

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA
FACULTAD DE QUÍMICA

TRABAJO FIN DE MÁSTER

SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE NUEVOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CONTENIENDO LIGANDOS DE TIPO PORFIRINA

PEDRO JOSÉ GONZÁLEZ LISTE

2013

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2012-2013

D. Pedro José González Liste, Licenciado en Química, ha realizado la Memoria titulada **“SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE NUEVOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CONTENIENDO LIGANDOS DE TIPO PORFIRINA”** bajo la dirección de Sergio E. García Garrido, Investigador Ramón y Cajal del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

Los directores certifican que la citada Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del **Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible** correspondiente al Curso Académico 2012-2013.

Oviedo, Julio 2013

Fdo.: Pedro José González Liste

Fdo.: Dr. Sergio Emilio García Garrido

Director

Fdo.: Dr. Ricardo Llavona Guerra

Tutor

I.-INTRODUCCIÓN	1
II.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS	15
II.1.- Preparación de los sistemas porfirínicos de partida.	15
II.1.1.- Síntesis del aldehído de partida 4-{(trimetilsilil)etnil}benzaldehído.	18
II.1.2.- Síntesis de la porfirina precursora <i>meso</i>-5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc (II).	19
II.2.- Síntesis y caracterización de los derivados fosfinoporfirina <i>meso</i>-5,10,15,20-tetrakis[4-{(difenilfosfino)etnil}fenil]porfirina y <i>meso</i>-5,10,15,20-tetrakis[4-{(difenilfosfino)etnil}fenil]porfirina de zinc (II).	24
II.3.- Síntesis y caracterización de los complejos areno-rutenio(II) <i>meso</i>-5,10,15,20-tetrakis{4-([RuCl₂(η^6-areno)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina y <i>meso</i>-5,10,15,20-tetrakis{4-([RuCl₂(η^6-areno)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina de zinc (II) (areno = C₆H₆, C₆Me₆, <i>p</i>-cimeno).	30
II.4.- Síntesis y caracterización de los complejos bis(alilo)-rutenio(IV) <i>meso</i>-5,10,15,20-tetrakis{4-([RuCl₂(η^3:η^3-C₁₀H₁₆)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina y <i>meso</i>-5,10,15,20-tetrakis{4-([RuCl₂(η^3:η^3-C₁₀H₁₆)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina de zinc (II) (C₁₀H₁₆ = 2,7-dimetilocta-2,6-dien-1,8-diilo).	32
III.-CONCLUSIONES	36
IV.-PARTE EXPERIMENTAL	39
IV.1.-Condiciones generales de reacción.	39
IV.2.-Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos.	39
IV.3.-Preparación de los compuestos de partida.	40

IV.4.- Síntesis y caracterización del 4-{(trimetilsilil)etnil}benzaldehído.	41
IV.5.- Síntesis y caracterización de la <i>meso</i> -5,10,15,20-tetrakis[4-{(trimetilsilil)etnil}fenil]porfirina de zinc (II).	43
IV.6.- Síntesis y caracterización de la <i>meso</i> -5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc (II).	44
IV.7.- Síntesis y caracterización de la <i>meso</i> -5,10,15,20-tetrakis[4-{(difenilfosfino)etnil}fenil]porfirina.	46
IV.8.- Síntesis y caracterización de la <i>meso</i> -5,10,15,20-tetrakis[4-{(difenilfosfino)etnil}fenil]porfirina de zinc (II).	48
IV.9.- Síntesis y caracterización de los complejos areno-rutenio (II) <i>meso</i> -5,10,15,20-tetrakis{4-([{RuCl ₂ (η^6 -areno)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina y <i>meso</i> -5,10,15,20-tetrakis{4-([{RuCl ₂ (η^6 -areno)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina de zinc (II).	50
IV.10.- Síntesis y caracterización de los complejos bis(alilo)-rutenio(IV) <i>meso</i> -5,10,15,20-tetrakis{4-([{(RuCl ₂)(η^3 : η^3 -C ₁₀ H ₁₆)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina y <i>meso</i> -5,10,15,20-tetrakis{4-([{(RuCl ₂)(η^3 : η^3 -C ₁₀ H ₁₆)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina de zinc (II).	59

LISTA DE ABREVIATURAS

AcO ⁻	acetato
DMSO	dimetilsulfóxido
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
DDQH ₂	2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-hidroquinona
Et	etilo
Equiv.	equivalente
IR	infrarrojo
ν	número de onda
LiHMDS	hexametildisilazano de litio
M	molar
Me	metilo
N	normal
<i>p</i> -cimeno	1-isopropil-4-metilbenceno
Ph	fenilo
RMN	resonancia magnética nuclear
s	singulete
sa	singulete ancho
d	doblete
m	multiplete
sept	septuplete
ppm	partes por millón
Hz	hertzios
DEPT	distorsionless enhancement by polarization transfer
δ	desplazamiento químico
<i>J</i>	constante de acoplamiento
T	temperatura
t.a.	temperatura ambiente
^t Bu	tert-butilo
THF	tetrahidrofurano
TMS	tetrametilsilano
TFA	ácido trifluoroacético

Introducción

I.-INTRODUCCIÓN

Las porfirinas son compuestos orgánicos macrocíclicos cuyo esqueleto principal está constituido por cuatro anillos de pirrol unidos a través de sus carbonos en posición α por cuatro puentes de tipo metino (Figura 1a). Este tipo de compuestos han sido ampliamente estudiados desde hace ya más de un siglo debido principalmente a que juegan un papel fundamental en multitud de procesos biológicos.¹ Así, derivados porfirínicos tales como el grupo hemo (Figura 1b) o la clorofila de tipo a (Figura 1c) se encuentran directamente relacionados con procesos tan trascendentales para la vida como el transporte y almacenamiento de oxígeno o la fotosíntesis, respectivamente.



Figura 1: Estructuras de a) Esqueleto de la porfirina; b) Grupo hemo; c) Clorofila a.

Los derivados porfirínicos presentan una serie de características estructurales muy particulares como son su alta aromaticidad, simetría y planaridad. Además, son capaces de albergar en su interior un gran número de elementos de la Tabla Periódica,

¹ (a) D. Dolphin, *The Porphyrins*, Vol. 1 y 2, Academic Press, New York, **1979**. (b) *The Porphyrin Handbook*, Vol. 1-10, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, Academic Press, San Diego, **2000**. (c) *The Porphyrin Handbook*, Vol. 11-20, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, Academic Press, San Diego, **2003**. (d) *Handbook of Porphyrin Science*, Vol. 1-10, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, World Scientific Publishing, Singapore, **2010**. (e) *Handbook of Porphyrin Science*, Vol. 11-15, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, World Scientific Publishing, Singapore, **2011**. (f) *Handbook of Porphyrin Science*, Vol. 16-25, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, World Scientific Publishing, Singapore, **2012**.

fundamentalmente metales, a través de su coordinación con los cuatro átomos de nitrógeno de los anillos pirrólicos. Estas características hacen de las porfirinas macromoléculas referente en muchos ámbitos de la química, con aplicaciones en campos tan diversos como la ciencia de materiales, química supramolecular, óptica, catálisis, transformación y almacenamiento de energía o medicina, entre otros.^{1,2} Por todo ello, la funcionalización de los anillos de porfirina con diferentes sustituyentes ha recibido una considerable atención por parte de la comunidad científica, ya que este tipo de modificaciones alteran la naturaleza tanto estérica como electrónica de las porfirinas pudiendo dar lugar a nuevas moléculas que presenten propiedades interesantes.^{1,2}

En este sentido, las porfirinas ofrecen la posibilidad de tener diversos sustituyentes y en distintos patrones específicos alrededor de la periferia del macrociclo. El control sintético sobre las entidades moleculares unidas a la periferia facilita el diseño y la síntesis de porfirinas para aplicaciones específicas. Así, las porfirinas ofrecen dos tipos de sustitución, las de las posiciones β -pirrólicas, que requieren la introducción de sustituyentes en la síntesis previa de las unidades pirrólicas, y la de las posiciones puente, denominadas *meso*, que pueden ser sustituidas en el proceso de síntesis del anillo (Figura 2). Las porfirinas β -sustituidas tienen la ventaja de su similitud con las porfirinas de origen biológico (ver Figura 1b,c), mientras que las *meso*-

² (a) W. M. Sharman, J. E. van Lier, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**, *4*, 441-453. (b) M. Graça, H. Vicente, K. M. Smith, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2004**, *8*, 26-42. (c) J.-i. Setsune, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2004**, *8*, 93-102. (d) M. O. Senge, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 733-743. (e) S. Fox, R. W. Boyle, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 10039-10054. (f) B. M. J. M. Suijkerbuijk, R. J. M. K. Gebbink, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7396-7421. (g) F. Atefi, D. P. Arnold, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2008**, *12*, 801-831. (h) S. Horn, K. Dahms, M. O. Senge, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2008**, *12*, 1053-1077. (i) T. Ren, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 4185-4207. (j) H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. Commun.*, **2009**, 1011-1021. (k) M. O. Senge, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 1943-1960. (l) A. M. V. M. Pereira, S. Richeter, C. Jeandon, J.-P. Gisselbrecht, J. Wytko, R. Ruppert, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2012**, *16*, 464-478. (m) H. Yorimitsu, A. Osuka, *Asian J. Org. Chem.*, **2013**, *2*, 356-373.

sustituidas no tienen similitud. biológica directa, pero son de fácil acceso sintético y tienen una gran variedad de aplicaciones.

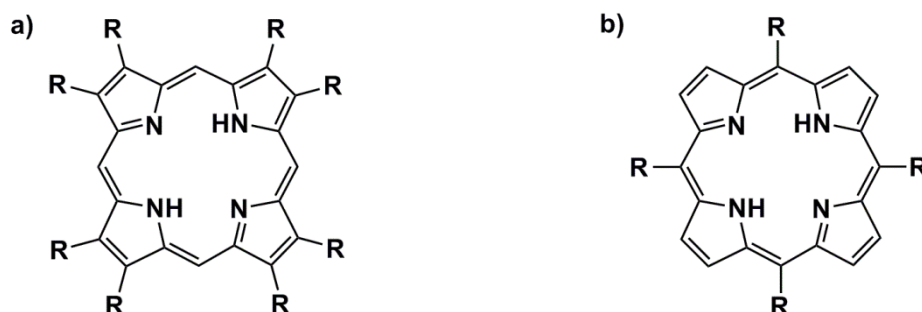
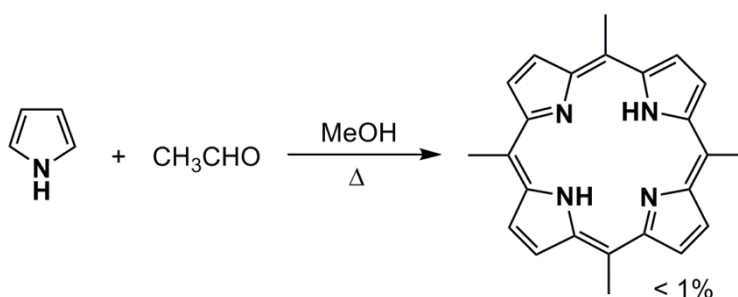


Figura 2: Porphirinas a) β -sustituidas; b) *meso*-sustituidas.

Las *meso*-tetraarilporfirinas son muy versátiles en el diseño de estructuras tridimensionales basadas en el autoensamblaje de porfirinas. La demanda de crear estructuras más complejas ha incitado al desarrollo de una variedad de métodos sintéticos más elaborados que permitan sintetizar porfirinas con un patrón de sustitución específico. Un método muy usado es la preparación de porfirinas *meso*-tetrasustituidas a partir de la condensación de un aldehído y pirrol utilizando el proceso de “un solo paso”. La amplia variedad y fácil manipulación de los aldehídos ha permitido disponer de diversas porfirinas sin la necesidad de síntesis largas de precursores sintéticos. Los grupos funcionales incorporados en el aldehído utilizado amplían el uso de las porfirinas en nuevas estrategias sintéticas. Los sustituyentes en la posición *meso* pueden ser grupos alquilo, arilo, heterociclos, organometálicos e incluso otra porfirina. Para la preparación de porfirinas sustituidas en *meso* por grupos distintos se ha recurrido a la condensación estadística del pirrol con los correspondientes aldehídos. No obstante en

muchos casos la separación es laboriosa y aparecen problemas de estabilidad con algunos de los esquemas de sustitución.

Rothemund fue el primero en realizar trabajos sobre porfirinas *meso*-sustituidas. En 1935 sintetizó la *meso*-tetrametilporfirina a partir de acetaldehído y pirrol en metanol a diferentes temperaturas (Esquema 1).³ Estudios similares le condujeron a la obtención de varias porfirinas a partir de diferentes aldehídos de partida.⁴ Durante estos trabajos Rothemund fue capaz de detectar la presencia de una segunda sustancia porfirínica,⁵ que una vez aislada por cromatografía se identificó como la clorina (2,3-dihidroporfirina).⁶ Ésta a su vez puede ser convertida por oxidación a la correspondiente porfirina, lo que sugirió la necesidad de un proceso de oxidación después de la condensación por ataque nucleófilo del pirrol sobre el aldehído protonado a través de la posición α .



Esquema 1: Síntesis de *meso*-tetrametilporfirina utilizando el método de Rothemund.

³ P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57, 2010-2011.

⁴ P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58, 625-627.

⁵ P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 61, 2912-2915.

⁶ (a) S. Aronoff, M. Calvin, *J. Org. Chem.*, **1943**, 8, 205-223. (b) M. Calvin, R. H. Ball, S. Aronoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, 65, 2259.

Las características del método de Rothmund son utilizar altas concentraciones de los reactivos, altas temperaturas y realizar la reacción en un tubo cerrado en ausencia de un agente oxidante. El problema de este método es que los rendimientos obtenidos son muy bajos por lo que su aplicación no es muy práctica, aunque se han realizado modificaciones que han logrado mejoras en los rendimientos de reacción.⁷ La más destacable fue llevada a cabo por Calvin y colaboradores que, siguiendo el método de Rothmund, encontraron que al adicionar acetato de zinc a la mezcla de reacción se obtenía la *meso*-tetrafenilporfirina de zinc con un rendimiento mayor que para la *meso*-tetrafenilporfirina.⁸ Éste fue el primer artículo que describió el efecto plantilla que ciertos metales ejercen en la formación de macrociclos porfirinoides.

Posteriormente, Adler y colaboradores desarrollaron un método de síntesis de porfirinas realizando la condensación de benzaldehído y pirrol usando medios ácidos y temperaturas de reflujo a presión atmosférica.⁹ Las mejores condiciones de trabajo las obtuvieron utilizando como disolvente ácido propiónico, altas concentraciones de aldehído y pirrol, reflujo en un matraz abierto y aislando la porfirina después de enfriar y filtrar la mezcla de reacción, llegando así a rendimientos de hasta el 40% (Esquema 2).¹⁰ Este método ha sido muy usado ya que se pueden obtener fácilmente una amplia variedad de porfirinas *meso*-sustituidas debido a que el ácido propiónico solubiliza una

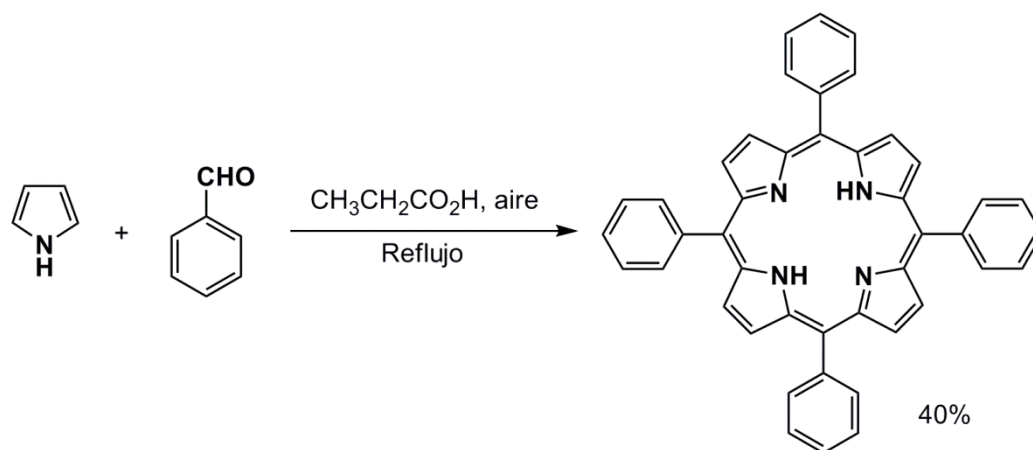
⁷ (a) A. Petit, A. Loupy, Ph. Maillard, M. Momenteau, *Synth. Commun.*, **1992**, 22, 1137-1142. (b) C. M. Drain, X. Gong, *Chem. Commun.*, **1997**, 2117-2118.

⁸ R. H. Ball, G. D. Dorough, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 2278-2281.

⁹ A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 3145-3149.

