

**PREPARACION Y CICLOPALADACION  
DE BASES DE SCHIFF DERIVADAS DEL FERROCENO**



Memoria presentada en el Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona para aspirar al grado de Doctor en Química por Ramón Bosque Pueyo.

**REACCIONES DE CICLOPALADACION  
DE FERROCENILIMINAS Y  
FERROCENILAZINAS**

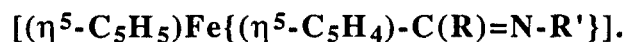
#### 4.1.- INTRODUCCIÓN

Conforme al mecanismo propuesto en el capítulo 2 para los procesos de ciclopaladación, y pese a que el ferroceno es mucho más reactivo que el benceno frente a la sustitución electrófila, con lo que tendría que ser mucho más fácil de ciclometalar, se han descrito muy pocos ejemplos de compuestos ciclopaladados con enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno), y ligandos tipo ferroceniliminas: de hecho únicamente se ha publicado la metalación de iminas de fórmula general  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)-\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{R}'\}]$ , con  $\text{R}'=2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$  <sup>1</sup>,  $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  y  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  <sup>2</sup>. En consecuencia, parecía interesante estudiar las reacciones de ciclopaladación de las bases de Schiff descritas en el capítulo anterior: iminas derivadas de ferrocenilcetonas (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**, **2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>**, **2h<sub>L</sub>**-**2i<sub>L</sub>**), de ferrocenilaminas (**3j<sub>L</sub>**-**3o<sub>L</sub>**, **4j<sub>L</sub>**-**4k<sub>L</sub>**), diiminas (**5a<sub>L</sub>**, **5d<sub>L</sub>**, **6a<sub>L</sub>**, **6b<sub>L</sub>**, **6d<sub>L</sub>**, **7a<sub>L</sub>**) y ferrocenilazinas (**8p<sub>L</sub>**, **8q<sub>L</sub>**).

En la bibliografía se pueden encontrar varios métodos de síntesis de compuestos ciclopaladados con ligandos orgánicos que contienen el grupo funcional  $>\text{C}=\text{N}-$ . Los procedimientos más utilizados pueden englobarse dentro de cinco grandes grupos de reacciones que se enumeran a continuación:

- |  |  |
|--|--|
| 1.- <i>Métodos de síntesis directa:</i>                                      | Por reacción entre el ligando N-dador y sales de paladio (II) ( $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ , $\text{PdCl}_2$ , $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ ) <sup>3,4</sup> .  |
| 2.- <i>Reacciones de intercambio de ligandos:</i>                            | Substitución del ligando quelato en el derivado $[\text{Pd}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\}\text{Fe}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)](\mu-\text{Cl})_2$ por una amina o imina orgánica, para obtener metalociclos en los que el paladio se encuentra unido a un carbono $\text{C}_{\text{sp}^2}$ , fenilo <sup>5,6</sup> . |
| 3.- <i>Formación del enlace <math>&gt;\text{C}=\text{N}-</math> in situ.</i> | Este método está especialmente indicado cuando el reactivo orgánico es en general poco estable o sensible a la hidrólisis <sup>7</sup> .   |
| 4.- <i>Reacciones de adición oxidante,</i>                                   | Mediante el uso de complejos de paladio(0), tales como $\text{Pd}(\text{dba})_2$ o $\text{Pd}(\text{cod})_2$ <sup>8</sup> .  |
| 5.- <i>Reacciones de transmetalación</i>                                     | vía la formación de derivados mercuriados <sup>9</sup> .   |

