

(19) OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

(21) ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 239 901**

(21) Número de solicitud: **200400714**

(51) Int. Cl.:

C07F 17/00 (2006.01)

C07F 17/02 (2006.01)

C07C 13/28 (2006.01)

(12)

PATENTE DE INVENCIÓN

B1

(22) Fecha de presentación: **23.03.2004**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2005**

Fecha de la concesión: **25.10.2006**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **01.12.2006**

(54) Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.12.2006

(73) Titular/es: **Universitat Jaume I
Vicent Sos Baynat, s/n
12006 Castellón, ES
Universidad Politécnica de Valencia y
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

(72) Inventor/es: **Peris Fajarnes, Eduardo Víctor;
Mata Martínez, José Antonio;
Márquez Linares, Francisco Manuel y
Sabater Picot, María José**

(74) Agente: **Fernández Prieto, Ángel**

(54) Título: **Metalodendritas.**

(57) Resumen:

Metalodendritas.

Nuevas moléculas hiperramificadas que incorporan metales en su estructura, denominadas metalodendritas, cuya conformación cambia de forma reversible frente a un estímulo red-ox, y su aplicación de las mismas como interruptores moleculares. Preferentemente dichas metalodendritas contienen unidades estructurales de ferroceno-ferrocincio.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Metalodendritas.

5 Campo de la invención

La invención se relaciona en general con nuevas moléculas hiperramificadas que incorporan metales en su estructura, denominadas metalodendritas, cuya conformación cambia de forma reversible frente a un estímulo red-ox. Asimismo, la invención se relaciona con su empleo como interruptores moleculares.

10 Antecedentes de la invención

Las macromoléculas hiperramificadas, denominadas dendrímeros, que incorporan uno o más metales en su estructura presentan características fisico-químicas específicas que permiten que sean fácilmente empleadas como interruptores moleculares. El interés en el desarrollo de las mismas se basa en la capacidad de obtener materiales altamente ordenados con propiedades magnéticas electrónicas y ópticas de interés tecnológico, y en este sentido, en su empleo como interruptores moleculares. El término interruptor molecular se define como un conjunto de sistemas moleculares discretos que permite realizar movimientos mecánicos (output) cuando son sometidos a un estímulo externo (input).

20 El documento Peruga, A., et al., J. Organometallic Chem., 637-639 (2001) 191-197, "Facile synthesis of bidimensional ferrocenyl-based branched oligomers by palladium-catalyzed coupling reactions", describe un procedimiento para la síntesis de una metalodendrita. Dicha metalodendrita es un complejo metálico bidimensional en forma de estrella, que frente a un estímulo red-ox aumenta sus dimensiones moleculares estirándose por la repulsión que se produce entre los ferrocenos que contienen átomos de Fe²⁺ y que son oxidados a Fe³⁺. Esta metalodendrita presenta una serie de inconvenientes, tales como su solubilidad muy limitada a determinados disolventes o medios de reacción. Por tanto no puede ser utilizada en disolución en cualquier medio de reacción en la que ésta no sea soluble. Asimismo, esta metalodendrita no es estable en todos los medios de reacción en los que podría utilizarse, y la variación que sufre de sus dimensiones moleculares en respuesta a un estímulo red-ox no es suficientemente marcada.

30 Sería importante conseguir interruptores moleculares fáciles de síntesis, solubles en diferentes medios y que presenten una significativa variación, por ejemplo en sus dimensiones, frente variaciones redox.

35 Existe por lo tanto la necesidad de proporcionar, metalodendritas alternativas que superen parte o la totalidad de los inconvenientes del estado de la técnica y que por lo tanto puedan tener una aplicación industrial.

Compendio de la invención

40 La presente invención se enfrenta al problema de proporcionar una metalodendrita alternativa que supere parte o la totalidad de los inconvenientes de la metalodendrita del estado de la técnica, mencionados anteriormente.

45 La solución aportada por la presente invención se basa en que los inventores han observado que, por una parte es posible modular la solubilidad en los distintos disolventes de las metalodendritas mediante la introducción de grupos o sustituyentes, que no producen un impedimento estérico que impida su cambio conformacional. Asimismo, los inventores han observado sorprendentemente que cuando los elementos ferroceno se colocan, además de en la periferia, en el centro de la estructura se produce un cambio conformacional mucho más drástico, unidireccional.

50 Por lo tanto en un aspecto la invención proporciona una nueva metalodendrita seleccionada entre el grupo de las metalodendritas A) con una estructura bidimensional, simétrica (Fórmula 1) y el grupo de las metalodendritas B) que adicionalmente a los ferrocenos en dichas hiperramificaciones comprenden un ferroceno central (Fórmula 2).