¹⁰ A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 476.

gran gama de aldehídos y se pueden obtener cristales de porfirina directamente del crudo de reacción.¹¹



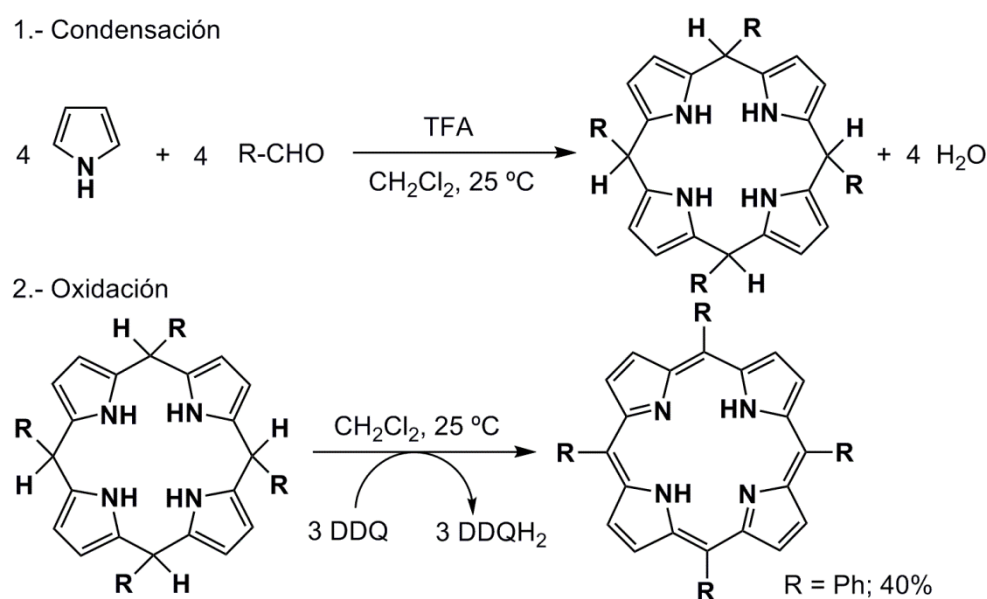
Esquema 2: Síntesis de *meso*-tetrafenilporfirina utilizando el método de Adler.

La modificación actual de la reacción de Rothemund-Adler son los métodos desarrollados por Lindsey, que consisten en efectuar primero la reacción de condensación de pirrol con aldehído catalizada por ácido y posteriormente oxidar, en el mismo matraz de reacción, los porfirinógenos formados.¹² Es decir, se reconoce el papel oxidativo del aire en la reacción de Rothemund-Adler. Por ejemplo, la obtención de *meso*-tetrafenilporfirina se realizó usando una disolución de pirrol y benzaldehído en diclorometano a temperatura ambiente catalizada por ácido trifluoroacético o el complejo de éter-BF₃. Después de una hora de reacción la adición de una cantidad estequiométrica de DDQ o *p*-cloranilo oxida a temperatura ambiente el porfirinógeno

¹¹ (a) R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach, J. A. Ibers, *J. Heterocyclic Chem.*, **1975**, 12, 343-349. (b) J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1427-1439. (c) J. Almog, J. E. Baldwin, R. L. Dyer, M. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 226-227.

¹² (a) J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 4969-4970. (b) J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 827-836.

formado, obteniéndose la *meso*-tetrafenilporfirina con un 40% de rendimiento (Esquema 3). Este método, conocido como síntesis en dos pasos en un mismo matraz a temperatura ambiente (“two-step one-flask room-temperature synthesis”) fue desarrollado a principios de la década de los ochenta. En los siguientes años se han estudiado más a fondo estas reacciones y se han propuesto distintos cambios experimentales que, para porfirinas específicas, conducen a mejores rendimientos.¹³



Esquema 3: Obtención de porfirinas *meso*-sustituidas utilizando el método de Lindsey.

Además de estos métodos de síntesis directa a partir de pirrol y diferentes aldehídos mencionados hasta el momento, la transformación química del macrociclo y de los sustituyentes de porfirinas naturales y sintéticas una vez este se ha formado constituye otra metodología importante en la síntesis de porfirinas *meso*-sustituidas. En

¹³ (a) J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 828-836. (b) J. S. Lindsey, K. A. MacCrum, J. S. Tyhonas, Y.-Y. Chuang, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 579-587. (c) C. Brückner, V. Karunaratne, S. J. Rettig, D. Dolphin, *Can. J. Chem.*, **1996**, *74*, 2182-2193. (d) F. Li, J. S. Yang, J. S. Tyhonas, K. A. MacCrum, J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 12339-12360.

general, se pueden llevar a cabo una gran variedad de reacciones sobre las porfirinas. Su reactividad química está marcada fundamentalmente por factores electrónicos y estéricos, pero evidentemente existen otros factores que también influyen, como por ejemplo la naturaleza del disolvente, la conformación del macrociclo, la geometría de coordinación de los complejos metálicos, la presencia y naturaleza de ligandos axiales, las interacciones por autoasociación o los efectos de agregación.^{1,2}

Dentro de este contexto, han sido muchos los esfuerzos orientados al desarrollo de nuevos sistemas porfirínicos, mediante la inclusión *a posteriori* de diferentes funcionalidades en su periferia, que sean capaces de coordinarse a un centro metálico. Los sustituyentes basados en nitrógeno, como pueden ser aquellos que contienen grupos amino,¹⁴ piridilo,¹⁵ imidazoilo¹⁶ o aminopirimidilo,¹⁷ son sin duda los más utilizados para incorporar uno o varios metales de transición en la periferia de las porfirinas. La coordinación a través de grupos funcionales basados en oxígeno, como hidroxilo o carbonilo, también ha sido ampliamente descrita en la literatura.¹⁸ Sin embargo, es de

¹⁴ Ver, por ejemplo: (a) J. Mårtensson, K. Sandros, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 541-544. (b) S. Knapp, J. Vasudevan, T. J. Emge, B. H. Arison, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2368-2370. (c) M. Gardner, A. J. Guerin, C. A. Hunter, U. Michelsen, C. Rotger, *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 309-316.

¹⁵ Ver, por ejemplo: (a) A. Tsuda, T. Nakamura, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2817-2821. (b) A. Tsuda, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15722-15723. (c) M. Vinodu, Z. Stein, I. Goldberg, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 7582-7584.

¹⁶ Ver, por ejemplo: (a) Y. Kobuke, K. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, *76*, 689-708. (b) R. Takahashi, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2372-2373. (c) H. Ozeki, A. Nomoto, K. Ogawa, Y. Kobuke, M. Murakami, K. Hosoda, M. Ohtani, S. Nakashima, H. Miyasaka, T. Okada, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 6393-6401.

¹⁷ T. S. Balaban, R. Goddard, M. Linke-Schaetzel, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4233-4239.

¹⁸ Ver, por ejemplo: (a) V. Huber, M. Katterle, M. Lyschtska, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3147-3151. (b) M. Kunieda, H. Tamiaki, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2352-2361. (c) C. Röger, M. G. Müller, M. Lyschtska, Y. Miloslavina, A. R. Holzwarth, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 6542-6543.

resaltar el escaso desarrollo que han tenido otro tipo de ligandos tradicionalmente empleados en química de coordinación, debido principalmente a la dificultad que conlleva la preparación de sus derivados porfirínicos correspondientes. En este sentido, los grupos funcionales basados en fósforo son candidatos muy atractivos para tratar de anclar un fragmento organometálico en la periferia de una porfirina, ya que pueden presentar una amplia variedad de modos de coordinación dependiendo tanto del estado de oxidación como de la geometría del átomo de fósforo. Así pues, la síntesis de porfirinas que contengan grupos fosforados en uno o varios puntos de su periferia continua siendo hoy en día un reto para los químicos sintéticos.

De entre todos los derivados porfirínicos que contienen grupos fosforados en posiciones *meso* descritos hasta la fecha, los más abundantes son sin duda aquellos que contienen óxidos de fosfina, sales de fosfonio, fosfonatos o ésteres fosfóricos en su estructura.^{2f,19} Sin embargo, existen muy pocos ejemplos donde el anillo de porfirina se encuentre *meso*-sustituido por uno o varios grupos de tipo fosfina. El primero de ellos fue descrito por Märkl y colaboradores en 1995, que utilizando el método de Adler consiguieron sintetizar la *meso*-tetrakis[4-(difenílfosfino)fenil]porfirina (**A**) con un 21% de rendimiento (Figura 3).²⁰ Ya desde este primer ejemplo los autores hacen mención a la gran tendencia que tienen este tipo de fosfinas a oxidarse, lo cual hace muy difícil su manipulación y obliga a trabajar en condiciones estrictamente anaerobias. Sin embargo, en ausencia total de oxígeno esta fosfina es capaz de reaccionar con 4 equivalentes de

¹⁹ Ver, por ejemplo: (a) C.H. Devillers, A. K. D. Dime, H. Cattey, D. Lucas, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1893-1895. (b) E. V. Vinogradova, Y. Y. Enakieva, S. E. Nefedov, K. P. Birin, A. Y. Tsivadze, Y. G. Gorbunova, A. G. B. Lemeune, C. Stern, R. Guillard, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 15092-15104. (c) A. A. Sinelshchikova, S. E. Nefedov, Y. Y. Enakieva, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsivadze, K. M. Kadish, P. Chen, A. Bessmertnykh-Lemeune, C. Stern, R. Guillard, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 999-1008.

²⁰ G. Märkl, M. Reiss, P. Kreitmeier, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 2230-2234.

$W(CO)_5 \cdot THF$, obteniéndose así el primer derivado porfirínico con fragmentos organometálicos unidos en su periferia a través de enlaces metal-fosfina. Posteriormente, Sanders y colaboradores llevaron a cabo la síntesis de una serie de derivados porfirínicos (**B**) donde la fosfina se encuentra separada del anillo central por un grupo fenilalquinilo o fenilalquenilo situado en una o varias posiciones *meso* (Figura 3).²¹ De nuevo en todos estos trabajos se describe la necesidad de trabajar estrictamente en ausencia de oxígeno debido a la gran tendencia que tienen estas fosfinas a oxidarse. Este tipo de fosfinas son capaces de formar dímeros, trímeros o tetrámeros mediante su coordinación a fragmentos metálicos de rutenio(II)^{21a-d} y rodio(III)^{21e-g} situados en la posición central de otras porfirinas.

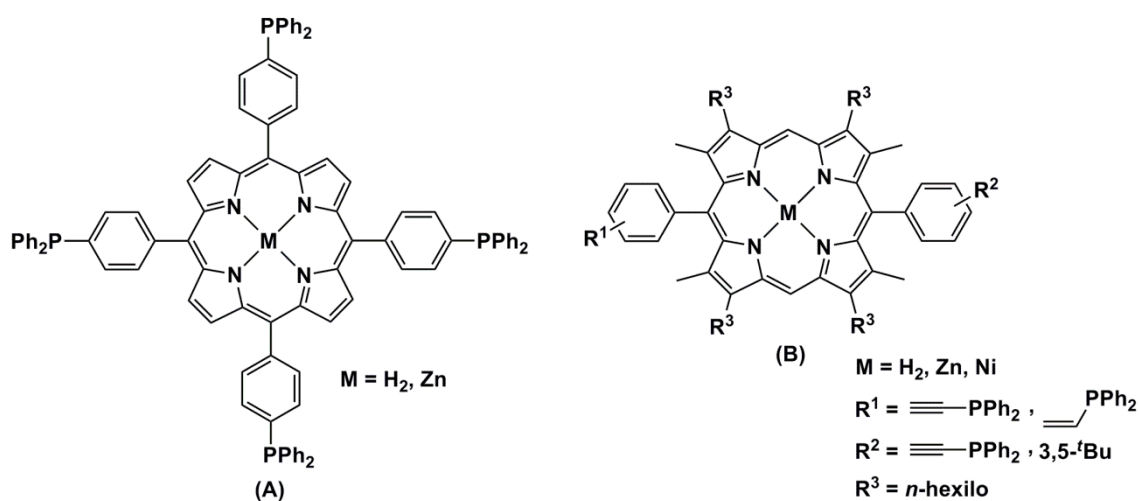


Figura 3: Porphirinofosfinas sintetizadas por Märkl (**A**) y Sanders (**B**).

²¹ (a) S. L. Darling, E. Stulz, N. Feeder, N. Bampos, J. K. M. Sanders, *New J. Chem.*, **2000**, *24*, 261-264. (b) E. Stulz, Y.-F. Ng, S. M. Scott, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.*, **2002**, 524-525. (c) E. Stulz, M. Maue, N. Feeder, S. J. Teat, Y.-F. Ng, A. D. Bond, S. L. Darling, J. K. M. Sanders, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5255-5268. (d) E. Stulz, J. K. M. Sanders, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, F. Fabrizi de Biani, E. Grigiotti, P. Zanello, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5269-5275. (e) E. Stulz, S. M. Scott, Y.-F. Ng, A. D. Bond, S. J. Teat, S. L. Darling, N. Feeder, J. K. M. Sanders, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6564-6574. (f) E. Stulz, S. M. Scott, A. D. Bond, S. Otto, J. K. M. Sanders, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 3086-3096. (g) E. Stulz, S. M. Scott, A. D. Bond, S. J. Teat, J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 6039-6048. (h) E. Stulz, M. Maue, S. M. Scott, B. E. Mann, J. K. M. Sanders, *New J. Chem.*, **2004**, *28*, 1066-1072.

También se ha descrito la síntesis de nuevos ligandos mono- y bisfosfina derivados de porfirinas donde las fosfinas se encuentran en posición *meso* directamente unidos²² (**C**) o separados del anillo macrocíclico a través de grupos bifenilo (**D**)²³ o grupos éter y tioéter (**E**)²⁴ (Figura 4). Gebbink y colaboradores han descrito así mismo la síntesis de ligandos bisfosfina tipo pincer anclados a las cuatro posiciones *meso* del anillo de porfirina (**F**) (Figura 4).²⁵ Si bien en todos estos últimos casos no se hace mención expresa a la posible oxidación de los átomos de fósforo, los métodos de síntesis empleados mediante la protección/desprotección del fósforo con diferentes grupos, así como la necesidad de llevar a cabo el proceso de síntesis bajo atmósfera inerte, sugiere claramente este hecho. Además, en todos ellos se ha estudiado su reactividad frente a diferentes fragmentos organometálicos de W(0), Rh(I), Pd(II), Pt(II) o Cu(I), así como su actividad catalítica en diferentes procesos orgánicos como la reacción de Heck,^{22b} la hidrosililación de cetonas²³ o la transferencia de acilo.^{24a} Por último, Song y colaboradores han descrito recientemente la síntesis de los derivados porfirínicos **G** donde una de las posiciones *meso* se encuentra sustituida con un grupo difenilfosfina que a su vez está coordinado a diferentes fragmentos homodimetálicos de hierro (Figura 4).²⁶ Al contrario que en los casos anteriores, la preparación de estas

²² (a) Y. Matano, K. Matsumoto, Y. Nakao, H. Uno, S. Sakaki, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 4588-4589. (b) Y. Matano, K. Matsumoto, T. Shibano, H. Imahori, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2011**, *15*, 1172-1182. (c) Y. Matano, K. Matsumoto, H. Hayashi, Y. Nakao, T. Kumpulainen, V. Chukharev, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, S. Shimizu, N. Kobayashi, D. Sakamaki, A. Ito, K. Tanaka, H. Imahori, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 1825-1839.

²³ M. Saito, Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Organometallics*, **2004**, *23*, 4012-4017.

²⁴ (a) C. G. Oliveri, N. C. Gianneschi, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, C. L. Stern, Z. Wawrzak, M. Pink, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 16286-16296. (b) C. G. Oliveri, J. Heo, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, Z. Wawrzak, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7716-7718.

²⁵ B. M. J. M. Suijkerbiujk, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. K. Gebbink, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 3023-3026.

²⁶ L.-C. Song, L.-X. Wang, G.-J. Jia, Q.-L. Li, J.-B. Ming, *Organometallics*, **2012**, *31*, 5081-5088.

porfirinas no se lleva a cabo mediante la modificación del anillo previamente formado, sino que se utiliza una síntesis directa empleando el método en dos pasos de Lindsey utilizando pirrol y una mezcla de los aldehídos correspondientes.

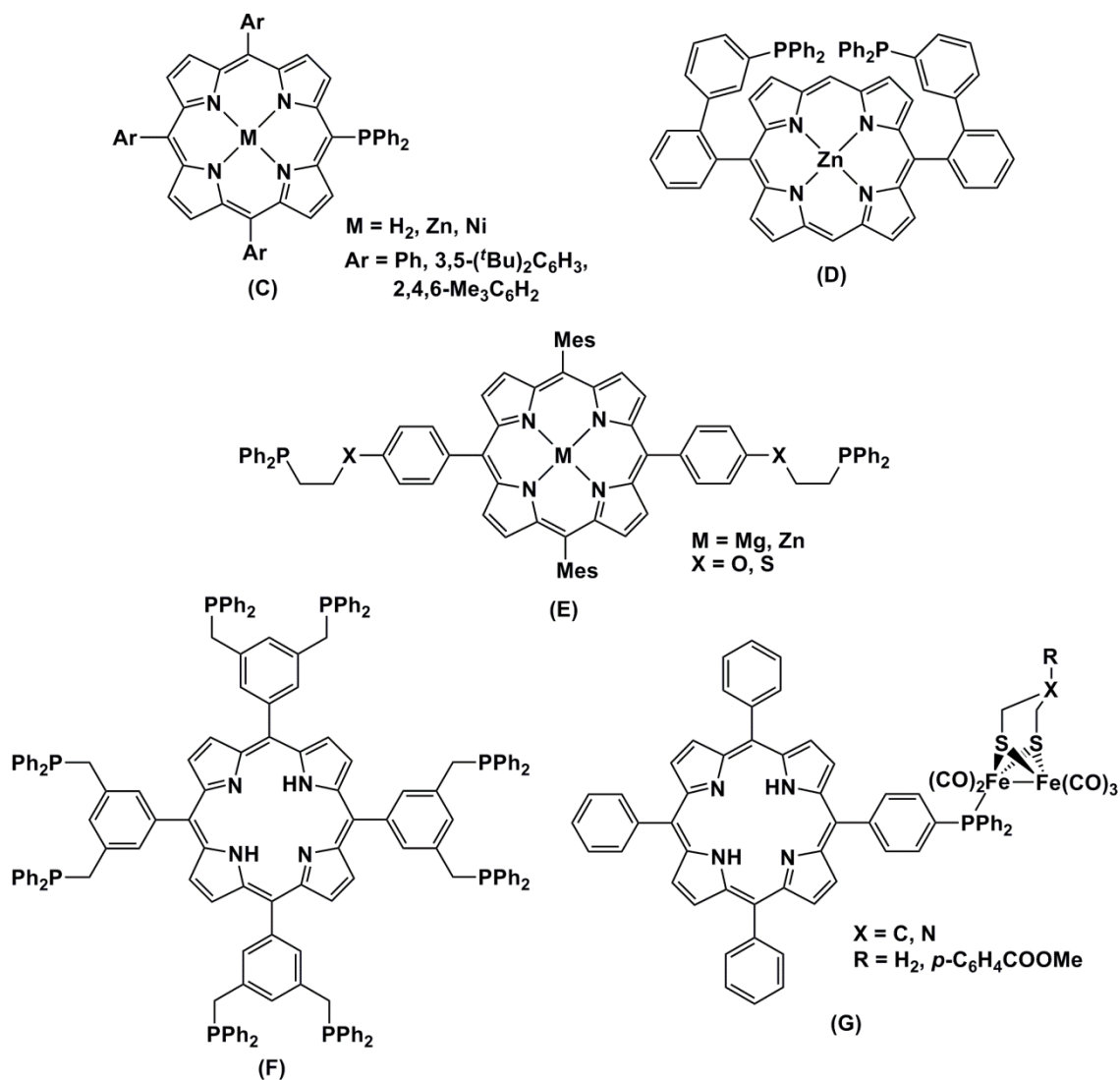


Figura 4: Estructura de las porfirinofosfinas C-G.