## 4.2.- CICLOMETALACIÓN DE IMINAS DE FÓRMULA GENERAL:

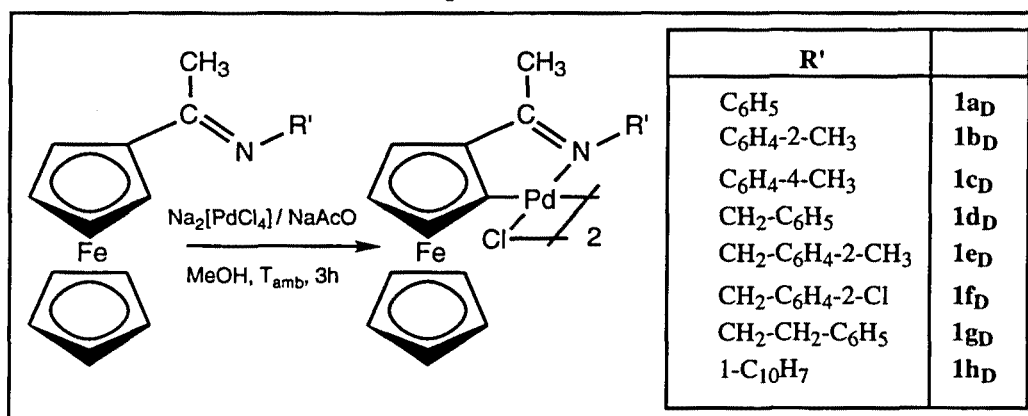


## 4.2.1. - Iminas derivadas del acetilferroceno:



En esta Memoria se ha empleado un método de *síntesis directa* (véase página anterior) similar al descrito por Gaunt y Shaw<sup>10</sup> para la ciclometalación del *N,N*-(dimetilaminometil)ferroceno, consistente en la reacción entre el ligando N-dador, en nuestro caso las iminas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}'\}]$  (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**) y el  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ , en presencia de acetato de sodio que abstrae el hidrógeno del carbono sobre el que tiene lugar el ataque electrofílico (esquema 4.2.1.1.). Si la reacción se realiza en su ausencia sólo se obtiene el compuesto de coordinación  $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ <sup>11</sup>.

Esquema 4.2.1.1



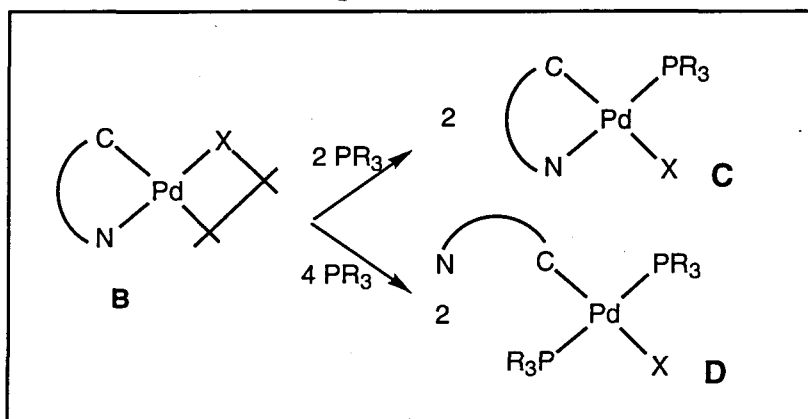
En todos los casos estudiados se ha utilizado metanol como disolvente y la reacción se ha llevado a cabo a temperatura ambiente (*ca.* 20-25°C) durante tres horas y protegiendo el sistema de la luz, puesto que los derivados del ferroceno son en ocasiones fotosensibles<sup>12</sup>. Bajo estas condiciones experimentales, sumamente suaves, se logra aislar los compuestos dinucleares con ligandos puente cloro:  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}'\}\}(\mu\text{-Cl})_2]$ , (**1a<sub>D</sub>**-**1h<sub>D</sub>**); no se han detectado evidencias de la formación de derivados análogos con ligandos puente acetato, a pesar de que los estudios realizados por Gaunt y Shaw<sup>10</sup> indican la necesidad de la presencia de cantidades estequiométricas de NaAcO en el medio de reacción.

Los compuestos dinucleares con ligandos puente cloro (**1a<sub>D</sub>**-**1h<sub>D</sub>**) son sólidos de color naranja oscuro y muy insolubles en la mayoría de disolventes convencionales,

lo que dificulta su caracterización mediante técnicas de elucidación estructural en disolución.

