,5-Me₂pz)₂ (0.87 mmol) y G2-Br (700 mg, 0.87 mmol) en THF. Tras redissolver el crudo en dietil éter, lavarlo con agua (2 x 20mL) y secar la fase

orgánica con MgSO_4 , se añade pentano con agitación sobre la disolución obtenida para dar el producto como un sólido blanco.



Rendimiento: 632 mg (78%). $\text{C}_{60}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_6$ (931.14).

Análisis elemental: Calculado C 77.40, H 6.28, N 6.02 %; Experimental C 76.98, H 6.37, N 5.91 %.

RMN- ^1H (CDCl_3): δ 2.01 (s, 6 H, pz-Me 3), 2.20 (s, 6 H, pz-Me 5), 3.78 (d, $J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 2 H, CH $_2$), 4.80 (s, 4 H, Ar-CH $_2$ O), 5.01 (s, 8 H, Ph-CH $_2$ O), 5.71 (s, 2 H, pz-H 4), 6.13 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1 H, CH), 6.17 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.44 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.54 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, 2 H, G1-*p*-Ar), 6.61 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, 4 H, G1-*o*-Ar), 7.3-7.4 ppm (m, 20H, Ph).

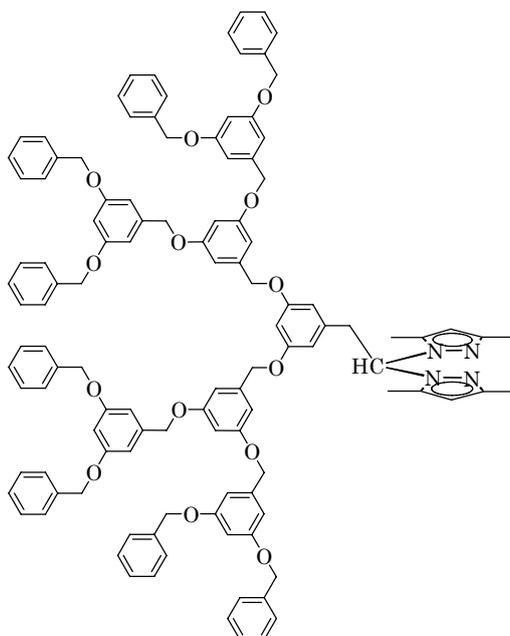
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 11.0 (pz-Me 5), 13.8 (pz-Me 3), 40.2 (CH $_2$), 69.7 (Ar-CH $_2$ O), 70.1 (Ph-CH $_2$ O), 71.7 (CH), 101.3 (G0-*p*-Ar), 101.4 (G1-*p*-Ar), 106.2 (G1-*o*-Ar), 106.3 (pz-C 4), 108.1 (G0-*o*-Ar), 127.5 y 128.6 (*o*- y *m*-Ph), 128.0 (*p*-Ph), 136.7 (*ipso*-Ph), 138.8 (G1-*ipso*-Ar), 139.3 (pz-C 5), 139.6 (G0-*ipso*-Ar), 147.9 (pz-C 3), 159.6 (G0-*m*-Ar), 160.1 ppm (G1-*m*-Ar).

IR (KBr): $\nu = 1559$ (s, C=N), 1595 y 1451 (vs, C-C $_{\text{arom}}$), 1293 y 1262 (s, C-O-C $_{\text{as}}$), 1156 y 1040 cm^{-1} (vs, C-O-C $_{\text{s}}$).

MS (ESI $^+$ /TOF en MeOH/0.1% HCOOH): m/z 931 [M + H] $^+$, 835 [M - Me $_2$ pz] $^+$, 739 [M - 2Me $_2$ pz - H] $^+$.

G3-CH(3,5-Me $_2$ pz) $_2$ (31)

Se prepara de acuerdo al procedimiento descrito para **16**, a partir de LiHC(3,5-Me $_2$ pz) $_2$ (0.6 mmol), y G3-Br (1.0 g, 0.6 mmol) en THF. El crudo se redisuelve en CH_2Cl_2 y se purifica por cromatografía en columna (sílica gel 60) eliminando las impurezas pasando CH_2Cl_2 y eluyendo el producto con una mezcla acetato de etilo/hexano 1:1. Se evapora el disolvente a vacío aislando **31** como un sólido blanco.



Rendimiento: 775 mg (72%). $C_{116}H_{106}N_4O_{14}$ (1780.14).

Análisis elemental: Calculado C 78.27, H 6.00, N 3.15 %; Experimental C 78.14, H 6.09, N 2.90 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$): δ 2.00 (s, 6 H, pz-Me 3), 2.20 (s, 6 H, pz-Me 5), 3.79 (d, $J_{H,H} = 7.3$ Hz, 2 H, CH $_2$), 4.81 (s, 4 H, G1-CH $_2$ O), 4.94 (s, 8 H, G2-CH $_2$ O), 5.00 (s, 16 H, Ph-CH $_2$ O), 5.71 (s, 2 H, pz-H 4), 6.13 (t, $J_{H,H} = 7.3$ Hz, 1 H, CH), 6.17 (d, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.44 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.51 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 2 H, G1-*p*-Ar), 6.54 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 4 H, G2-*p*-Ar), 6.59 (d, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 4 H, G1-*o*-Ar), 6.66 (d, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 8 H, G2-*o*-Ar), 7.3-7.4 ppm (m, 40H, Ph).

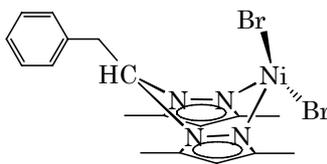
RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 11.0 (pz-Me 5), 13.7 (pz-Me 3), 40.2 (CH $_2$), 69.8 (G1-CH $_2$ O), 70.0 (G2-CH $_2$ O), 70.1 (Ph-CH $_2$ O), 71.7 (CH), 101.2 (G0-*p*-Ar), 101.4 (G1-*p*-Ar), 101.6, (G2-*p*-Ar), 106.2 (solapadas G1-*o*-Ar, G2-*o*-Ar y pz-C 4), 108.2 (G0-*o*-Ar), 127.6 y 128.6 (*o*- y *m*-Ph), 128.0 (*p*-Ph), 136.8 (*ipso*-Ph), 138.9 (G1-*ipso*-Ar), 139.1 (G2-*ipso*-Ar), 139.3 (pz-C 5), 139.6 (G0-*ipso*-Ar), 147.9 (pz-C 3), 159.7 (G0-*m*-Ar), 160.1 (G1-*m*-Ar), 160.2 ppm (G2-*m*-Ar).

IR (KBr): $\nu = 1560$ (s, C=N), 1595 y 1452 (vs, C-C $_{arom}$), 1295 (s, C-O-C $_{as}$), 1155 y 1051 cm^{-1} (vs, C-O-C $_{s}$).

MS (ESI $^+$ /TOF en MeOH/0.1% HCOOH): m/z 1781 [M + H] $^+$.

[NiBr $_2$ {G0-CH(3,5-Me $_2$ pz) $_2$ }] (**32**)

Se prepara de forma análoga a **21** partiendo de **28** (106 mg, 0.360 mmol) y [NiBr $_2$ (DME)] (110 mg, 0.356 mmol). Una vez evaporado el disolvente se lava el producto con hexano (2 \times 15 mL), eliminando así restos de DME, para dar un sólido violeta. Por evaporación lenta de una disolución suya en CH $_2$ Cl $_2$ /pentano se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.



Rendimiento: 166 mg (91%). $C_{18}H_{22}Br_2N_4Ni$ (512.90).

Análisis elemental: Calculado C 42.15, H 4.32, N 10.92 %; Experimental C 42.67, H 4.46, N 10.64 %.

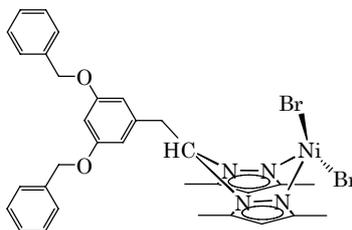
RMN- 1H ($CDCl_3$): δ -9.1 (vbr. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 67 Hz, 2 H, CH_2), -8.2 (br. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 18 Hz, 1 H, CH), 4.13 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 4 Hz, 6 H, pz-Me 5), 5.0 (br. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 19 Hz, 2 H, *o*-Ph), 7.16-7.19 (m, 3 H, *m*- y *p*-Ph), 21.4 (vbr. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 84 Hz, 6 H, pz-Me 3), 69.3 ppm (br. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 18 Hz, 2 H, pz-H 4).

IR (KBr): ν = 1557 (s, C=N), 1605 (m, C-C $_{arom}$) y 1463 cm^{-1} (s, C-C $_{arom}$).

MS (ESI $^+$ /TOF en MeCN): m/z 465 [M - 2Br + Me $_2$ pz + H $_2$ O] $^+$, 433 [M - Br] $^+$, 371 [M - 2Br + H + H $_2$ O] $^+$, 351 [M - 2Br - H] $^+$, 199 [28 - Me $_2$ pz] $^+$.

[NiBr $_2$ {G1-CH(3,5-Me $_2$ pz) $_2$ }] (33)

Se prepara siguiendo la síntesis descrita para **21** partiendo de **29** (210 mg, 0.414 mmol) y [NiBr $_2$ (DME)] (128 mg, 0.415 mmol). Se purifica por recristalización en tolueno obteniendo un sólido violeta.



Rendimiento: 269 mg (90%). $C_{32}H_{34}Br_2N_4NiO_2$ (725.15).

Análisis elemental: Calculado C 53.00, H 4.73, N 7.73 %; Experimental C 53.27, H 4.84, N 7.52 %.

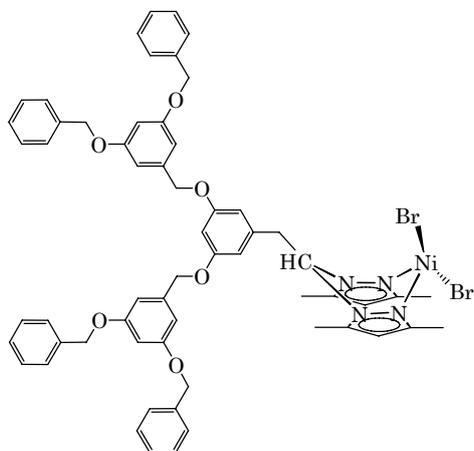
RMN- 1H ($CDCl_3$): δ -9.3 (vbr. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 89 Hz, 2 H, CH_2), -8.2 (br. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 23 Hz, 1 H, CH), 3.9 (br. s, 2 H, parcialmente solapada, *o*-Ar), 4.02 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 6 Hz, 6 H, pz-Me 5), 5.59 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 5 Hz, 4 H, Ph-CH $_2$ O), 6.47 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 4 Hz, 1 H, *p*-Ar), 7.52 (d, 2 H, $J_{H,H}$ = 7.3 Hz, *p*-Ph), 7.64 (t aparente, 4 H, $J_{H,H}$ = 7.4 Hz, *m*-Ph), 7.82 (t, 4 H, $J_{H,H}$ = 7.5 Hz, *o*-Ph), 21.4 (vbr. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 102 Hz, 6 H, pz-Me 3), 69.6 ppm (br. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 23 Hz, 2 H, pz-H 4).

IR (KBr): ν = 1559 (s, C=N), 1607, 1596 y 1464 (s, C-C $_{arom}$), 1293 y 1058 cm^{-1} (s, C-O-C).

MS (ESI $^+$ /TOF en MeCN): m/z 1151 [M + **29** - Br] $^+$, 677 [M - 2Br + Me $_2$ pz + H $_2$ O] $^+$, 645 [M - Br] $^+$, 583 [M - 2Br + H + H $_2$ O] $^+$, 507 [**29** + H] $^+$, 411 [**29** - Me $_2$ pz] $^+$, 315 [**29** - 2Me $_2$ pz] $^+$.

[NiBr₂{G2-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (34)

Se sintetiza igual que **21** partiendo de **30** (162 mg, 0.174 mmol) y [NiBr₂(DME)] (54 mg, 0.175 mmol). Se recristaliza en tolueno para dar un sólido violeta.



Rendimiento: 160 mg (80%). C₆₀H₅₈Br₂N₄NiO₆ (1149.64).

Análisis elemental: Calculado C 62.69, H 5.09, N 4.87 %; Experimental C 62.35, H 5.02, N 4.79 %.

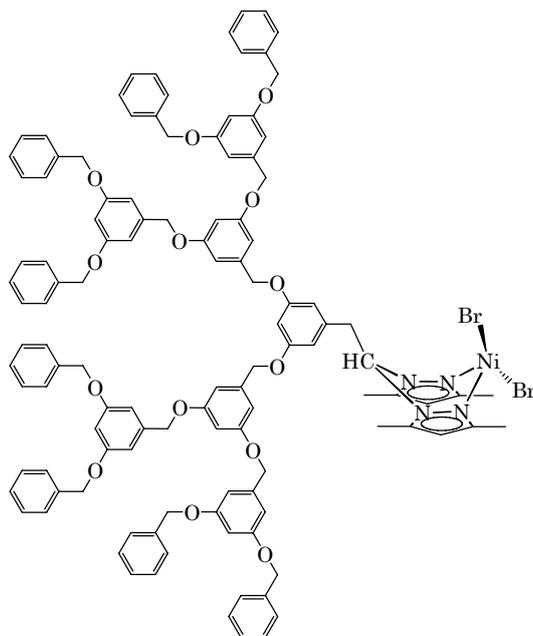
RMN-¹H (CDCl₃): δ -9.5 (vbr. s, $\Delta v_{1/2}$ = 99 Hz, 2 H, CH₂), -8.5 (br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 24 Hz, 1 H, CH), 3.9 (br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 24 Hz, 2 H, G0-*o*-Ar), 3.98 (s, 6 H, $\Delta v_{1/2}$ = 6 Hz, pz-Me⁵), 5.18 (s, 8 H, $\Delta v_{1/2}$ = 4 Hz, Ph-CH₂O), 5.47 (s, 4 H, $\Delta v_{1/2}$ = 6 Hz, Ar-CH₂O), 6.42 (s, 1 H, $\Delta v_{1/2}$ = 4 Hz, G0-*p*-Ar), 6.80 (s, 2 H, $\Delta v_{1/2}$ = 5 Hz, G1-*p*-Ar), 7.04 (s, 4 H, $\Delta v_{1/2}$ = 5 Hz, G1-*o*-Ar), 7.38 (d, $J_{H,H}$ = 7.0 Hz, 4 H, *p*-Ph), 7.46 (t aparente, $J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 8 H, *m*-Ph), 7.56 (t, $J_{H,H}$ = 7.4 Hz, 8 H, *o*-Ph), 21.4 (vbr. s, 6 H, $\Delta v_{1/2}$ = 99 Hz, pz-Me³), 69.7 ppm (br. s, 2 H, $\Delta v_{1/2}$ = 24 Hz, pz-H⁴).

IR (KBr): ν = 1559 (s, C=N), 1595 (vs) y 1451 (s, C-C_{arom}), 1293 (m, C-O-O_{as}), 1156 y 1046 cm⁻¹ (vs, C-O-C_s).

MS (ESI⁺/TOF en MeCN): m/z 1101 [M - 2Br + Me₂pz + H₂O]⁺, 1069 [M - Br]⁺, 960 [M + **30** - 2Br]²⁺, 931 [**30** + H]⁺, 835 [**30** - Me₂pz]⁺, 739 [**30** - 2Me₂pz]⁺.

[NiBr₂{G3-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (35)

Se usa el mismo procedimiento que para **21** partiendo de **31** (200 mg, 0.112 mmol) y [NiBr₂(DME)] (35 mg, 0.113 mmol). Para recristalizarlo se usa una mezcla pentano/tolueno aislando un sólido violeta.



Rendimiento: 160 mg (80%). $C_{116}H_{106}Br_2N_4NiO_{14}$ (1998.64).

Análisis elemental: Calculado C 69.71, H 5.35, N 2.80 %; Experimental C 69.81, H 5.10, N 2.54 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$): δ -9.4 (vbr. s, 2 H, $\Delta\nu_{1/2} = 108$ Hz, CH_2), -8.4 (br. s, 1 H, $\Delta\nu_{1/2} = 25$ Hz, CH), 3.9 (r. s, 2 H, $\Delta\nu_{1/2} = 23$ Hz, G0-*o*-Ar), 3.99 (s, 6 H, $\Delta\nu_{1/2} = 7$ Hz, pz-Me 5), 5.01 (s, 16 H, $\Delta\nu_{1/2} = 4$ Hz, Ph- CH_2O), 5.08 (s, 8 H, $\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz, G2- CH_2O), 5.46 (s, 4 H, $\Delta\nu_{1/2} = 8$ Hz, G1- CH_2O), 6.41 (s, 1 H, $\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz, G0-*p*-Ar), 6.59 (s, 4 H, $\Delta\nu_{1/2} = 6$ Hz, G2-*p*-Ar), 6.73 (s, 2 H, $\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz, G1-*p*-Ar), 6.77 (s, 8 H, $\Delta\nu_{1/2} = 5$ Hz, G2-*o*-Ar), 6.99 (s, 4 H, $\Delta\nu_{1/2} = 6$ Hz, G1-*o*-Ar), 7.30 (m, 24 H, *p*-Ph y *m*-Ph), 7.38 (m, 16 H, *o*-Ph), 21.2 (vbr. s, 6 H, $\Delta\nu_{1/2} = 101$ Hz, pz-Me 3), 69.9 ppm (br. s, 2 H, $\Delta\nu_{1/2} = 21$ Hz, pz-H 4).

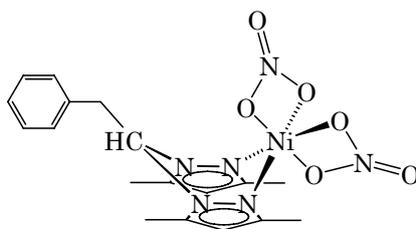
IR (KBr): $\nu = 1559$ (s, C=N), 1595 (vs) y 1448 (s, C-C $_{arom}$), 1293 (m, C-O-O $_{as}$), 1155 y 1051 cm^{-1} (vs, C-O-C $_s$).

MS (ESI+ en MeCN): m/z 1952 [M - 2Br + Me $_2$ pz + H $_2$ O] $^+$, 1917 [M - Br] $^+$, 1809 [M + 31 - 2Br] $^{2+}$, 1781 [31 + H] $^+$, 919 [M - 2Br] $^{2+}$.

MS (MALDI/TOF en ditranol): m/z 3917 [M $_2$ - Br] $^+$, 3837 [(M - Br) $_2$] $^+$, 2096 [M + Br + H $_2$ O] $^+$, 2078 [M + Br] $^+$, 1918 [M - Br] $^+$, 1837 [M - 2Br] $^+$.

[Ni(NO $_3$) $_2$ {G0-CH(3,5-Me $_2$ pz) $_2$ }] (36)

Se añade Ni(NO $_3$) $_2$ ·6H $_2$ O (297 mg, 1.02 mmol) a una disolución de **28** (300 mg, 1.02 mmol) en CH $_2$ Cl $_2$ (30 mL). Se pone la suspensión a reflujo durante 4 horas. Se evapora el disolvente y el sólido verde obtenido se lava con hexano. Por recristalización en CH $_2$ Cl $_2$ /hexano se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.



Rendimiento: 0.448 g (92%). $C_{18}H_{22}O_6N_6Ni$ (477.12).

Análisis elemental: Calculado C 45.31, H 4.65, N 17.61 %; Experimental C 45.11, H 4.46, N 17.98 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$): δ -3 (vbr. s, 3 H, CH y CH_2 solapadas), 0.6 (br. s, 6 H, pz-Me 5), 6.9 (br. s, 2 H, *o*-Ph), 7.25-7.50 (m, 3H, *m*- y *p*-Ph), 51.9 ppm (br. s, 2H, pz-H 4). La señal debida a pz-Me 5 no se observa.

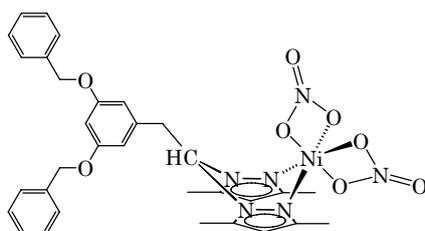
IR (KBr): ν = 1562 (s, C=N), 1606 (m, C-C $_{arom}$), 1467 cm^{-1} (vs., C-C $_{arom}$ y N=O solapadas), 1278 (s, NO $_2$ as) y 1022 cm^{-1} (s. NO $_2$ s).

MS (ESI $^+$ /TOF en CH_2Cl_2 /MeOH/ NH_4HCOO 5 mM): m/z 692.30 [M - (NO $_3$) $_2$ + **28** + COOH] $^+$, 589.40 [(**28**) $_2$ + H], 397.12 [M - (NO $_3$) $_2$ + COOH] $^+$.

[Ni(NO $_3$) $_2$ {G1-CH(3,5-Me $_2$ pz) $_2$ }] (**37**)

Se utiliza la misma síntesis que para **36** partiendo de **29** (403 mg, 0.8 mmol) y Ni(NO $_3$) $_2 \cdot 6H_2O$ (229 mg, 0.8 mmol) en CH_2Cl_2 (30 mL) a reflujo durante 4 horas. Tras evaporar y lavar con hexano se obtiene el compuesto como un sólido verde. Por recristalización en CH_2Cl_2 /hexano se obtuvieron monocristales.