A la vista de estos antecedentes, en el presente *Trabajo* nos hemos planteado el desarrollo de nuevos sistemas porfirínicos *meso*-sustituídos que contengan en su estructura grupos funcionales de tipo fosfina. Para ello hemos decidido sintetizar el anillo macrocíclico *meso*-tetrasustituído con grupos de tipo fenilalquino, los cuales

pueden servir de precursores para la posterior formación de las fosfinas correspondientes mediante la funcionalización del enlace C-H de los alquinos terminales.^{21a} Si bien, como se ha comentado anteriormente, hasta la fecha se han descrito algunos complejos organometálicos empleando como ligandos diferentes porfirinas sustituidas con fosfinas, nos ha parecido interesante abordar también el estudio de la reactividad de estos ligandos porfirinofosfina sintetizados previamente frente a algunos precursores organometálicos clásicos de rutenio(II) y rutenio(IV) como los dímeros $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-areno})\}_2]$ (areno = benceno, hexametilbenceno, *p*-cimeno) y $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\}_2]$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ = 2,7-dimetilocta-2,6-dien-1,8-diilo), respectivamente.

De acuerdo con estos objetivos, la presente *Memoria* se divide en dos partes principales, en las cuales se abordarán:

- La síntesis de derivados porfirínicos *meso*-sustituidos que contengan en su estructura grupos funcionales de tipo fosfina.

- El estudio de la reactividad de estos ligandos porfirinofosfina previamente preparados frente a diferentes fragmentos organometálicos areno-rutenio(II) y bis(alilo)-rutenio(IV).

Discusión de resultados

II.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

II.1.- Preparación de los sistemas porfirínicos de partida.

Como se ha comentado en la *Introducción* del presente *Trabajo*, el desarrollo de nuevos ligandos basados en un esqueleto porfirínico resulta un campo de gran interés que aún no se encuentra plenamente desarrollado. En este sentido, el uso de fosfinas como puntos de coordinación a diferentes metales de transición en este tipo de sistemas representa una opción muy poco estudiada hasta la fecha.²⁰⁻²⁶ Con el fin de abordar la síntesis de este tipo de sistemas porfirínicos conteniendo ligandos de tipo fosfina en su estructura, en el presente trabajo nos hemos centrado en la utilización de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc(II) como punto de partida (Figura 5).

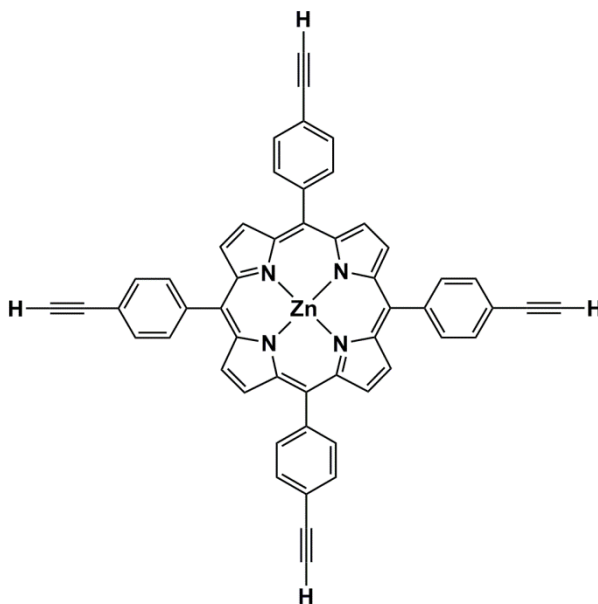
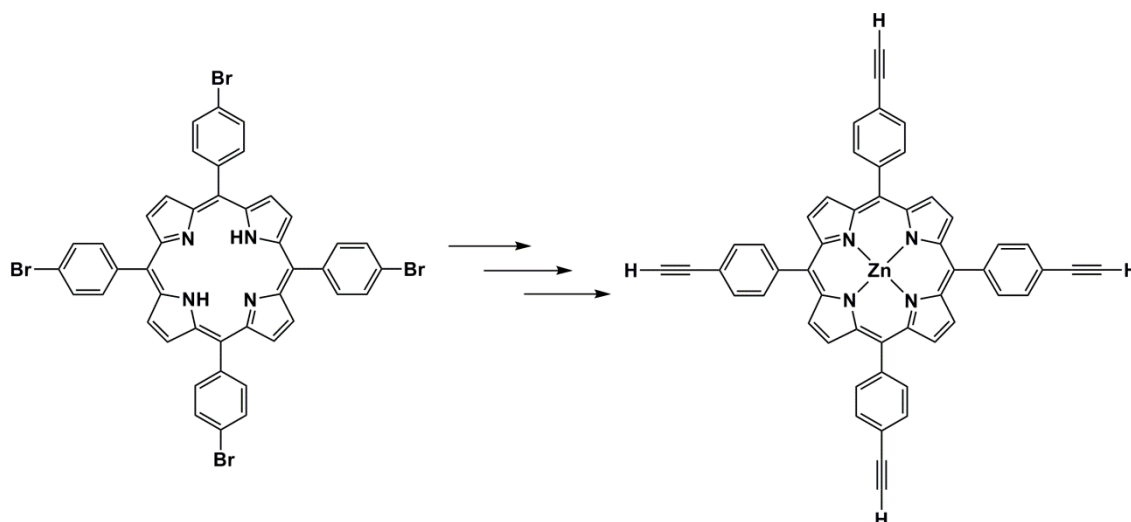


Figura 5: Estructura de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-(etnil)fenil]porfirina .

Este sistema porfirínico resulta un punto de partida interesante ya que presenta cuatro grupos alquino terminales, que pueden ser posteriormente modificados mediante

metodologías previamente descritas en la literatura,²¹ para obtener los derivados tipo fosfinoporfirina objeto de nuestro estudio. Por otra parte, la presencia del átomo de zinc coordinado al centro del sistema porfirínico se hace necesaria. Ya que las modificaciones posteriores requerirán el uso de bases capaces de abstraer los hidrógenos ácidos de los grupos alquino terminales, es necesario proteger los hidrógenos situados en sobre los átomos de nitrógeno del macrociclo con el fin de evitar posibles reacciones secundarias. Una vez sintetizada la fosfinoporfirina correspondiente, el tratamiento de la misma con un medio ácido suave nos permitirá eliminar el zinc del centro del macrociclo.

Así pues, en un primer intento se abordó la síntesis de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc(II) precursora mediante la derivatización de la *meso*-5,10,15,20-tetra(*p*-bromofenil)porfirina, ya que resulta accesible comercialmente y su funcionalización ha sido ampliamente descrita en la bibliografía.² La reacción de esta porfirina con trimetilsililacetileno, en presencia de un catalizador de paladio y una sal de cobre, conduciría a la obtención de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-{{(trimetilsilil)etnil}fenil}porfirina mediante una reacción clásica de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira. Posteriormente, la desprotección de los grupos trimetilsililo y la metalación con acetato de zinc nos conduciría al derivado porfirínico precursor deseado (Esquema 4).²



Esquema 4: Aproximación a partir de la *meso*-5,10,15,20-tetra(*p*-bromofenil)porfirina.

En este sentido, se probaron varias condiciones de reacción utilizando distintos catalizadores de paladio y diferentes disolventes. Sin embargo, todos los intentos realizados resultaron insatisfactorios ya que se obtuvieron mezclas de diferentes productos y rendimientos globales de reacción inferiores al 35%. Estos resultados ponen de manifiesto la dificultad intrínseca que conlleva la modificación de la estructura de los derivados porfirínicos, debido principalmente a su gran tendencia a la autoagregación, lo que deriva en una escasa solubilidad en la mayoría de disolventes convencionales y por lo tanto dificulta enormemente su manipulación y purificación.

En vista de estos resultados preliminares, se optó por una aproximación alternativa donde la inserción del grupo alquino terminal tenga lugar previamente a la formación del anillo de porfirina, disminuyendo así el número de pasos de reacción que involucren una transformación directa sobre derivados porfirínicos. Para llevar a cabo este tipo de aproximación, el primer paso consiste en la preparación de un aldehído apropiado que, posteriormente, nos permita sintetizar nuestra porfirina objetivo

mediante alguno de los métodos de síntesis de porfirinas descritos en la *Introducción* de la presente *Memoria*.

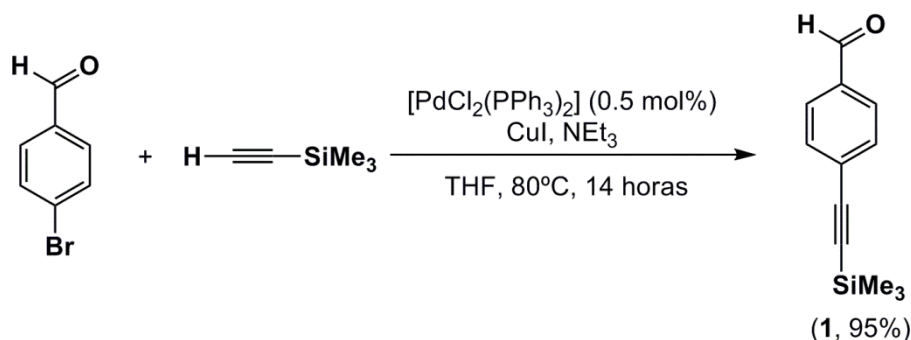
II.1.1.- Síntesis del aldehído de partida 4-((trimetilsilil)etnil)benzaldehído.

Como precursor de partida se decidió utilizar el 4-((trimetilsilil)etnil)benzaldehído ya que, una vez formada su correspondiente porfirina utilizando las condiciones de reacción adecuadas, un simple paso de desprotección del grupo trimetilsililo nos conduciría a la obtención de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc(II). Cabe mencionar que el empleo del 4-(etnil)benzaldehído, previamente desprotegido, fue descartado desde un primer momento debido a la gran inestabilidad que presentan los alquinos terminales frente a las condiciones de reacción empleadas habitualmente en la síntesis directa de derivados porfirínicos.^{1,2}

El 4-((trimetilsilil)etnil)benzaldehído (**1**) ha sido preparado siguiendo la metodología previamente descrita en la literatura.²⁷ En concreto, se utilizó una reacción clásica de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira empleando *p*-bromobenzaldehído y trimetilsililacetileno en presencia de [PdCl₂(PPh₃)₂] como catalizador. El proceso tiene lugar en presencia de CuI y trietilamina y utilizando tetrahidrofurano a reflujo como disolvente durante 14 horas (Esquema 5). Cabe mencionar la posibilidad de llevar a cabo este proceso a escala multigramo, llegando a obtenerse hasta 40 gramos del 4-((trimetilsilil)etnil)benzaldehído sin que el rendimiento se vea afectado significativamente. Este hecho nos permite disponer de una cantidad más que suficiente

²⁷ Z. Wang, S. Yuan, A. Mason, B. Repogle, D.-J. Liu, L. Yu, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 7413-7419.

del aldehído de partida **1** para afrontar posteriormente la síntesis de la porfirina correspondiente.



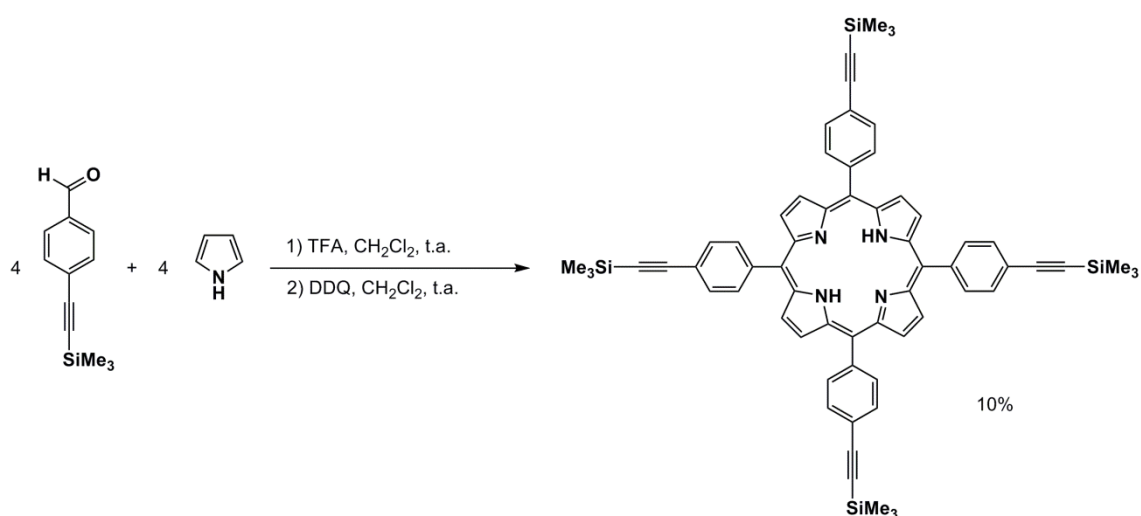
Esquema 5: Síntesis del 4-((trimetilsilil)etnil)benzaldehído (**1**).

Los datos analíticos y espectroscópicos (IR y RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) concuerdan con los previamente descritos en la bibliografía,²⁷ siendo característica la señal de los metilos del grupo trimetilsililo como un singulete a 0.28 ppm en RMN de ^1H . Se observa además la desaparición de la señal del protón del alquino terminal del trimetilsililacetileno de partida a 3.25 ppm, hecho que confirma que la reacción ha tenido lugar y ha concluido.

II.1.2.- Síntesis de la porfirina precursora meso-5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc (II).

Como se ha comentado en la *Introducción* de la presente *Memoria*, existen varias metodologías descritas en la literatura que permiten la síntesis directa de derivados porfirínicos a partir de la condensación de pirrol con un aldehído apropiado.² Debido a la utilización de unas condiciones de reacción más suaves, se decidió abordar en primer lugar la preparación de la porfirina de partida empleando para ello el

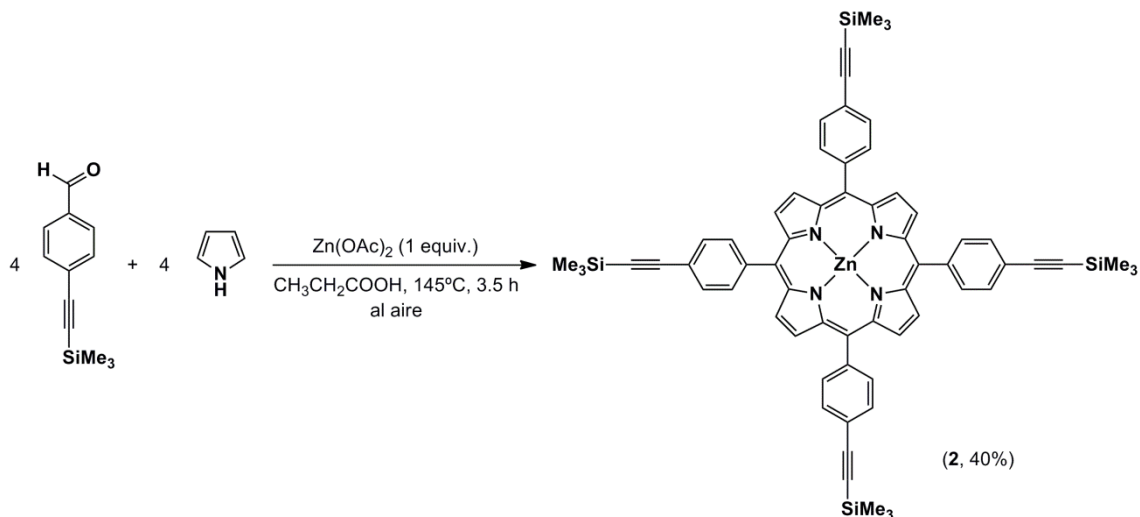
procedimiento descrito por Lindsey y colaboradores.¹² Así, se procedió al tratamiento de una disolución de pirrol y 4-{(trimetilsilil)etnil}benzaldehído (**1**), en diclorometano a temperatura ambiente, y empleando ácido trifluoroacético como catalizador. Después de una hora de reacción la adición de una cantidad estequiométrica de DDQ oxida a temperatura ambiente el porfirinógeno formado, obteniéndose la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-{(trimetilsilil)etnil}fenil]porfirina con un 10% de rendimiento (Esquema 6).