55 Entre las ventajas de las nuevas metalodendritas puede mencionarse la posibilidad de seleccionar una determinada metalodendrita con unas características de solubilidad determinadas dependiendo del medio de reacción en el que se desee aplicar. Otra ventaja adicional de estas metalodendritas consiste en que tanto las de grupo A), por tener un mayor "core" central, como las del grupo B) por la presencia de un ferroceno central, presentan un mayor tamaño molecular y una respuesta en el cambio conformacional más drástico. Adicionalmente, las metalodendritas con un ferroceno central del grupo B) sufren un cambio conformacional unidireccional del 100%, lo que aumenta su posibilidad de respuesta enormemente.

60 Breve descripción de las figuras

Figura 1. Representa el esquema de síntesis de una metalodendrita del grupo B) y el cambio conformacional reversible que sufre frente a un estímulo red-ox.

65 Descripción de la invención

La presente invención proporciona una metalodendrita seleccionada del grupo A) ó B) donde:

ES 2 239 901 B1

las metalodendritas del grupo A) presentan la fórmula 1:

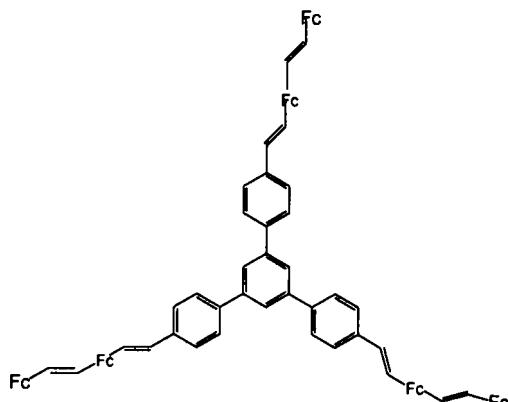
Fórmula 1

5

10

15

20



donde, uno o más de los sustituyentes hidrógenos presentes en la misma pueden ser independientemente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo formado por halógenos, grupos R, arilo, -OH, -OR, -COOH, -COOR, -OCOR, -CHO, -SO₃H, -CN, -COR, -CH₂NR₁R₂ donde R se selecciona del grupo formado por los grupos alquilo C₁-C₆ lineal, ramificado y cíclico, y donde R₁ y R₂ pueden ser independientemente iguales o diferentes entre sí, hidrógeno o un grupo R;

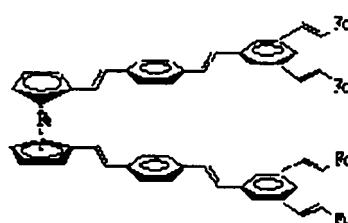
25 Fc es la estructura ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-M-($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$)-, donde M es un metal coordinado a los dos anillos de ciclopentadienilo ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) y ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$), seleccionado entre Fe, Ni, Co, Zr, Ru, Cr, Zr, Hf, Ti, Mo, Nb, W y V; y
30

las metalodendritas del grupo B) presentan la fórmula estructural siguiente:

Fórmula 2

35

40



45 donde uno o más de los sustituyentes hidrógenos presentes en la misma pueden ser independientemente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo formado por halógenos, grupos R, arilo, -OH, -OR, -COOH, -COOR, -OCOR, -CHO, -SO₃H, -CN, -COR, -CH₂NR₁R₂ donde R se selecciona del grupo formado por los grupos alquilo C₁-C₆ lineal, ramificado y cíclico, y donde R₁ y R₂ pueden ser independientemente iguales o diferentes entre sí, hidrógeno o un grupo R;
50

Fc es la estructura ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-M-($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$)-, donde M es un metal coordinado a los dos anillos de ciclopentadienilo ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) y ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$), seleccionado entre Fe, Ni, Co, Zr, Ru, Cr, Zr, Hf, Ti, Mo, Nb, W y V; y

55 el átomo de hierro central puede ser un metal distinto del Fe seleccionado entre Ni, Co, Zr, Ru, Cr, Zr, Hf, Ti, M ó, Nb., W y V. Asimismo, el número de unidades estructurales [-CH=CH-C₆C₄-], es decir de anillos benceno separados por dobles enlaces C=C, en dichas ramificaciones puede estar comprendido entre 1 y 5.

60 Los sustituyentes sobre la metalodendrita del grupo A) o sobre la metalodendrita del grupo B) son preferentemente sustituyentes que no impliquen impedimentos estemos en el cambio conformacional de las mismas, y que puedan mermar su capacidad de sufrir un cambio conformacional máximo.