Otro vía alternativa para la obtención de este compuesto es partir de **33** (105 mg, 0.14 mmol) y AgNO $_3$ (49 mg, 0.28 mmol) en acetona seca a temperatura ambiente durante 6h.



Rendimiento: 511 mg (94%). $C_{32}H_{34}N_6NiO_8$ (689.35).

Análisis elemental: Calculado C 55.76, H 4.97, N 12.19 %; Experimental C 55.50, H 5.10, N 11.97 %.

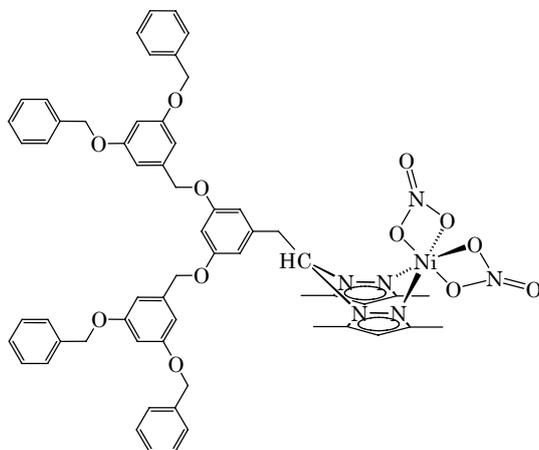
RMN- 1H ($CDCl_3$): δ -3.0 (vbr. s, 3 H, CH y CH_2 solapadas), 0.60 (br. s, 6 H, pz-Me 5), 5.06 (br, 4 H, Ph- CH_2O), 6.10 (vbr. s, 2 H, *o*-Ar), 6.6 (s, 2 H, *p*-Ar), 7.25-7.47 (m, 10 H, Ph), 51.9 ppm (br. s, 2H, pz-H 4). La señal debida a pz-Me 5 no se observa.

IR (KBr): ν = 1563 (s, C=N), 1607, 1594 y 1465 (m, C-C $_{arom}$. y N=O), 1279 (m, C-O-C $_{as}$ y NO $_2$ as), 1151 y 1060 (s, C-O-C), 1040 cm^{-1} (s. NO $_2$ s).

MS (ESI $^+$ /TOF en CH_2Cl_2 /MeOH/ NH_4HCOO 5 mM): m/z 1115.47[M - (NO $_3$) $_2$ + **29** + COOH] $^+$, 507.28 [**29** + H] $^+$, 411.21 [**29** - pz + H] $^+$.

[Ni(NO₃)₂{G2-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (38)

Se sintetiza del mismo modo que **36** partiendo de **30** (300 mg, 0.32 mmol) y Ni(NO₃)₂·6H₂O (94 mg, 0.32 mmol) en CH₂Cl₂ (30 mL) a reflujo durante 4 horas. Tras evaporar y lavar con hexano se obtiene el compuesto como un sólido verde.



Rendimiento: 320 mg (89%). C₆₀H₅₈N₆NiO₁₂ (1113.85).

Análisis elemental: Calculado C 64.70, H 5.55, N 7.54 %; Experimental C 65.46, H 5.26, N 7.34 %.

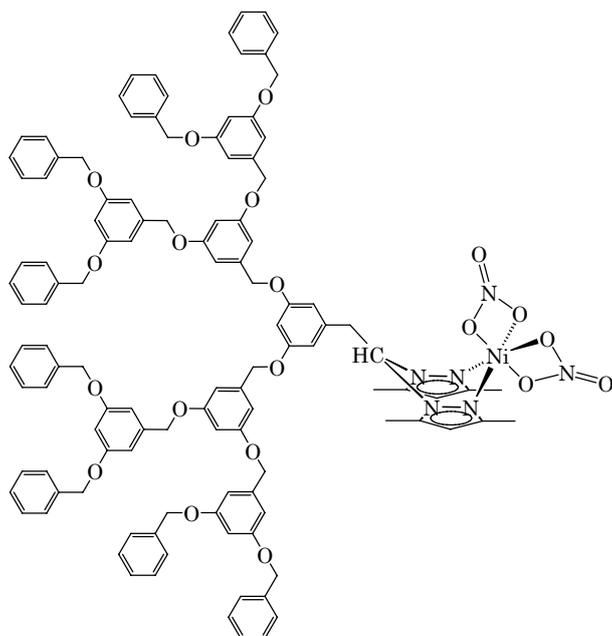
RMN-¹H (CDCl₃): δ -3.0 (vbr. s, 3 H, CH y CH₂ solapadas), 0.57 (br. s, 6 H, pz-Me⁵), 4.99 (s, 4 H, Ar-CH₂O), 5.06 (s, 4 H, Ph-CH₂O), 6.11 (vbr. s, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.51 (s, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.63 (s, 2 H, G1-*p*-Ar), 6.73 (s, 4 H, G1-*o*-Ar), 7.25-7.44 (m, 20 H, Ph), 51.9 ppm (br. s, 2H, pz-H⁴). La señal debida a pz-Me⁵ no se observa.

IR (KBr): ν = 1562 (s, C=N), 1595 (vs) y 1450 (s, C-C_{arom}), 1523 (s, N=O), 1291 (m, C-O-O_{as} y NO_{2as}), 1155 y 1054 (vs, C-O-C_s), 1027 cm⁻¹ (s. NO_{2s}).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 1964.80[M - (NO₃)₂ + **30** + COOH]⁺, 931.44 [**30** + H]⁺.

[Ni(NO₃)₂{G3-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (39)

Se usa el mismo procedimiento que para **36** partiendo de **31** (363 mg, 0.2 mmol) y Ni(NO₃)₂·6H₂O (59 mg, 0.2 mmol) en CH₂Cl₂ (30 mL) a reflujo durante 4 horas. Tras evaporar y lavar con hexano se obtiene el compuesto como un sólido verde.



Rendimiento: 341 mg (85%). $C_{116}H_{106}N_6NiO_{20}$ (1962.84).

Análisis elemental: Calculado C 70.98, H 5.44, N 4.28 %; Experimental C 70.95, H 5.64, N 4.75 %.

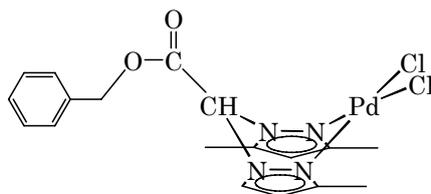
RMN- 1H ($CDCl_3$): δ -3.0 (vbr. s, 3 H, CH y CH_2 solapadas), 0.53 (br. s, 6 H, pz-Me⁵), 5.00 (s, 28 H, G1-Ar- CH_2O , G2-Ar- CH_2O y Ph- CH_2O), 6.10 (vbr. s, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.52 (s, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.56 (s, 4 H, G2-*p*-Ar), 6.63 (s, 2 H, G1-*p*-Ar), 6.69 (s, 12 H, G1-*o*-Ar y G2-*o*-Ar), 7.25-7.44 (m, 40 H, Ph), 51.6 ppm (br. s, 2H, pz-H⁴). La señal debida a pz-Me⁵ no se observa.

IR (KBr): ν = 1562 (s, C=N), 1595 (vs) y 1497 (s, C-C_{arom} y N=O), 1294 (m, C-O-*O_{as}*), 1271 (s, NO_{2_{as}}), 1155 y 1047 cm^{-1} (vs, C-O-C_s y NO_{2_s}).

MS (ESI⁺/TOF en $CH_2Cl_2/MeOH/NH_4HCOO$ 5 mM): m/z 1978,82 [M + H₂O]⁺, 1964,80 [M + 1]⁺, 1781 [31 + H]⁺.

[PdCl₂{G0-O-CO-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (40)

La misma preparación que **19** partiendo de **26** (68 mg, 0.2 mmol) y [PdCl₂(COD)] (50 mg, 0.175 mmol). El sólido naranja obtenido se lava con pentano (2 × 20 mL) para eliminar el COD. Se obtuvieron monocristales naranjas por evaporación de una disolución en una mezcla de CH_2Cl_2 /pentano.



Rendimiento: 82 mg (91%). $C_{19}H_{22}N_4O_2Cl_2Pd$ (515.74).

Análisis elemental: Calculado C 44.25, H 4.30, N 10.86 %; Experimental C 44.02, H 4.30, N 10.74 %.

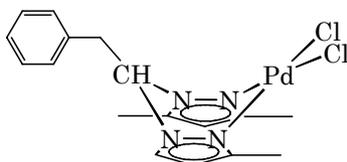
RMN-¹H (CDCl₃) δ 2.37 (s, 6 H, pz-Me⁵), 2.59 (s, 6 H, pz-Me³), 5.70 (s, 2 H, CH₂), 5.96 (s, 2 H, pz-H⁴), 6.43 (s, 1 H, CH), 7.30 (m, 3 H, Ph), 7.40 ppm (m, 2 H, Ph).

RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) δ 11.6 (pz-Me⁵), 15.2 (pz-Me³), 66.6 (CH), 71.3 (CH₂), 108.6 (pz-C⁴), 128.3, 128.6 y 129.4 (*o*-, *m*- y *p*-Ph), 133.9 (*ipso*-Ph), 141.7 (pz-C⁵), 155.0 (pz-C³), 162.9 ppm (C=O).

IR (KBr) ν = 1755 (s, CO), 1617 (m, C-C_{arom}), 1567 cm⁻¹ (s, C=N), 1470 cm⁻¹ (m, C-C_{arom}). **MS** (APCI en MeOH): m/z 995 [M₂ - Cl]⁺, 512 [M - Cl + MeOH]⁺, 477 [M - 2 Cl + MeOH]⁺, 339 [26 + H]⁺, 243 [26 - Me₂pz]⁺.

[PdCl₂{G0-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (41)

Se procede igual que en **19** con **28** (88 mg, 0.300 mmol) y [PdCl₂(COD)] (68 mg, 0.238 mmol). Tras evaporar el disolvente, se lava con pentano (2 × 10 mL) para eliminar restos de COD, obteniéndose el producto como un sólido amarillo. Se obtuvieron monocristales naranjas por evaporación lenta de una disolución suya en una mezcla CH₂Cl₂/pentano.



Rendimiento: 104 mg (92%). C₁₈H₂₂N₄Cl₂Pd (471.72).

Análisis elemental: Calculado C 45.83, H 4.70, N 11.88 %; Experimental C 45.99, H 4.71, N 11.40 %.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 2.00 (s, 6 H, pz-Me⁵), 2.59 (s, 6 H, pz-Me³), 5.57 (d, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 2 H, CH₂), 5.80 (s, 2 H, pz-H⁴), 6.09 (t, $J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 1 H, CH), 7.25-7.30 ppm (m, 5 H, Ph).

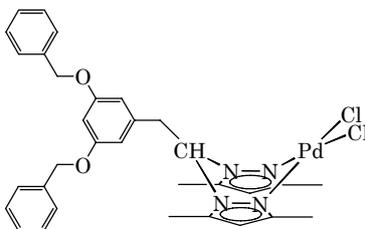
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) δ 11.1 (pz-Me⁵), 15.4 (pz-Me³), 43.3 (CH₂), 69.7 (CH), 108.1 (pz-C⁴), 128.0 (*p*-Ph), 129.1 y 129.5 (*o*- y *m*-Ph), 133.5 (*ipso*-Ph), 141.3 (pz-C⁵), 154.3 ppm (pz-C³).

IR (KBr) ν = 1557 (s, C=N), 1618 (m, C-C_{arom}), 1461 cm⁻¹ (s, C-C_{arom}).

MS (APCI en MeOH): m/z 908 [M₂ - Cl]⁺, 468 [M - Cl + MeOH]⁺, 199 [28 - Me₂pz]⁺.

[PdCl₂{G1-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (42)

Se sigue la misma metodología que para **19** con tolueno (20 mL), a 80 °C en este caso, durante 3 h, partiendo de **29** (81 mg, 0.160 mmol) y [PdCl₂(COD)] (42 mg, 0.146 mmol). El sólido naranja obtenido se lava con pentano y dietil éter. Se obtuvieron cristales naranjas por recristalización en CH₂Cl₂/pentano.



Rendimiento: 90 mg (88%). $C_{32}H_{34}N_4O_2Cl_2Pd$ (683.97).

Análisis elemental: Calculado C 56.19, H 5.01, N 8.19 %; Experimental C 56.30, H 5.00, N 7.95 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$) δ 1.97 (s, 6 H, pz-Me⁵), 2.57 (s, 6 H, pz-Me³), 4.95 (s, 4 H, Ph- CH_2O), 5.44 (d, $J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 2 H, CH_2), 5.70 (s, 2 H, pz-H⁴), 6.04 (t, $J_{H,H}$ = 8.1 Hz, 1 H, CH), 6.51 (t, $^4J_{H,H}$ = 2.0 Hz, 1 H, *p*-Ar), 6.70 (d, $^4J_{H,H}$ = 2.0 Hz, 2 H, *o*-Ar), 7.25-7.45 ppm (m, 10 H, Ph).

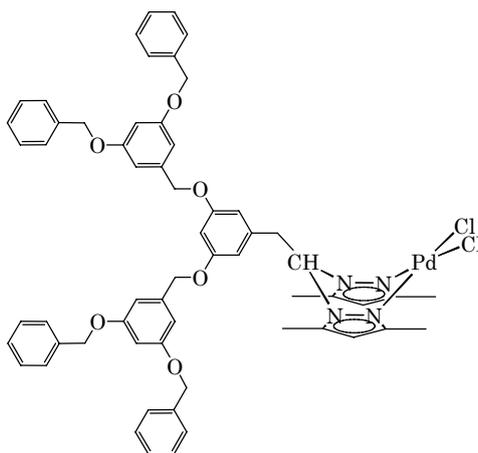
RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$) δ 11.1 (pz-Me⁵), 15.3 (pz-Me³), 42.6 (CH_2), 69.2 (CH), 69.9 (Ph- CH_2O), 102.9 (*p*-Ar), 107.9 (pz-C⁴), 108.0 (*o*-Ar), 127.5 y 128.4 (*o*- y *m*-Ph), 127.8 (*p*-Ph 3), 135.5 (*ipso*-Ar), 136.9 (*ipso*-Ph), 141.8 (pz-C⁵), 154.1 (pz-C³), 159.8 ppm (*m*-Ar).

IR (KBr) ν = 1560 (s, C=N), 1596 y 1451 (s, C-C_{arom}), 1265 y 1058 cm^{-1} (vs, C-O-C).

MS (APCI en MeOH): m/z 680 [M - Cl + MeOH]⁺, 507 [**29** + H]⁺, 507 [**29** - Me₂pz]⁺.

[PdCl₂{G2-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (**43**)

Se procede como en la preparación de **42** partiendo de **30** (121 mg, 0.130 mmol) y [PdCl₂(COD)] (35 mg, 0.123 mmol). El sólido naranja que se obtiene tras quitar el disolvente se lava con dietil éter (2 × 20 mL). Se obtuvieron monocristales naranjas por recristalización en CH₂Cl₂/pentano.



Rendimiento: 116 mg (87%). $C_{60}H_{58}O_6N_4Cl_2Pd$ (1108.47).

Análisis elemental: Calculado C 65.01, H 5.27, N 5.05 %; Experimental C 64.74, H 5.30, N 5.04 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$) δ 1.95 (s, 6 H, pz-Me⁵), 2.52 (s, 6 H, pz-Me³), 4.90 (s, 4 H, G1- CH_2O), 5.02 (s, 8 H, Ph- CH_2O), 5.46 (d, $J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 2 H, CH_2), 5.69 (s, 2 H, pz-

H⁴), 6.04 (t, $J_{H,H} = 8.2$ Hz, 1 H, CH), 6.48 (t, ${}^4J_{H,H} = 2.0$ Hz, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.53 (t, ${}^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 2 H, G1-*p*-Ar), 6.65 (d, ${}^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 4 H, G1-*o*-Ar), 6.67 (d, ${}^4J_{H,H} = 2.0$ Hz, 2 H, G0-*o*-Ar), 7.25-7.45 ppm (m, 20H, Ph).

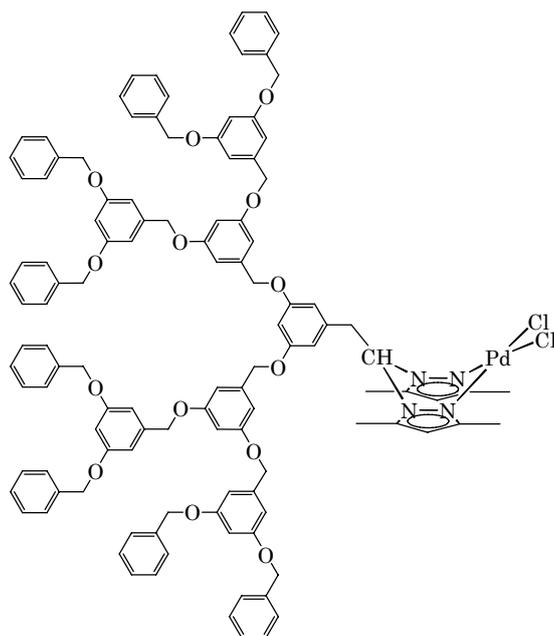
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) δ 11.1 (pz-Me⁵), 15.3 (pz-Me³), 42.7 (CH₂), 69.1 (CH), 69.8 (G1-CH₂O), 70.1 (Ph-CH₂O), 101.3 (G1-*p*-Ar) 102.7 (G0-*p*-Ar), 106.2 (G1-*o*-Ar), 108.0 (pz-C⁴), 108.1 (G0-*o*-Ar), 127.5 y 128.5 (*o*- y *p*-Ph), 127.9 (*m*-Ph), 135.5 (G0-*ipso*-Ar), 136.6 (*ipso*-Ph), 139.3 (G1-*ipso*-Ar), 141.7 (pz-C⁵), 154.1 (pz-C³), 159.7 (G0-*m*-Ar), 160.0 ppm (G1-*m*-Ar).

IR (KBr) $\nu = 1561$ (s, C=N), 1595 y 1449 (vs, C-C_{arom}), 1293 (s, C-O-C_{as}), 1152 y 1053 cm⁻¹ (s, C-O-C_s).

MS (APCI en MeOH): m/z 1104 [M - Cl + MeOH]⁺, 1072 [M - Cl]⁺, 931 [30 + H]⁺, 835 [30 - Me₂pz]⁺, 739 [30 - 2Me₂pz]⁺.

[PdCl₂{G3-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (44)

Se siguen los mismos pasos que en la preparación anterior, a partir de **31** (154 mg, 0.087 mmol) y [PdCl₂(COD)] (22 mg, 0.087 mmol). Se recristaliza en CH₂Cl₂/pentano para dar un sólido naranja.



Rendimiento: 130 mg (83%). C₁₁₆H₁₀₆O₁₄N₄Cl₂Pd (1957.46).

Análisis elemental: Calculado C 71.18, H 5.46, N 2.86 %; Experimental C 71.58, H 5.18, N 2.59 %.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 1.93 (s, 6 H, pz-Me⁵), 2.51 (s, 6 H, pz-Me³), 4.87 (s, 4 H, G1-CH₂O), 4.94 (s, 8 H, G2-CH₂O), 5.00 (s, 16 H, Ph-CH₂O), 5.47 (d, $J_{H,H} = 8.2$ Hz, 2 H, CH₂), 5.69 (s, 2 H, pz-H⁴), 6.02 (t, $J_{H,H} = 8.2$ Hz, 1 H, CH), 6.49 (m, 3 H, G0-*p*-Ar y G1-*p*-Ar solapadas), 6.54 (t, ${}^4J_{H,H} = 2.1$ Hz, 4 H, G2-*p*-Ar), 6.62 (d, ${}^4J_{H,H} = 2.1$ Hz, 4 H, G1-*o*-Ar), 6.65 (m, 10 H, G0-*o*-Ar y G2-*o*-Ar solapadas), 7.25-7.40 ppm (m, 40 H, Ph).

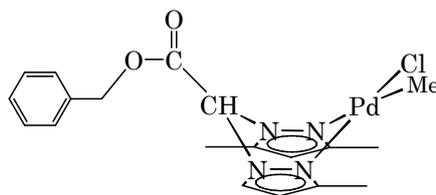
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ 11.1 (pz-Me⁵), 15.2 (pz-Me³), 42.9 (CH_2), 69.1 (CH), 69.8 (G1- CH_2O), 70.0 (G2- CH_2O), 70.1 (Ph- CH_2O), 101.4 (G1-*p*-Ar), 101.5 (G2-*p*-Ar), 102.6 (G0-*p*-Ar), 106.3 (G1-*o*-Ar), 106.4 (G2-*o*-Ar), 108.0 (G0-*o*-Ar), 108.1 (pz-C⁴), 127.6 y 128.6 (*o* y *m*-Ph), 128.0 (*p*-Ph), 135.6 (G0-*ipso*-Ar), 136.7 (*ipso*-Ph), 139.2 (G2-*ipso*-Ar), 139.4 (G1-*ipso*-Ar), 141.7 (pz-C⁵), 154.2 (pz-C³), 159.9 (G0-*m*-Ar), 160.0 (G1-*m*-Ar), 160.1 ppm (G2-*m*-Ar).

IR (KBr) ν = 1560 (s, C=N), 1594 y 1448 (vs, C-C_{arom}), 1292 (s, C-O-C_{as}), 1152 y 1049 cm^{-1} (vs, C-O-C_s).