Los estudios realizados previamente sobre la acción de fosfinas monodentadas  $\text{PR}_3$ , (principalmente trifenil- o trietilfosfina) sobre compuestos dinucleares con ligandos monoaniónicos puente (halógeno o acetato) y N-dadores orgánicos,  $[\text{Pd}(\overline{\text{C}}\text{N})(\mu\text{-X})_2]$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{AcO}$ ; figura 4.2.1.2, **B**), muestran que dependiendo del carácter nucleófilo de la fosfina y de la relación molar entre ésta y el dímero ciclometalado, pueden obtenerse dos tipos de compuestos con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C})$ , que se muestran en la figura 4.2.1.2 (**C** y **D**), en los que se ha producido la escisión de las entidades " $\text{Pd}(\mu\text{-X})_2\text{Pd}$ ". Como ya se ha mencionado en el capítulo 2, este tipo de reacciones ha resultado ser sumamente útil en el estudio de la estabilidad de los enlaces Pd-N dador, ya que en algunos casos no es posible la incorporación de una segunda fosfina en la esfera de coordinación del paladio *via* la escisión de dicho enlace Pd-N y consecuente apertura del metalociclo.

Figura 4.2.1.2.

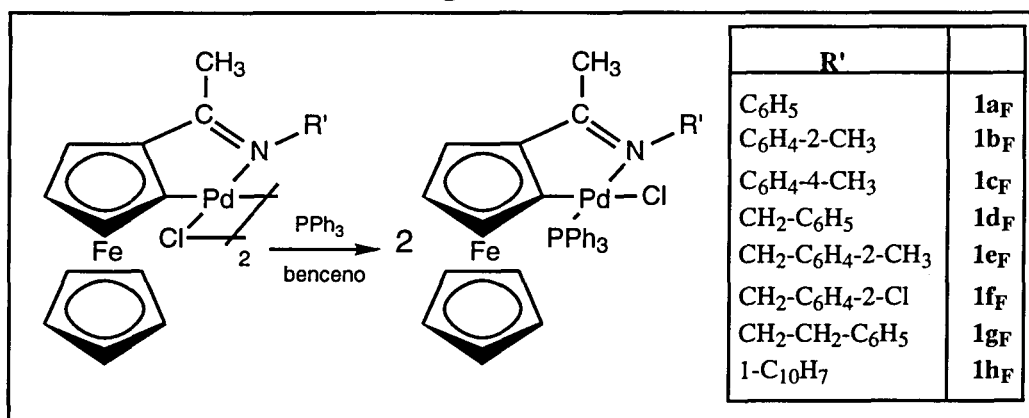


Con el fin de poder caracterizar de un modo inequívoco los compuestos diméricos con ligandos puente cloro y bases de Schiff derivadas del acetilferroceno se abordó un estudio paralelo, utilizándose en todos los casos como ligando entrante trifenilfosfina. La selección de este reactivo se ha llevado a cabo teniendo en cuenta su elevado peso molecular, la estabilidad y la facilidad con que se puede manipular debido a su menor peligrosidad, frente a la trietilfosfina que es pirofórica. Únicamente en algunos casos puntuales que se detallan más adelante, ha sido necesario recurrir a este segundo reactivo como ligando entrante.

La adición de trifenilfosfina sobre suspensiones bencénicas de  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}']}\}(\mu\text{-Cl})_2]$  (**1a<sub>D</sub>**-**1h<sub>D</sub>**) en relación molar de 2:1 a

