

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
6 de Octubre de 2005 (06.10.2005)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2005/092906 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C07F 17/00,
17/02, C07C 13/28

Manuel [ES/—]; Av. Ausías March 68-36, E-46006
Valencia (ES). SABATER PICOT, M^a José [ES/ES];
España (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2005/000150

(74) Mandatario: ASTIZ SUAREZ, Jose Enrique; C/ For-
tuny, 7, E-28010 Madrid (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:

22 de Marzo de 2005 (22.03.2005)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P200400714 23 de Marzo de 2004 (23.03.2004) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo
US): UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ
[ES/ES]; Avda. Vicent Sos Baynat, s/n, E-12006 Castellón
de la Plana (ES). UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE
VALENCIA [ES/ES]; Centro de Apoyo a la Innovación
, la Investigación, y la Transferencia de Tecnología, Ed-
ificio G-9-C^a Vera, E-46022 Valencia (ES). CONSEJO
SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
[ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible): ARIPO
(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): PERIS
FAJARNES, Eduardo Victor [ES/ES]; Av. Vicent Sos
Baynat, E-12006 Castellón (ES). MATA MARTINEZ,
José Antonio [ES/ES]; Av. Vicent Sos Baynat, E-12006
Castellón (ES). MARQUEZ LINARES, Francisco

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: METALODENDRITES

(54) Título: METALODENDRITAS

(57) Abstract: The invention relates to novel hyperbranched molecules, the structure of which incorporates metals known as met-
alodendrites, having a conformation which changes in a reversible manner in response to a redox stimulus, and to the use of same as
molecular switches. Said metalodendrites preferably contain structural ferrocene/ferrocenium units.

(57) Resumen: 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-ferroceninio.



WO 2005/092906 A1

METALODENDRITAS

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se relaciona en general con nuevas moléculas hiperramificadas
5 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.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

Las macromoléculas hiperramificadas, denominadas dendrímeros, que
incorporan uno o más metales en su estructura presentan características físico-
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
15 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
25 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 Fe^{2+} y que son oxidados a Fe^{3+} . 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
30 cualquier de 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.

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.

- 5 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 INVENCION

10

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.

15

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.

20

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 las ferrocenos en dichas hiperrramificaciones comprenden un ferroceno central (Fórmula 2).

25

30

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.

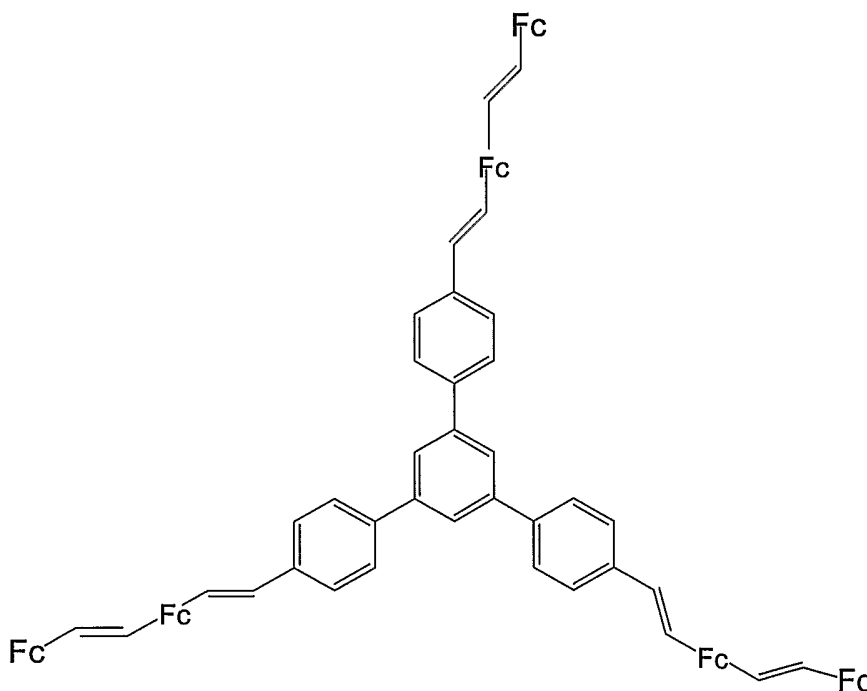
BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