MS (ESI⁺/TOF en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z = 1949 [M - 2 Cl + NH_4HCOO]⁺, 1932 [M - 2 Cl + HCOO]⁺, 1905 [M₂ - 3 Cl]²⁺, 1886 [M - 2 Cl]⁺.

[PdClMe{G0-O-CO-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (45)

Se sigue el procedimiento de la preparación de **20** con **26** (68 mg, 0.2mmol) y [PdClMe(COD)] (50 mg, 0.19 mmol). Tras lavar el precipitado con pentano se obtiene el producto como un sólido blanco.



Rendimiento: 86 mg (91%). $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_2\text{ClPd}$ (495.32).

Análisis elemental: Calculado C 48.5, H 5.09, N 11.31 %; Experimental C 48.22, H 4.95, N 11.21 %.

RMN- ^1H (CDCl_3) δ 0.88 (s, 3 H, PdMe), 2.28 (s, 3 H, pz-Me³ junto a PdMe) 2.36 (s, 3 H, pz-Me⁵), 2.37 (s, 3 H, pz-Me⁵), 2.45 (s, 3 H, pz-Me³ junto a PdCl), 5.50 (s, 2 H, CH_2), 5.84 (s, 2 H, pz-H⁴), 6.00 (s, 2 H, pz-H⁴), 6.35 (s, 1 H, CH), 7.3 (m, 3 H, Ph), 7.4 ppm (m, 2 H, Ph).

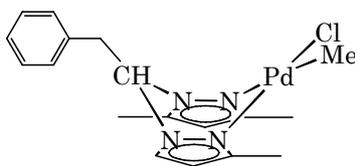
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ -6.0 (PdMe), 11.0 y 11.5 (pz-Me⁵), 13.9 y 14.8 (pz-Me³), 66.3 (CH), 70.2 (CH_2), 107.5 y 108.0 (pz-C⁴), 128.5, 128.6 y 129.1 (*o*-, *m*- y *p*-Ph), 134.5 (*ipso*-Ph), 139.8 y 141.2 (pz-C⁵), 152.7 y 152.8 (pz-C³), 163.9 ppm (C=O).

IR (KBr): ν = 1749 (vs. C=O), 1620 (w., C-C_{arom}), 1564 (s., C=N), 1465 (m., C-C_{arom}), 1311 y 1228 cm^{-1} (s. C-O).

MS (APCI en CH_2Cl_2 + MeOH/ H_2O 3:1): m/z 512 [M - Me + MeOH]⁺, 477 [M - Me - Cl + MeOH]⁺, 339 [**26** + H]⁺, 243 [**26** - Me₂pz]⁺.

[PdClMe{G0-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (46)

Se prepara de igual modo que **20**, pero partiendo de **28** (70 mg, 0.28 mmol) y [PdClMe(COD)] (54 mg, 0.2 mmol). Tras precipitar el producto se elimina el disolvente y se lava con pentano. Finalmente se obtiene el producto como un sólido blanco.



Rendimiento: 0.085g (94%). C₁₉H₂₅N₄ClPd (451.31)

Análisis elemental: Calculado C 50.57, H 5.58, N 12.41 %; Experimental C 50.52, H 5.59, N 11.92 %.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 1.03 (s, 3 H, PdMe), 1.95 (s, 3 H, pz-Me⁵) 2.03 (s, 3 H, pz-Me⁵), 2.38 (s, 3 H, pz-Me³ junto a PdMe), 2.50 (s, 3 H, pz-Me³ junto a PdCl), 4.98 (dd, ²J_{H,H} = - 13.6 Hz, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 1 H, CH₂), 5.66 (dd, ²J_{H,H} = - 13.6 Hz, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 1 H, CH₂), 5.74 (s, 1 H, pz-H⁴), 5.83 (s, 1 H, pz-H⁴), 6.04 (dd, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 1 H, CH), 7.1 (m, 2 H, Ph), 7.2 ppm (m, 3 H, Ph).

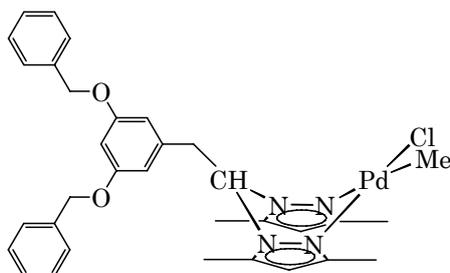
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ -6.7 (PdMe), 10.9 y 11.2 (pz-Me⁵), 14.3 y 15.3 (pz-Me³), 42.8 (CH₂), 69.0 (CH), 106.9 y 107.4 (pz-C⁴), 127.6, 128.8 y 129.2 (*o*-, *m*- y *p*-Ph), 134.6 (*ipso*-Ph), 138.7 y 140.6 (pz-C⁵), 152.8 ppm (pz-C³).

IR (KBr): ν = 1618 (m., C-C_{arom}), 1561 (s., C=N), 1460 cm⁻¹ (s., C-C_{arom}).

MS (APCI en CH₂Cl₂ + MeOH/H₂O 3:1): *m/z* 468 [M - Me + MeOH]⁺, 447 [M - Cl + MeOH]⁺, 433 [M - Cl - Me + MeOH]⁺, 199 [28 - Me₂pz]⁺.

[PdClMe{G1-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (47)

Se prepara igual que **20** a partir de **29** (229 mg, 0.45 mmol) y de [PdClMe(COD)] (120 mg, 0.45 mmol). Nuevamente, el sólido precipitado se lava con pentano para eliminar el COD obteniendo el compuesto puro como un sólido blanco grisáceo.



Rendimiento: 270 mg (90%). C₃₃H₃₇N₄O₂ClPd (663.56).

Análisis elemental: Calculado C 59.73, H 5.62, N 8.44 %; Experimental C 59.03, H 5.76, N 8.21 %.

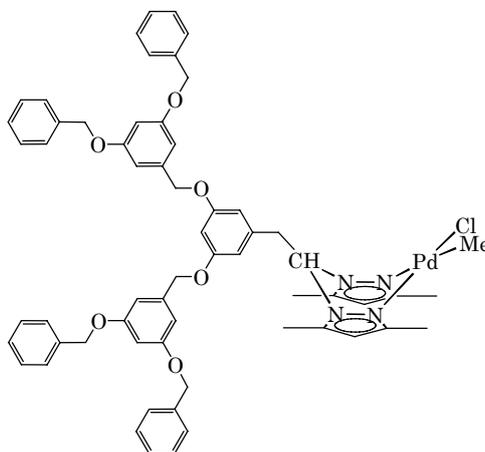
RMN-¹H (CDCl₃) δ 1.00 (s, 3 H, PdMe), 1.94 (s, 3 H, pz-Me⁵) 2.00 (s, 3 H, pz-Me⁵), 2.35 (s, 3 H, pz-Me³ junto a PdMe), 2.46 (s, 3 H, pz-Me³ junto a PdCl), 4.88 (Parte A de un sistema AB, ²J_{H,H} = - 11.8 Hz, 2 H, PhCH₂O), 4.95 (Parte B de un sistema AB, ²J_{H,H} = - 11.8 Hz, 2 H, PhCH₂O), 5.06 (dd, ²J_{H,H} = - 13.6 Hz, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 1 H, CH₂), 5.38 (dd, ²J_{H,H} = - 13.6 Hz, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 1 H, CH₂), 5.68 (s, 1 H, pz-H⁴), 5.81 (s, 1 H, pz-H⁴), 6.00 (dd, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 1 H, CH), 6.42 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 2 H, *o*-Ar), 6.48 (t, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1 H, *p*-Ar), 7.25–7.45 ppm (m, 10 H, Ph).

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ -7.0 (PdMe), 10.8 y 11.2 (pz-Me⁵), 14.1 y 15.2 (pz-Me³), 42.7 (CH_2), 68.6 (CH), 70.0 (PhCH_2O), 102.0 (*p*-Ar), 106.9 y 107.5 (pz-C⁴), 108.1 (*o*-Ar), 127.4, 128.0 y 128.6 (*o*-, *m*- y *p*-Ph), 136.8 (*ipso*-Ar y *ipso*-Ph), 139.0 y 140.8 (pz-C⁵), 152.1 y 152.2 (pz-C³), 160.0 ppm (*m*-Ar).

IR (KBr): ν = 1561 (s., C=N), 1595 y 1450 (vs., C-C_{arom}), 1154 y 1047 cm^{-1} (vs., C-O-C). **MS** (APCI en CH_2Cl_2 + MeOH/ H_2O 3:1): m/z 680 [M - Me + MeOH]⁺, 507 [**29** + H]⁺, 411 [**29** - Me₂pz]⁺.

[PdClMe{G2-CH(3,5-Me₂pz)}₂] (48)

También se procede igual que para **20** partiendo de **30** (171 mg, 0.18 mmol) y de [PdClMe(COD)] (49 mg, 0.18 mmol). En este caso la reacción es más lenta debido a la baja solubilidad del ligando en dietil éter. Finalmente, todo el sólido de la suspensión termina por ser el compuesto esperado que, tras lavarlo con pentano, se obtiene puro y de color blanco grisáceo.



Rendimiento: 176 mg (88%). $\text{C}_{61}\text{H}_{61}\text{N}_4\text{O}_6\text{ClPd}$ (1088.05).

Análisis elemental: Calculado. C 67.34, H 5.65, N 5.15 %; Experimental C 66.84, H 5.50, N 5.17 %.

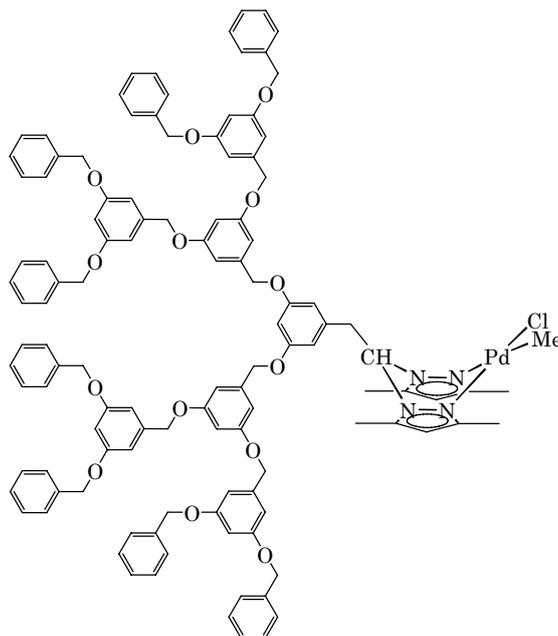
RMN- ^1H (CDCl_3) δ 1.00 (s, 3 H, PdMe), 1.93 (s, 3 H, pz-Me⁵) 1.97 (s, 3 H, pz-Me⁵), 2.33 (s, 3 H, pz-Me³ junto a PdMe), 2.45 (s, 3 H, pz-Me³ junto a PdCl), 4.82 (Parte A de un sistema AB, $^2J_{\text{H,H}} = -12.3$ Hz, 2 H, ArCH₂O), 4.90 (Parte B de un sistema AB, $^2J_{\text{H,H}} = -12.3$ Hz, 2 H, ArCH₂O), 5.01 (s, 8 H, PhCH₂O), 5.08 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = -13.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1 H, CH₂), 5.38 (dd, $^2J_{\text{H,H}} = -13.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1 H, CH₂), 5.67 (s, 1 H, pz-H⁴), 5.78 (s, 1 H, pz-H⁴), 5.99 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 1 H, CH), 6.40 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.45 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.55 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 2 H, G1-*p*-Ar), 6.62 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 4 H, G1-*o*-Ar), 7.25–7.45 ppm (m, 20 H, Ph).

RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ -7.0 (PdMe), 10.7 y 11.1 (pz-Me⁵), 14.1 y 15.1 (pz-Me³), 42.7 (CH_2), 68.6 (CH), 69.8 (ArCH₂O), 70.0 (PhCH_2O), 101.4 (G1-*p*-Ar), 101.9 (G0-*p*-Ar), 106.3 (G1-*o*-Ar), 106.9 (pz-C⁴), 107.4 (pz-C⁴), 108.1 (G0-*o*-Ar), 127.6, 128.0 y 128.6 (*o*-, *m*- y *p*-Ph), 134.8 (G0-*ipso*-Ar), 136.7 (*ipso*-Ph), 139.3 (G1-*ipso*-Ar), 139.0 y 140.8 (pz-C⁵), 152.1 y 152.2 (pz-C³), 159.9 (G0-*m*-Ar), 160.2 ppm (G1-*m*-Ar).

IR (KBr): $\nu = 1560$ (s, C=N), 1596 y 1451 (vs, C-C_{arom}), 1154 y 1046 cm⁻¹ (vs, C-O-C). **MS** (APCI en CH₂Cl₂ + MeOH/H₂O 3:1): m/z 1104 [M - Me + MeOH]⁺, 931 [30 + H]⁺, 835 [30 - Me₂pz]⁺.

[PdClMe{G3-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (49)

Para este compuesto se sigue la preparación de los derivados dicloro en tolueno a 80 °C, partiendo de **31** (276 mg, 0.16 mmol) y [PdClMe(COD)] (41 mg, 0.16 mmol). La purificación del sólido resultante se hace lavando con dietil éter (3 × 20 mL).



Rendimiento: 255 mg (88%). C₁₁₇H₁₀₉N₄O₁₄ClPd (1937.04).

Análisis elemental: Calculado C 72.55, H 5.67, N 2.89 %; Experimental C 72.14, H 5.42, N 2.46 %.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 1.00 (s, 3 H, PdMe), 1.93 (s, 3 H, pz-Me⁵) 1.94 (s, 3 H, pz-Me⁵), 2.32 (s, 3 H, pz-Me³ junto a PdMe), 2.45 (s, 3 H, pz-Me³ junto a PdCl), 4.81 (Parte A de un sistema AB, ²J_{H,H} = - 12.2 Hz, 2 H, G1-ArCH₂O), 4.88 (Parte B de un sistema AB, ²J_{H,H} = - 12.3 Hz, 2 H, G1-ArCH₂O), 4.94 (s, 8 H, G2-ArCH₂O), 5.00 (s, 16 H, PhCH₂O), 5.22 (ddd, ²J_{H,H} = - 13.4 Hz, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 2 H, CH₂), 5.65 (s, 1 H, pz-H⁴), 5.77 (s, 1 H, pz-H⁴), 5.98 (dd, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1 H, CH), 6.41 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.47 (t, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.50 (t, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 2 H, G1-*p*-Ar), 6.55 (t, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 4 H, G2-*p*-Ar), 6.60 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 4 H, G1-*o*-Ar), 6.65 (d, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 8 H, G2-*o*-Ar), 7.25–7.40 (m, 40 H, Ph).

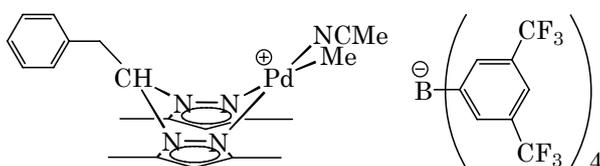
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ -7.0 (PdMe), 10.7 y 11.1 (pz-Me⁵), 14.1 y 15.1 (pz-Me³), 42.6 (CH₂), 68.5 (CH), 69.8 (G1-ArCH₂O), 70.0 (G2-ArCH₂O), 70.1 (PhCH₂O), 101.3 (G1-*p*-Ar), 101.5, (G2-*p*-Ar), 101.8 (G0-*p*-Ar), 106.3 (G1-*o*-Ar), 106.4 (G2-*o*-Ar), 106.8 y 107.4 (pz-C⁴), 108.0 (G0-*o*-Ar), 127.5, 128.0 y 128.6 (*o*-, *m*- y *p*-Ph), 136.7 (G0-*ipso*-

Ar y *ipso*-Ph), 139.1 (G2-*ipso*-Ar), 139.2 (G1-*ipso*-Ar), 139.0 y 140.8 (pz-C⁵), 152.0 y 152.1 (pz-C³), 159.9 (G0-*m*-Ar), 160.0 (G1-*m*-Ar), 160.1 (G2-*m*-Ar).

IR (KBr): $\nu = 1560$ (m, C=N), 1596 y 1451 (vs, C-C_{arom}), 1154 y 1048 cm⁻¹ (vs, C-O-C). **MS** (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH): m/z 1939.66 [M - Cl + K]⁺, 1917.70 [M - Me - Cl + MeOH]⁺, 1900.70 [M - Cl]⁺, 1884.67 [M - Cl - CH₄]⁺, 1802.77 [31 + Na + H]⁺, 1762.74 [31 - CH₄]⁺.

[PdMe(CH₃CN){G0-CH(3,5-Me₂pz)₂][BAr^F₄] (50)

Sobre una disolución del complejo **46** (51 mg, 0.11 mmol) en CH₂Cl₂ (25 mL) se añade CH₃CN (2 mL) y NaBAr^F₄ (101 mg, 0.11 mmol). Se agita durante 1 h y se filtra la disolución para eliminar NaCl. Se lleva sequedad y se lava el sólido naranja con pentano.



Rendimiento: 136 mg (91%). C₅₃H₄₀F₂₄N₅BPd (1320.12).

Análisis elemental: Calculado C 48.82, H 3.05, N 5.31 %; Experimental C 47.84, H 2.97, N 5.12 %.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 1.08 (s, 3 H, PdMe), 1.89 (s, 3 H, pz-Me⁵) 1.98 (s, 3 H, pz-Me⁵), 2.18 (s, 3 H, pz-Me³ junto a Pd-NCMe), 2.28 (s, 3 H, MeCN), 2.30 (s, 3 H, pz-Me³ junto a PdMe), 4.50 (dd, ²J_{H,H} = -14.0 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 1 H, CH₂), 5.16 (dd, ²J_{H,H} = -14.0 Hz, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 1 H, CH₂), 5.76 (s, 1 H, pz-H⁴), 5.86 (s, 1 H, pz-H⁴), 6.04 (dd, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 1 H, CH), 6.9 (m, 2 H, Ph), 7.2 (m, 3 H, Ph), 7.49 (ancha s, 4H, Ar^f-H_p), 7.68 ppm (ancha s, Ar^f-H_o).

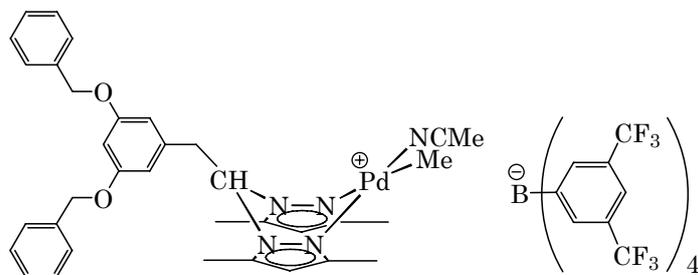
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ -3.6 (PdMe), 3.0 (CH₃CN), 10.5 y 10.9 (pz-Me⁵), 13.5 y 15.1 (pz-Me³), 42.9 (CH₂), 68.9 (CH), 107.3 y 108.3 (pz-C⁴), 117.4 (Ar^f-C_p), 121.3 (MeCN), 124.4 (q, J_{C,F} = 272.1 Hz, CF₃), 128.5, 128.7 y 129.3 (*o*-, *m*- y *p*-Ph), 129.0 (q, ²J_{C,F} = 29.0 Hz, Ar^f-C_m), 133.3 (*ipso*-Ph), 134.7 (Ar^f-C_o), 140.9 y 142.6 (pz-C⁵), 151.1 y 153.3 (pz-C³), 161.6 ppm (q, J_{C,B} = 50.7 Hz, Ar^f-C_{*ipso*}).

IR (KBr): $\nu = 1611$ (m., C-C_{arom}), 1568 (m., C=N), 1465 (m., C-C_{arom}), 1357 (s.), 1279 (vs.) y 1128 cm⁻¹ (vs., B-C y C-F).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 457.12 [M - BAr^F₄]⁺, 446.09 [M - CH₄ - MeCN - BAr^F₄ + HCOO]⁺, 416.11 [M - MeCN - BAr^F₄]⁺, 400.08 [M - CH₄ - MeCN - BAr^F₄]⁺, 294.39 [28 + H]⁺, 199.28 [28 - Me₂pz]⁺.

[PdMe(CH₃CN){G1-CH(3,5-Me₂pz)₂][BAr^F₄] (51)

Se procede igual que para **50** partiendo de **47** (91 mg, 0.14 mmol) y NaBAr^F₄ (121 mg, 0.14 mmol). El crudo así obtenido se lava con pentano para dar el complejo buscado como un sólido naranja.



Rendimiento: 163 mg (76%). $C_{73}H_{57}F_{24}N_5O_2BPd$ (1609.48).

Análisis elemental: Calculado C 52.88, H 3.39, N 4.53 %; Experimental C 52.50, H 3.22, N 4.54 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$) δ 1.03 (s, 3 H, PdMe), 1.83 (s, 3 H, pz-Me⁵), 1.98 (s, 3 H, pz-Me⁵), 2.14 (s, 3 H, pz-Me³ junto a Pd-NCMe), 2.23 (s, 3 H, MeCN), 2.27 (s, 3 H, pz-Me³ junto a PdMe), 4.26 (dd, $^2J_{H,H} = -13.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.2$ Hz, 1 H, CH₂), 4.95 (s aparente, 4 H, PhCH₂O), 5.16 (dd, $^2J_{H,H} = -13.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 9.1$ Hz, 1 H, CH₂), 5.75 (s, 1 H, pz-H⁴), 5.83 (s, 1 H, pz-H⁴), 5.96 (dd, $^3J_{H,H} = 6.2$ Hz, $^3J_{H,H} = 9.1$ Hz, 1 H, CH), 6.17 (d, $^4J_{H,H} = 2.1$ Hz, 2 H, *o*-Ar), 6.56 (t, $^4J_{H,H} = 2.1$ Hz, 1 H, *p*-Ar), 7.25–7.40 (m, 10 H, Ph), 7.49 (ancha s, 4H, Ar^f-H_p), 7.68 ppm (ancha s, Ar^f-H_o).