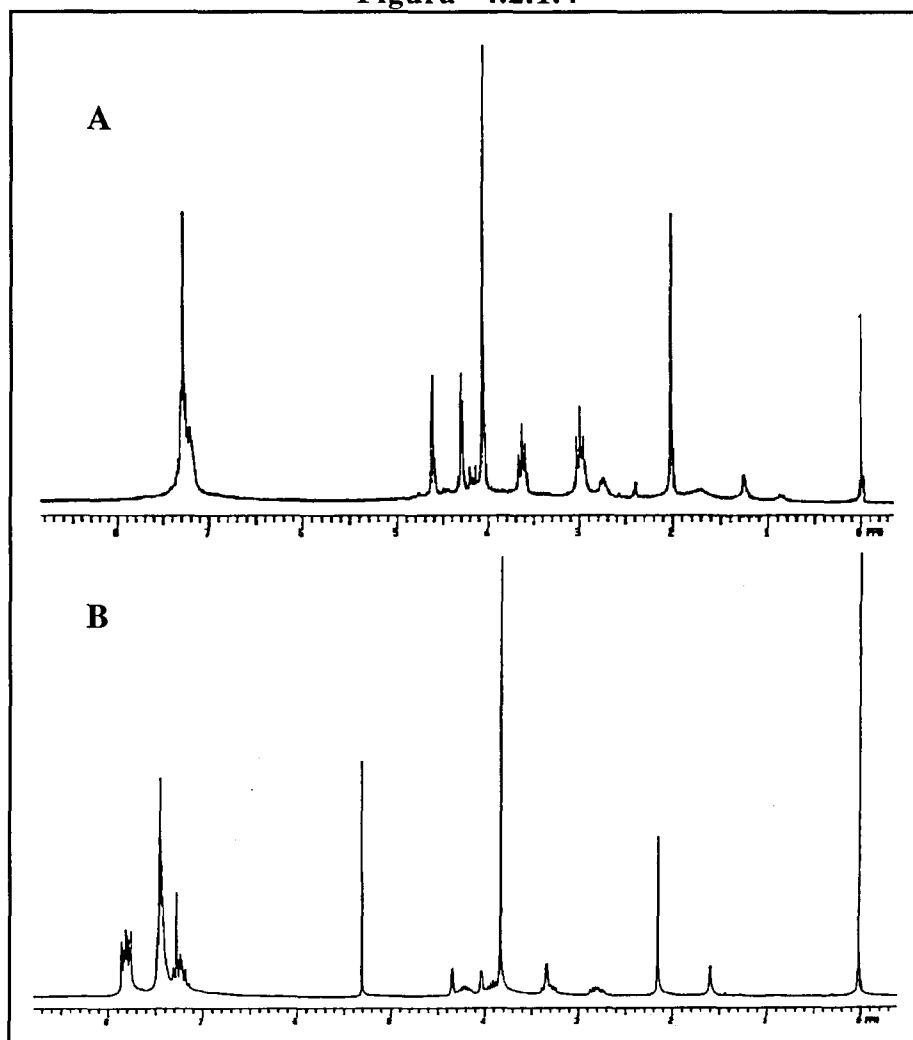
temperatura ambiente, produce en todos los casos soluciones rojizas de las que pueden aislarse los complejos mononucleares (**1a<sub>F</sub>**-**1h<sub>F</sub>**, figura 4.2.1.3.) mediante concentración y posterior adición de n-hexano. Los sólidos formados son solubles en la mayor parte de disolventes (*i.e.* CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, acetona, benceno, tolueno, alcoholes), lo que permite el uso de técnicas de caracterización en disolución, en particular la resonancia magnética nuclear. En todos los casos, la comparación de los datos espectroscópicos de los ligandos libres y de los compuestos obtenidos en estas reacciones permite deducir de un modo inequívoco que en estos procesos se han formado los complejos que contienen un ligando fosfina por átomo de paladio, es decir,  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  y que el metalociclo se caracteriza por la existencia de un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno).

Figura 4.2.1.3.



En la figura 4.2.1.4 se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_5\}]$  (**1g<sub>L</sub>**, **A**), y del correspondiente compuesto ciclotalado monómero  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**1g<sub>F</sub>**, **B**). Las conclusiones deducidas a partir de los estudios de resonancia magnética nuclear son concordantes con la estructura cristalina del compuesto **1g<sub>F</sub>** que se describe en el capítulo 8.

Figura 4.2.1.4



Por otra parte, y con el objetivo de estudiar la estabilidad del enlace Pd-N en estos compuestos, se han llevado a cabo las reacciones de los complejos dinucleares  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}']\}(\mu\text{-Cl})_2]$  y trifenilfosfina en una relación molar de 1:4. En todos los casos se ha utilizado benceno como disolvente y las mezclas de reacción se han mantenido con agitación durante unos 30-40 minutos. La concentración de las disoluciones resultantes seguida de la adición de n-hexano, produce la aparición de unos sólidos, cuyas determinaciones analíticas, así como los datos espectroscópicos (IR y RMN de  $^1\text{H}$ ) son en todos los casos coincidentes con los obtenidos previamente para los derivados monoméricos de fórmula general  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**1a<sub>F</sub>**-**1h<sub>F</sub>**), y en ninguno de los experimentos se han detectado evidencias de la formación de compuestos derivados de la apertura del metalociclo y coordinación de una segunda fosfina al paladio, ni incluso cuando se han empleado excesos del ligando entrante diez veces superiores a la cantidad estequiométrica. En consecuencia, estos resultados ponen de