Esquema 6: Síntesis de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-{(trimetilsilil)etnil}fenil]porfirina siguiendo el método de Lindsey.

Si bien la desprotección de los grupos trimetilsililo y una posterior metalación con acetato de zinc nos conducirían al derivado porfirínico precursor deseado, el bajo rendimiento obtenido en este proceso (10%) nos llevó a intentar un método de síntesis alternativo con el que obtener unos mejores resultados. Así, se llevó a cabo una variación del método descrito por Adler y colaboradores^{9,10} mediante el tratamiento de una disolución de pirrol y 4-{(trimetilsilil)etnil}benzaldehído (**1**), en ácido propanoico a 145°C durante 3.5 horas, y en presencia de acetato de zinc manteniendo el matraz de reacción abierto al aire. Una vez finalizada la reacción, la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-

{(trimetilsilil)etnil}fenil]porfirina de zinc(II) (**2**) puede ser aislada como un sólido púrpura brillante con un rendimiento del 40% (Esquema 7).



Esquema 7: Síntesis de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-{(trimetilsilil)etnil}fenil]porfirina de zinc(II) (**2**) siguiendo una variación del método de Adler.

Como se puede observar, en este caso ya no es necesaria una posterior metalación con zinc del derivado porfirínico resultante, ya que este se incorpora directamente al anillo de porfirina durante la etapa de síntesis. Además, la presencia de Zn²⁺ en el medio de reacción puede actuar como plantilla favoreciendo así la formación del anillo macrocíclico frente a posibles productos secundarios, como polímeros lineales u otros macrociclos, que disminuirían el rendimiento global del proceso.^{1,2}

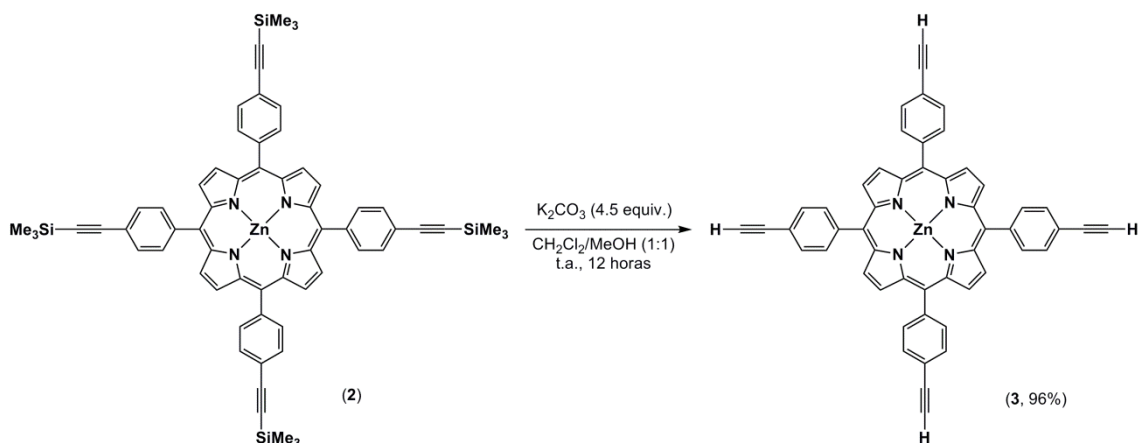
Como se ha comentado anteriormente, una de las cuestiones más complejas a la hora de trabajar con derivados porfirínicos es la purificación del producto obtenido. La alta tendencia a la autoagregación hace que este tipo de derivados presenten una solubilidad muy pobre en la mayoría de disolventes convencionales, por lo que la utilización de técnicas cromatográficas o de extracción líquido-líquido para su

aislamiento y purificación resultan muy poco efectivas, obteniéndose rendimientos extremadamente bajos en la mayoría de los casos.^{1,2} Afortunadamente, en el caso de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-((trimetilsilil)etnil)fenil]porfirina de zinc(II) (**2**), la purificación se ha podido limitar a simples procesos de filtrado y lavado del residuo sólido resultante de la reacción (ver *Parte Experimental*). Los datos analíticos y espectroscópicos (IR y RMN de ¹H y ¹³C{¹H}) concuerdan con los previamente descritos en la bibliografía,²⁸ siendo característica la señal a 0.40 ppm en RMN de ¹H correspondiente a los grupos metilo de los 4 fragmentos trimetilsililo equivalentes. Además no se observan señales a desplazamientos químicos negativos características de los grupos NH de las porfirinas no metaladas en el centro del macrociclo (entre -2 y -3 ppm), lo que indica la coordinación total del átomo de zinc al centro del mismo.

Una vez obtenida la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-((trimetilsilil)etnil)fenil]porfirina de zinc(II) (**2**), el siguiente paso consiste en la desprotección del grupo trimetilsililo para la obtención del alquino terminal en la estructura porfirinoide. Así, el tratamiento de una disolución de la porfirina **2** en una mezcla diclorometano/metanol (3:1) con un exceso de carbonato de potasio, a temperatura ambiente durante 12 horas, conduce a la formación del derivado *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc (II) (**3**) como un sólido púrpura brillante con un rendimiento del 96% (Esquema 8).²⁹

²⁸ A. R. McDonald, N. Franssen, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2153-2162.

²⁹ M. Samoc, F. Paul, C. O. Paul-Roth, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 10351-10359.



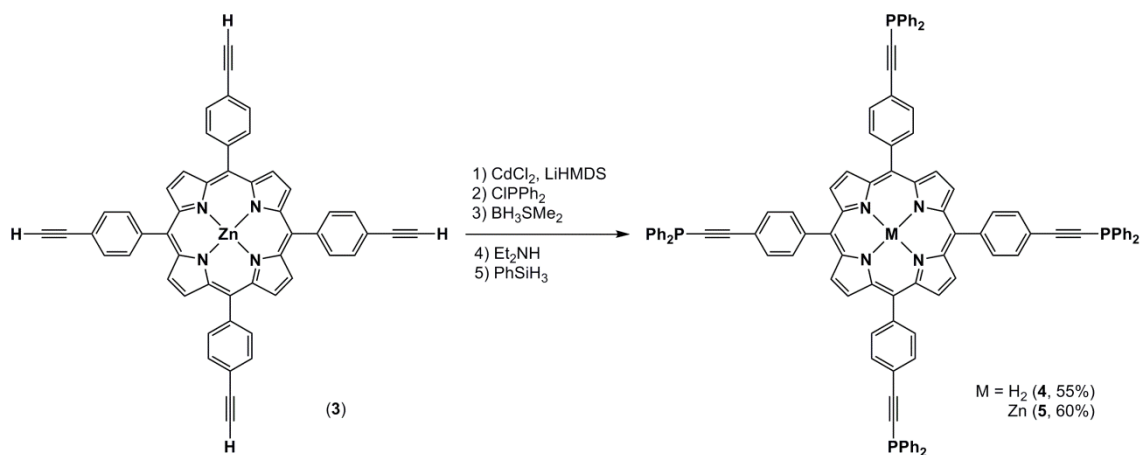
Esquema 8: Síntesis de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc (II) (3).

Como se puede observar, la desprotección transcurre de manera prácticamente cuantitativa. Cabe reseñar sin embargo la necesidad de haber eliminado totalmente el ácido propanoico empleado como disolvente en el paso anterior, ya que de lo contrario el carbonato de potasio se vería neutralizado inhibiendo así la reacción de desprotección. De nuevo, el proceso de purificación del producto obtenido se ha podido limitar a simples procesos de filtrado y lavado del residuo sólido resultante de la reacción (ver *Parte Experimental*). Sin embargo, se ha podido observar un descenso muy significativo de la solubilidad de esta porfirina desprotegida **3** con respecto al derivado precursor con grupos trimetilsililo **2**. Esta disminución de la solubilidad está justificada por el aumento de planaridad de la estructura, motivada por la sustitución de los grupos trimetilsililo, con metilos que pueden girar fuera del plano de la estructura (lo que dificulta el apilamiento de las unidades de porfirina), por un átomo de hidrógeno.

Los datos analíticos y espectroscópicos (IR y RMN de ^1H) concuerdan con los previamente descritos en la bibliografía,²⁹ observándose en RMN de ^1H la desaparición total de la señal a 0.40 ppm característica del grupo trimetilsililo y la aparición de un singulete a 4.44 ppm correspondiente a la señal del átomo de hidrógeno del alquino terminal. El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ no había sido descrito previamente. Se encuentra recogido en la *Parte Experimental* de la presente *Memoria* y los datos obtenidos avalan la estructura propuesta para la *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc (II) (**3**).

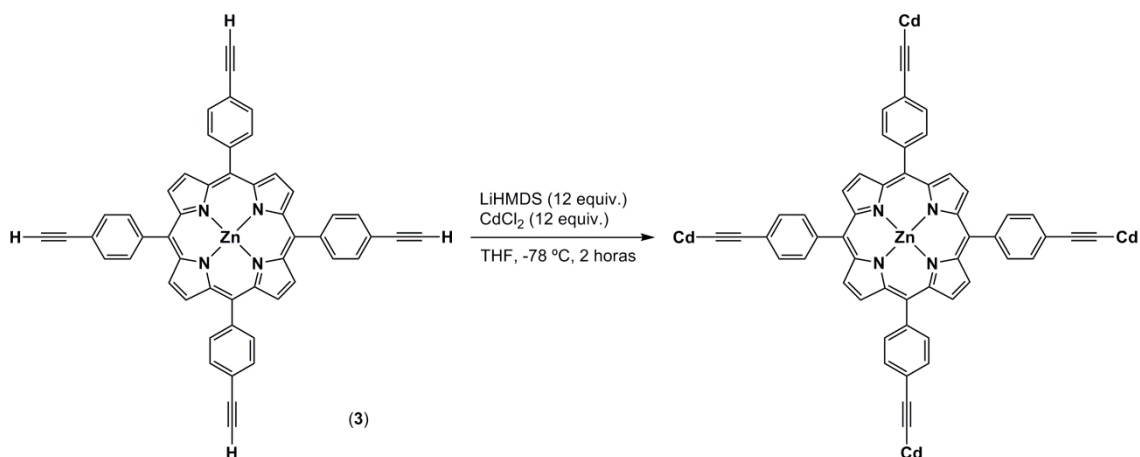
II.2.- Síntesis y caracterización de los derivados fosfinoporfirina *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-((difenilfosfino)etnil)fenil]porfirina y *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-((difenilfosfino)etnil)fenil]porfirina de zinc (II).

Una vez sintetizada la *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc (II) (**3**), el siguiente paso consiste en la sustitución de los átomos de hidrógeno de los fragmentos alquino por grupos fosfina que, posteriormente, sean capaces de coordinarse a un fragmento metálico adecuado. Teniendo en cuenta los precedentes descritos hasta la fecha, los cuales se han comentado en la *Introducción* de la presente *Memoria*, hemos extendido a nuestro precursor *meso*-tetrasustituido **3** el procedimiento utilizado por Sanders y colaboradores para funcionalizar con grupos difenilfosfina uno o dos acetilenos terminales en posiciones *meso* de diferentes porfirinas.²¹ Un diagrama global de reacción atendiendo a este procedimiento se muestra en el Esquema 9.



Esquema 9: Aproximación a la síntesis de los derivados *meso*-tetrakis(fosfino)porfirina según el procedimiento empleado por Sanders.

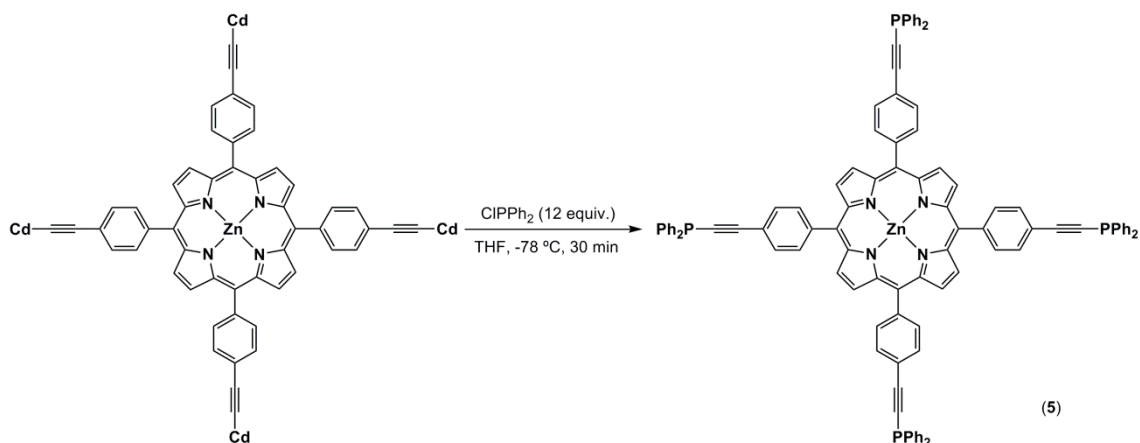
El primer paso de este procedimiento consiste en la activación del triple enlace terminal mediante su desprotonación utilizando una base fuerte como puede ser un compuesto organometálico de litio. Así, el tratamiento de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-(etinil)fenil}porfirina de zinc (II) (**3**) con hexametildisilazano de litio (LiHMDS), en tetrahydrofurano a -78°C , conduce a la generación del correspondiente litiado intermedio mediante la desprotonación de los cuatro fragmentos alquino terminales. Una posterior reacción de transmetalación *in situ* empleando cloruro de cadmio como reactivo permite la obtención del correspondiente derivado organometálico porfirínico de cadmio que se empleará en el siguiente paso del proceso (Esquema 10). Este paso de transmetalación entre litio y cadmio es trascendental para obtener un buen rendimiento de las fosfinoporfirinas finales. Esto es debido a que la subsiguiente reactividad que presenta este organometálico de cadmio frente a los cloroderivados fosforados empleados en el siguiente paso del proceso es mucho mayor que su correspondiente homónimo de litio. Este hecho ya había sido puesto de manifiesto por Sanders en trabajos precedentes.²¹



Esquema 10: Activación de los grupos alquino terminales de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-(etinil)fenil]porfirina de zinc (II) (**3**).

Sobre este derivado organometálico de cadmio se adiciona *in situ* un exceso de clorodifenil fosfina. Se produce entonces una sustitución nucleofílica del cloro de la fosfina por el resto porfirínico, generándose así la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-((difenilfosfino)etinil)fenil]porfirina de zinc (II) (**5**) (esquema 11). Este proceso se puede seguir mediante RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ utilizando como referencia externa un capilar de agua deuterada. Así, transcurridos 30 minutos tras la adición de la clorodifenil fosfina, se observa la aparición de varias señales de fósforo, siendo la más intensa la correspondiente a un singulete a -34 ppm. Este desplazamiento se corresponde con el observado anteriormente en la literatura para fosfinas con sustituyentes tipo alquino,^{30,21} lo que parece indicar la presencia de la fosfinoporfirina final en la mezcla de reacción.

³⁰ J. R. Berenguer, M. Berenguea, J. Forniés, A. García, E. Lalinde, *Organometallics*, **2004**, 23, 4288-4300.



Esquema 11: Formación de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-{(difenilfosfino)etnil}]porfirina de zinc (II) (**5**) final.

Como ya se había comentado en la *Introducción* de la presente *Memoria*, uno de los inconvenientes fundamentales a la hora de trabajar con este tipo de fosfinoporfirinas es la gran tendencia que presentan sus átomos de fósforo a oxidarse para formar el óxido de fosfina correspondiente.²⁰⁻²⁶ Por este motivo, se adiciona al medio de reacción dimetilsulfuro de boro, generándose así el borano correspondiente y evitando en gran medida la oxidación de la fosfina.

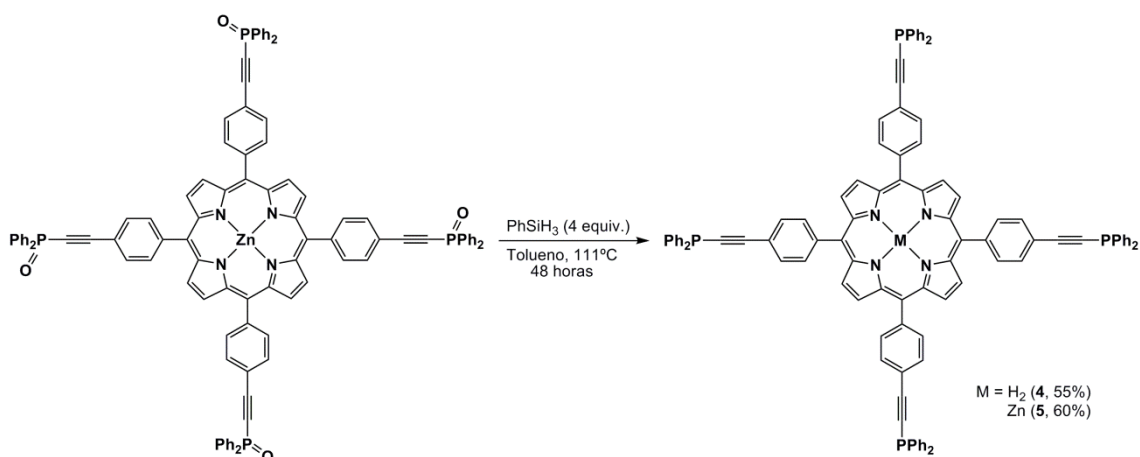
Una vez concluida la reacción se procede al aislamiento y purificación del producto final, cuya primera etapa consiste en la hidrólisis del crudo de reacción para eliminar todas las sales formadas a lo largo del proceso. En este punto se puede optar por una hidrólisis en medio ácido o neutro. La hidrólisis en medio ácido, además de eliminar las sales formadas, permite la desmetalación del átomo de zinc coordinado al núcleo del anillo macrocíclico,³¹ de forma que se obtiene la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-{(difenilfosfino)etnil}]porfirina (**4**) como producto final del proceso. Si por el

³¹ Y. Saga, R. Miura, K. Sadaoka, Y. Hirai, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 11757-11762.

contrario la hidrólisis se realiza en condiciones neutras el zinc se mantiene unido a los átomos de nitrógeno del anillo tetrapirrólico, de forma que se obtiene la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-{{(difenilfosfino)etnil}fenil}porfirina de zinc(II) (**5**) como producto final. Así pues, mediante la simple variación de las condiciones de hidrólisis empleadas en este punto, podemos optar por obtener como producto final una fosfinoporfirina u otra.