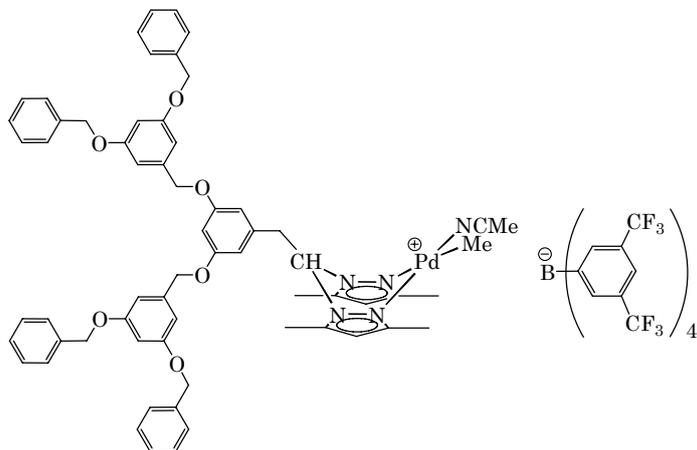
RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ -3.6 (PdMe), 2.9 (CH₃CN), 10.6 y 11.0 (pz-Me⁵), 13.5 y 15.1 (pz-Me³), 43.1 (CH₂), 68.6 (CH), 70.0 (PhCH₂O), 101.6 (*p*-Ar), 107.3 y 108.2 (pz-C⁴), 108.1 (*o*-Ar), 117.4 (Ar^f-C_p), 121.3 (MeCN), 124.4 (q, $J_{C,F} = 272.1$ Hz, CF₃), 127.3, 128.2 y 128.7 (*o*-, *m*- y *p*-Ph), 129.0 (q, $^2J_{C,F} = 29.0$ Hz, Ar^f-C_m), 134.7 (Ar^f-C_o), 135.5 (*ipso*-Ar), 136.3 (*ipso*-Ph), 140.7 y 142.7 (pz-C⁵), 151.1 y 153.2 (pz-C³), 160.4 (*m*-Ar), 161.6 ppm (q, $J_{C,B} = 50.7$ Hz, Ar^f-C_{ipso}).

IR (KBr): $\nu = 1609$ (m., C-C_{arom}), 1564 (m., C=N), 1466 (m., C-C_{arom}), 1154 y 1048 cm⁻¹ (s., C-O-C), 1357 (s.), 1279 (vs.) y 1128 cm⁻¹ (vs., B-C y C-F).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM) : m/z 669.22 [M - BAR^f₄]⁺, 627.28 [M - MeCN - BAR^f₄]⁺, 612.17 [M - CH₄ - MeCN - BAR^f₄]⁺, 411.21 [**29** - Me₂pz]⁺.

[PdMe(CH₃CN){G2-CH(3,5-Me₂pz)₂][BAR^F₄] (**52**)

Se sintetiza igual que **50** a partir de **48** (88 mg, 0.08 mmol) y NaBAR^F₄ (72 mg, 0.08 mmol). Tras filtrar y evaporar se obtiene un aceite anaranjado que se puede romper enfriando a -78 °C y lavando con pentano.



Rendimiento: 130 mg (83%) C₁₀₁H₈₁N₅O₆F₂₄BPd (2033,98).

Análisis elemental: Calculado C 58.31, H 3.91, N 3.58 %; Experimental C 57.99, H 3.53, N 3.47 %.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 1.01 (s, 3 H, PdMe), 1.81 (s, 3 H, pz-Me⁵), 1.95 (s, 3 H, pz-Me⁵), 2.10 (s, 3 H, pz-Me³ junto a Pd-NMe), 2.18 (s, 3 H, MeCN), 2.24 (s, 3 H, pz-Me³ junto a PdMe), 4.26 (dd, ²J_{H,H} = -13.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 1 H, CH₂), 4.88 (s aparente, 4 H, ArCH₂O), 4.99 (s, 8 H, PhCH₂O), 5.10 (dd, ²J_{H,H} = -13.3 Hz, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 1 H, CH₂), 5.70 (s, 1 H, pz-H⁴), 5.79 (s, 1 H, pz-H⁴), 5.95 (dd, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, ³J_{H,H} = 8.8 Hz, 1 H, CH), 6.14 (d, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.49 (t, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.56 (ancha s, 6 H, G1-*p*-Ar y G1-*o*-Ar), 7.25–7.40 (m, 20 H, Ph), 7.49 (ancha s, 4H, Ar^f-H_p), 7.68 ppm (ancha s, Ar^f-H_o).

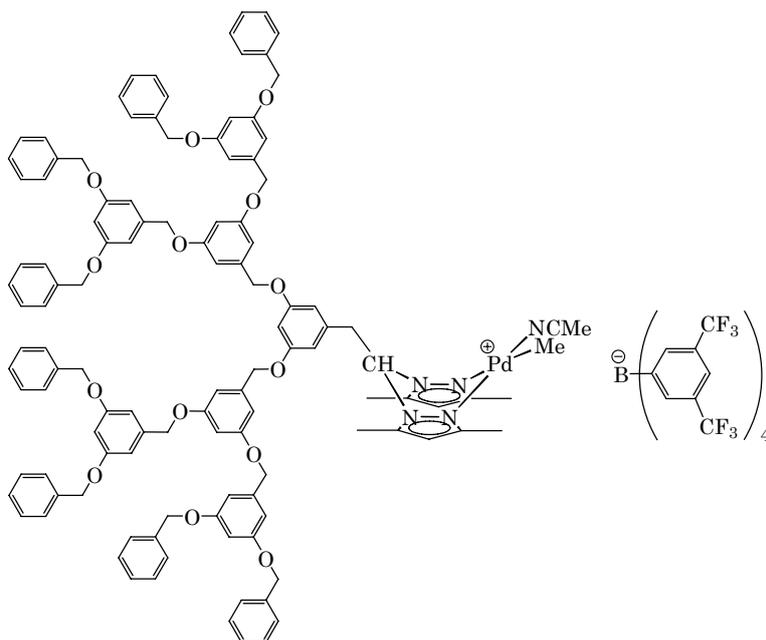
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ -3.6 (PdMe), 2.9 (CH₃CN), 10.5 y 10.9 (pz-Me⁵), 13.5 y 15.1 (pz-Me³), 43.1 (CH₂), 68.6 (CH), 69.9 (ArCH₂O), 70.2 (PhCH₂O), 101.0 (G1-*p*-Ar), 101.6 (G0-*p*-Ar), 106.2 (G1-*o*-Ar), 107.3 y 108.3 (pz-C⁴), 108.0 (G0-*o*-Ar), 117.4 (Ar^f-C_p), 121.4 (MeCN), 124.4 (q, J_{C,F} = 272.1 Hz, CF₃), 127.5, 128.2 y 128.7 (*o*-, *m*- y *p*-Ph), 129.0 (q, ²J_{C,F} = 29.0 Hz, Ar^f-C_m), 134.7 (Ar^f-C_o), 135.5 (G0-*ipso*-Ar), 136.4 (*ipso*-Ph), 138.9 (G1-*ipso*-Ar), 140.8 y 142.7 (pz-C⁵), 152.1 y 153.2 (pz-C³), 160.2 (G0-*m*-Ar), 160.3 (G1-*m*-Ar), 161.6 ppm (q, J_{C,B} = 50.7 Hz, Ar^f-C_{ipso}).

IR (KBr): ν = 1596 (m., C-C_{arom}), 1560 (w., C=N), 1454 (m., C-C_{arom}), 1160 y 1051 cm⁻¹ (s., C-O-C), 1357 (s.), 1279 (vs.) y 1128 cm⁻¹ (vs., B-C y C-F).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 1093.39 [M - BAr^f₄]⁺, 1052.36 [M - MeCN - BAr^f₄]⁺, 1036.33 [M - CH₄ - MeCN - BAr^f₄]⁺, 931.44 [30 + H]⁺.

[PdMe(CH₃CN){G3-CH(3,5-Me₂pz)₂][BAr^f₄] (53)

Se sintetiza de forma análoga a **50** pero partiendo de **49** (86 mg, 0.04 mmol) y NaBAr^f₄ (39 mg, 0.04 mmol). Nuevamente el crudo de la reacción es un aceite que se puede romper enfriando con nitrógeno líquido y lavando con pentano.



Rendimiento: 109 mg (97%). C₁₅₁H₁₂₄N₅O₁₄F₂₄BPd.

Análisis elemental: Calculado C 64.64, H 4.45, N 2.50 %; Experimental C 64.19, H 4.26, N 2.31%.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 1.00 (s, 3 H, PdMe), 1.81 (s, 3 H, pz-Me⁵), 1.96 (s, 3 H, pz-Me⁵), 2.09 (s, 3 H, pz-Me³ junto a Pd-NCMe), 2.12 (s, 3 H, MeCN), 2.22 (s, 3 H, pz-Me³ junto a PdMe), 4.22 (ancha dd, 1 H, CH₂), 4.86 (s aparente, 4 H, ArCH₂O), 4.91 (s, 8 H, G2-ArCH₂O), 4.98 (s, 16 H, PhCH₂O), 5.08 (ancha dd, 1 H, CH₂), 5.70 (s, 1 H, pz-H⁴), 5.78 (s, 1 H, pz-H⁴), 5.95 (ancha dd, 1 H, CH), 6.14 (ancha d, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.51 (ancha t, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.55 (m, 6 H, G1-*p*-Ar y G2-*p*-Ar), 6.62 (ancha d, 12 H, G1-*o*-Ar y G2-*o*-Ar), 7.25–7.40 (m, 40 H, Ph), 7.49 (ancha s, 4H, Ar^f-H_p), 7.68 ppm (ancha s, Ar^f-H_o).

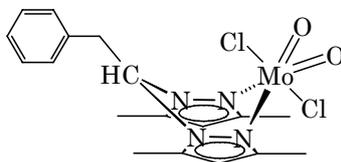
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃): δ -3.6 (PdMe), 2.7 (CH₃CN), 10.6 y 10.9 (pz-Me⁵), 13.5 y 15.0 (pz-Me³), 43.0 (CH₂), 68.6 (CH), 69.7 (G1-ArCH₂O), 70.0 (G2-ArCH₂O), 70.1 (PhCH₂O), 101.0 (G1-*p*-Ar), 101.3, (G2-*p*-Ar), 101.5 (G0-*p*-Ar), 106.2 (G1-*o*-Ar), 106.4 (G2-*o*-Ar), 107.3 y 108.2 (pz-C⁴), 108.1 (G0-*o*-Ar), 117.4 (Ar^f-C_p), 121.4 (MeCN), 124.4 (q, J_{C,F}= 272.1 Hz, CF₃), 127.5, 128.1 y 128.6 (*o*-, *m*- y *p*-Ph), 129.0 (q, ²J_{C,F}= 29.0 Hz, Ar^f-C_m), 134.7 (Ar^f-C_o), 135.6 (G0-*ipso*-Ar), 136.6 (*ipso*-Ph), 138.8 (G1-*ipso*-Ar), 138.9 (G2-*ipso*-Ar), 140.7 y 142.7 (pz-C⁵), 151.1 y 153.2 (pz-C³), 160.1 (G0-*m*-Ar y G1-*m*-Ar solapadas), 160.2 (G2-*m*-Ar), 161.6 ppm (q, J_{C,B}= 50.7 Hz, Ar^f-C_{ipso}).

IR (KBr): ν = 1595 (m., C-C_{arom}), 1561 (w., C=N), 1452 (m., C-C_{arom}), 1159 y 1050 cm⁻¹ (s., C-O-C), 1357 (s.), 1279 (vs.) y 1128 cm⁻¹ (vs., B-C y C-F).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 1941.72 [M - BAr^f₄]⁺, 1900.70 [M - MeCN - BAr^f₄]⁺, 1884.67 [M - CH₄ - MeCN - BAr^f₄]⁺.

[MoCl₂O₂{G0-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (54)

Sobre una disolución de MoCl₂O₂ (50 mg, 0.25mmol) en THF (15 mL) se añade otra en el mismo disolvente de **28** (79 mg, 0.27 mmol). La disolución amarillo pálido se deja agitar durante 1 h y se lleva a sequedad. El sólido blanco resultante se lava con dietil éter (2 × 15mL).



Rendimiento: 110 mg (89%) C₁₈H₂₂N₄O₂Cl₂Mo (493.24).

Análisis elemental: Calculado C 43.83, H 4.50, N 11.36 %; Experimental C 43.6, H 4.05, N 11.55 %.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 2.10 (s, 6 H, pz-Me⁵), 2.74 (s, 6 H, pz-Me³), 3.63 (d, J_{H,H} = 7.5 Hz, 2 H, CH₂), 5.98 (s, 2 H, pz-H⁴), 6.09 (t, J_{H,H} = 7.5 Hz, CH), 6.81-6.84 (m, 2 H, Ph), 7.17-7.22 ppm (m, 3 H, Ph).

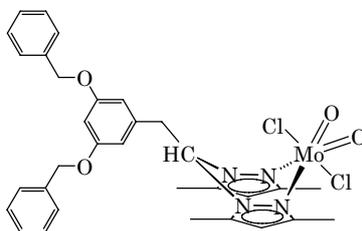
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ 11.6 (pz-Me⁵), 15.6 (pz-Me³), 43.0 (CH₂), 69.8 (CH), 109.7 (pz-C⁴), 128.8, 128.9 y 129.1 (*o*-,*m*- y *p*-Ph), 134.4 (*ipso*-Ph), 144.2 (pz-C⁵), 157.8 ppm (pz-C³).

IR (KBr) $\nu =$ 1562 (s, C=N), 1620 (w, C-C_{arom}), 1459 (s, C-C_{arom}), 950 (s, Mo=O_{as}), 914 cm⁻¹ (s, Mo=O_s).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 611.79 [(28)₂ + Na]⁺, 317.39 [28 + Na]⁺, 294.40 [28 + H]⁺, 199.28 [28 - Me₂pz]⁺.

[MoCl₂O₂{G1-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (55)

Se procede igual que con el anterior pero partiendo de MoCl₂O₂ (48 mg, 0.24 mmol) y 29 (127 mg, 0.25 mmol). Después del lavado con dietil éter queda un sólido amarillo pálido.



Rendimiento: 146 mg (86%) C₃₂H₃₄N₄O₄Cl₂Mo (705.49).

Análisis elemental: Calculado C 54.48, H 4.86, N 7.94 %; Experimental C 54.44, H 4.71, N 8.32 %.

RMN- ^1H (CDCl_3) δ 2.05 (s, 6 H, pz-Me⁵), 2.73 (s, 6 H, pz-Me³), 3.53 (d, $J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2 H, CH₂), 4.90 (s, 4 H, PhCH₂O), 5.97 (s, 2 H, pz-H⁴), 6.00 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1 H, CH parcialmente solapada), 6.04 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 2 H, *o*-Ar), 6.46 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 1 H, *p*-Ar), 7.30–7.40 (m, 10 H, Ph).

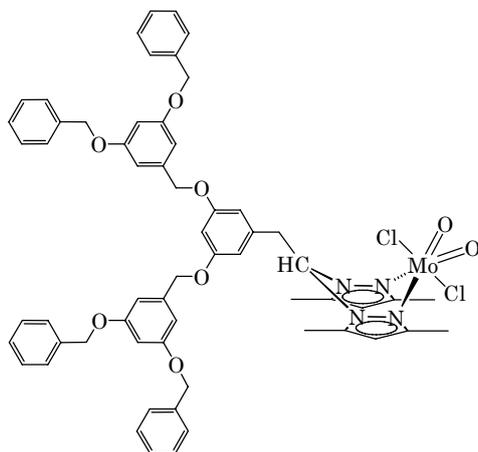
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) δ 11.6 (pz-Me⁵), 16.6 (pz-Me³), 43.0 (CH₂), 69.6 (CH), 69.9 (PhCH₂O), 101.7 (*p*-Ar), 107.9 (pz-C⁴), 108.0 (*o*-Ar), 127.4, 128.1 y 128.7 (*o*-,*m*- y *p*-Ph), 136.5 (*ipso*-Ar), 136.6 (*ipso*-Ph), 144.3 (pz-C⁵), 157.7 (pz-C³), 159.9 ppm (*m*-Ar).

IR (KBr) $\nu =$ 1561 (s, C=N), 1595 y 1460 (s, C-C_{arom}), 1295 (vs, C-O-C_{as}), 1151 y 1030 (s, C-O-C_s), 956 (s, Mo=O_{as}), 920 cm⁻¹ (s, Mo=O_s).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 1036.29 [(29)₂ + Na]⁺, 529.64 [29 + Na]⁺, 507.66 [29 + H]⁺, 411.52 [29 - Me₂pz]⁺, 316.40 [29 - 2Me₂pz]⁺.

[MoCl₂O₂{G2-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (56)

Se sigue el método descrito para 54 pero con MoCl₂O₂ (30 mg, 0.15 mmol) y 30 (140 mg, 0.15 mmol). En lugar de lavar con dietil éter, se recristaliza en una mezcla tolueno/hexano quedando un sólido blanco.



Rendimiento: 140 mg (82%) $C_{60}H_{58}N_4O_8Cl_2Mo$ (1129.99).

Análisis elemental: Calculado C 63.78, H 5.17, N 4.96 %; Experimental C 63.81, H 5.46, N 5.01 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$) δ 2.01 (s, 6 H, pz-Me⁵), 2.71 (s, 6 H, pz-Me³), 3.52 (d, $J_{H,H} = 7.3$ Hz, 2 H, CH₂), 4.84 (s, 4 H, ArCH₂O), 5.01 (s, 8 H, PhCH₂O), 5.95 (s, 2 H, pz-H⁴), 5.98 (t, $J_{H,H} = 7.3$ Hz, 1 H, CH parcialmente solapada), 6.01 (d, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.48 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.55 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 2 H, G1-*p*-Ar), 6.66 (d, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 4 H, G1-*o*-Ar), 7.30–7.44 ppm (m, 20 H, Ph).

RMN- 1H (C_6D_6): δ 1.32 (s, 6 H, pz-Me⁵), 2.75 (s, 6 H, pz-Me³), 3.57 (d, $J_{H,H} = 7.5$ Hz, 2 H, CH₂), 4.75 (s, 12 H, ArCH₂O y PhCH₂O solapadas), 5.36 (s, 2 H, pz-H⁴), 5.65 (t, $J_{H,H} = 7.3$ Hz, 1 H, CH), 6.13 (d, $^4J_{H,H} = 2.0$ Hz, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.60 (t, $^4J_{H,H} = 2.0$ Hz, 2 H, G1-*p*-Ar), 6.64 (t, $^4J_{H,H} = 2.0$ Hz, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.69 (d, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 4 H, G1-*o*-Ar), 7.05–7.30 ppm (m, 20 H, Ph).

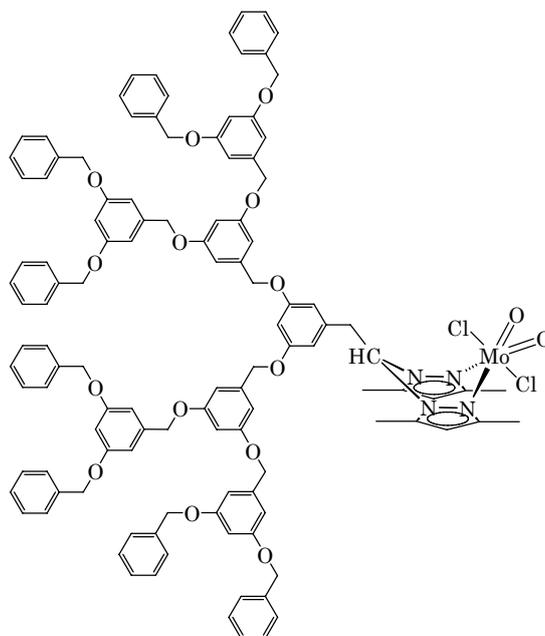
RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6) δ 11.0 (pz-Me⁵), 16.7 (pz-Me³), 43.1 (CH₂), 69.8 (CH y G1-CH₂O solapadas), 70.1 (PhCH₂O), 101.7 (G1-*p*-Ar), 102.3 (G0-*p*-Ar), 106.5 (G1-*o*-Ar), 108.2 (pz-C⁴), 109.5 (G0-*o*-Ar), 127.9, 128.1 y 128.7 (*o*-, *m*- y *p*-Ph), 137.2 (*ipso*-Ph), 137.3 (G0-*ipso*-Ar), 139.8 (G1-*ipso*-Ar), 144.2 (pz-C⁵), 157.7 (pz-C³), 160.6 (G0-*m*-Ar), 160.8 ppm (G1-*m*-Ar).