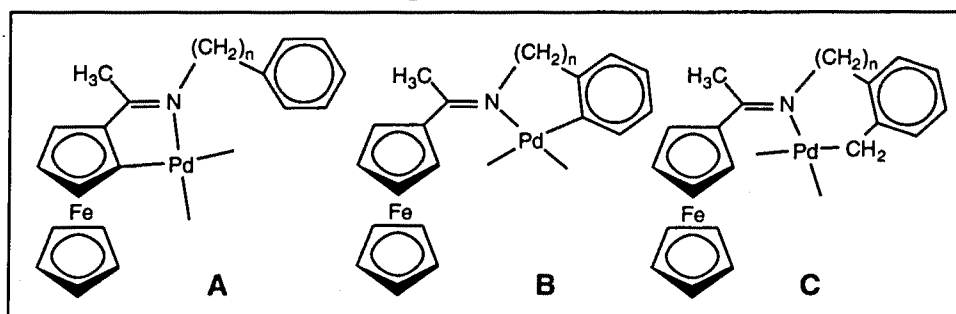
manifiesto la elevada estabilidad del enlace Pd-N en los metalociclos *endocíclicos* de cinco eslabones con enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$  y bases de Schiff derivadas del acetilferroceno.

Los datos de la bibliografía <sup>3,13</sup> muestran que a pesar de que para los compuestos ciclopaladados derivados de N-bencilideneaminas el enlace Pd-N(imina) también es muy resistente frente a la trifenilfosfina, en algunos casos puede lograrse la apertura del ciclo utilizando ligandos entrantes mucho más pequeños y básicos como por ejemplo la trietilfosfina<sup>14,15</sup>.

Con estas consideraciones, se estudió la acción de  $\text{PEt}_3$  frente al compuesto  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}(\mu\text{-Cl})_2]$  (**1d<sub>D</sub>**). Los resultados obtenidos muestran que independientemente de la relación molar utilizada -que oscilaba entre (2  $\text{PEt}_3$ :1Pd) y (8  $\text{PEt}_3$ : 1Pd)-, siempre se obtenía el compuesto  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PEt}_3)]$  (**1d<sub>D</sub>**). Además, ni aún cuando este sustrato se hizo reaccionar con excesos de hasta cinco veces la cantidad estequiométrica de  $\text{PEt}_3$ , durante períodos prolongados (4 horas) fue posible detectar la formación del compuesto con dos ligandos trietilfosfina por átomo de paladio.

En suma, los estudios sobre reacciones de ciclopaladación de bases de Schiff de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}'\}]$  (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**) ponen de manifiesto que, a pesar de que *a priori* es posible la formación de tres tipos de metalociclos dependiendo del sustituyente R' (figura 4.2.1.5, **A**, **B** y **C**), únicamente se logra la activación de los enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}}\text{-H})$ , y en consecuencia, los compuestos ciclopaladados se caracterizan, en todos los casos investigados, por presentar sistemas bicíclicos derivados de la fusión del anillo pentagonal sustituido del ferrocenilo con el metalociclo de cinco eslabones con enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$  y estructura *endocíclica* (figura 4.2.1.5, **A**).

Figura 4.2.1.5.





Estos resultados son similares a los obtenidos previamente para las reacciones de ciclopaladación de iminas análogas derivadas del formilferroceno<sup>2</sup>. En estos casos la mayor facilidad con que los enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}}-\text{H})$  experimentan ataques electrófilos frente a los  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}}-\text{H})$ , juntamente con el llamado *efecto endo*, contribuyen a la formación de los metalociclos de tipo **A** que se muestran en la figura 4.2.1.6, a pesar de que para las bases de Schiff derivadas de las bencilaminas, la activación del enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}}-\text{H})$  originaría paladociclos con estructuras *exocíclicas* del tipo **B** en los que existe un sistema [5,6] bicíclico con menor tensión y más estable que el derivado de la fusión de dos anillos pentagonales.