En una realización particular Fc representa ferroceno-ferrocino. En otra realización particular, la metalodendrita del grupo B) presenta un átomo de Fe en el centro de la misma.

65 Estas nuevas metalodendritas proporcionadas por la presente invención, en adelante metalodendritas de la invención, reaccionan de forma reversible frente a un estímulo red-ox. El estímulo red-ox es cualquier combinación de un a ente oxi ante y un agente reductor, de modo que el agente oxidante sea capaz de oxidar la metalodendrita, en parti-

cular, los átomos de metal desde un estado de oxidación inicial a un estado de oxidación superior y, a continuación, el agente reductor sea capaz de reducir los átomos de metal al estado de oxidación de partida. La oxidación de dichos átomos de metal provoca un aumento de la carga positiva en la metalodendrita y esto conduce a una fuerte repulsión electrostática entre ellas, que conduce a un significativo aumento del tamaño de la misma y al cambio conformacional para minimizar dichas repulsiones.

Este tipo de metalodendritas que reaccionan de forma reversible se utilizan como interruptores moleculares. Dicha reversibilidad ha sido comprobada mediante estudios de voltametría cíclica.

El tipo de cambio conformacional que sufre una metalodendrita del grupo A) es bidimensional dando lugar a una elongación de las ramificaciones. En las metalodendritas del grupo B) (ver Figura 1) dicho cambio es mucho más drástico, puesto que el elemento estructural central ferroceno - $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-M}\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$ -, gira sobre sí mismo, a modo de una bisagra, originando una conformación *anti*, totalmente expandida en una sola dirección. Los cambios conformacionales han sido comprobados mediante técnicas de caracterización espectroscópica, en particular, resonancia magnética nuclear (RMN) y difracción de rayos-X. Las metalodendritas del grupo B) presentan dos ramificaciones idénticas, que se solapan de modo que los bencenos se solapan igualmente contribuyendo a una gran estabilidad de las mismas en su conformación plegada. Dicho solapamiento de los anillos bencénicos estabilizan la estructura mediante interacciones de tipo pi-pi. A mayor número de anillos benceno en cada ramificación mayor es la estabilidad de la metalodendrita.

Las metalodendritas se obtienen mediante el procedimiento general descrito en la referencia mencionada caracterizado por el empleo del catalizador sin-di m-cloro)-bis[o-(bencilfenilfosfina)bencil]dipaladio (II). Dos realizaciones particulares del procedimiento de obtención se describen posteriormente (ver Ejemplos 1 y 2). Cualquier variante para otra realización particular resulta evidente para un experto en la materia a la vista del documento mencionado y el conocimiento general común.

Las metalodendritas de la invención tienen aplicación como interruptores moleculares. Las aplicaciones de estas nuevas metalodendritas derivan de las propiedades particulares de las mismas, ya que ofrecen la posibilidad de preparar sistemas conjugados que ofrezcan la posibilidad de la comunicación, electrónica entre las subunidades terminales, siendo esto de interés particular en términos de modular propiedades electrónicas de los materiales. Entre las aplicaciones de las metalodendritas de la invención destaca su utilización como sensor de procesos red-ox, por ejemplo, como sensor de la presencia de monóxido de carbono. Entre otras aplicaciones puede citarse asimismo su utilización en el diseño de máquinas a escala molecular, en sistemas de detección molecular, diseño de interruptores químicamente controlados, almacenamiento de información, entre otros.

Los siguientes Ejemplos ilustrativos de la invención no deben ser interpretados como limitativos del ámbito de protección de la misma.

Ejemplos

Ejemplo 1

Síntesis de $\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_3[-\text{CH=CH-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\}_2\}$

Una suspensión de la olefina 1,3-bis{-CH=CH-($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$)-Fe -($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)}-5-CH₂=CH-C₆H₃ (200 mg, 0,4 mmol), Fe{($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$)-CH=CH-C₆H₄-Br}₂ (105 mg, 0,2 mmol), acetato sódico anhídrido (40 mg, 0,6 mmol), bromuro de tetra-butilamonio (40 mg, 0,2 mmol) y 20 mg de sin-di(m-cloro)-bis[o-(bencilfenilfosfina)bencil]dipaladio (II) en DMA (N,N-dimetilcetamida) (12 ml) se calentó a 130°C durante 5 h. El crudo de la reacción se llevó a sequedad bajo presión reducida (13 mm Hg) y se realizó una extracción con agua/diclorometano. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico y se purificó mediante cromatografía de columna con gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de hexano/diclorometano en relación 2:1. El producto fue recristalizado utilizando una mezcla de diclorometano/hexano. El rendimiento fue del 62%.