IR (KBr) $\nu = 1562$ (s, C=N), 1595 y 1452 (vs, C-C_{arom}), 1291 (vs, C-O-C_{as}), 1159 y 1046 (vs, C-O-C_s), 959 (s, Mo=O_{as}), 923 cm^{-1} (s, Mo=O_s).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 1885.28 [(30)₂ + Na]⁺, 1169.09 [M + K]⁺, 1152.98 [M + Na]⁺, 954.13 [30 + Na]⁺, 932.15 [30 + H]⁺, 836.01 [30 - 2Me₂pz]⁺.

[MoCl₂O₂{G3-CH(3,5-Me₂pz)₂}] (57)

También éste se prepara como el derivado **54** a partir de MoCl₂O₂ (30 mg, 0.15 mmol) y **31** (140 mg, 0.15 mmol). Tras lavar con éter se obtiene el producto como un sólido amarillo pálido.



Rendimiento: 122 mg (77%) $C_{116}H_{106}N_4O_{16}Cl_2Mo$ (1978.98).

Análisis elemental: Calculado C 70.40, H 5.40, N 2.83 %; Experimental C 69.85, H 5.62, N 2.93 %.

RMN- 1H (C_6D_6) δ 1.34 (s, 6 H, pz-Me⁵), 2.75 (s, 6 H, pz-Me³), 3.53 (d, 8.1 Hz, 2 H, CH₂), 4.68 (s, 4 H, G1-ArCH₂O), 4.72 (s, 16 H, PhCH₂O), 4.76 (s, 8 H, G2-ArCH₂O), 5.37 (s, 2 H, pz-H⁴), 5.64 (t, $J_{H,H} = 8.1$ Hz, 1 H, CH), 6.12 (ancha d, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.64 (ancha t, 5 H, G0-*p*-Ar y G2-*p*-Ar solapadas), 6.70 (ancha t, 2 H, G1-*p*-Ar), 6.73 (ancha d, 4 H, G1-*o*-Ar), 6.76 (ancha d, 8 H, G2-*o*-Ar), 7.00–7.30 ppm (m, 40 H, Ph).

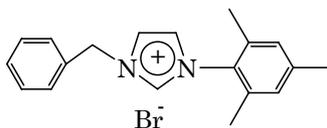
RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (C_6D_6) δ 11.0 (pz-Me⁵), 16.8 (pz-Me³), 43.0 (CH₂), 69.7 (CH), 70.1 (G1-CH₂O, G2-CH₂O y PhCH₂O solapadas), 101.8 (G1-*p*-Ar), 101.9 (G2-*p*-Ar), 102.4 (G0-*p*-Ar), 106.6 (G1-*o*-Ar), 106.7 (G2-*o*-Ar), 108.3 (pz-C⁴), 109.6 (G0-*o*-Ar), 127.8, 127.9 y 128.7 (*o*-, *m*- y *p*-Ph), 137.3 (G0-*ipso*-Ar), 137.4 (*ipso*-Ph), 139.8 (G2-*ipso*-Ar), 139.9 (G2-*ipso*-Ar), 144.4 (pz-C⁵), 157.7 (pz-C³), 160.3 (G0-*m*-Ar), 160.7 (G1-*m*-Ar), 161.1 ppm (G2-*m*-Ar).

IR (KBr) $\nu =$ 1560 (s, C=N), 1598 y 1447 (vs, C-C_{arom}), 1294 (vs, C-O-C_{as}), 1163 y 1047 (vs, C-O-C_s), 954 (s, Mo=O_{as}), 919 cm⁻¹ (s, Mo=O_s).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 1803.13 [**31** + Na]⁺, 1780.14 [**31** + H]⁺.

Bromuro de N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃},N'-G0-imidazolio (**58**)

Se introduce en una ampolla (1-mesitil)imidazol (500 mg, 2.7 mmol) y bajo argón se añade acetona seca (20 mL). A continuación se adiciona un exceso de PhCH₂Br (0.35 mL, 3 mmol). La mezcla se calienta a 60 °C durante 4 h. Tras ese tiempo se enfría a 0 °C, precipitando el producto como un sólido blanco. Posteriormente se lava con pentano (2 × 20 mL).



Rendimiento: 820 mg (85%) $C_{19}H_{21}N_2Br$ (357.29).

Análisis elemental: Calculado C 63.87, H 5.92, N 7.84 %; Experimental C 63.99, H 5.86, N 7.92 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$) δ 2.00 (s, 6 H, *o*-PhMe), 2.28 (s, 3 H, *p*-PhMe), 5.92 (s, 2 H, CH_2), 6.93 (s, 2 H, *m*-Mes), 7.11 (t, $J_{H,H} = 1.8$ Hz, im-H), 7.32-7.35 (m, 3 H, *o*- y *p*-Ph), 7.56-7.60 (m, 2 H, *m*-Ph), 7.72 (t, $J_{H,H} = 1.8$ Hz, 1 H, im-H), 10.53 ppm (s, 1 H, im- H^2).

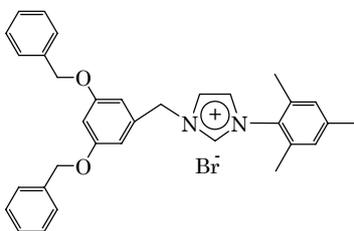
RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$) δ 17.6 (*o*-PhMe), 21.0 (*p*-PhMe), 53.2 (CH_2), 122.9 (im-C), 123.2 (im-C), 129.0 (*p*-Ph), 129.2 (*m*-Mes), 129.3 y 129.7 (*o*- y *m*-Ph), 130.6 (*ipso*-Mes), 133.5 (*ipso*-Ph), 134.0 (*o*-Mes), 137.6 (*p*-Mes), 141.1 ppm (im- C^2).

IR (KBr) $\nu = 1606$ y 1456 (s, C- C_{arom}), 1496 cm^{-1} (s, CNC).

MS (ESI $^+$ /TOF en $CH_2Cl_2/MeOH/NH_4HCOO$ 5 mM): $m/z = 277.17$ $[M - Br]^+$.

Bromuro de N-{1,3,5-(CH_3) $_3C_6H_3$ },N'-G1-imidazolio (59)

Se sigue la preparación descrita para **58** a partir de (1-mesitil)imidazol (372 mg, 2 mmol) y G1-Br (735 mg, 1.91 mmol), con un tiempo de reacción de 1 noche. En este caso se evapora el disolvente y al residuo se le añade dietil éter donde precipita el producto puro como un sólido blanco.



Rendimiento: 880 mg (81%) $C_{33}H_{33}O_2N_2Br$ (564.54).

Análisis elemental: Calculado C 69.59, H 5.84, N 4.92 %; Experimental C 69.50, H 5.84, N 5.03 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$) δ 2.04 (s, 6 H, *o*-PhMe), 2.32 (s, 3 H, *p*-PhMe), 5.04 (s, 4 H, Ph- CH_2O), 5.85 (s, 2 H, CH_2), 6.61 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 1 H, *p*-Ar), 6.82 (d, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 2 H, *o*-Ar), 6.97 (s, 2 H, *m*-Mes), 7.02 (s, 1 H, im-H), 7.28-7.41 (m, 11 H, Ph y im-H), 10.65 ppm (s, 1 H, im- H^2).

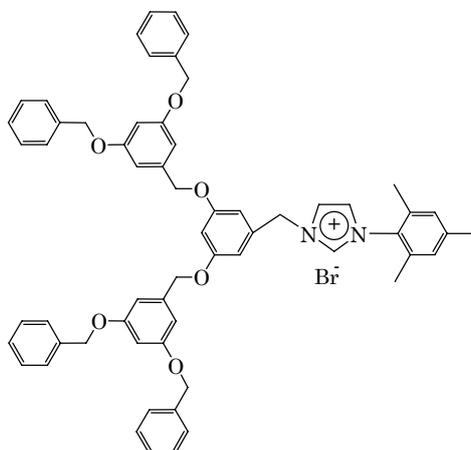
RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$) δ 17.7 (*o*-PhMe), 21.1 (*p*-PhMe), 53.6 (CH_2), 70.3 (Ph- CH_2O), 103.1 (G0-*p*-Ar), 108.1 (G0-*o*-Ar), 122.2 (im-C), 122.8 (im-C), 127.6 y 128.5 (*o*- y *m*-Ph), 128.0 (*p*-Ph), 129.9 (*m*-Mes), 130.6 (*ipso*-Mes), 134.1 (*o*-Mes), 135.4 (*p*-Mes), 136.4 (*ipso*-Ph), 138.2 (*ipso*-Ar), 141.4 (im- C^2), 160.5 ppm (G0-*m*-Ar).

IR (KBr) $\nu = 1610$ y 1449 (s, C- C_{arom}), 1155 y 1058 cm^{-1} (s, C-O-C). CNC no se observa.

MS (ESI $^+$ /TOF en $CH_2Cl_2/MeOH/NH_4HCOO$ 5 mM): $m/z = 489,27$ $[M - Br]^+$.

Bromuro de N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃},N'-G2-imidazolio (60)

Se sigue la preparación descrita para **58** a partir de (1-mesitil)imidazol (300 mg, 1.6 mmol) y G2-Br (1.219 g, 1.5 mmol), empleando un tiempo de reacción de 24 h. Una vez evaporado el disolvente, se añade dietil éter donde con agitación precipita el producto en unas horas como un sólido blanco.



Rendimiento: 1.3 g (87%) C₆₁H₅₇O₆N₂Br (994.04).

Análisis elemental: Calculado C 73.71, H 5.78, N 2.82 %; Experimental C 73.34, H 5.82, N 2.91%.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 2.01 (s, 6 H, *o*-PhMe), 2.30 (s, 3 H, *p*-PhMe), 4.98 (s, 4 H G1-CH₂O), 5.00 (s, 8 H, Ph-CH₂O), 5.84 (s, 2 H, CH₂), 6.53 (t, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 2 H, G1-*p*-Ar), 6.57 (t, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.66 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 4 H, G1-*o*-Ar), 6.80 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.90 (s, 1 H, im-H), 6.93 (s, 2 H, *m*-Mes), 7.26-7.40 (m, 21 H, Ph y im-H), 10.65 ppm (s, 1 H, im-H²).

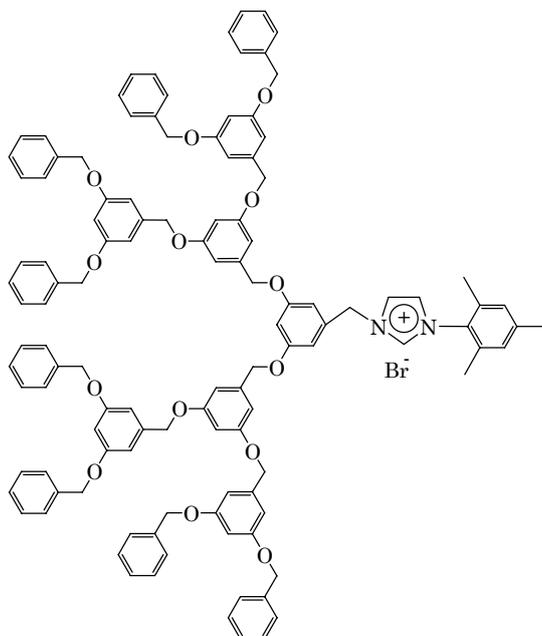
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) δ 17.6 (*o*-PhMe), 21.0 (*p*-PhMe), 53.4 (CH₂), 70.0 (Ph-CH₂O y G1-CH₂O), 101.5 (G1-*p*-Ar), 103.1 (G0-*p*-Ar), 106.4 (G1-*o*-Ar), 108.0 (G0-*o*-Ar), 122.5 (im-C), 122.8 (im-C), 127.5 y 128.5 (*o*- y *m*-Ph), 127.9 (*p*-Ph), 129.8 (*m*-Mes), 130.5 (*ipso*-Mes), 134.0 (*o*-Mes), 135.4 (*p*-Mes), 136.7 (*ipso*-Ph), 137.9 (G0-*ipso*-Ar), 138.9 (G1-*ipso*-Ar), 141.4 (im-C²), 160.0 (G1-*m*-Ar), 160.3 ppm (G0-*m*-Ar).

IR (KBr) ν = 1594 (m) y 1452 (s, C-C_{arom}), 1497 (s, CNC), 1294 (m, C-O-C_{as}), 1160 y 1051 cm⁻¹ (s, C-O-C).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z = 913.43 [M-Br]⁺.

Bromuro de N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃},N'-G3-imidazolio (61)

Se sintetiza igual que **58** partiendo de (1-mesitil)imidazol (138 mg, 0.61 mmol) y G3-Br (1.200 g, 0.60 mmol). La reacción necesita un tiempo de 48 h para completarse. Una vez evaporado el disolvente se lava con dietil éter (2 x 30 mL) quedando el producto como un sólido blanco.



Rendimiento: 1.140 g (85%) $C_{117}H_{105}O_{14}N_2Br$ (1843.03).

Análisis elemental: Calculado C 76.25, H 5.74, N 1.52 %; Experimental C 75.95, H 5.80, N 1.58 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$) δ 2.00 (s, 6 H, *o*-PhMe), 2.28 (s, 3 H, *p*-PhMe), 4.96 (s, 8 H, G2- CH_2O), 5.00 (s, 20 H G1- CH_2O y Ph- CH_2O), 5.81 (s, 2 H, CH_2), 6.52 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 2 H, G1-*p*-Ar), 6.55 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 4 H, G2-*p*-Ar), 6.61 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.66 (d, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 4 H, G1-*o*-Ar), 6.67 (d, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 8 H, G2-*o*-Ar), 6.81 (d, $^4J_{H,H} = 2.0$ Hz, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.90 (s, 1 H, im-H), 6.93 (s, 2 H, *m*-Mes), 7.26-7.40 (m, 41 H, Ph y im-H), 10.70 ppm (s, 1 H, im-H 2).

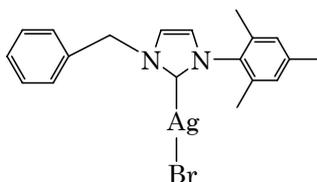
RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$) δ 17.6 (*o*-PhMe), 21.0 (*p*-PhMe), 53.5 (CH_2), 70.0 y 70.1 (Ph- CH_2O , G1- CH_2O y G2- CH_2O), 101.5 (G2-*p*-Ar), 101.6 (G1-*p*-Ar), 103.1 (G0-*p*-Ar), 106.4 (G2-*o*-Ar), 106.4 (G1-*o*-Ar), 108.0 (G0-*o*-Ar), 122.1 (im-C), 122.7 (im-C), 127.5 y 128.5 (*o*- y *m*-Ph), 128.0 (*p*-Ph), 129.8 (*m*-Mes), 130.5 (*ipso*-Mes), 134.1 (*o*-Mes), 135.3 (*p*-Mes), 136.7 (*ipso*-Ph), 138.2 (G0-*ipso*-Ar), 138.9 (G1-*ipso*-Ar), 139.2 (G2-*ipso*-Ar), 141.3 (im-C 2), 160.0 (G1-*m*-Ar), 160.1 (G2-*m*-Ar), 160.4 ppm (G0-*m*-Ar).

IR (KBr) $\nu = 1599$ (m) y 1447 (s, C-C_{arom}), 1497 (s, CNC), 1295 (m, C-O-C_{as}), 1147 y 1048 cm^{-1} (vs, C-O-C).

MS (ESI $^+$ /TOF en $CH_2Cl_2/MeOH/NH_4HCOO$ 5 mM): $m/z = 1761.76$ [M-Br] $^+$.

[(N-{1,3,5-(CH_3) $_3$ C $_6$ H $_3$ },N'-G0-imidazol-2-iliden)AgBr] (62)

Sobre una disolución de **58** (600 mg, 1.68 mmol) en CH_2Cl_2 (30 mL) se añade Ag_2O (194 mg, 0.84 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 16 horas. Se filtra la disolución, se evapora el disolvente y se lava con hexano obteniéndose un sólido blanco. Por recristalización en acetona se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.



Rendimiento: 758 mg (97%) C₁₉H₂₀N₂BrAg (464.15).

Análisis elemental: Calculado C 49.41, H 4.35, N 6.22 %; Experimental C 49.17, H 4.34, N 6.04 %.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 1.97 (s, 6 H, *o*-Me), 2.32 (s, 3 H, *p*-PhMe), 5.39 (s, 2 H, CH₂), 6.92 (d, *J*_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, im-H), 6.94 (s, 2 H, *m*-Mes), 7.08 (d, *J*_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, im-H), 7.22-7.27 (m, 2H, Ph), 7.34-7.39 ppm (m, 3 H, Ph).

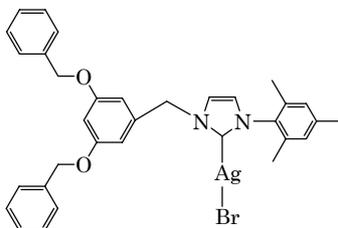
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) δ 17.7 (*o*-PhMe), 21.0 (*p*-PhMe), 55.8 (CH₂), 121.0 (im-C), 123.2 (im-C), 127.5 (*m*-Ph), 128.7 (*p*-Ph), 129.2 (*m*-Mes), 129.5 (*o*-Ph), 134.6 (*o*-Mes), 135.2 (*ipso*-Mes), 135.5 (*ipso*-Ph), 139.6 ppm (*p*-Mes).

IR (KBr) *v* = 1607 (m) y 1455 (s, C-C_{arom}), 1495 cm⁻¹ (CNC).

MS (ESI+/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* = 661.23 [M + (58 - Br)]⁺, 277.17 [58 - Br]⁺.

[N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃}, N'-G1-imidazol-2-iliden)AgBr] (63)

Se sigue la preparación de **62** partiendo **59** (335 mg, 0.59 mmol) y Ag₂O (70 mg, 0.3 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL), empleando un tiempo de reacción de 3 días. Se filtra la disolución, se evapora el disolvente y se lava con hexano obteniéndose un sólido marrón claro.



Rendimiento: 374 mg (94%) C₃₃H₃₂O₂N₂BrAg (676.40).

Análisis elemental: Calculado C 58.60, H 4.77, N 4.14 %; Experimental C 59.05, H 4.71, N 4.27 %.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 1.96 (s, 6 H, *o*-PhMe), 2.31 (s, 3 H, *p*-PhMe), 5.02 (s, 4 H, Ph-CH₂O), 5.29 (s, 2 H, CH₂), 6.48 (d, ⁴*J*_{H,H} = 2.2 Hz, 2 H, *o*-Ar), 6.58 (t, ⁴*J*_{H,H} = 2.2 Hz, 1 H, *p*-Ar), 6.90 (d, ⁴*J*_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, im-H), 6.98 (s, 2 H, *m*-Mes), 7.08 (d, ⁴*J*_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, im-H), 7.29-7.41 ppm (m, 10 H, Ph).

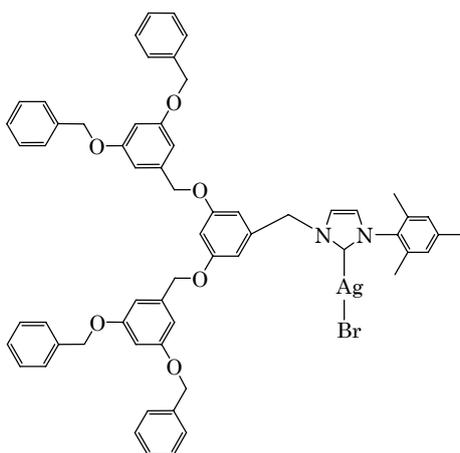
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) δ 17.7 (Me-*o*-Mes), 21.0 (Me-*p*-Mes), 55.7 (CH₂), 70.2 (Ph-CH₂O), 102.1 (G0-*p*-Ar), 106.8 (G0-*o*-Ar), 121.2 (im-C), 123.0 (im-C), 127.5 y 128.6 (*o*- y *m*-Ph), 128.1 (*p*-Ph), 129.4 (*m*-Mes), 134.6 (*o*-Mes), 135.2 (*ipso*-Mes), 136.4 (*ipso*-Ph), 137.1 (*ipso*-Ar), 139.6 (*p*-Mes), 160.5 ppm (G0-*m*-Ar).

IR (KBr) *v* = 1595 y 1449 (s, C-C_{arom}), 1496 (CNC), 1295 (m, C-O-C_{as}), 1160 y 1057 cm⁻¹ (vs, C-O-C_s).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z = 1085.40 [M + (59 – Br)]⁺, 489.25 [59 – Br]⁺.

[(N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃},N'-G2-imidazol-2-iliden)AgBr] (64)

Se sigue la preparación de **62** partiendo de **60** (500 mg, 0.5 mmol) y Ag₂O (60 mg, 0.26 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL). Tiempo de reacción 4 días. Se filtra la disolución, se evapora el disolvente y se lava con hexano obteniéndose un sólido marrón claro.



Rendimiento: 531 mg (96%) C₆₁H₅₆O₆N₂BrAg (1100.89).

Análisis elemental: Calculado C 66.55, H 5.13, N 2.54 %; Experimental C 66.61, H 5.02, N 2.68 %.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 1.95 (s, 6 H, *o*-PhMe), 2.30 (s, 3 H, *p*-PhMe), 4.95 (s, 4 H G1-CH₂O), 5.02 (s, 8 H, Ph-CH₂O), 5.28 (s, 2 H, CH₂), 6.46 (d, ⁴J_{H,H} = 2.1 Hz, 2 H, G0-*o*-Ar), 6.54 (t, ⁴J_{H,H} = 2.1 Hz, 1 H, G0-*p*-Ar), 6.56 (t, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 2 H, G1-*p*-Ar), 6.66 (d, ⁴J_{H,H} = 2.2 Hz, 4 H, G1-*o*-Ar), 6.86 (d, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1 H, im-H), 6.91 (s, 2 H, *m*-Mes), 7.05 (d, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1 H, im-H), 7.26-7.40 ppm (m, 20 H, Ph).