Por último, el tratamiento del crudo de reacción obtenido tras la hidrólisis con dietilamina, a 65°C durante 2 horas, conduce a la eliminación del borano utilizado como grupo protector y la obtención de la correspondiente fosfinoporfirina final. En este punto un espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra una señal en torno a -34 ppm, correspondiente a la fosfina, junto con otra señal menos intensa en torno a 9 ppm, la cual se corresponde con el óxido de fosfina correspondiente. Esto implica que aún a pesar de haber utilizado un grupo protector durante la síntesis de los derivados porfirínicos **4** y **5**, estos presentan tal tendencia a la oxidación que siempre se obtiene una pequeña cantidad del óxido correspondiente. Afortunadamente, ha sido posible eliminar esta pequeña cantidad de óxido de fosfina mediante su reducción con un silano, metodología utilizada habitualmente para la obtención de fosfinas a partir de sus óxidos correspondientes.³² Así, el tratamiento del crudo de reacción con fenilsilano, en tolueno a reflujo durante 48 horas, permite la obtención de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-{{(difenilfosfino)etnil}fenil}porfirina (**4**) o la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-{{(difenilfosfino)etnil}fenil}porfirina de zinc(II) (**5**) completamente puras con unos rendimientos del 55 y 60%, respectivamente (Esquema 12).

³² Ver, por ejemplo: (a) Y. Obora, Y. K. Liu, S. Kubouchi, M. Tokunaga, Y. Tsuji, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 222-230. (b) S. G. A. van Assema, C. G. J. Tazelaar, G. Bas de Jong, J. H. van Maarseveen, M. Schakel, M. Lutz, A. L. Spek, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Organometallics*, **2008**, 27, 3210-3215.



Esquema 12: Reducción de los óxidos de fosfina empleando fenilsilano.

Como se ha comentado anteriormente, las fosfinoporfirinas **4** y **5** presentan una gran tendencia a la oxidación tanto en estado sólido como en disolución, por lo que es necesario su almacenamiento y manipulación en unas condiciones estrictamente anaerobias. Las fosfinoporfirinas **4-5** se han aislado como un sólido rojo oscuro o verde oscuro, respectivamente. Los datos analíticos y espectroscópicos (RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) obtenidos avalan la estructura propuesta para los mismos. Así, los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presentan una única señal singlete a aproximadamente -34 ppm, que concuerda con el desplazamiento descrito en la literatura para fosfinas con sustituyentes tipo alquilo,^{31,21} y que representa a los 4 fósforos equivalentes de la estructura. Los espectros de ^1H RMN muestran la aparición de 2 nuevos grupos de señales aromáticas además de las ya presentes en la estructura inicial de la porfirina de partida, un multiplete a 7.41-7.51 y otro a 7.65-7.86 ppm correspondientes a los protones de los fenilos de las fosfinas. Además, en el caso del compuesto **4**, es característica la presencia de una señal a -2.7 ppm correspondiente a los protones de los pirroles del centro del macrociclo, indicando la desmetalación del átomo

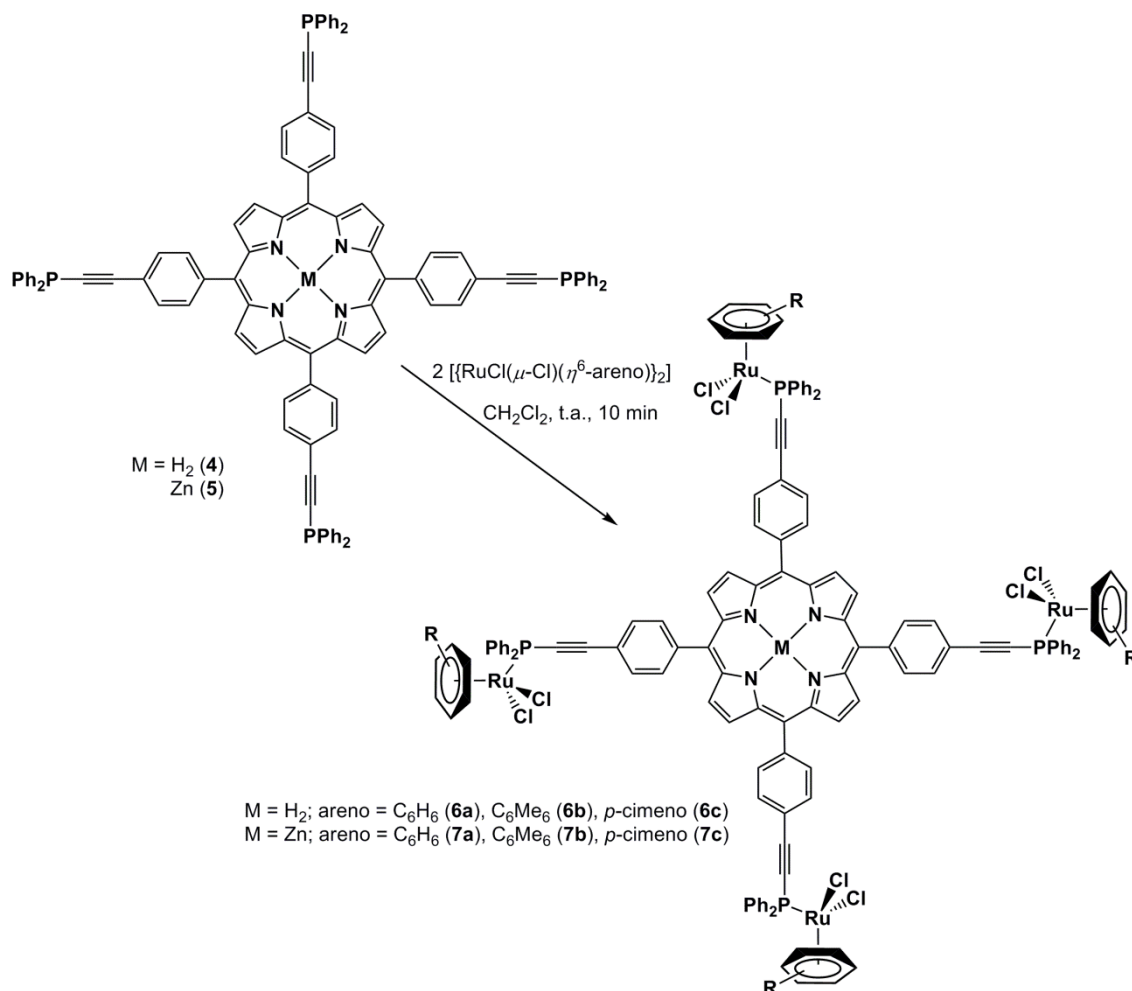
de zinc. Por el contrario, y como cabía esperar, en el caso del compuesto **5** esta señal no aparece en el espectro. Por último, los espectros de resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran dos señales características a 86.3-87.1 y 107.7-107.9 ppm correspondientes a los carbonos cuaternarios de los enlaces $\text{C}\equiv\text{C}$, lo que indica que estas insaturaciones permanecen inalteradas durante el proceso de síntesis.

II.3.- Síntesis y caracterización de los complejos areno-rutenio(II) *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([{RuCl₂(η^6 -areno)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina y *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([{RuCl₂(η^6 -areno)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina de zinc (II) (areno = C₆H₆, C₆Me₆, *p*-cimeno).

Una vez sintetizadas las fosfinoporfirinas **4-5** se ha llevado a cabo un estudio de su capacidad coordinativa frente a diferentes fragmentos organometálicos de rutenio utilizando para ello metodologías sintéticas convencionales.³³ Así, el tratamiento de 2 equivalentes de los precursores dímeros $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-areno})\}_2]$ (areno = C₆H₆, C₆Me₆, *p*-cimeno), con un equivalente de la correspondiente fosfinoporfirina **4-5**, en diclorometano y a temperatura ambiente, genera los complejos tetranucleares o pentanucleares deseados *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([{RuCl₂(η^6 -areno)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina (areno = C₆H₆ (**6a**), C₆Me₆ (**6b**), *p*-cimeno (**6c**)) y *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([{RuCl₂(η^6 -areno)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina de zinc(II) (areno = C₆H₆ (**7a**), C₆Me₆ (**7b**), *p*-cimeno (**7c**)) con un 94-96% de rendimiento, por

³³ Para revisiones sobre la química de los derivados areno-rutenio(II), ver: (a) H. Le Bozec, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem.*, **1989**, 29, 163. (b) M. A. Bennett, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Eds. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Elsevier, Oxford, **1995**, Vol. 7, p. 473. (c) J. Gimeno, V. Cadierno, P. Crochet, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Eds. R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos, Elsevier, Oxford, **2006**, Vol. 6, p. 466; (d) J. R. Adams, M. A. Bennett, *Adv. Organomet. Chem.*, **2006**, 54, 293; (e) B. Therrien, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 493.

ruptura de los correspondientes puentes cloruro y coordinación selectiva del átomo de fósforo del ligando al centro metálico (Esquema 13).



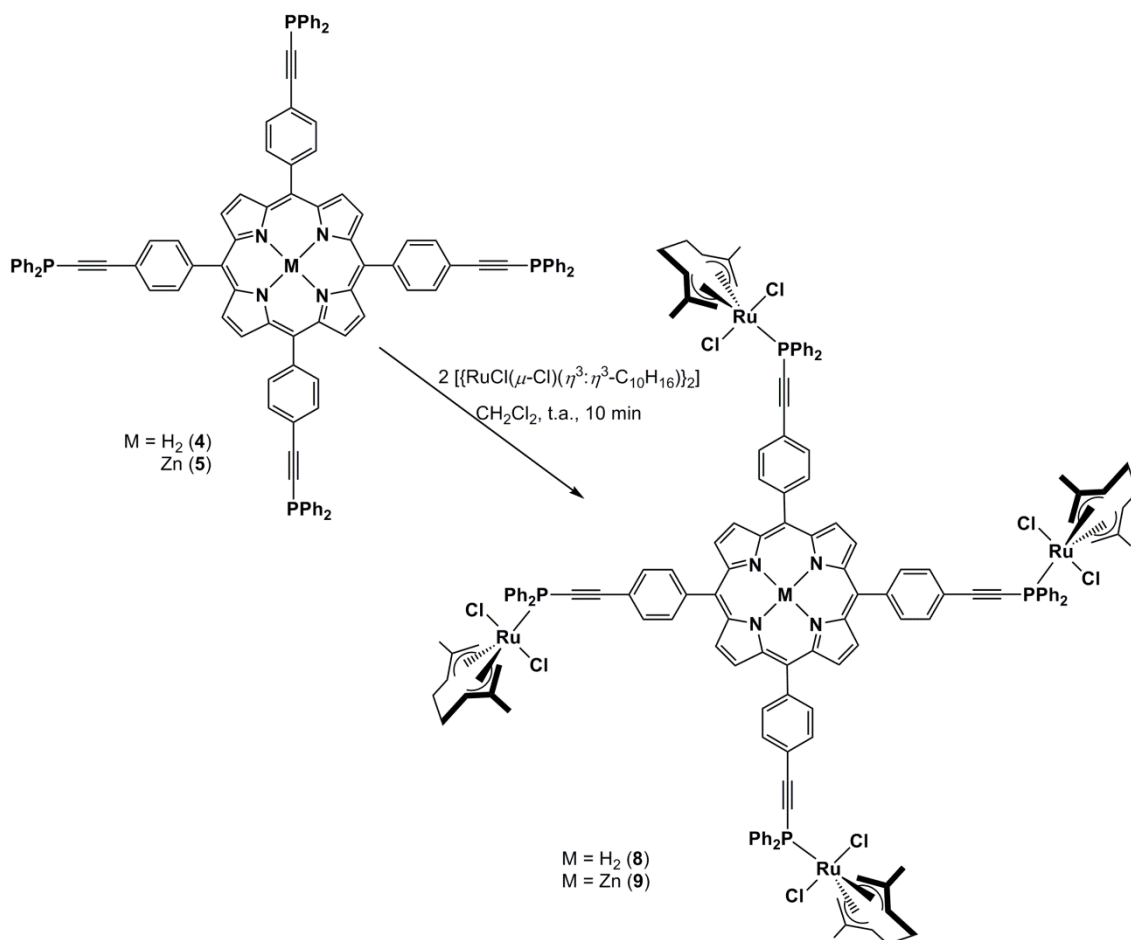
Esquema 13: Síntesis de los complejos areno-rutenio(II) 6-7a-c.

Los complejos se han aislado como sólidos verdes o granates, estables al aire tanto en estado sólido como en disolución, y se han caracterizado mediante las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales (IR y RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Los datos obtenidos están de acuerdo con la estructura propuesta (ver *Parte Experimental*). En particular, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presentan una única señal singlete entre -1 y 9 ppm correspondiente a los 4 fósforos equivalentes del ligando porfirínico.

El desplazamiento químico, desapantallado con respecto al observado para el ligando libre ($\delta = -34$ ppm), evidencia claramente la coordinación de los átomos de fósforo a los centros metálicos. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran también las señales esperadas para el ligando areno correspondiente así como para la fosfinoporfirina.

II.4.- Síntesis y caracterización de los complejos bis(alilo)-rutenio(IV) *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([{RuCl₂(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina y *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([{RuCl₂(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina de zinc (II) (C₁₀H₁₆ = 2,7-dimetilocta-2,6-dien-1,8-diilo).

Al igual que en el caso anterior, las porfirinas **4-5** son capaces de coordinarse a fragmentos organometálicos de rutenio(IV). Así, el tratamiento de 2 equivalentes del precursor dímero $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\}_2]$ (C₁₀H₁₆ = 2,7-dimetilocta-2,6-dien-1,8-diilo) con un equivalente de la correspondiente fosfinoporfirina **4-5**, en diclorometano y a temperatura ambiente, genera los complejos tetranucleares o pentanucleares deseados *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([{RuCl₂(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina (**8**) y *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([{RuCl₂(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina de zinc(II) (**9**) con un 94-96% de rendimiento, por ruptura de los correspondientes puentes cloruro y coordinación selectiva del átomo de fósforo del ligando al centro metálico (Esquema 14).



Esquema 14: Síntesis de los complejos bis(alilo)-rutenio(IV) **8-9**.

Estos complejos se han aislado como sólidos verde o granate, estables al aire tanto en estado sólido como en disolución, y se han caracterizado mediante las técnicas analíticas y espectroscópicas habituales (IR y RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Los datos obtenidos están de acuerdo con la estructura propuesta (ver *Parte Experimental*). Al igual que en el caso de los complejos areno-rutenio(II) **6-7a-c**, en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ los compuestos presentan una única señal singulete aproximadamente a 9 ppm, correspondiente a los 4 fósforos equivalentes del ligando porfirínico. El desplazamiento químico, desapantallado con respecto al observado para el ligando libre ($\delta = -34$ ppm), evidencia claramente la coordinación de los átomos de fósforo a los

centros metálicos. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran también las señales esperadas para el ligando bis(alilo) y la fosfina correspondiente.

Conclusiones

III.-CONCLUSIONES

De todos los hechos descritos en el presente *Trabajo* se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- i. La utilización de una modificación del método de Adler para la síntesis directa de derivados porfirínicos, utilizando pirrol y 4{(trimetilsilil)etnil}benzaldehído en presencia de acetato de zinc, ha permitido sintetizar la *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc (II) con un rendimiento aceptable para su posterior utilización como precursor de las fosfinoporfirinas objetivo del estudio.
- ii. La funcionalización de los fragmentos alquino terminales de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc (II) con grupos difenilfosfina conduce a la formación de las fosfinoporfirinas *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-((difenilfosfino)etnil)fenil]porfirina y *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-((difenilfosfino)etnil)fenil]porfirina de zinc (II) con unos buenos rendimientos. Estas fosfinas requieren una manipulación bajo condiciones estrictamente anaerobias debido a su gran tendencia a la oxidación.
- iii. La reacción de las fosfinoporfirinas *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-((difenilfosfino)etnil)fenil]porfirina y *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-((difenilfosfino)etnil)fenil]porfirina de zinc (II) con diferentes derivados arenorutenio(II) o bis(alilo)-rutenio(IV) ha permitido sintetizar una familia de

compuestos organometálicos con el fragmento fosfinoporfirina en su estructura con unos buenos rendimientos.

Parte experimental

IV.-PARTE EXPERIMENTAL

IV.1.-Condiciones generales de reacción.

Todas las reacciones descritas en el presente *Trabajo* se han llevado a cabo en condiciones de atmósfera de nitrógeno seco, empleando líneas de vacío y técnicas de Schlenk convencionales. El hexano y el tolueno fueron secados a través de un sistema de purificación de disolventes Pure-Solv de Scharlab. El término hexano se refiere a una mezcla de hidrocarburos cuyo punto de ebullición está comprendido entre 50 y 60 °C. El resto de los disolventes utilizados fueron previamente destilados bajo atmósfera de nitrógeno, empleando sodio (tetrahidrofurano), metóxido de magnesio (metanol) o hidruro de calcio (diclorometano) como agentes deshidratantes.