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.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

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

las metalodendritas del grupo A) presentan la fórmula 1:

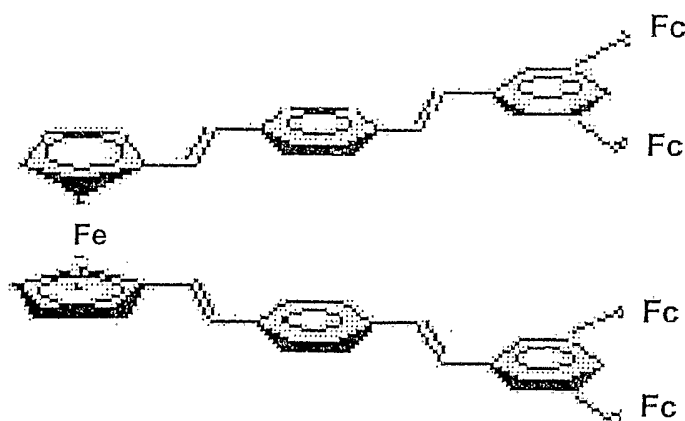


Fórmula 1

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;

Fc es la estructura (η^5 -C₅H₅)-M-(η^5 -C₅H₄)-, donde M es un metal coordinado a los dos anillos de ciclopentadienilo (η^5 -C₅H₅) y (η^5 -C₅H₄), seleccionado entre Fe, Ni, Co, Zr, Ru, Cr, Zr, Hf, Ti, Mo, Nb, W y V; y

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



Formula 2

15

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;

Fc es la estructura $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-M-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-}$, 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

5 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. Asimismo, el número de unidades estructurales $[-\text{CH}=\text{CH-C}_6\text{H}_4-]$, es decir de anillos benceno separados por dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$, en dichas ramificaciones puede estar comprendido entre 1 y 5.

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

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

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 agente oxidante y un agente reductor, de modo que el agente oxidante sea capaz de oxidar la metalodendrita, en particular, 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.

30 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 $-(\eta^5-C_5H_4)-M-(\eta^5-C_5H_4)-$, 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

5

Ejemplo 1

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

Una suspensión de la olefina 1,3-bis- $\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)-CH=CH-Fe-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)-5-CH}_2\text{=CH-C}_6\text{H}_3$ (200 mg, 0,4 mmol), $\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-Br}\}_2$ (105 mg, 0,2 mmol), acetato sódico anhidro (40 mg, 0,6 mmol), bromuro de tetrabutilamonio (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.