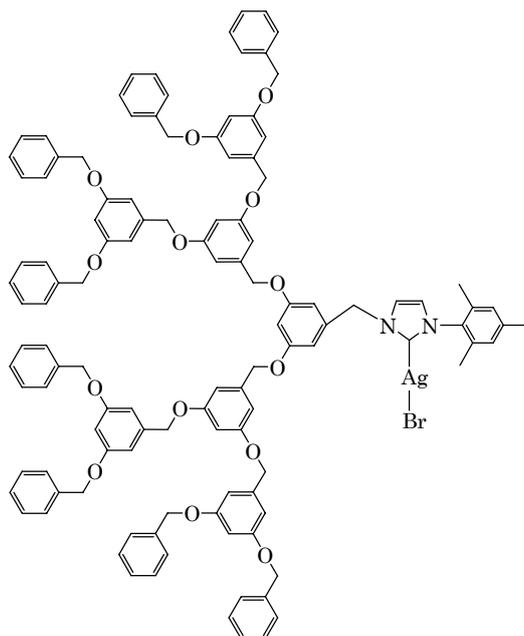
RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) δ 17.7 (Me-*o*-Mes), 21.0 (Me-*p*-Mes), 55.7 (CH₂), 70.0 (G1-CH₂O), 70.1 (Ph-CH₂O), 101.6 (G1-*p*-Ar), 102.2 (G0-*p*-Ar), 106.4 (G1-*o*-Ar), 106.8 (G0-*o*-Ar), 121.1 (im-C), 123.0 (im-C), 127.5 y 128.5 (*o*- y *m*-Ph), 128.0 (*p*-Ph), 129.4 (*m*-Mes), 134.6 (*o*-Mes), 135.2 (*ipso*-Mes), 136.7 (*ipso*-Ph), 137.7 (G0-*ipso*-Ar), 138.9 (G1-*ipso*-Ar), 139.5 (*para*-Mes), 160.2 (G1-*m*-Ar), 160.4 ppm (G0-*m*-Ar).

IR (KBr) ν = 1595 y 1451 (s, C-C_{arom}), 1496 (s, CNC), 1295 (m, C-O-C_{as}), 1155 y 1052 cm⁻¹ (vs, C-O-C_s).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z = 1031.73 [M + (60 – Br)]⁺, 913.42 [60 – Br]⁺.

[(N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃},N'-G3-imidazol-2-iliden)AgBr] (65)

Se sintetiza igual que el derivado **62** partiendo de **61** (392 mg, 0.21 mmol) y Ag₂O (30 mg, 0.13 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL). Tiempo de reacción 7 días. Se filtra la disolución, se evapora el disolvente y se lava con hexano obteniéndose un sólido marrón claro.



Rendimiento: 369 mg (89%) C₁₁₇H₁₀₄O₁₄N₂Br (1949.88).

Análisis elemental: Calculado C 72.07, H 5.38, N 1.44 %; Experimental C 72.17, H 5.45, N 1.53 %.

RMN-¹H (CDCl₃) δ 1.93 (s, 6 H, *o*-PhMe), 2.27 (s, 3 H, *p*-PhMe), 4.94 (br. s, 12 H, G1 y G2-CH₂O), 4.99 (s, 16 H, Ph-CH₂O), 5.23 (s, 2 H, CH₂), 6.46 (d, ⁴J_{H,H} = Hz, 2.0 H, G0-*o*-Ar), 6.54 (m, 7 H, G0,G1 y G2-*p*-Ar), 6.65(m, 12 H, G1 y G2-*o*-Ar), 6.83 (d, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1 H, im-H⁴), 6.88 (s, 2 H, *m*-Mes), 7.03 (d, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1 H, im-H⁵), 7.26-7.40 ppm (m, 40 H, Ph).

RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃) δ 17.7 (Me-*o*-Mes), 21.0 (Me-*p*-Mes), 55.7 (CH₂), 70.0 (G2-CH₂O), 70.1 (Ph-CH₂O + G1-CH₂O), 101.6 (G2-*p*-Ar), 101.6 (G1-*p*-Ar), 102.1 (G0-*p*-Ar), 106.4 (G1 y G2-*o*-Ar), 106.8 (G0-*o*-Ar), 121.2 (im-C), 123.0 (im-C), 127.5 y 128.5 (*o*- y *m*-Ph), 128.0 (*p*-Ph), 129.4 (*m*-Mes), 134.5 (*o*-Mes), 135.2 (*ipso*-Mes), 136.7 (*ipso*-Ph), 137.7 (G0-*ipso*-Ar), 138.9 (G1-*ipso*-Ar), 139.2 (G2-*ipso*-Ar), 139.5 (*para*-Mes), 160.0 (G1-*m*-Ar), 160.1 (G2-*m*-Ar), 160.4 ppm (G0-*m*-Ar).

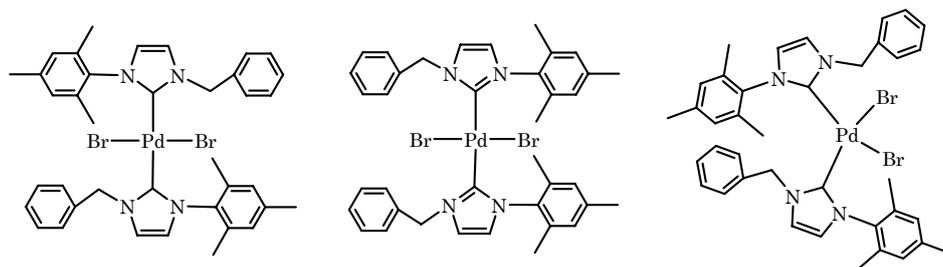
IR (KBr) ν = 1595 (vs) y 1451 (s, C-C_{arom}), 1497 (CNC), 1295 (m, C-O-C_{as}), 1155 y 1052 cm⁻¹ (vs, C-O-C_s).

MS (ESI⁺/TOF en CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z = 3628.38 [M + (61 - Br)]⁺, 1761.76 [61 - Br]⁺.

[(N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃},N'-G0-imidazol-2-iliden)PdBr₂] (66)

Sobre una disolución de **62** (397 mg, 0.85 mmol) en CH₂Cl₂ (30 mL) se añade [PdBr₂(COD)] (160 mg, 0.425 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. Se filtra la disolución, se evapora el disolvente y se lava con hexano obteniéndose un sólido amarillo pálido que corresponde a una mezcla 65/35% de isómeros *trans-sin* y *trans-anti* sin poder distinguir cual es cada uno. Por recristalización en CH₂Cl₂/hexano se obtuvieron monocristales del isómero *anti*. En

una cristalización más lenta (unas dos semanas) en CH_2Cl_2 se obtienen nuevamente cristales del isómero *cis-anti*.



Rendimiento: 322 mg (92%) $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Br}_2\text{Pd}$ (818.99).

Análisis elemental: Calculado C 55.73, H 4.92, N 6.84 %; Experimental C 55.16, H 4.74, N 6.95 %.

RMN- ^1H (CDCl_3) **Isómero 1-trans** δ 1.98 (s, 12 H, *o*-PhMe), 2.46 (s, 6 H, *p*-PhMe), 5.77 (s, 4 H, CH_2), 6.64 (d, $J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 2 H, im-H), 6.69 (d, $J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 2 H, im-H), 6.85 (s, 4 H, *m*-Mes), 7.26-7.48 ppm (m, 10 H, Ph). **Isómero 2-trans** δ 2.11 (s, 6 H, *p*-PhMe), 2.20 (s, 12 H, *o*-PhMe), 5.45 (s, 4 H, CH_2), 6.70 (d, $J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 2 H, im-H), 6.74 (d, $J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 2 H, im-H), 6.76 (s, 4 H, *m*-Mes), 7.26-7.48 ppm (m, 10 H, Ph). **Isómero cis-anti** δ 1.58 (s, 6 H, *p*-PhMe), 2.41 (s, 6 H, *o*-PhMe), 2.42 (s, 6 H, *o*-PhMe), 3.35 (d, 1 H, $J_{\text{H,H}} = 14.1$ Hz, CH_2), 6.41 (d, 1 H, $J_{\text{H,H}} = 14.1$ Hz, CH_2), 6.58 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 2 H, H-im), 6.68 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 2 H, H-im), 7.06 (s, 2 H, *m*-Mes), 7.11 (s, 2 H, *m*-Mes), 7.31-7.40 ppm (m, 10 H, Ph).

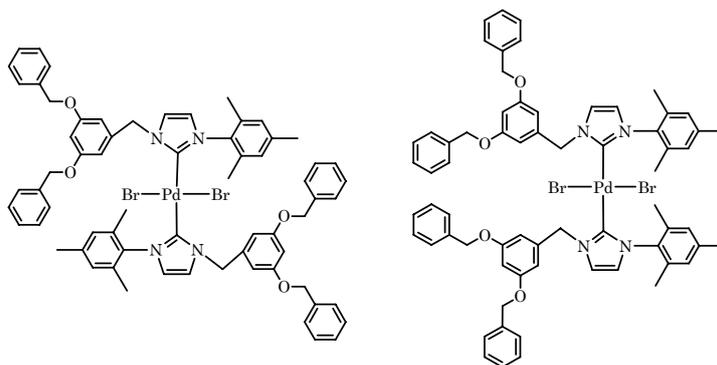
RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) **Isómero 1-trans** : δ 19.4 (Me-*o*-Mes), 21.2 (Me-*p*-Mes), 55.1 (CH_2), 120.4 (im-C), 123.5 (im-C), 128.0 (*p*-Ph), 128.7 y 128.9 (*o*- y *m*-Ph), 129.0 (*m*-Mes), 135.4 (*ipso*-Mes), 136.0 (*o*-Mes), 136.4 (*ipso*-Ph), 137.6 (*p*-Mes), 170.0 ppm (C^2 -Im); **Isómero 2-trans** : δ 19.8 (Me-*o*-Mes), 20.9 (Me-*p*-Mes), 54.8 (CH_2), 120.2 (im-C), 123.5 (im-C), 127.9 (*p*-Ph), 128.6 y 128.9 (*o*- y *m*-Ph), 128.8 (*m*-Mes), 135.6 (*ipso*-Mes), 136.0 (*o*-Mes), 136.3 (*ipso*-Ph), 138.3 (*p*-Mes), 170.1 ppm (C^2 -Im). **Isómero cis-anti** δ 18.2, 20.8 y 21.0 (Me-Mes), 53.7 (CH_2), 120.9 (im-C), 123.1 (im-C), 128.5 y 131.0 (*m*-Mes), 128.7 (*p*-Ph), 128.8 y 130.0 (*o*- y *m*-Ph), 133.9 (*ipso*-Mes), 134.8 (*ipso*-Ph), 135.4 y 139.5 (*o*-Mes), 139.9 (*p*-Mes), 163.7 ppm (C^2 -Im).

IR (KBr) $\nu = 1606$ y 1450 (s, C- C_{arom}), 1487 cm^{-1} (s, CNC).

MS (ESI $^+$ /TOF en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): $m/z = 836.10$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 780.17 $[\text{M} - \text{Br} + \text{K}]^+$, 739.15 $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 277.17 $[\mathbf{58} - \text{Br}]^+$.

[(N-{1,3,5-(CH_3) $_3$ C $_6$ H $_3$ },N'-G1-imidazol-2-iliden)PdBr $_2$] (67)

Se prepara como el anterior pero a partir **59** (250 mg, 0.37 mmol) y $[\text{PdBr}_2(\text{COD})]$ (69 mg, 0.185 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL). Se filtra la disolución, se evapora el disolvente y se lava con hexano obteniéndose un sólido amarillo pálido mezcla de los dos isómeros en igual proporción al derivado anterior.



Rendimiento: 374 mg (94%) $C_{66}H_{64}O_4N_4Br_2Pd$ (1243.49).

Análisis elemental: Calculado C 63.75, H 5.19, N 4.50 %; Experimental C 63.28, H 5.25, N 4.59 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$) **Isómero 1-trans** δ 1.98 (s, 12 H, *o*-PhMe), 2.46 (s, 6 H, *p*-PhMe), 4.92 (s, 8 H, Ph- CH_2O), 5.74 (s, 4 H, CH_2), 6.50 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 2 H, *p*-Ar), 6.65 (d, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 4 H, *o*-Ar), 6.75 (d, $^4J_{H,H} = 1.8$ Hz, 2 H, im-H), 6.78 (d, $^4J_{H,H} = 1.8$ Hz, 2 H, im-H), 6.85 (s, 4 H, *m*-Mes), 7.26-7.45 ppm (m, 20 H, Ph). **Isómero 2-trans** δ 2.06 (s, 6 H, *o*-PhMe), 2.19 (s, 12 H, *p*-PhMe), 4.97 (s, 8 H, Ph- CH_2O), 5.48 (s, 4 H, CH_2), 6.59 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 2 H, *p*-Ar), 6.65 (solapada, 2 H, im-H), 6.68 (m, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 4 H, *o*-Ar), 6.71 (d, $^4J_{H,H} = 1.8$ Hz, 2 H, im-H), 6.79 (solapada, 2 H, *m*-Mes), 7.26-7.45 ppm (m, 20 H, Ph).

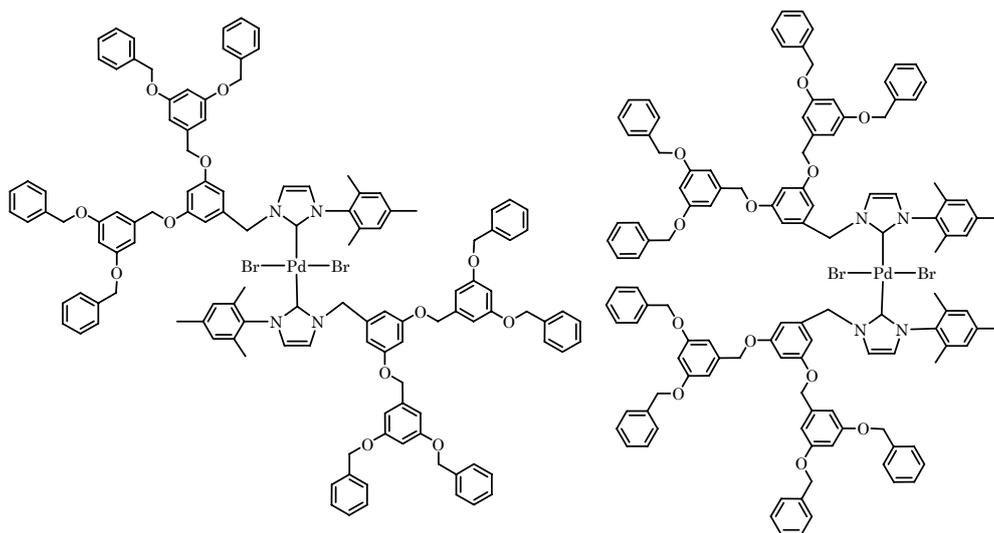
RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$) **Isómero 1-trans** : δ 19.3 (Me-*o*-Mes), 21.2 (Me-*p*-Mes), 55.1 (CH_2), 70.2 (Ph CH_2O), 102.3 (*p*-Ar), 107.5 (*o*-Ar), 120.6 (im-C), 123.7 (im-C), 127.6 y 128.4 (*o*- y *m*-Ph), 127.8 (*p*-Ph), 128.9 (*m*-Mes), 135.4 (*ipso*-Mes), 135.9 (*o*-Mes), 136.9 (*ipso*-Ph), 137.6 (*p*-Mes), 138.9 (*ipso*-Ar), 160.2 (*m*-Ar), 170.0 ppm (C^2 -Im); **Isómero 2-trans** : δ 19.8 (Me-*o*-Mes), 20.8 (Me-*p*-Mes), 54.9 (CH_2), 70.4 (Ph CH_2O), 102.1 (*p*-Ar), 107.1 (*o*-Ar), 120.4 (im-C), 123.9 (im-C), 127.3 y 128.5 (*o*- y *m*-Ph), 127.7 (*p*-Ph), 128.6 (*m*-Mes), 135.6 (*ipso*-Mes), 136.0 (*o*-Mes), 137.2 (*ipso*-Ph), 138.5 (*p*-Mes), 139.1 (*ipso*-Ar), 160.0 (*m*-Ar), 170.0 ppm (C^2 -Im).

IR (KBr) $\nu =$ 1592 y 1449 (s, C-C_{arom}), 1297 (m, C-O-C_{as}), 1162 y 1058 cm^{-1} (vs, C-O-C_s). CNC no se observa.

MS (ESI⁺/TOF en $CH_2Cl_2/MeOH/NH_4HCOO$ 5 mM): $m/z =$ 1260.26 [M + Na]⁺, 1204.34 [M - Br + K]⁺.

[(N-{1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃},N'-G2-imidazol-2-iliden)PdBr₂] (68)

Se sigue la misma preparación que para **66** partiendo de **60** (326 mg, 0.3 mmol) y [PdBr₂(COD)] (55 mg, 0.15 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL). Se agita durante 2 h, se filtra la disolución, se evapora el disolvente y se lava con hexano para eliminar restos de COD, obteniéndose un sólido amarillo pálido.



Rendimiento: 279 mg (90%) $C_{122}H_{112}O_{12}N_5Br_2Pd$ (2092.48).

Análisis elemental: Calculado C 70.03, H 5.40, N 2.68 %; Experimental C 70.17, H 5.55, N 2.81%.

RMN- 1H ($CDCl_3$) Isómero 1-*trans* δ 1.98 (s, 12 H, *o*-PhMe), 2.46 (s, 6 H, *p*-PhMe), 4.82 (s, 8 H, G1- CH_2O), 4.95 (s, 16 H, Ph- CH_2O), 5.65 (s, 4 H, CH_2), 6.50 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 4 H, G1-*p*-Ar), 6.54 (t, $^4J_{H,H} = 2.2$ Hz, 2 H, G0-*p*-Ar), 6.61-6.71 (m, 4H Im + 12H G0 y G1- *o*-Ar), 6.84 (s, 4 H, *m*-Mes), 7.25-7.40 ppm (m, 40 H, Ph).

Isómero 2-*trans* δ 2.05 (s, 6 H, *p*-PhMe), 2.19 (s, 12 H, *o*-PhMe), 4.92 (s, 8 H, G1- CH_2O), 5.00 (s, 16 H, Ph- CH_2O), 5.48 (s, 4 H, CH_2), 6.45 (t, $^4J_{H,H} = 2.3$ Hz, 4 H, G1-*p*-Ar), 6.57 (t, $^4J_{H,H} = 2.3$ Hz, 2 H, G0-*p*-Ar), 6.61-6.71 (m, 2 H Im + 12H G0 y G1- Ar + 4 H, *m*-Mes), 6.78 (d, $^4J_{H,H} = 1.8$ Hz, 2 H, H-Im), 7.25-7.40 ppm (m, 40 H, Ph).

RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$) Isómero 1-*trans* : δ 19.4 (Me-*o*-Mes), 21.2 (Me-*p*-Mes), 55.0 (CH_2), 69.9 (G1- CH_2O), 70.0 (Ph CH_2O), 101.5 (G1-*p*-Ar), 102.2 (G0-*p*-Ar), 106.4 (G1-*o*-Ar), 107.3 (G0-*o*-Ar), 120.7 (im-C), 123.5 (im-C), 127.6 y 128.5 (*o*- y *m*-Ph), 127.9 (*p*-Ph), 128.9 (*m*-Mes), 135.4 (C_{ipso} -Mes), 135.9 (*o*-Mes), 136.9 (*ipso*-Ph), 137.6 (*p*-Mes), 139.0 (G0-*ipso*-Ar), 139.4 (G1-*ipso*-Ar), 160.0 (G1-*m*-Ar), 160.1 (G0-*m*-Ar), 170.1 ppm (C^2 -Im); **Isómero 2-*trans*** : δ 19.8 (Me-*o*-Mes), 20.8 (Me-*p*-Mes), 54.9 (CH_2), 70.1 (Ph- CH_2O), 70.2 (G1- CH_2O), 101.4 (G1-*p*-Ar), 102.1 (G0-*p*-Ar), 106.2 (G1-*o*-Ar), 107.2 (G0-*o*-Ar), 120.4 (im-C), 123.9 (im-C), 127.5 y 128.6 (*o*- y *m*-Ph), 128.0 (*p*-Ph), 128.7 (*m*-Mes), 135.6 (*ipso*-Mes), 135.9 (*o*-Mes), 136.8 (*ipso*-Ph), 138.5 (*p*-Mes), 139.1 (G0-*ipso*-Ar), 139.6 (G1-*ipso*-Ar), 159.9 (G0-*m*-Ar), 160.0 (G1-*m*-Ar), 169.9 ppm (C^2 -Im).