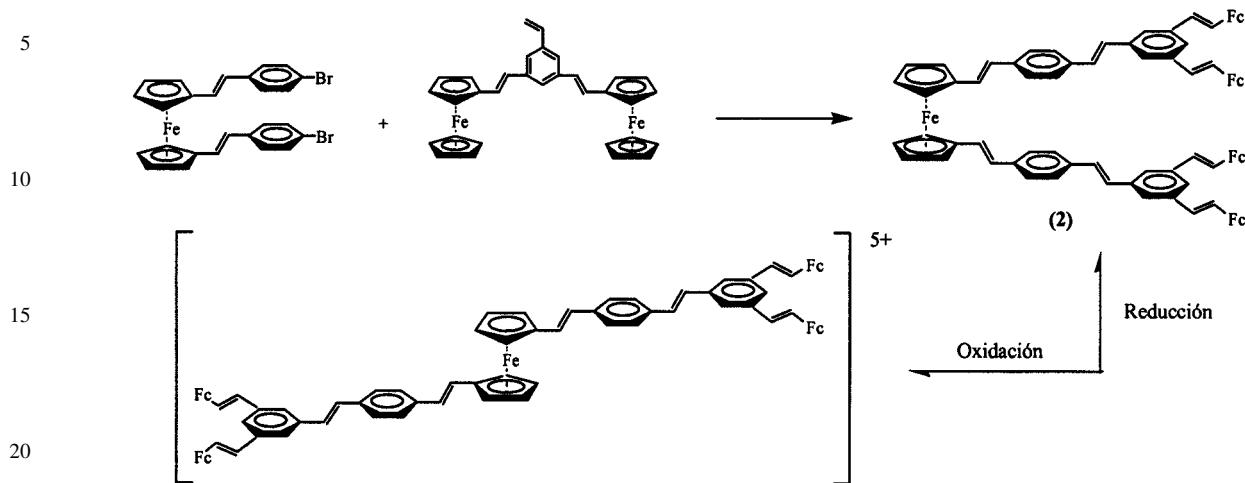
En la Figura 1 se representa esquematizada la síntesis de dicho compuesto del grupo de metalodendritas B), junto con el cambio conformacional que sufre dicha metalodendrita en presencia de un estímulo red-ox.

55

60

65

Figura 1



Ejemplo 2

25 Síntesis de $(E,E)-\{(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^5-C_5H_4)-CH=CH-(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)-CH=CH-C_6H_4\}_3-C_6H_3$

Una suspensión de 0,5 mmol de $(E)-(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^5-C_5H_4)-CH=CH-(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_4)-CH=CH_2$, 0,6 mmol de 1,3,5-(4-bromofenil)benceno, 2,6 mmol de acetato sódico anhidro, 0,2 mmol de bromuro de tetrabutilamonio y 0,02 mmol de sin-di(m-cloro)-bis[o-(bencilfenilfosfina)bencil]dipaladio (II) en DMF (N,N-dimetilformamida) se calentó a 30 130°C durante 20 horas. El crudo de la reacción se llevó a sequedad bajo presión reducida (13 mm Hg) y se realizó una extracción con $H_2O/NaHCO_3$ y CH_2Cl_2 . La fase orgánica se secó sobre $MgSO_4$ y se purificó mediante cromatografía de columna con gel de sílice, usando como eluyente una mezcla de hexano y CH_2Cl_2 en relación 1:1. El rendimiento fue del 80%.