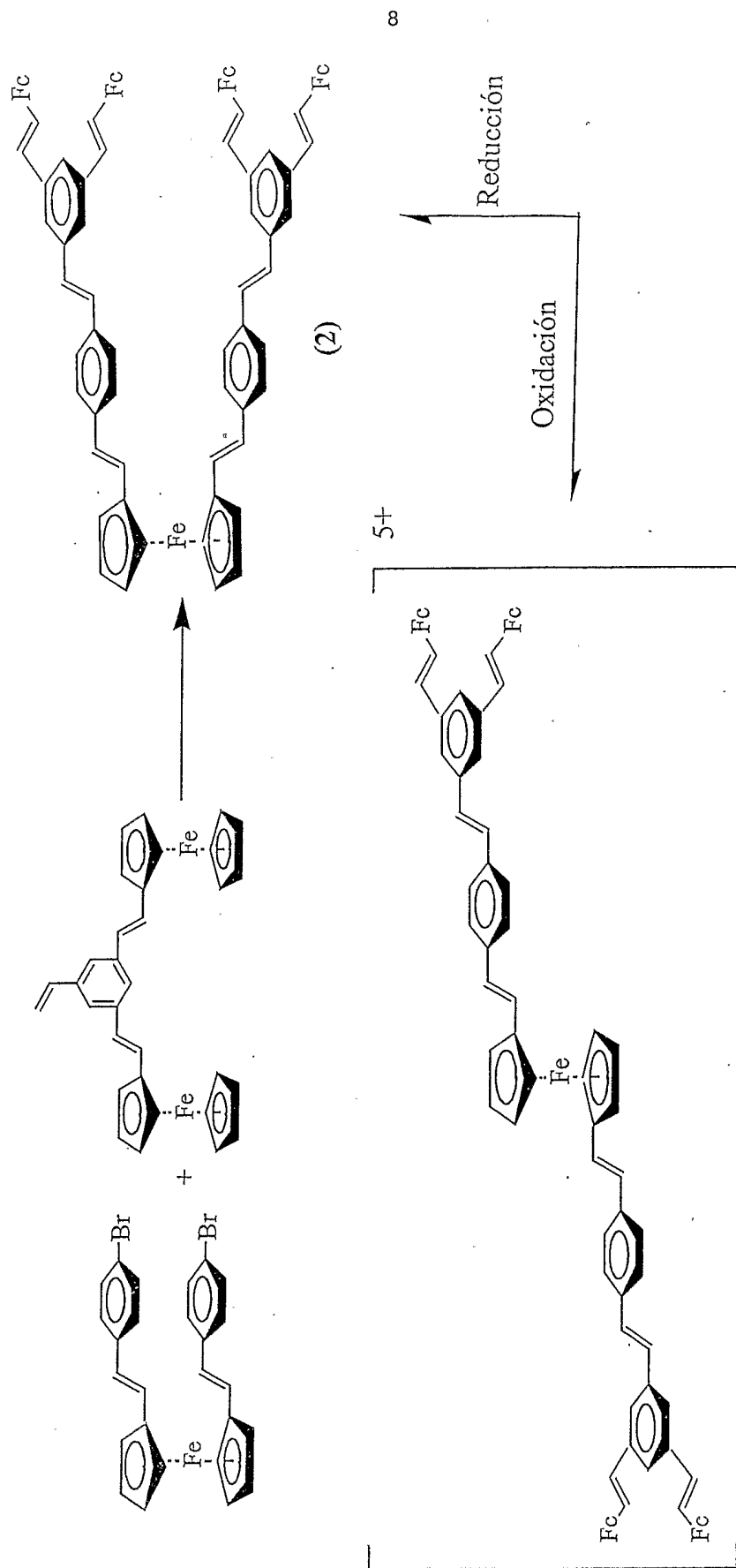


Figura 1

Ejemplo 2

Síntesis de (E,E)-{(η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₄)-CH=CH-(η^5 -C₅H₄)Fe(η^5 -C₅H₄)-CH=CH-C₆H₄}₃-C₆H₃