IV.2.-Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos.

Los compuestos que se describen en el presente *Trabajo* han sido caracterizados empleando las siguientes técnicas:

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN): Los espectros de resonancia magnética nuclear han sido realizados en espectrómetros BRUKER AMX-400 a 400.1 MHz (^1H), 100.6 MHz (^{13}C) ó 161.9 MHz (^{31}P), BRUKER DPX-300, BRUKER AC-300 y BRUKER NAV-300 conectado permanentemente a un intercambiador automático de muestras BACS-60 a 300.1 MHz (^1H), 75.5 MHz (^{13}C) ó 121.4 MHz (^{31}P) empleando tubos de 5 mm de diámetro. Los espectros se han registrado a 18°C empleando cloroformo deuterado, dimetilsulfóxido deuterado o diclorometano deuterado. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) están expresados en partes por millón (ppm) tomando como referencia externa la señal del

tetrametilsilano (TMS) para ^1H y ^{13}C y de un capilar de H_3PO_4 (85%) para ^{31}P . La multiplicidad de las señales aparece entre paréntesis de acuerdo con la secuencia detallada a continuación: s = singulete, sa = singulete ancho, d = doblete, m = multiplete, sept = septuplete. Las constantes de acoplamiento J vienen expresadas en Hz. Para facilitar la asignación de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de todos los compuestos descritos en el presente *Trabajo* se han realizado experimentos DEPT.

Espectroscopía de infrarrojo (IR): Los espectros de infrarrojo han sido registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1720-XFT. Todos ellos se han efectuado en estado sólido (pastillas de KBr) recogiendo una zona del espectro comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} . La intensidad de las bandas de absorción viene indicada entre paréntesis por: d = débil, m = media, f = fuerte, mf = muy fuerte. El error en la determinación de las posiciones de las absorciones es del orden de $\pm 2\text{ cm}^{-1}$.

Análisis elemental de C, H y N: Los análisis elementales de C, H y N para los compuestos aquí descritos se han realizado en los servicios científico-técnicos de la Universidad de Sevilla.

IV.3.-Preparación de los compuestos de partida.

Los compuestos $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}_2]^{34}$, $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\}_2]^{35}$, $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\}_2]^2$, $[\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_{10}\text{H}_{16})\}_2]^{36}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ = 2,7-dimetilocta-

³⁴ M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233-241.

³⁵ M. A. Bennet, T-N. Huang, T. W. Matheson, A.K. Smith, *Inorg. Synth.*, **1982**, 21, 74-78.

³⁶ (a) L. Porri, M.C. Gallazzi, A. Colombo, G. Allegra, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 4187-4189. (b) A. Salzer, A. Bauer, F. Podewils, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 9, Ed.W. A. Herrmann, Thieme Verlag: Stuttgart, **2000**, 36. (c) A. Salzer, A. Bauer, S. Geysler, F. Podewils, *Inorg. Synth.*, **2004**, 34, 59.

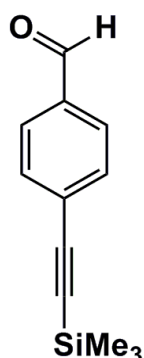
2,6-dien-1,8-diilo), $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ³⁷ y 4-{(trimetilsilil)etinil}benzaldehído²⁷ (**1**) han sido preparados siguiendo los métodos descritos en la literatura. El resto de reactivos utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales y usados sin posterior purificación, a excepción de la trietilamina y la dietilamina que fueron previamente destiladas bajo nitrógeno empleando hidróxido de potasio como desecante. El pirrol y la clorodifenilfosfina también fueron destilados bajo nitrógeno antes de su utilización para separarlas de sus polímeros y óxidos, respectivamente.

IV.4.-Síntesis y caracterización del 4-{(trimetilsilil)etinil}benzaldehído (**1**).²⁷

Sobre una disolución de 4-bromobenzaldehído (17 g, 91.9 mmoles) en 90 mL de THF se añaden 0.47 g del complejo $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0.67 mmoles), 0.207 g de CuI (1.9 mmoles) y 25.5 mL de NEt_3 (182.7 mmoles). La disolución resultante se agita a temperatura ambiente 5 minutos y posteriormente se añaden 13.1 mL de trimetilsililacetileno (91.9 mmoles). La disolución se mantiene a reflujo 14 horas. Transcurrido este tiempo, el disolvente se evapora a presión reducida y el residuo sólido resultante se disuelve en 100 mL de diclorometano y se lava con 3x100 mL de una disolución saturada de cloruro de amonio. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio y el disolvente se evapora a presión reducida. El residuo sólido resultante se purifica por cromatografía sobre sílica utilizando una mezcla hexano/diclorometano (10:1) como eluyente. La evaporación a sequedad del disolvente conduce al compuesto 4-{(trimetilsilil)etinil}benzaldehído.

³⁷ N. Miyaura, A. Suzuki, *Org. Synth*, **1990**, 68, 130.

4-{(trimetilsilil)etnil}benzaldehído (1)



Sólido naranja

Rendimiento: 94.9 %

IR (KBr): 3381 (d), 2956 (d), 2831 (d), 2763 (d), 1708 (mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$), 1601 (mf), 1564 (m), 1413 (d), 1379 (d), 1300 (m), 1263 (d), 1250 (f), 1217 (m), 1206 (f), 1162 (f), 1100 (d), 861 (mf), 842 (mf), 821 (mf), 788 (d), 760 (m), 705 (d), 660 (m), 638 (d), 536 (m) cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3): δ = 0.28 (s, 9H, SiMe_3), 7.62 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, C_6H_4), 7.83 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, C_6H_4), 10.01 (s, 1H, CHO).

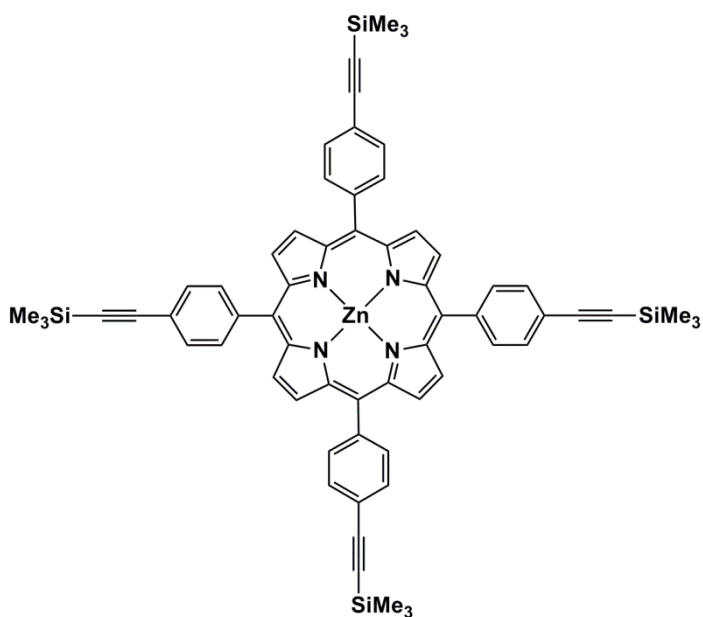
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ = 0.2 (s, CH_3), 99.0 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 103.8 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 129.3 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 129.4 (s, CH de C_6H_4), 132.5 (s, CH de C_6H_4), 135.6 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 192.4 (s, CHO).

Análisis elemental (%): Teórico para $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{OSi}$ (202.31 g/mol): C, 71.24; H, 6.97. Encontrado: C, 71.23; H, 6.98.

IV.5.-Síntesis y caracterización de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-**{(trimetilsilil)etnil}**fenil]porfirina de zinc (II) (2).

Sobre una disolución de 4{-(trimetilsilil)etnil}benzaldehído (1) (4.8 g, 23.7 mmoles) en 60 mL de ácido propiónico se añaden 1.3 g de acetato de zinc (6 mmoles). La mezcla resultante se agita a reflujo 5 minutos. Transcurrido este tiempo se añaden a la disolución 1.65 mL de pirrol (23.7 mmoles) y se calienta a reflujo 4 horas más. Transcurrido este tiempo se deja enfriar a temperatura ambiente y se añaden 60 mL de hexano. La mezcla de reacción se filtra y el sólido así obtenido se lava con 30 mL más de hexano. Una vez seco, se extrae con 100 mL de diclorometano y la disolución se evapora a presión reducida. El residuo sólido obtenido se lava con 5x50mL de metanol para obtener, una vez seco, la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-**{(trimetilsilil)etnil}**fenil]porfirina de zinc (II) (2).

meso-5,10,15,20-tetrakis[4-**{(trimetilsilil)etnil}**fenil]porfirina de zinc (II) (2)



Sólido púrpura brillante

Rendimiento: 40 %

IR (KBr): 2957 (d), 1521 (d), 1485 (d), 1384 (d), 1339 (m), 1249 (f), 1220 (d), 1178 (d), 1102 (d), 1066 (d), 1000 (f), 866 (mf), 854 (f), 843 (f), 809 (m), 794 (m), 759 (d), 722 (d), 668 (d), 657 (d) cm^{-1} .

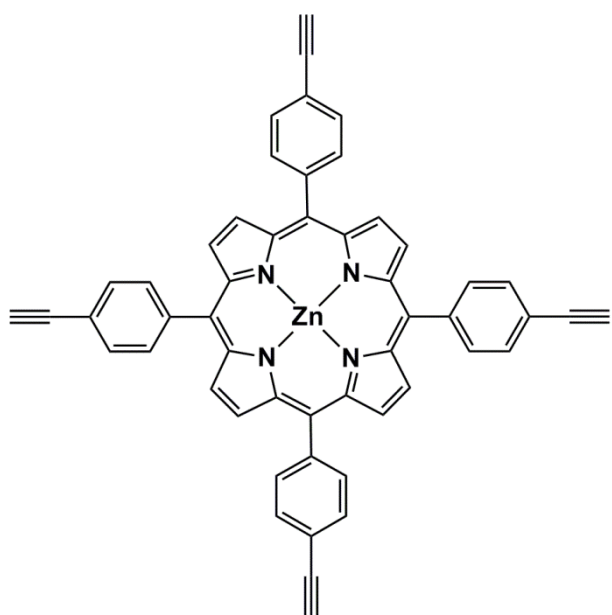
RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 0.39$ (s, 36H, SiMe_3), 7.88 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, C_6H_4), 8.15 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, C_6H_4), 8.92 (s, 8H, H_β de pirrol).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta = 0.1$ (s, CH_3), 95.5 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 105.0 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 120.6 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 122.5 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 130.3 (s, CH de C_6H_4), 132.0 (s, C_β de pirrol), 134.2 (s, CH de C_6H_4), 142.9 (s, $\text{ArC}=\text{CN}$), 149.9 (s, C_α de pirrol).

Análisis elemental (%): Teórico para $\text{ZnC}_{64}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Si}_4$ (1062.91 g/mol): C, 72.32; H, 5.69; N, 5.27. Encontrado: C, 72.23; H, 5.66; N, 5.23.

IV.6.-Síntesis y caracterización de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-(etinil)fenil}porfirina de zinc (II) (3).

Sobre una disolución de 1 g de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-((trimetilsilil) etinil)fenil]porfirina de zinc (II) (2) (0.94 mmoles) en 30 mL de diclorometano se añade una disolución de 0.7 g de carbonato de potasio (4.2 mmoles) en 10 mL de MeOH. La mezcla se deja agitar a temperatura ambiente durante 12 horas. Transcurrido este tiempo el disolvente se evapora a presión reducida y el residuo sólido resultante se extrae con THF. La disolución se evapora a vacío para obtener un sólido púrpura que se lava con 5x25 mL de metanol y así obtener la *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-(etinil)fenil}porfirina de zinc (II) (3).

meso-5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc (II) (3)

Sólido púrpura brillante

Rendimiento: 96 %

IR (KBr): 3292 (mf, $\nu(\equiv\text{C-H})$), 3031 (d), 1604 (m), 1524 (d), 1490 (m), 1396 (d), 1339 (m), 1206 (m), 1177 (d), 1104 (d), 1066 (d), 997 (mf), 855 (m), 808 (mf), 796 (m), 718 (m), 656 (m), 645 (d), 609 (m), 573 (d) cm^{-1} .

RMN ^1H (DMSO- d^6): $\delta = 4.44$ (s, 4H, $\equiv\text{C-H}$), 7.90 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.00$ Hz, C_6H_4), 8.19 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, C_6H_4), 8.80 (s, 8H, H_β de pirrol).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d^6): $\delta = 82.3$ (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 84.1 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 120.1 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 121.5 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 130.5 (s, CH de C_6H_4), 132.2 (s, CH de C_6H_4), 134.9 (s, CH, C_β de pirrol), 143.7 (s, $\text{ArC}=\text{CN}$), 149.5 (s, C_α de pirrol).

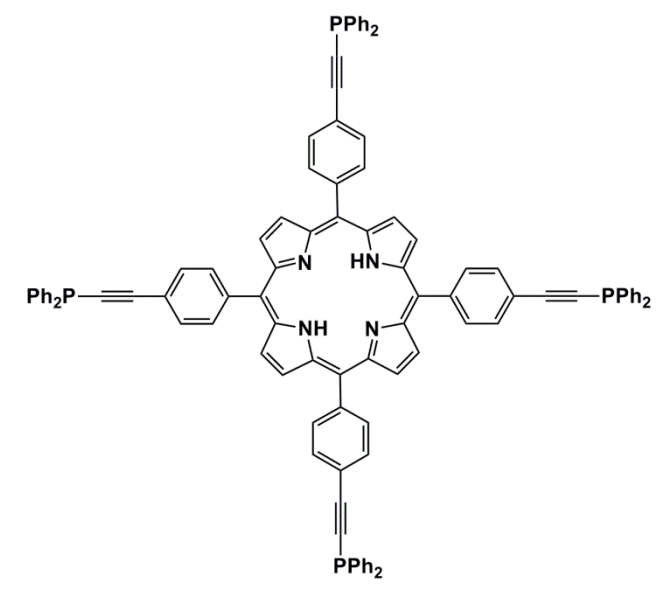
Análisis elemental (%): Teórico para $\text{ZnC}_{52}\text{H}_{28}\text{N}_4$ (774.19 g/mol): C, 80.67; H, 3.65; N, 7.24. Encontrado: C, 80.56; H, 3.71; N, 7.20.

IV.7.-Síntesis y caracterización de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-*{(difenilfosfino)etnil}fenil*]porfirina (4)

Sobre una disolución de 1 g de *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc (II) (**3**) (1.3 mmoles) y 2.48 g de CdCl₂ (15.5 mmoles) en 30 mL de THF, se añade lentamente enfriando a -78°C con un baño de isopropanol/nitrógeno líquido, 15.5 mL de una disolución de LiHMDS (1M en THF; 15.5 mmoles) y se deja agitar 2 horas a esta temperatura. Al cabo de este tiempo se añade lentamente una disolución de 2,9 mL de clorodifenilfosfina (16 mmoles) en 10 mL de THF. Se deja agitar 30 minutos a -78°C y a continuación se retira el baño y se deja calentar a temperatura ambiente y se deja agitar 30 min. La mezcla se vuelve a enfriar a -30°C con un baño de acetonitrilo/nitrógeno líquido y se añaden 1.6 mL del BH₃SMe₂ (16 mmoles). Se deja agitar 45 minutos en frío. Transcurrido este tiempo, la mezcla se calienta a temperatura ambiente y se añaden 60 mL de una disolución 15 N de HCl y se deja agitar 1 hora. La mezcla se neutraliza con 20 mL de una disolución saturada de K₂CO₃ y se lava 3 veces con 100 mL de agua. La fase orgánica se seca con MgSO₄ y se evapora obteniéndose un residuo verde oscuro. Este se lava 2x40mL con metanol y se pasa por una columna de sílica utilizando una mezcla hexano/diclorometano (1:1). Al evaporar se obtiene un sólido negro rojizo que se disuelve en 30 mL de Et₂NH (290 mmoles) y se calienta a 65°C durante 3 horas. Al finalizar, la disolución se evapora a presión reducida y el sólido resultante se disuelve en 30 mL de tolueno y se le añaden 0.35 mL de PhSiH₃ (2.9 mmoles). La mezcla se deja a reflujo 2 días. Finalmente, transcurrido este tiempo se evapora la disolución a vacío, obteniendo un sólido rojizo que se lava con 5x50mL de metanol para obtener la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-*{(difenilfosfino)etnil}fenil*]porfirina (**4**). Debido a la elevada inestabilidad de este

compuesto frente al oxígeno no se han podido llevar a cabo medidas de infrarojo ni de análisis elemental.

meso-5,10,15,20-tetrakis[4-{(difenilfosfino)etnil}fenil]porfirina (4)



Sólido rojo oscuro

Rendimiento: 55 %

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -33.7$ (s).