35

40

45

50

55

60

65

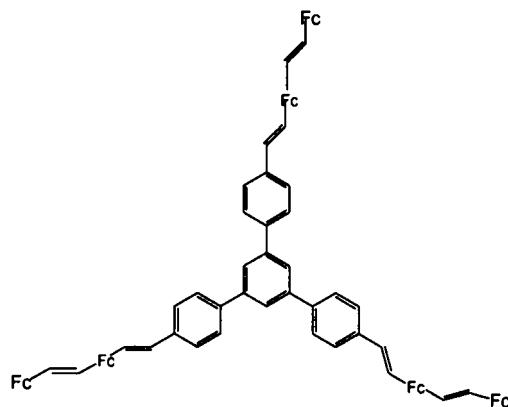
ES 2 239 901 B1

REIVINDICACIONES

1. Una metalodendrita seleccionada entre el grupo de metalodendritas A) de fórmula estructural:

5

Fórmula 1



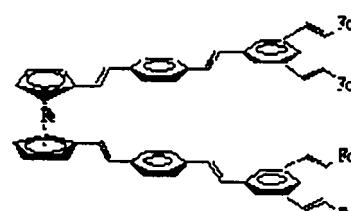
25 donde, uno o más de los sustituyentes hidrógenos presentes en la misma pueden ser independientemente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo formado por halógenos, grupos R, arilo, -OH, -OR, -COOH, -COOR, -OCOR, -CHO, -SO₃H, -CN, -COR, -CH₂NR₁R₂ donde R se selecciona del grupo formado por los grupos alquilo C₁-C₆ lineal, ramificado y cíclico, y donde R₁ y R₂ pueden ser independientemente iguales o diferentes entre sí, hidrógeno o un grupo R; y

30 Fc es la estructura ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-M-($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$)-, donde M es un metal coordinado a los dos anillos de ciclopentadienilo ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) y ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$), seleccionado entre Fe, Ni, Co, Zr, Ru, Cr, Zr, Hf, Ti, Mo, Nb, W y Y; y

una metalodendrita del grupo B) de fórmula estructural:

35

Fórmula 2



50 donde uno o más de los sustituyentes hidrógenos presentes en la misma pueden ser independientemente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo formado por halógenos, grupos R, arilo, -OH, -OR, -COOH, -COOR, -OCOR, -CHO, -SO₃H, -CN, -COR, -CH₂NR₁R₂ donde R se selecciona del grupo formado por los grupos alquilo C₁-C₆ lineal, ramificado y cíclico, y donde R₁ y R₂ pueden ser independientemente iguales o diferentes entre sí, hidrógeno o un grupo R;

55 Fc es la estructura ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-M-($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$)-, donde M es un metal coordinado a los dos anillos de ciclopentadienilo ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) y ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$), seleccionado entre Fe, Ni, Co, Zr, Ru, Cr, Zr, Hf, Ti, Mo, Nb, W y V;

el átomo de hierro central puede ser un metal distinto del Fe seleccionado entre Ni, Co, Zr, Ru, Cr, Zr, Hf, Ti, Mo, Nb, W y V;

60 y el número de unidades estructurales [-CH=H-C₆C₄-], está comprendido entre 1 y 5.

2. Una metalodendrita según la reivindicación 1, donde Fc representa ferroceno-ferricinio.

65 3. Una metalodendrita según la reivindicación 1, donde en la estructura la metalodendrita del grupo B) presenta un átomo de Fe en el centro de la misma.

4. Empleo de una metalodendrita según la reivindicación 1, como interruptor molecular.

ES 2 239 901 B1

5. Empleo de una metalodendrita según la reivindicación 1, como sensor para la detección de monóxido de carbono.

6. Empleo de una metalodendrita según la reivindicación 1, en el diseño de máquinas a escala molecular, en sistemas de detección molecular, diseño de interruptores químicamente controlados, y/o almacenamiento de información.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

(11) ES 2 239 901
(21) Nº de solicitud: 200400714
(22) Fecha de presentación de la solicitud: 23.03.2004
(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) Int. Cl.7: C07F 17/00, 17/02, C07C 13/28

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	E. PERIS "From long-chain conjugated oligomers to dendrimers: Synthesis and physical properties of phenyl-ethenyl-ferrocenyl containing one- and two-dimensional complexes", Coordination Chem. Rev., febrero 2004, Vol. 248, nº 3-4, páginas 279-297, compuestos 8-Fc-5, 3-Fc-3, 4-Fc-6, 6-Fc-6.	1-3
X	J.A. MATA et al. "Pd-mediated synthesis of linked conjugated tri- and penta-ferrocenyl complexes", Inorg. Chim. Acta, 2003, Vol. 343, páginas 175-182, compuesto 4.	1-3
X	A. PERUGA et al. "Facile synthesis of bidimensional ferrocenyl-based branched oligomers by palladium-catalyzed coupling reactions", J. Organometallic Chem., 2001, Vol. 637-639, páginas 191-197, compuestos 5,6.	1-3
X	J. PALOMERO et al. "Facile synthesis of first generation ferrocene dendrimers by a convergent approach using ditopic conjugated dendrons", New J. Chem., 2002, Vol. 26, páginas 291-297, compuestos 7-Fc-3, 8-Fc-6, 9-Fc-6.	1-3
A	C. KIM et al. "Ferrocene end-capped dendrimer: Synthesis and application to CO gas sensor", Synthetic Metals, 2001, Vol. 123, páginas 493-496.	5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 07.06.2005	Examinador E. Dávila Muro	Página 1/1
--	------------------------------	---------------