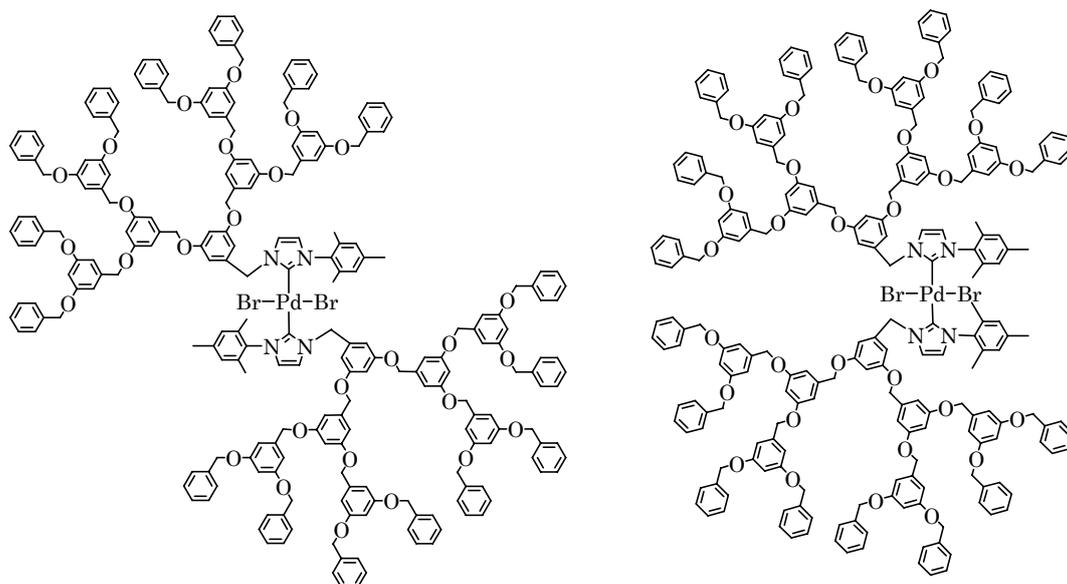
IR (KBr) $\nu = 1595$ y 1451 (s, C-C_{arom}), 1295 (m, C-O-C_{as}), 1155 y 1054 cm^{-1} (vs, C-O-C_s). CNC no se observa.

MS (ESI⁺/TOF en CH_2Cl_2 /MeOH/ NH_4HCOO 5 mM): $m/z = 2112.60$ [M + Na]⁺.

[N-{1,3,5-(CH_3)₃C₆H₃},N'-G3-imidazol-2-iliden]PdBr₂] (69)

Se sintetiza igual que **66** partiendo de **65** (202 mg, 0.1 mmol) y [PdBr₂(COD)] (19 mg, 0.05 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) durante 2h. Se filtra la

disolución, se evapora el disolvente y se lava con hexano obteniéndose un sólido naranja.



Rendimiento: 369 mg (89%) $C_{234}H_{208}O_{28}N_4Br_2Pd$ (3790.46).

Análisis elemental: Calculado C 74.15, H 5.53, N 1.48 %; Experimental C 73.20, H 5.68, N 1.47 %.

RMN- 1H ($CDCl_3$) **Isómero 1-trans** δ 1.94 (s, 12 H, *o*-PhMe), 2.40 (s, 6 H, *p*-PhMe), 4.71 (s, 8 H, G1- CH_2O), 4.80 (s, 16 H, G2- CH_2O), 4.88 (s, 32 H, Ph- CH_2O), 5.55 (s, 4 H, CH_2), 6.40-6.71 (m, 4 H Im + 42 H G0, G1 y G2- *o* y *p*-Ar), 6.79 (s, 4 H, *m*-Mes), 7.25-7.40 ppm (m, 80 H, Ph). **Isómero 2-trans** δ 1.98 (s, 6 H, *p*-PhMe), 2.15 (s, 12 H, *o*-PhMe), 4.88 (solapada, 4 H, G1- CH_2O), 4.95 (s, 32 H, Ph- CH_2O), 4.99 (s, 16 H, G2- CH_2O), 5.45 (s, 4 H, CH_2), 6.61-6.71 (m, 4 H Im + 21 H G0, G1 y G2- *o* y *p*-Ar + 4 H, *m*-Mes), 6.78 (d, $^4J_{H,H} = 1.8$ Hz, 2 H, H-Im), 7.25-7.40 ppm (m, 80 H, Ph).

RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$) **Isómero 1-trans:** δ 19.4 (Me-*o*-Mes), 21.2 (Me-*p*-Mes), 54.8 (CH_2), 69.9 (G2- CH_2O), 70.0 (Ph CH_2O), 70.2 (G2- CH_2O), 101.4 (G1-*p*-Ar), 101.6 (G2-*p*-Ar), 102.1 (G0-*p*-Ar), 106.3 (G1-*o*-Ar), 106.4 (G2-*o*-Ar), 107.0 (G0-*o*-Ar), 120.8 (im- C^4), 123.5 (im- C^5), 127.5 y 128.5 (*o*- y *m*-Ph), 127.9 (*p*-Ph), 128.9 (*m*-Mes), 135.4 (*ipso*-Mes), 135.9 (C^o -Mes), 136.8 (*ipso*-Ph), 137.5 (*p*-Mes), 139.1 (G0-*ipso*-Ar), 139.3 (G2-*ipso*-Ar), 139.4 (G1-*ipso*-Ar), 160.0 (G1-*m*-Ar), 160.1 (G2-*m*-Ar), 160.2 (G0-*m*-Ar), 170.1 ppm (C^2 -Im); **Isómero 2-trans:** δ 19.8 (Me-*o*-Mes), 20.8 (Me-*p*-Mes), 54.8 (CH_2), 69.8 (G1 y G2- CH_2O), 70.1 (Ph- CH_2O), 101.3 (G1-*p*-Ar), 101.6 (G2-*p*-Ar), 102.0 (G0-*p*-Ar), 106.1 (G1-*o*-Ar), 106.4 (G2-*o*-Ar), 107.0 (G0-*o*-Ar), 120.4 (im- C^4), 123.9 (im- C^5), 127.5 y 128.6 (*o*- y *m*-Ph), 128.0 (*p*-Ph), 128.7 (*m*-Mes), 135.5 (*ipso*-Mes), 135.9 (C^o -Mes), 136.8 (*ipso*-Ph), 138.5 (*p*-Mes), 139.2 (G0-*ipso*-Ar), 139.3 (G2-*ipso*-Ar), 139.6 (G1-*ipso*-Ar), 159.9 (G1-*m*-Ar), 160.0 (G0-*m*-Ar), 160.1 (G2-*m*-Ar), 169.7 ppm (C^2 -Im).

IR (KBr) $\nu =$ 1595 y 1451 (s, C- C_{arom}), 1497 (s, CNC), 1295 (m, C-O- C_{as}), 1155 y 1052 cm^{-1} (vs, C-O- C_s).

MS (ESI $^+$ /TOF en CH_2Cl_2 /MeOH/ NH_4HCOO 5 mM): $m/z = 2112.60$ [M - Br - 61] $^+$.

6.5- Ensayos catalíticos

Epoxidación

Cada precursor catalítico fue pesado (3.7 μmol , ajustado para una concentración de Mo del 0.05%) e introducido en un Schlenk de 20 mL junto con un agitador magnético. El Schlenk fue sellado con un tapón roscado y su correspondiente septum y se purgó repetidas veces mediante ciclos de vacío/argón. Tras esto, se termostatózó en un baño de aceite a 55 °C y se añadieron *n*-dibutil éter como estándar interno (800 mg), *cis*-cicloocteno (800 mg, 7.3 mmol) y *tert*-butil hidroperóxido (2 mL, 5.5 M en *n*-decano) con fuerte agitación. Las conversiones fueron medidas mediante cromatografía de gases a distintos tiempos tomando pequeñas alícuotas del reactor, eliminando previamente el hidroperóxido y el agua con PPh_3 y MgSO_4 . Los resultados a cada uno de los tiempos se recogen en la tabla 6.5.1.

Las condiciones de medida en el cromatógrafo fueron las siguientes: detector e inyector a 250 °C, con el horno en una isoterma de 140 °C durante 10 min.

Tabla 6.5.1. Resultados obtenidos en los ensayos de epoxidación.

Tiempo	MoO_2Cl_2	54	55	56	57
15	81	42	57	56	54
30	86	53	66	65	63
60	92	68	74	74	74
120	96	79	82	81	83
180	98	85	88	89	90
240	99	89	91	95	94
300	100	92	93	95	96

Reacción de Heck

En un vial cerrado en atmósfera inerte, cargado con el complejo correspondiente (las concentraciones molares de paladio en % se indican en cada caso) y un agitador magnético, se añaden 5 mL de una disolución en acetonitrilo o DMF, según corresponda, que contiene iodotolueno y acrilato de metilo como sustratos y trietilamina como base (todos ellos en una concentración de 5×10^{-4} M). El vial se coloca en un baño de arena (a 82 °C o 130 °C según el ensayo) con agitación, retirando muestras de 1 μL periódicamente que se analizan mediante cromatografía de gases.

Las condiciones de medida en el cromatógrafo fueron las siguientes: inyector 250 °C; detector 260 °C; horno inicial 100 °C; horno final 240 °C; rampa 10 °C/mi; tiempo inicial 1 min; tiempo final 1 min.

A continuación se recogen en tablas los valores de las conversiones obtenidas en cada uno de los ensayos. En cada caso se indican las concentraciones de paladio utilizadas y la temperatura empleada.

Tabla 6.5.2. Complejos polinucleares dicloro. [Pd]=1%; acetonitrilo; 82 °C.

Tiempo	17	22	24
0	0	0	0
0,5	13.7	24.1	37
2	17.4	38.6	47.4
4,5	22.3	50	56
7	30.3	60	64.5
23	60.6	82.2	88.7

Tabla 6.5.3. Complejos polinucleares cloro(metilo). [Pd]=1%; acetonitrilo; 82 °C.

Tiempo	18	23	25
0	0	0	0
0,5	32	37.3	48
2	45	51.4	56.4
4,5	49.8	61.1	62.6
7	57.4	67.4	68
23	80.5	90.2	87.8

Tabla 6.5.4. Complejos mononucleares dicloro. [Pd]=1%; acetonitrilo; 82 °C.

Tiempo	41	42	43	44
0	0	0	0	0
0,5	55.2	42.3	39.3	54.8
2	64.3	58.6	67.6	69.1
4,5	69.6	67.1	70.6	76.2
7	73.6	69.7	72.4	78.1
23	89.8	89.6	89.9	93.8

Tabla 6.5.5. Complejos mononucleares cloro(metilo). [Pd]=1%; acetonitrilo; 82 °C.

Tiempo	46	47	48	49
0	0	0	0	0
0,5	53	38,7	45.4	46.9
2	68.9	80,3	65.3	78.1
4,5	74.4	82,4	71	80.1
7	77.1	84,3	75.7	83.7
23	93.3	94,1	86.1	94

Tabla 6.5.6. Complejos mononucleares catiónicos. [Pd]=1%. T = 82°C.

Tiempo	50	51	52	53
0	0	0	0	0
0,5	44,1	39,5	50	48,3
2	65,4	81,1	76,7	83,3
4,5	79,8	84,2	79,2	84,1
7	81,5	86,3	84	86,6
23	89,9	94,6	92,7	95,2

Tabla 6.5.7. Complejo 51 a distintas concentraciones de paladio. T = 82°C.

Tiempo	1%	0.5%	0.1%	0.01%
0	0	0	0	0
0,5	39,5	28,1	29,8	6,7
2	81,1	83,7	67,9	22
4,5	84,2	88,4	75	34,6
7	86,3	90,6	79,1	41,6
23	94,6	95,6	90,9	56,3

Empleando los precursores cloro(metilo) mononucleares **46-49** se realizaron ensayos de recarga de sustratos, adicionando la cantidad necesaria de éstos para recuperar la concentración inicial. Las conversiones se midieron a las 2 y 24 horas respecto a mesitilo que se utilizó como estándar interno. Los resultados de estos ensayos, empleando una concentración de paladio del 0.1% y una temperatura de 82 °C se muestran en las siguientes tablas. La recarga 5 se realizó un mes y medio después de la número 4.

Tabla 6.5.8. Conversiones para el complejo 46.

Tiempo	Inicial	Recarga 1	Recarga 2	Recarga 3	Recarga 4	Recarga 5
0	0	0	0	0	0	0
2	55.2	32	10	12	20	6.5
24	83.1	81	65	68	69	84

Tabla 6.5.9. Conversiones para el complejo 47.

Tiempo	Inicial	Recarga 1	Recarga 2	Recarga 3	Recarga 4	Recarga 5
0	0	0	0	0	0	0
2	59.2	35	19	14	14	7.5
24	86.3	88	94	94	94	93

Tabla 6.5.10. Conversiones para el complejo 48.

Tiempo	Inicial	Recarga 1	Recarga 2	Recarga 3	Recarga 4	Recarga 5
0	0	0	0	0	0	0
2	36.7	24	4	6	13	5
24	72.7	78	71	65	66	52

Tabla 6.5.11. Conversiones para el complejo **49**.

Tiempo	Inicial	Recarga 1	Recarga 2	Recarga 3	Recarga 4	Recarga 5
0	0	0	0	0	0	0
2	58.9	35	19	12	15	6.5
24	86.8	88	87	92	91	84

Tabla 6.5.12. Complejos con ligandos carbeno. [Pd]=1%; Acetonitrilo; 82 °C.

Tiempo	66	67	68	69
0	0	0	0	0
0,5	2,2	1,9	1,5	22,2
2	8,4	18	5,6	50,4
4,5	17,4	37,2	10,6	66,8
7	26	53,7	13,6	72
23	60	88	23,4	82.2

Tabla 6.5.13. Complejo **67** a distintas concentraciones de paladio. Acetonitrilo; 82 °C.

Tiempo	1%	0.5%	0.1%	0.01%
0	0	0	0	0
0,5	3.5	1.2	0	0
2	28	10.7	1.6	0
4,5	45.2	24.1	4.6	2.6
7	57.1	35.7	6	2.9
23	88.1	75	10	4

Tabla 6.5.14. Complejos con ligandos carbeno. [Pd]=0.1%; DMF; 130 °C.

Tiempo	66	67	68	69
0	0	0	0	0
0,5	3.9	9.7	1.1	12.3
2	13,8	27.2	7	35.1
4,5	18.1	32.7	11.4	44.5
7	21.1	36.5	14.5	50.7
23	51.6	59.5	50.6	86

Tabla 6.5.15. Conversiones en cada recarga para el complejo **69**.

Tiempo	Recarga 1	Recarga 2	Recarga 3	Recarga 4	Recarga 5
0	0	0	0	0	0
2	13	13.6	15	13.5	14
24	85	98	100	95	95.7

Tabla 6.5.16. Conversiones en cada recarga para Pd(OAc)₂.

Tiempo	Recarga 1	Recarga 2	Recarga 3	Recarga 4	Recarga 5
0	0	0	0	0	0
2	100	100	6	1	1
24	100	100	96.5	94.2	94.4

Tabla 6.5.17. Conversiones en cada recarga para **61** más Pd(OAc)₂.

Tiempo	Recarga 1	Recarga 2	Recarga 3	Recarga 4	Recarga 5
0	0	0	0	0	0
2	75.5	13.6	2	6	4.5
24	97	100	100	98.4	98

Tabla 6.5.18. Conversiones en cada recarga para **61** más ½ Pd(OAc)₂.

Tiempo	Recarga 1	Recarga 2	Recarga 3	Recarga 4	Recarga 5
0	0	0	0	0	0
2	90.2	100	100	98.6	100
24	100	100	100	100	100

Conclusiones

Conclusiones

1. En esta memoria se ha descrito la síntesis de complejos poli(pirazol-1-il)metano de naturaleza mono- o polimetálica unidos a la periferia de dendrímeros carbosilano o al punto focal de dendrones poli(bencil éter).
2. Los estudios iniciales, realizados principalmente con clorotrimetilsilano como modelo simplificado de la periferia de un dendrímero carbosilano, mostraron que la unión carbosilano–tris(pirazol-1-il)metano es sintéticamente simple utilizando la sal de litio $\text{LiC}(\text{pz})_3$. Sin embargo, el ligando obtenido ($\text{Me}_3\text{SiC}(\text{pz})_3$, **1**) no puede adoptar la disposición adecuada para una coordinación tridentada de los anillos pirazolilo a un único centro metálico debido a interacciones estéricas de los protones en posición 5 con el grupo trimetilsililo.
3. La presión estérica puede ser disminuida partiendo de $\text{NaOCH}_2\text{C}(\text{pz})_3$, ya que el ligando resultante $\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{C}(\text{pz})_3$ (**2**) incorpora un separador entre el carbono puente del tris(pirazolil)metano y el grupo trimetilsililo. Así, este ligando es capaz de formar complejos por coordinación tridentada a centros metálicos de titanio y molibdeno (**3** y **5**) y bidentada a paladio (**4**).
4. Sin embargo, la funcionalización de la periferia de dendrímeros carbosilano con ligandos de tipo **2** sólo ha permitido obtener el derivado tetrametálico de molibdeno **7**, a partir del ligando **6**, debido a la creciente insolubilidad de los compuestos al aumentar el número de centros metálicos.
5. La introducción de sustituyentes metilo en las posiciones 3,5 de los anillos pirazolilo mejora la solubilidad, aunque a costa de aumentar la presión estérica en torno al carbono puente. Este problema queda mitigado con el empleo de ligandos bidentados de tipo bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano. En ellos, el carbono puente puede enlazarse directamente al átomo de silicio de un grupo trimetilsilil (**16**) o a los periféricos de dendrímeros carbosilano (**17–18**) sin comprometer su capacidad coordinativa, como lo demuestra la síntesis de los derivados de paladio y níquel con uno, cuatro u ocho centros metálicos **19–25**, que son razonablemente solubles aunque su solubilidad disminuye al aumentar la nuclearidad.
6. Los dendrímeros funcionalizados con metales en el punto focal se disuelven mejor en disolventes orgánicos comunes ya que su solubilidad es

controlada por los grupos orgánicos periféricos del dendrímero. Ello ha permitido la síntesis de ligandos tris y bis(pirazolilo) de fórmula (dendrón)OCH₂C(pz)₃ (L₃, **8-11**) y (dendrón)CH(3,5-Me₂pz)₂ (L₂, **28-31**) en el punto focal de dendrones poli(fenil éter) de generación G0 a G3. Estos ligandos son capaces de formar una amplia variedad de complejos monometálicos tanto neutros (L₃Mo(CO)₃, **12-15**; L₂NiBr₂, **32-35**; L₂PdCl₂, **40-44**; L₂PdClMe, **45-49**; L₂MoCl₂O₂, **54-57**) como catiónicos (L₂Ni(NO₃)₂, **36-39**; (L₂PdMe)(BAr^F₄), **50-53**).

7. Aunque los complejos de paladio son, en general, bastante estables en disolución, los derivados metilo catiónicos descomponen parcialmente tras varias semanas en cloroformo por reemplazo del grupo metilo por un cloro del disolvente, fruto del cual se obtuvieron monocristales del derivado dicatiónico **50B**.

8. También se han empleado dendrones de Fréchet G0 a G3 para funcionalizar 1-mesitilimidazol, formando los bromuros de imidazolio **58-61**. Con estos precursores se han preparado complejos de plata de tipo carbeno N-heterocíclico (**62-65**) que, a su vez, han servido como agentes de transferencia del ligando para preparar los complejos de paladio **66-69**.

9. Se han realizado diversos estudios sobre el plegamiento de los dendrones poli(bencil éter) en torno al centro metálico, tanto en estado sólido como en disolución. A partir de las velocidades de relajación longitudinal T_1 en protón para los complejos paramagnéticos de níquel de generación G0 a G3 **32-35**, se ha postulado que las ramas de los dendrones se pliegan parcialmente en disolución de cloroformo hacia el punto focal del dendrímero, donde está anclado el centro metálico. Una situación similar se ha observado en las estructuras cristalinas de los complejos de paladio de generación G0 a G2 **41-43**.

10. El grado de plegamiento depende del disolvente y así los radios hidrodinámicos medidos en acetona mediante experimentos de DOSY-RMN para los complejos L₃Mo(CO)₃ **16-19** son similares a otros publicados en los que el dendrón se encuentra extendido en presencia de un buen disolvente.

11. Los complejos de níquel **32-35** y los de paladio **40-49** resultaron ser inactivos en la polimerización de etileno usando MAO como cocatalizador, probablemente debido a la disociación del ligando bis(pirazolilo) en las

condiciones de reacción. Un resultado idéntico se obtuvo con los derivados de paladio catiónicos (**50-53**) en copolimerización de CO con *tert*-butilestireno.

12. La disociación del ligando es probablemente también la responsable del comportamiento de los complejos bis(pirazolilo) de molibdeno **54-57** como precursores catalíticos en la reacción de epoxidación del *cis*-cicloocteno con *tert*-butilhidroperóxido (TBHP). La conversión obtenida con estos complejos es independiente de la generación e incluso inferior a la obtenida con el precursor libre de ligando, MoCl₂O₂.

13. En los ensayos realizados con los metalodendrimeros bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano de paladio **19**, **20**, **22-25**, **41-44** y **46-49** en la reacción de Heck, se observaron conversiones similares con todos los catalizadores tras 24 h y cinéticas algo más rápidas para los derivados cloro(metilo) y catiónicos frente a los dicloro debido posiblemente a una mayor estabilidad de los últimos frente a la reducción. En todos los casos aparece un depósito de paladio metálico tras los primeros minutos de reacción, descomposición probablemente facilitada por la labilidad de los ligandos bis(pirazolilo).