Una de las características más importantes de los compuestos paladocíclicos descritos en esta sección, ya sean mono- o dinucleares, es la elevada estabilidad del enlace Pd-N, superior a la de los complejos derivados de N-bencilideneaminas<sup>3,13</sup> que contienen metalociclos de cinco eslabones con estructura *endocíclica* y enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$ , puesto que la acción de excesos de  $\text{PEt}_3$  conduce para los derivados con iminas orgánicas a la formación de los compuestos:  $[\text{Pd}(\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{N})\text{Cl}(\text{PEt}_3)_2]$ .

Finalmente, es interesante reseñar que la formación de los enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$  incrementa substancialmente la estabilidad de los derivados del ferroceno, pues si bien los ligandos (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**) degradan lentamente en estado sólido produciendo acetilferroceno y la amina correspondiente (véase capítulo 3), los compuestos ciclopaladados son mucho más estables y los espectros de RMN de protón y de carbono-13 e IR de las muestras preparadas unos seis meses antes no difieren de los registrados en el momento de su síntesis.

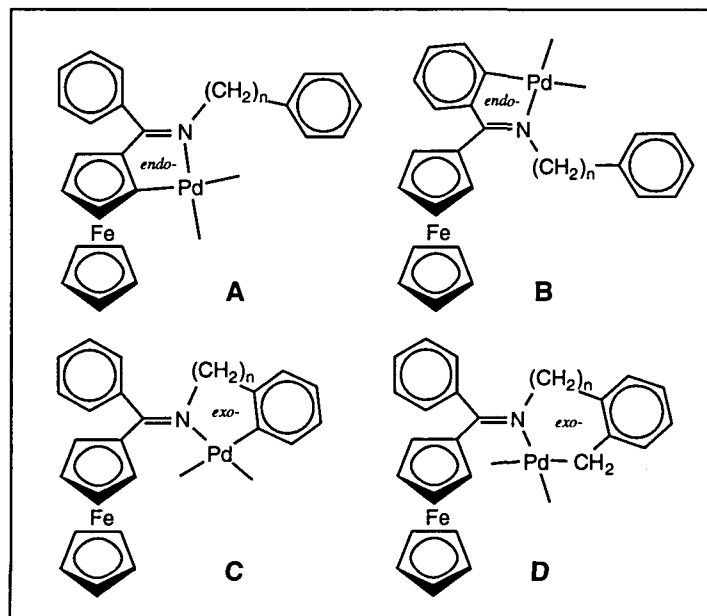
#### 4.2.2.- Metalación de iminas derivadas del benzoilferroceno:



A la vista de los resultados obtenidos en los procesos de ciclopaladación de bases de Schiff derivadas del formilferroceno<sup>2</sup> y acetilferroceno (sección 4.2.1), el estudio de este tipo de reacciones para substratos análogos con sustituyentes fenílicos en el carbono imínico,  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-\text{R}'\}]$  (**2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>** y **2h<sub>L</sub>**), parecía ser el punto clave para evaluar la facilidad relativa de activación del enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}}-\text{H})$  frente al  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}}-\text{H})$ , puesto que para estos ligandos puede preverse la formación de dos metalociclos con estructura *endocíclica* (figura 4.1.2.1, **A** y **B**). No obstante, y dado el mayor volumen efectivo del grupo fenilo frente al hidrógeno o metilo<sup>16</sup>, la formación de los derivados *exocíclicos* con enlaces  $\sigma(\text{Pd}-$