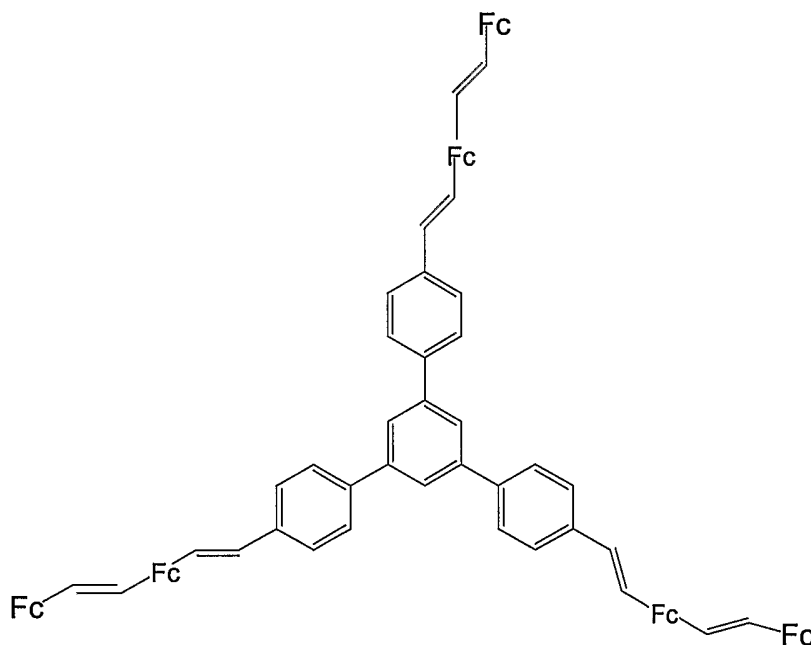
5

Una suspensión de 0,5 mmol de (E)-(η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₄)-CH=CH-(η^5 -C₅H₄)Fe(η^5 -C₅H₄)-CH=CH₂, 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 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 H₂O/NaHCO₃ y CH₂Cl₂. La fase orgánica se secó sobre MgSO₄ y se purificó mediante cromatografía de columna con gel de sílice, usando como eluyente una mezcla de hexano y CH₂Cl₂ en relación 1:1. El rendimiento fue del 80%.

15

REIVINDICACIONES

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



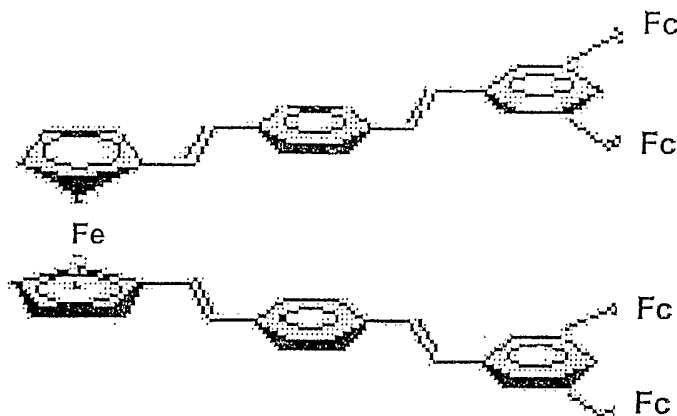
Fórmula 1

10

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
 15 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

Fc es la estructura (η^5 -C₅H₅)-M-(η^5 -C₅H₄)-, donde M es un metal coordinado
 20 a los dos anillos de ciclopentadienilo (η^5 -C₅H₅) y (η^5 -C₅H₄), seleccionado entre Fe, Ni, Co, Zr, Ru, Cr, Zr, Hf, Ti, Mo, Nb, W y V; y

una metalodendrita del grupo B) de fórmula estructural:



Formula 2

5

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;

15 Fc es la estructura $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-M-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)-}$, 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;

20 y el número de unidades estructurales $[-\text{CH}=\text{CH-C}_6\text{C}_4-]$, está comprendido entre 1 y 5.

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

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.
- 5 4. Empleo de una metalodendrita según la reivindicación 1, como interruptor molecular.
- 10 5. Empleo de una metalodendrita según la reivindicación 1, como sensor para la detección de monóxido de carbono.
- 15 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2005/000150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 : C07F 17/00, 17/02, C07C 13/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 : C07C, C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

compound

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
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., February 2004, vol. 248, n° 3-4, pages 279-297, compound 8-Fc-5, 3-Fc-3, 4-Fc-6 and 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, pages 175-182, compound 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, pages 191-197, compound 5 and 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, pages 291-297, compound 7-Fc-3, 8-Fc-6 and 9-Fc-6	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 June 2005 (03.06.05)

Date of mailing of the international search report

14 June 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2005/000150

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	C. KIM et al., "Ferrocene end-capped dendrimer: Synthesis and application to CO gas sensor", Synthetic Metals, 2001, vol. 123, pages 493-496	5

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 2005/000150

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C07F 17/00, 17/02, C07C 13/28

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷ C07C, C07F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, CHEMICAL ABSTRACTS, REGISTRY, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
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, n° 3-4, páginas 279-297, compuestos 8-Fc-5, 3-Fc-3, 4-Fc-6 y 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 y 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 y 9-Fc-6	1-3

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

3 Junio 2005 (03.06.2005)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

14 JUN 2005 14. 06. 2005

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

E. Dávila Muro

N° de teléfono + 34 91 349

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES 2005/000150

C (Continuación).

DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
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