14. Con los derivados cloro metilo de paladio **46-49** se hicieron ensayos de reutilización del catalizador, encontrándose actividades iniciales inferiores, probablemente debido a la descomposición parcial del catalizador, pero conversiones similares tras 24 horas de reacción.

15. Los derivados carbeno de paladio **66-69** fueron ensayados también en la reacción de Heck. Estos complejos son mucho más estables en las condiciones de reacción que los de tipo pirazolilo, no observándose precipitación de paladio negro en ningún caso. Además, la actividad catalítica de los derivados carbeno se mantiene estable tras 5 ciclos de reutilización. Sin embargo, estos complejos son inicialmente menos activos que los derivados pirazolilo o que acetato de paladio.

Summary

I- Introduction

Dendrimers are macromolecules prepared by controlled step-wise chemical synthesis leading to well-defined and monodisperse structures. The possibility of modifying their chemical and physical properties by design has permitted applications in diverse areas such as Chemistry, Biology, Medicine or Nanotechnology.¹

One of the most important applications found for these molecules is catalysis.² For this, the active centres are more often bound at the periphery or at the core of the dendrimer. Dendrimers can also be used as separators to bind the catalysts on heterogeneous materials such as silica, or as templates for the synthesis of nanoparticles. One advantage of using dendrimers in catalytic processes is the possibility of recovering the catalyst from the homogeneous environment by different techniques like precipitation or nanofiltration. Besides, dendrimers give rise to uncovered behaviours or modified performances of the active centres well-known as “dendritic effect”.

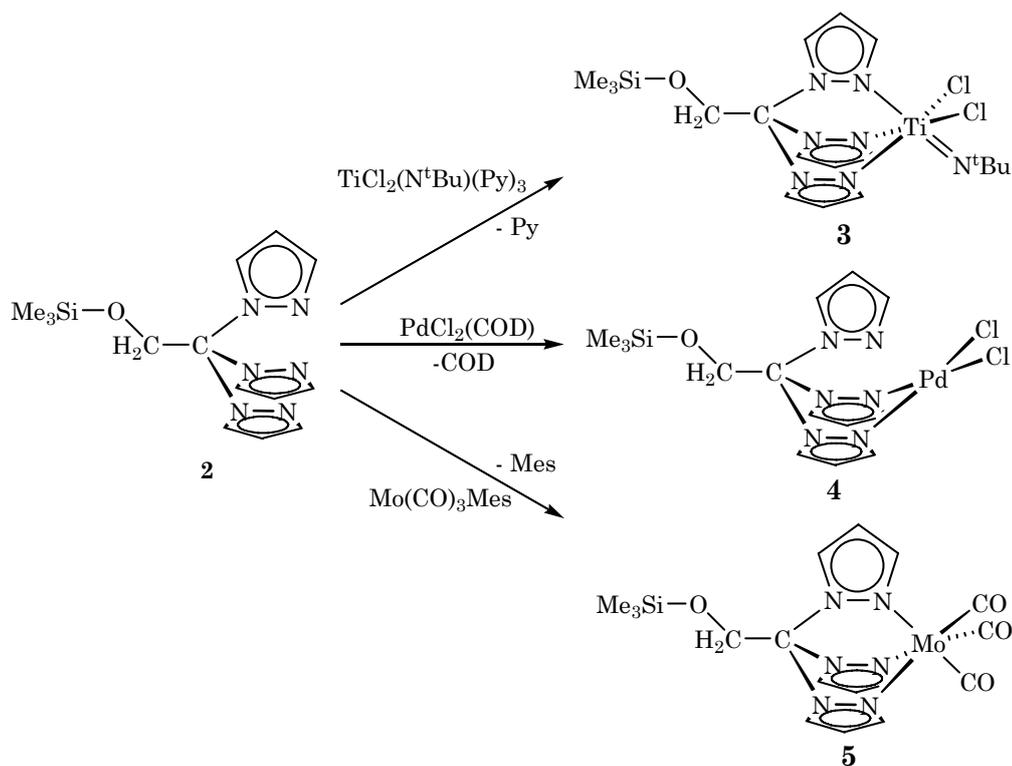
The purpose of this work is the synthesis and structural characterization of dendrimers and metallodendrimers containing poly(pyrazolyl)methane, also known as “scorpionates”, and N-heterocyclic carbene ligands (NHCs) useful to anchor metallic complexes (mainly of group 10) to its structure. Dendritic frameworks of the carbosilane type have been used for the preparation of peripherally decorated metallodendrimers, and Fréchet’s dendrons for the synthesis of focal-point-bounded monometallic complexes. In addition, the compounds synthesized here have been tested as catalytic precursors in different reactions.

¹ (a) D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet, *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, Ed. Wiley, **2001**; (b) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, *29*, 138.

² (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) *Dendrimers IV: Metal Coordination, Self Assembly, Catalysis*, vol. 217, ed. F. Vögtle, C. A. Schalley, Springer-Verlag, Berlin, **2001**, p.163; (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. N. van Leeuwen, *Adv. Catal.*, **2006**, *49*, 71; (e) D. Méry, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1965; (f) R. Andrés, E. de Jesús, J. C. Flores, *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 1161.

II- Synthesis of dendrimers and metallodendrimers containing tris(pyrazolyl)methane anchoring ligands.

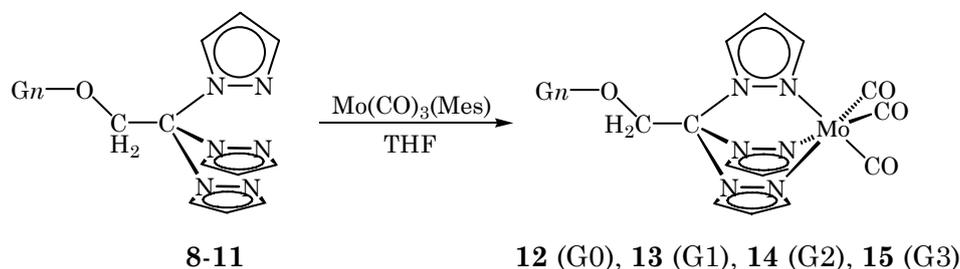
The facile functionalization of chlorotrimethylsilane with $\text{LiC}(\text{pz})_3$ and $\text{NaOCH}_2\text{C}(\text{pz})_3$ salts with allowed the preparation of ligands **1** and **2**. Nevertheless, these compounds showed very different coordination capacities as ligands. Thus, while ligand **2** readily coordinates to titanium, palladium and molybdenum centers, leading to complexes **3-5** (scheme 1), none of the analogous compounds containing derivate **1** could be synthesized. This result can be justified because the N-donor atoms cannot be oriented towards a single metal centre for tridentate coordination, as a result of the steric repulsion between the pyrazol H^5 protons and the trimethylsilyl group in ligand **1**.



Scheme 1. Synthesis of the complexes with the ligand **2**.

The same method of synthesis has been extended to functionalize a carbosilane dendrimer of first generation (**6**) with four $\text{OCH}_2\text{C}(\text{pz})_3$ groups at the periphery. The only derivate isolated from **6** was the tetrametallic molybdenum complex **7**. The synthesis of other tetrametallic compounds from ligand **6** was elusive due to the poor solubility or stability of the reaction products.

The solubility problem is overcome using Fréchet's dendrons functionalized at the focal point with the ligand (dendrimers **8-11**). These dendronized ligands were useful for the synthesis of related monometallic molybdenum complexes **12-15** (scheme 2).



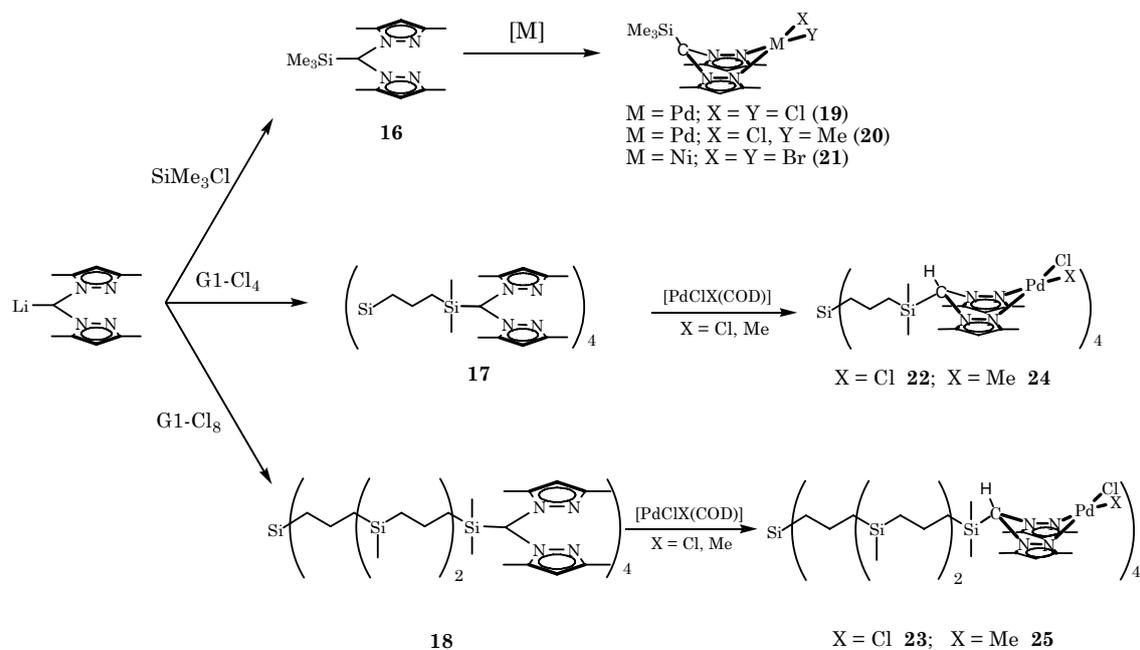
Scheme 2. Synthesis of the dendritic complexes **12-15**.

The hydrodynamic radii of these complexes were estimated by diffusion NMR measurements in acetone- d_6 at 25 °C (DOSY experiments). Radii in acetone are similar to those reported by Riley et al. for Fréchet's dendrons dissolved in good solvents where the branches are expected to be extended.³

III- Synthesis of dendrimers and metallodendrimers containing bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methane anchoring ligands

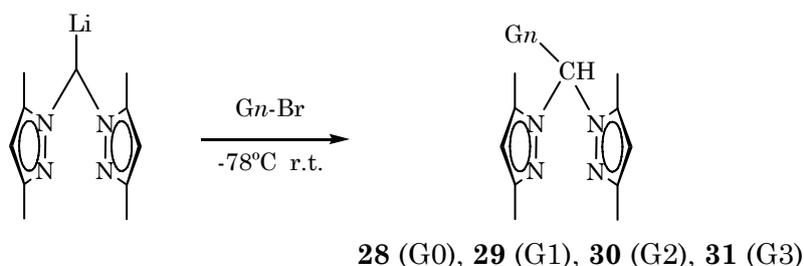
The use of bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methane ligands instead of unsubstituted tris(pyrazolyl)methane increases the solubility of peripheral carbosilane metallodendrimers and relieves the steric repulsion between the pyrazolyl rings and the substituents at the methane position. The reaction of $\text{LiCH}(\text{3,5-Me}_2\text{pz})_2$ salt with the chlorosilanes SiMe_3Cl , G1-Cl_4 y G2-Cl_8 readily yielded the dendritic ligands **16-18**. Their metallation afforded monometallic and metallodendritic palladium complexes **19-25** (scheme 3).

³ J. M. Riley, S. Alkan, A. Chen., M. Shapiro, W. A. Khan, W. R. Murphy Jr., J. E. Janson, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1797.



Scheme 3. Synthesis of the carbosilane type dendrimers and metallodendrimers.

Ligands **28-31** bearing Fréchet-type dendrons up to the third generation were synthesized in high yields by reaction of $\text{LiCH}(\text{3,5-Me}_2\text{pz})_2$ with the bromo-functionalized dendrons (scheme 4). In contrast, the reaction of G0 or G1-Br with $\text{NaOCOCH}(\text{3,5-Me}_2\text{pz})_2$ gave ligands **26** and **27** in poor yields and resulted inadequate for the synthesis of high-generation dendrimers.



Scheme 4. Synthesis of the dendritic ligands **28-31**.

The reaction of ligands **28-31** with the complexes $[\text{Ni}(\text{DME})\text{Br}_2]$, $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pd}(\text{COD})\text{ClMe}]$ and $[\text{MoCl}_2\text{O}_2]$ afforded the corresponding monometallic metallodendrimers (figure 1).⁴ Additionally, the palladium complexes **40** and **45** were synthesized starting from ligand **26**.

⁴ (a) K. Li, J. Darkwa, I. A. Guzei, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *660*, 108; (b) S. M. Nelana, J. Darkwa, I. A. Guzei, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 1835; (c) A. Michaud, F.-G. Fontaine, D. Zargarian, *Inorg. Chim. Acta.*, **2006**, *359*, 2592; (d) N. Baho, D. Zargarian, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 299; (e) A. M. Santos, F. E. Kühn, K. Bruus-Jensen, I. Lucas, C. C. Romão, E. Herdtweck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 1332.

The abstraction of the chloride ligand of the palladium complexes **46-49** by the salt Na(BAr^F), in the presence of acetonitrile, afforded the cationic palladium derivatives **50-53**.

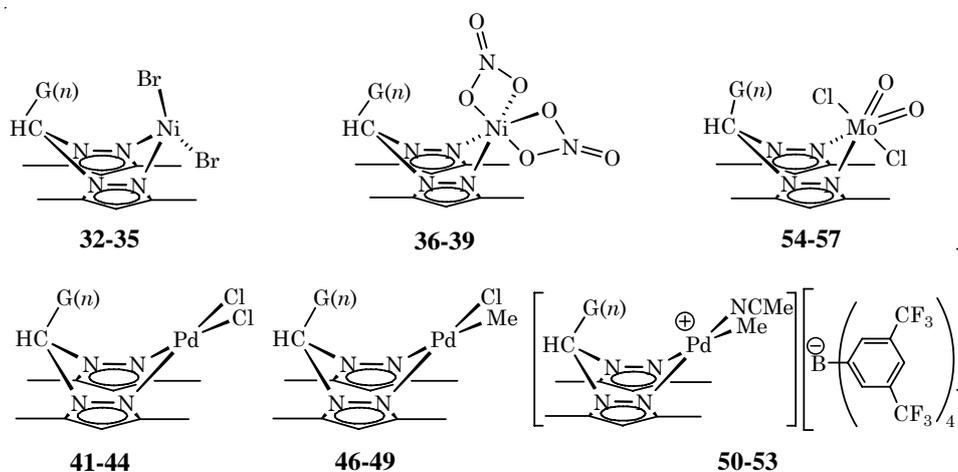


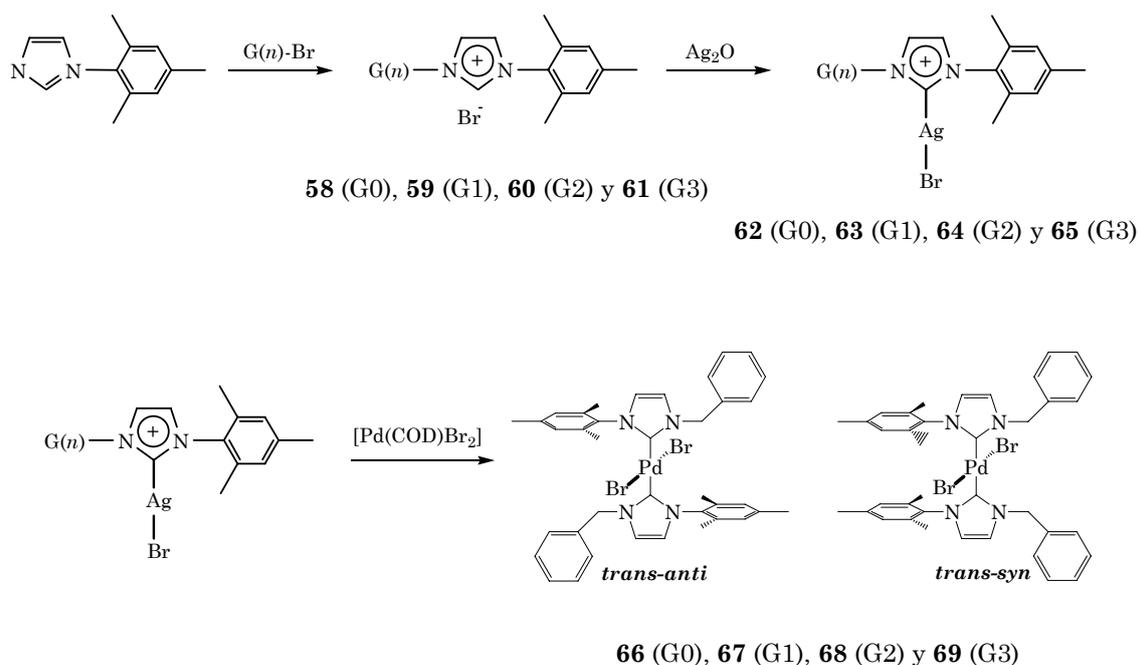
Figure 1. Metallogen dendrimers synthesized using the bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methane ligand.

The nickel complexes are paramagnetic, nevertheless the dibromo (**32-35**) and the dinitrate (**36-39**) derivatives could be characterized by ¹H-NMR. Using the paramagnetic longitudinal relaxation times T_1 , the average distances Ni···H have been calculated for the protons near the metal centre in the compounds **32-35**. These calculations are consistent with a boat disposition of the bis(pyrazolyl)methane ligand independent of the generation. Moreover, the average distances of all protons in G3 complex (**35**) to the metal have been determined in solution. The result of this study is in agreement with backfolding of the dendritic branches to the focal point in CDCl₃ solutions.

X-ray diffraction studies carried out for palladium complexes **41-43** also support the dendrimer backfolding. Although the dispositions in the solid state are conditioned by the crystallization forces, it can be noted how the dendron is backfolded in the complex **43**, in a disposition very similar to that determined for the nickel complexes in solution.

IV- Synthesis of dendrimers and metallodendrimers containing N-heterocyclic carbene ligands (NHCs)

The reaction of 1-mesitylimidazol with Fréchet's bromo-dendrons lead to the formation of the imidazolium salts **58-61** which are useful precursors for the synthesis of N-heterocyclic carbene transition metal complexes. The reaction of these salts with Ag_2O , following the method reported by Lin et al.,⁵ produced the dendronized NHCs silver complexes **62-65** (scheme 5). These compounds were prepared because of their ability as carbene-transfer agent in the synthesis of different metal complexes. Moreover, their use avoids the formation of abnormal carbenes that occurs in the metal precursor when the ligand has bulky substituents.⁶ From the silver complexes, the expected palladium compounds **66-69** were synthesized and are isolated as a mixture of *syn-trans* and *anti-trans* isomers in a 65/35 ratio.



Scheme 5. Synthesis of the dendrimers and the metallodendrimers containing NHCs ligands.

⁵ H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics*, **1998**, *17*, 972.

⁶ H. Label, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5046.

V- Catalytic testings

Nickel **32-35** and palladium **40-49** complexes were used as precursors for the polymerization of ethylene. Additionally, the cationic palladium compounds **50-53** were tested as catalysts for the copolymerization reaction between CO and *tert*-butylstyrene.⁷ All the complexes were inactive in these reactions, a result consistent with the dissociation of the bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methane ligand under catalytic conditions.⁸ Ligand dissociation possibly also occurs in the epoxidation of *cis*-cyclooctene with *tert*-butylhydroperoxide using molybdenum complexes **54-57** as catalytic precursors.⁹ Kinetics are independent of the generation and even slower than that observed for the ligand-free complex MoCl₂O₂. This result is similar to that reported by Colbran et al. who found that decomposition of dioxo(pentaarylcyclopentadienido)molybdenum complexes, during the catalytic reaction, gives a much more active non-cyclopentadienido-containing species.¹⁰

On the other hand, all the palladium metallodendrimers containing bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methane ligands were tested as catalysts for the Heck reaction between 4-iodotoluene and methyl acrylate, using triethylamine as a base, at 80 °C in acetonitrile.¹¹ The conversion after 24 h is similar for all compounds, observing faster kinetics for chloro(methyl) and cationic than for dichloro derivatives. Palladium black precipitates in a few minutes in all the reactions because of the partial decomposition of the catalysts.

The carbene complexes **66-69** were also tested in the Heck reaction. These complexes are far more stable than pyrazolyl compounds, and their activity is maintained fairly constant during 5 reuse experiments, without palladium black precipitation. However, the initial activity of the carbene complexes is lower than that of the pyrazolyl complexes or palladium acetate.

⁷ (a) J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Chem. Commun.*, **2005**, 5217; (b) J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, *Organometallics*, **2006**, *25*, 3045; (c) J. M. Benito, E. de Jesús, F. J. de la Mata, J. C. Flores, R. Gómez, P. Gómez-Sal *Organometallics*, **2006**, *25*, 3876.

⁸ S. Tsuji, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics*, **1999**, *18*, 4758.

⁹ A. M. Santos, F. E. Kühn, K. Bruus-Jensen, I. Lucas, C. C. Romão, E. Herdweck, *Dalton Trans.*, **2001**, 1332;

¹⁰ M. Pratt, J. B. Harper, S. B. Colbran, *Dalton Trans.*, **2007**, 2746.

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