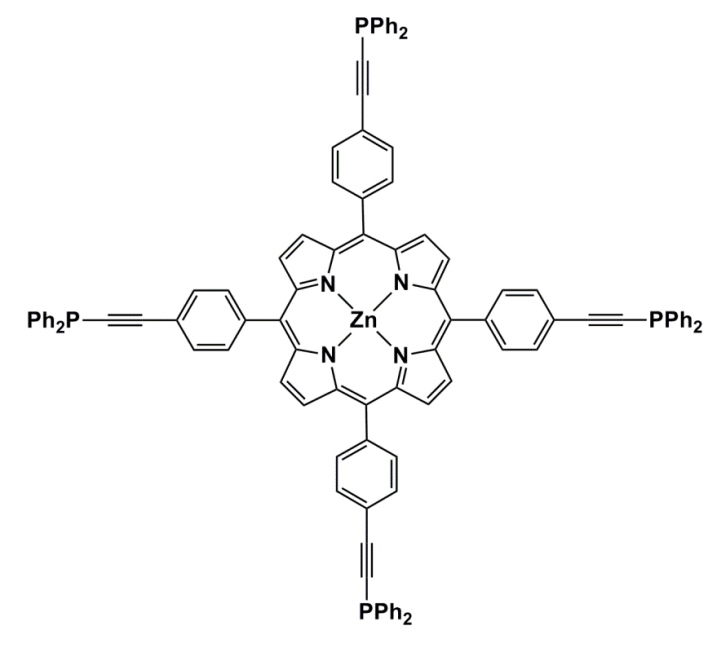
RMN ^1H (CD_2Cl_2): $\delta = -2.80$ (s, 2H, NH), 7.51 (m, 24H, C_6H_5), 7.86 (m, 16H, C_6H_5), 8.02 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, C_6H_4), 8.27 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, C_6H_4), 8.94 (s, 8H, H_β de pirrol).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 87.1$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 107.7 (s, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 119.6 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 122.3 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 128.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, C_{meta} de C_6H_5), 129.2 (s, C_{para} de C_6H_5), 130.2 (s, CH de C_6H_4), 132.5 (s, C_β de pirrol), 132.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.1$ Hz, C_{orto} de C_6H_5), 134.6 (s, CH de C_6H_4), 136.3 (s, $^1J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, C_{ipso} de C_6H_5), 136.4 (s, $\text{ArC}=\text{CN}$), 142.7 (s, C_α de pirrol).

IV.8.-Síntesis y caracterización de la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-**{(difenilfosfino)etnil}fenil**]porfirina de zinc (II) (5).

Sobre una disolución de 1 g de *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-(etnil)fenil}porfirina de zinc (II) (3) (1.291 mmoles) y 2.48 g de CdCl₂ (15.5 mmoles) en 30 mL de THF, se añade lentamente enfriando a -78°C con un baño de isopropanol/nitrógeno líquido, 15.5 mL de una disolución de LiHMDS (1M en THF; 15.5 mmoles) y se deja agitar 2 horas a esta temperatura. Al cabo de este tiempo se añade lentamente una disolución de 2,9 mL de clorodifenilfosfina (16 mmoles) en 10 mL de THF. Se deja agitar 30 minutos a -78°C y a continuación se retira el baño y se deja calentar a temperatura ambiente y se deja agitar 30 min. La mezcla se vuelve a enfriar a -30°C con un baño de acetonitrilo/nitrógeno líquido y se añaden 1.6 mL del BH₃SMe₂ (16 mmoles). Se deja agitar 45 minutos en frío. Transcurrido este tiempo, la mezcla se calienta a temperatura ambiente y se añaden 60 mL de agua y se deja agitar 10 minutos. La mezcla se lava 3 veces con 100 mL de agua. La fase orgánica se seca con MgSO₄ y se evapora obteniéndose un residuo verde oscuro. Este se lava 2x40mL con metanol y se pasa por una columna de sílica utilizando una mezcla hexano/diclorometano (1:1). Al evaporar se obtiene un sólido negro rojizo que se disuelve en 30 mL de Et₂NH (290 mmoles) y se calienta a 65°C durante 3 horas. Al finalizar, la disolución se evapora a presión reducida y el sólido resultante se disuelve en 30 mL de tolueno y se le añaden 0.35 mL de PhSiH₃ (2.9 mmoles). La mezcla se deja a reflujo 2 días. Finalmente, transcurrido este tiempo se evapora la disolución a vacío, obteniendo un sólido rojizo que se lava con 5x50mL de metanol para obtener la *meso*-5,10,15,20-tetrakis[4-**{(difenilfosfino)etnil}fenil**]porfirina de zinc (5). Debido a la elevada inestabilidad de este compuesto frente al oxígeno no se han podido llevar a cabo medidas de infrarrojo ni de análisis elemental.

meso-5,10,15,20-tetrakis[4-((difenilfosfino)etnil)fenil]porfirina de zinc (5)



Sólido verde oscuro

Rendimiento: 60 %

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -34.1$ (s).

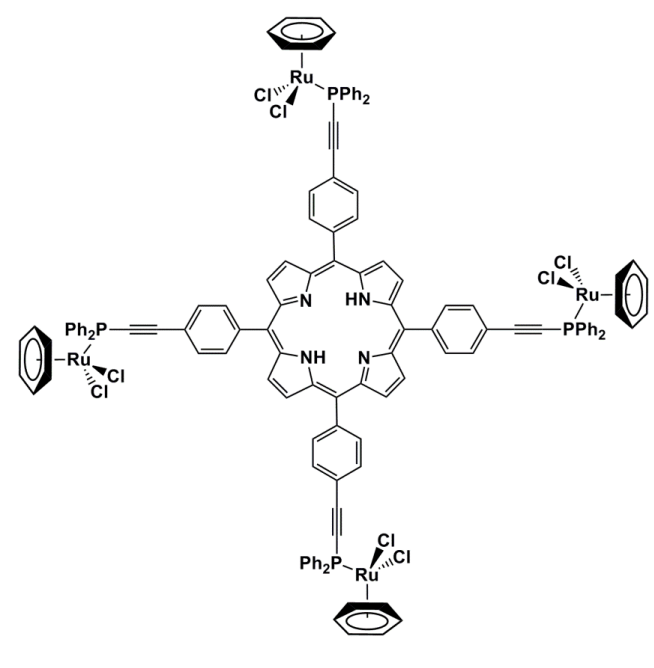
RMN ^1H (CD_2Cl_2): $\delta = 7.41$ (m, 24H, C_6H_5), 7.65 (m, 16H, C_6H_5), 7.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 8H, C_6H_4), 8.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 8H, C_6H_4), 8.99 (s, 8H, H_β de pirrol).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 86.3$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 7.1$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 107.9 (s, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 120.3 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 121.7 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 128.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, C_{meta} de C_6H_5), 129.2 (s, C_{para} de C_6H_5), 130.0 (s, CH de C_6H_4), 131.9 (s, C_β de pirrol), 132.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.1$ Hz, C_{orto} de C_6H_5), 134.6 (s, CH de C_6H_4), 136.0 (s, $^1J_{\text{CP}} = 6.1$ Hz, C_{ipso} de C_6H_5), 143.9 (s, $\text{ArC}=\text{CN}$), 149.9 (s, C_α de pirrol).

IV.9.-Síntesis y caracterización de los complejos areno-rutenio (II) *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([{RuCl₂(η^6 -areno)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina (6a-c) y *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([{RuCl₂(η^6 -areno)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina de zinc (II) (7a-c).

A una suspensión del correspondiente dímero [$\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-areno})\}_2$] (0.1 mmol) en 10 mL de diclorometano, se añaden la correspondiente cantidad de la fosfoporfirina **4** ó **5** (0.025 mmoles). La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 10 minutos y, transcurrido este tiempo, la disolución se evapora hasta sequedad. El aceite así obtenido se lava con hexano (3x50 mL) generando un sólido que se seca a vacío.

***meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([{RuCl₂(η^6 -C₆H₆)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina (6a)**



Sólido marrón rojizo

Rendimiento: 95 %

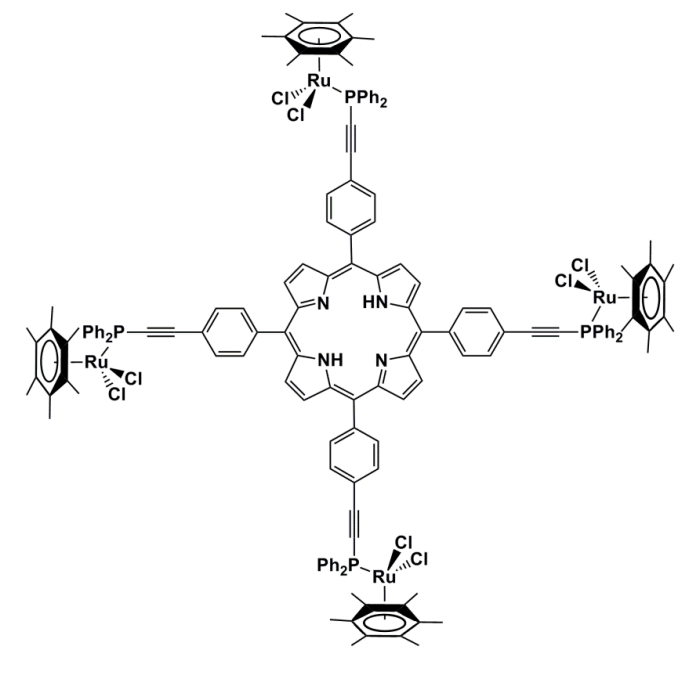
IR (KBr): 3055 (d), 2962 (m), 1623 (d), 1603 (d), 1436 (f), 1384 (d), 1261 (mf), 1096 (mf), 1019 (mf), 802 (mf), 742 (d), 695 (m), 526 (d), 489 (d) cm^{-1} .

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.42$ (s).

RMN ^1H (CD_2Cl_2): $\delta = -2.78$ (s, 2H, NH), 5.75 (s, 24H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 7.55 (m, 24H, C_6H_5), 8.15 (m, 24H, C_6H_5 y C_6H_4), 8.24 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, C_6H_4), 8.99 (s, 8H, H_β de pirrol).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 83.7$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 89.5 (s, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 109.1 (s, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 119.4 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 120.6 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 128.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, C_{meta} de C_6H_5), 130.9 (s, C_{para} de C_6H_5 y CH de C_6H_4), 131.6 (s, C_{ipso} de C_6H_5), 132.1 (s, $\text{ArC}=\text{CN}$), 133.5 (s, C_β de pirrol), 133.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, C_{orto} de C_6H_5), 134.8 (s, CH de C_6H_4), 144.1 (s, C_α de pirrol).

Análisis elemental (%): Teórico para $\text{Ru}_4\text{C}_{128}\text{H}_{102}\text{Cl}_8\text{N}_4\text{P}_4$ (2508.01 g/mol): C, 61.30; H, 4.10; N, 2.23. Encontrado: C, 61.20; H, 4.12; N, 2.20.

meso-5,10,15,20-tetrakis{4-([RuCl₂(η^6 -C₆Me₆)] difenilfosfino)etil)fenil}porfirina**(6b)**

Sólido marrón rojizo

Rendimiento: 96 %

IR (KBr): 3065 (d), 2952 (m), 1436 (f), 1384 (m), 1258 (d), 1230 (d), 1181 (d), 1157 (d), 1097 (m), 1067 (d), 1019 (d), 966 (m), 842 (d), 800 (m), 738 (m), 697 (f), 660 (mf), 564 (d), 525 (f) cm⁻¹.

RMN ³¹P{¹H} (CDCl₃): δ = -5.0 (s).

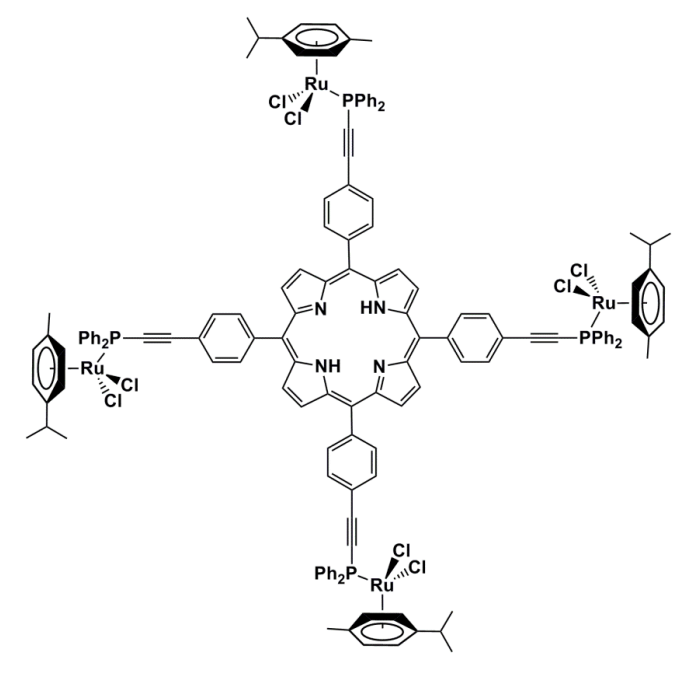
RMN ¹H (CDCl₃): δ = -2.76 (s, 2H, NH), 2.04 (s, 72H, η^6 -C₆Me₆), 7.44 (m, 24H, C₆H₅), 8.09 (d, 8H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, C₆H₄), 8.21 (m, 16H, C₆H₅), 8.39 (d, 8H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, C₆H₄), 9.00 (s, 8H, H _{β} de pirrol).

RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃): δ = 15.2 (s, η^6 -C₆Me₆), 83.4 (d, ¹J_{CP} = 8.0 Hz, C \equiv C-P), 96.8 (s, η^6 -C₆Me₆), 108.8 (s, C \equiv C-P), 119.5 (s, C_{ipso} de C₆H₄), 121.1 (s, C_{ipso} de C₆H₄),

127.7 (d, $^3J_{CP} = 10.0$ Hz, C_{meta} de C_6H_5), 130.0 (s, C_{para} de C_6H_5), 130.1 (s, CH de C_6H_4), 130.5 (s, C_{β} de pirrol), 132.0 (s, C_{ipso} de C_6H_5), 132.5 (s, ArC=CN), 133.8 (d, $^2J_{CP} = 10.0$ Hz, C_{orto} de C_6H_5), 134.9 (s, CH de C_6H_4), 143.8 (s, C_{α} de pirrol).

Análisis elemental (%): Teórico para $Ru_4C_{152}H_{150}Cl_8N_4P_4$ (2844.64 g/mol): C, 64.18; H, 5.31; N, 1.97. Encontrado de: C, 64.10; H, 5.34; N, 1.94.

***meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([RuCl₂(η^6 -*p*-cimeno)]difenilfosfino)etilnil)fenil} porfirina (6c)**



Sólido marrón rojizo

Rendimiento: 95 %

IR (KBr): 2957 (d), 1521 (d), 1485 (d), 1384 (d), 1339 (m), 1249 (f), 1220 (d), 1178 (d), 1102 (d), 1066 (d), 1000 (f), 866 (mf), 854 (f), 843 (f), 809 (m), 794 (m), 759 (d), 722 (d), 668 (d), 657 (d) cm^{-1} .

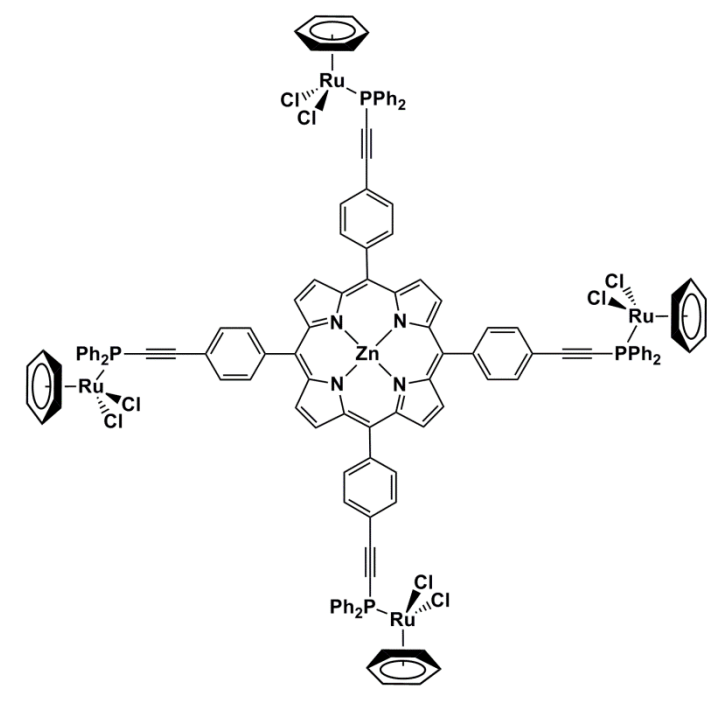
RMN $^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -0.5$ (s).

RMN ^1H (CD_2Cl_2): $\delta = -2.75$ (s, 2H, NH), 1.34 (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, $\text{CH}_2(\text{Me})_2$), 2.16 (s, 12H, ArMe), 3.00 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, CHMe_2), 5.44 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, CH de *p*-cimeno), 5.52 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, CH de *p*-cimeno), 7.54 (m, 24H, C_6H_5), 8.18 (m, 24H, C_6H_4 y C_6H_5), 8.38 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, C_6H_4), 8.93 (s, 8H, H_β de pirrol).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 17.6$ (s, ArMe), 21.9 (s, CHMe_2), 30.6 (s, CHMe_2), 83.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 86.9 (s, CH de *p*-cimeno), 90.5 (s, CH de *p*-cimeno), 108.9 (s, C_{ipso} de *p*-cimeno), 109.0 (s, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 109.4 (s, C_{ipso} de *p*-cimeno), 119.5 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 120.7 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 128.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, C_{meta} de C_6H_5), 130.6 (s, C_{para} de C_6H_5), 130.7 (s, CH de C_6H_4), 130.8 (s, C_β de pirrol), 132.2 (s, C_{ipso} de C_6H_5), 132.7 (s, $\text{ArC}=\text{CN}$), 133.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, C_{orto} de C_6H_5), 134.9 (s, CH de C_6H_4), 144.0 (s, C_α de pirrol).

Análisis elemental (%): Teórico para $\text{Ru}_4\text{C}_{144}\text{H}_{134}\text{Cl}_8\text{N}_4\text{P}_4$ (541.89 g/mol): C, 63.30; H, 4.94; N, 2.05. Encontrado: C, 63.25; H, 4.96; N, 2.01.

meso-5,10,15,20-tetrakis{4-([RuCl₂(η⁶-C₆H₆)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina de zinc (II) (7a)



Sólido verde oscuro

Rendimiento: 95 %

IR (KBr): 2965 (d), 2926 (d), 1453 (f), 1301 (f), 1261 (m), 1101 (f), 1024 (m), 993 (d), 804 (m), 743 (d), 693 (f), 666 (mf), 581 (d), 523 (d), 469 (d) cm⁻¹.

RMN ³¹P{¹H} (DMSO-*d*⁶): δ = 5.1 (s).

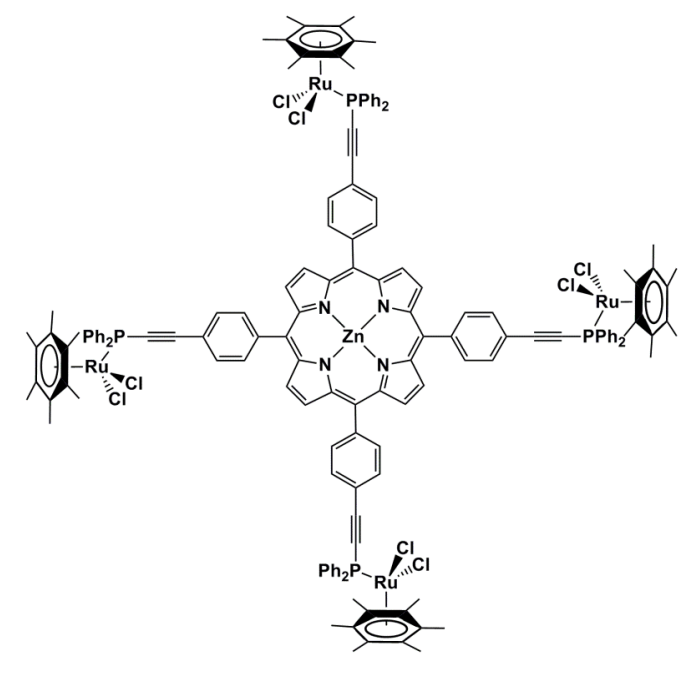
RMN ¹H (DMSO-*d*⁶): δ = 5.97 (s, 24H, η⁶-C₆H₆), 7.54 (m, 24H, C₆H₅), 8.06 (m, 16H, C₆H₅), 8.21 (sa, 8H, C₆H₄), 8.35 (sa, 8H, C₆H₄), 8.89 (s, 8H, H_β de pirrol).

RMN ¹³C{¹H} (DMSO-*d*⁶): δ = 84.6 (d, ¹J_{CP} = 7.7 Hz, C≡C-P), 88.1 (s, η⁶-C₆H₆), 108.6 (s, C≡C-P), 119.3 (s, C_{ipso} de C₆H₄), 120.1 (s, C_{ipso} de C₆H₄), 128.6 (d, ³J_{CP} = 10.1 Hz, C_{meta} de C₆H₅), 131.1 (s, C_{para} de C₆H₅), 131.2 (s, CH de C₆H₄), 132.5 (s, C_β

de pirrol), 133.0 (s, C_{ipso} de C_6H_5), 133.7 (d, $^2J_{CP} = 10.8$ Hz, C_{orto} de C_6H_5), 135.1 (s, CH de C_6H_4), 145.4 (s, ArC=CN), 149.6 (s, C_α de pirrol).

Análisis elemental (%): Teórico para $Ru_4Zn C_{128}H_{100}Cl_8N_4P_4$ (2571.37 g/mol):
C, 59.79; H, 3.92; N, 2.18. Encontrado: C, 59.75; H, 3.94; N, 2.17.

***meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([RuCl₂(η^6 -C₆Me₆)]difenilfosfino)etilnil)fenil}porfirina de zinc (II) (7b)**



Sólido verde oscuro

Rendimiento: 96 %

IR (KBr): 3049 (d) , 2916 (m), 1436 (f), 1384 (m), 1263 (d), 1184 (d), 1158 (d), 1097 (d), 1067 (d), 1014 (d), 992 (m), 910 (d), 839 (d), 806 (d), 727 (m), 694 (f), 664 (mf), 524 (m) cm^{-1} .

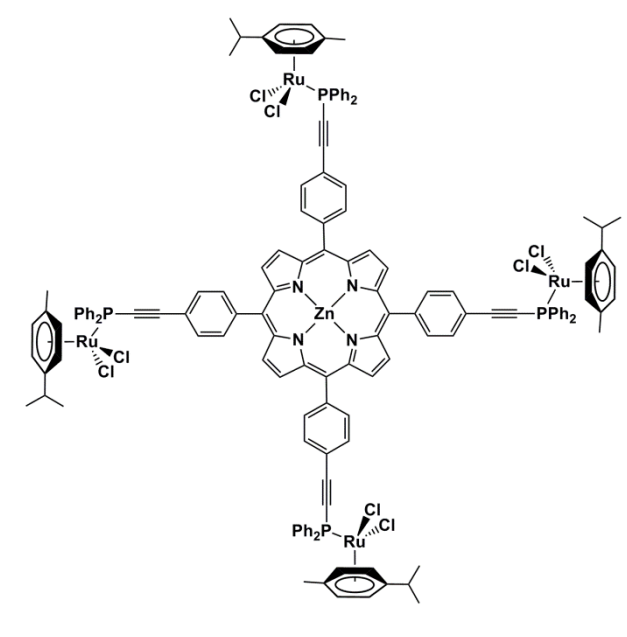
RMN $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$): $\delta = 4.9$ (s).

RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 2.02$ (s, 72H, $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$), 7.42 (m, 24H, C_6H_5), 8.07 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, C_6H_4), 8.19 (m, 16H, C_6H_5), 8.31 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, C_6H_4), 9.02 (s, 8H, H_β de pirrol).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta = 15.9$ (s, $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$), 84.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 7.7$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 96.7 (s, $\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$), 108.9 (s, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 120.3 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 120.9 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 127.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, C_{meta} de C_6H_5), 130.1 (s, C_{para} de C_6H_5), 130.7 (s, CH de C_6H_4), 131.5 (s, C_{ipso} de C_6H_5), 132.2 (s, C_β de pirrol), 133.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz, C_{orto} de C_6H_5), 134.7 (s, CH de C_6H_4), 144.6 (s, $\text{ArC}=\text{CN}$), 149.9 (s, C_α de pirrol).

Análisis elemental (%): Teórico para $\text{Ru}_4\text{Zn C}_{152}\text{H}_{148}\text{Cl}_8\text{N}_4\text{P}_4$ (2908.01 g/mol): C, 62.78; H, 5.13; N, 1.93. Encontrado: C, 62.70; H, 5.15; N 1.92.

meso-5,10,15,20-tetrakis{4-([RuCl $_2$ (η^6 -p-cimeno)]difenilfosfino)etil}fenil}porfirina de zinc (II) (7c)



Sólido verde oscuro

Rendimiento: 94 %

IR (KBr): 3047 (d), 2957 (d), 2866 (d), 1632 (d), 1559 (d), 1435 (f), 1382 (d), 1337 (d), 1259 (d), 1090 (d), 1025 (d), 996 (d), 844 (d), 807 (d), 755 (d), 745 (d), 691 (m), 667 (mf), 524 (m) cm^{-1} .

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -0.6$ (s).

RMN ^1H (CD_2Cl_2): $\delta = 1.30$ (d, 24H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, $\text{CH}_2(\text{Me})_2$), 2.14 (s, 12H, ArMe), 2.91 (sept, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, CHMe_2), 5.37 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, CH de *p*-cimeno), 5.42 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, CH de *p*-cimeno), 7.51 (m, 24H, C_6H_5), 8.15 (m, 24H, C_6H_4 y C_6H_5), 8.38 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, C_6H_4), 9.04 (s, 8H, H_β de pirrol).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 17.5$ (s, ArMe), 21.8 (s, CHMe_2), 30.5 (s, CHMe_2), 84.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 86.8 (s, CH de *p*-cimeno), 90.4 (s, CH de *p*-cimeno), 109.1 (s, C_{ipso} de *p*-cimeno), 109.2 (s, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 109.3 (s, C_{ipso} de *p*-cimeno), 120.0 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 120.2 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 128.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, C_{meta} de C_6H_5), 130.4 (s, C_{para} de C_6H_5), 130.6 (s, CH de C_6H_4), 132.0 (s, C_β de pirrol), 132.7 (s, C_{ipso} de C_6H_5), 133.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz, C_{orto} de C_6H_5), 134.8 (s, CH de C_6H_4), 145.2 (s, ArC=CN), 149.9 (s, C_α de pirrol).

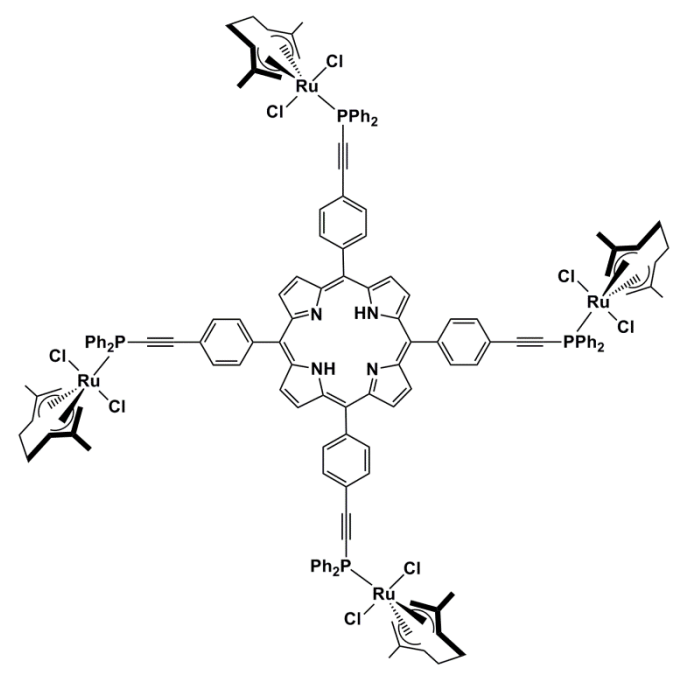
Análisis elemental (%): Teórico para $\text{Ru}_4\text{ZnC}_{144}\text{H}_{132}\text{Cl}_8\text{N}_4\text{P}_4$ (2795.79 g/mol): C, 61.86; H, 4.76; N, 2.00. Encontrado: C, 61.80; H, 4.79; N, 1.99.

IV.10.-Síntesis y caracterización de los complejos bis(alilo)-rutenio(IV) *meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([{(RuCl₂)(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina

(8) y ***meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([{(RuCl₂)(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina de zinc (II) (9).**

A una suspensión del complejo dímero [$\{\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\}_2$] (0.061 g, 0.1 mmol) en 10 mL de diclorometano, se añade la correspondiente cantidad estequiométrica de fosfino-porfirina **4** ó **5** (0.025 mmol). La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 10 minutos y, transcurrido este tiempo, la disolución se evapora hasta sequedad. El aceite obtenido se lava con hexano (3x50mL) generándose un sólido que se seca a vacío.

***meso*-5,10,15,20-tetrakis{4-([{(RuCl₂)(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)}difenilfosfino]etnil)fenil}porfirina (8)**



Sólido verde oscuro

Rendimiento: 94 %

IR (KBr): 3051 (d), 2958 (d), 2916 (d), 2854 (d), 1493 (d), 1472 (m), 1436 (mf), 1384 (m), 1343 (d), 1306 (d), 1259 (d), 1223 (d), 1187 (d), 1156 (d), 1090 (m), 1017 (m), 965 (m), 908 (d), 840 (m), 793 (m), 726 (m), 690 (mf), 664 (m) cm^{-1} .

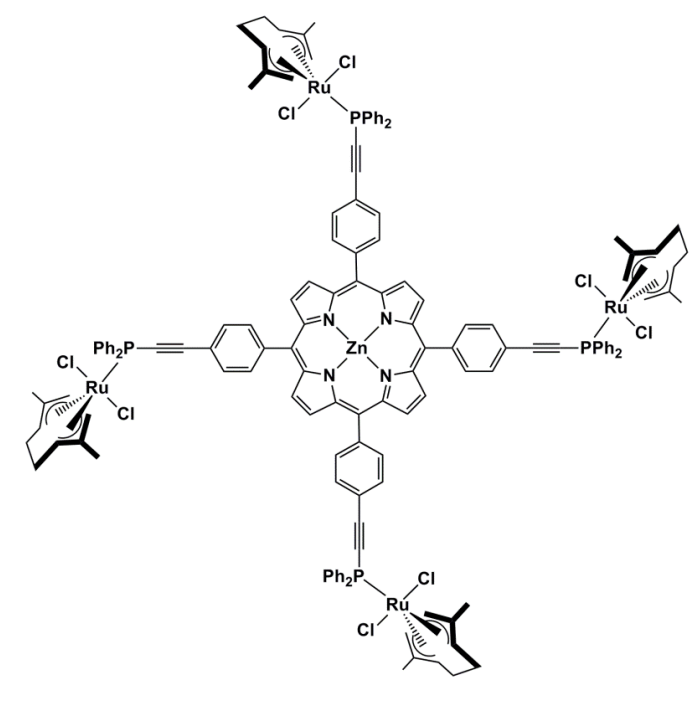
RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta = 9.0$ (s).

RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = -2.79$ (s, 2H, NH de pirrol), 2.31 (s, 24H, CH_3 de alilo), 2.73 (m, 8H, CH_2 de alilo), 3.44 (m, 8H, $=\text{CH}_2$ de alilo), 3.56 (m, 8H, CH_2 de alilo), 4.29 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, $=\text{CH}_2$ de alilo), 5.37 (m, 8H, $=\text{CH}$ de alilo), 7.53 (m, 24H, C_6H_5), 8.09 (d, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, C_6H_4), 8.25 (m, 16H, C_6H_5), 8.38 (sa, 8H, C_6H_4), 8.90 (s, 8H, H_β de pirrol).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta = 21.1$ (s, CH_3 de alilo), 36.9 (s, CH_2 de alilo), 69.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, $=\text{CH}_2$ de alilo), 83.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 107.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, $=\text{CH}$ de alilo), 112.3 (s, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 119.5 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 121.3 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 126.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz, $=\text{C}$ de alilo), 128.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, C_{meta} de C_6H_5), 130.0 (s, C_{para} de C_6H_5), 130.2 (s, CH de C_6H_4), 131.2 (s, C_β de pirrol), 133.0 (s, C_{ipso} de C_6H_5), 133.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, C_{orto} de C_6H_5), 133.7 (s, $\text{ArC}=\text{CN}$), 134.6 (s, CH de C_6H_4), 143.7 (s, C_α de pirrol).

Análisis elemental (%): Teórico para $\text{Ru}_4\text{C}_{148}\text{H}_{178}\text{Cl}_8\text{N}_4\text{P}_4$ (2824.82 g/mol): C, 62.93; H, 6.35; N, 1.98. Encontrado: C, 62.90; H, 6.36; N, 1.97.

meso-5,10,15,20-tetrakis{4-([{(RuCl₂)(η^3 : η^3 -C₁₀H₁₆)}difenilfosfino]etil)fenil}
porfirina de zinc (II) (9)



Sólido marrón rojizo

Rendimiento: 96 %

IR (KBr): 3049 (d), 2958 (d), 2900 (d), 2851 (d), 1600 (d), 1481 (m), 1436 (mf), 1382 (m), 1339 (d), 1261 (d), 1187 (d), 1087 (m), 1022 (d), 996 (f), 844 (d), 809 (m), 794 (m), 742 (d), 693 (mf), 660 (mf), 527 (m) cm⁻¹.

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂): δ = 8.8 (s).

RMN ¹H (CD₂Cl₂): δ = 2.12 (s, 24H, CH₃ de alilo), 2.63 (m, 8H, CH₂ de alilo), 3.14 (m, 8H, =CH₂ de alilo), 3.36 (m, 8H, CH₂ de alilo), 4.18 (d, 8H, ³J_{HH} = 12.0 Hz, =CH₂ de alilo), 5.04 (m, 8H, =CH de alilo), 7.51 (m, 24H, C₆H₅), 8.08 (d, 8H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, C₆H₄), 8.21 (m, 16H, C₆H₅), 8.28 (d, 8H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, C₆H₄), 9.01 (s, 8H, H _{β} de pirrol).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 20.6$ (s, CH_3 de alilo), 36.7 (s, CH_2 de alilo), 68.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.7$ Hz, $=\text{CH}_2$ de alilo), 83.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 107.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, $=\text{CH}$ de alilo), 112.1 (s, $\text{C}\equiv\text{C-P}$), 120.1 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 120.7 (s, C_{ipso} de C_6H_4), 126.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, $=\text{C}$ de alilo), 127.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz, C_{meta} de C_6H_5), 130.0 (s, C_{para} de C_6H_5), 130.1 (s, CH de C_6H_4), 130.7 (s, C_β de pirrol), 132.9 (s, C_{ipso} de C_6H_5), 133.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, C_{orto} de C_6H_5), 134.7 (s, CH de C_6H_4), 144.9 (s, $\text{ArC}=\text{CN}$), 149.8 (s, C_α de pirrol).

Análisis elemental (%): Teórico para $\text{Ru}_4\text{ZnC}_{148}\text{H}_{176}\text{Cl}_8\text{N}_4\text{P}_4$ (2888.19 g/mol):
C, 61.55; H, 6.14; N, 1.94. Encontrado: C, 61.50; H, 6.16; N, 1.90.