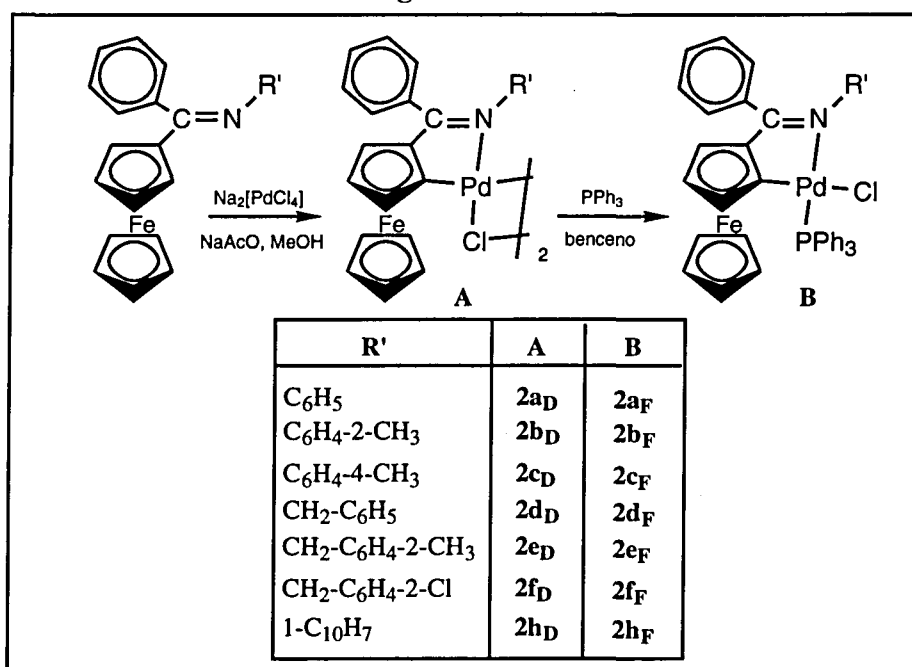
$C_{sp^2}$ , fenilo) e incluso  $\sigma(Pd-C_{sp^3})$  (Figura 4.2.2.1, C y D) no puede descartarse con certeza *a priori*.

Figura 4.2.2.1



Los estudios sobre las reacciones de ciclopaladación de bases de Schiff derivadas del benzoilferroceno  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(C_6H_5)=N-R'\}]$  se han realizado siguiendo una metodología idéntica a la descrita para las iminas provenientes del formil-<sup>2</sup> y del acetilferroceno (sección 4.2.1.), que se muestra de un modo esquemático en la figura 4.2.2.2.

Figura 4.2.2.2



Dado que los resultados obtenidos en estas reacciones al utilizar la base de Schiff con R'=1-naftilo,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_{10}\text{H}_7\}]$  (**2h<sub>L</sub>**), presentan una serie de singularidades con respecto a las demás, se describen en primer lugar el resto de las iminas derivadas del benzoilferroceno, y la parte final de esta sección se dedicará a los procesos de ciclometalación de esta ferrocenilimina.

4.2.2.1.- *Ciclopaladación de iminas de fórmula  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}'\}]$ , con grupos R' fenílicos y bencílicos (**2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>**).*

La acción del  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y  $\text{NaAcO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sobre las iminas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}'\}]$ , con R'=  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$ , y  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}$  (**2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>**), en proporción molar 1:1:1 y empleando metanol como disolvente, con un tiempo de reacción de tres horas a temperatura ambiente, conduce en todos los casos a los compuestos dinucleares de tipo A mostrados en la figura 4.1.2.2. Es interesante resaltar que a pesar de que el mayor volumen del sustituyente en el carbono imínico podría dificultar no sólo la coordinación del paladio sino también la ulterior activación del enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}}\text{-H})$ , los paladociclos con ligando puente cloro  $[\text{Pd}(\overline{\text{C N}})(\mu\text{-Cl})]_2$  se obtienen con rendimientos del orden de un 60-65%, utilizando condiciones experimentales sumamente suaves (a temperatura ambiente), y con tiempos de reacción cortos (del orden de tres horas).

Los compuestos diméricos de fórmula general  $[\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}'\}(\mu\text{-Cl})]_2$  (**2a<sub>D</sub>**-**2f<sub>D</sub>**) son relativamente insolubles y difíciles de caracterizar mediante técnicas en disolución. Por ello se llevaron a cabo reacciones de los mismos con fosfinas monodentadas,  $\text{PR}_3$  (fundamentalmente R=Ph). Las condiciones experimentales son las mismas que en el caso de los compuestos ciclopaladados de fórmula  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}'\}(\mu\text{-Cl})]_2$  (**1a<sub>D</sub>**-**1h<sub>D</sub>**) descritas en la sección anterior y que se muestran de un modo esquemático en la figura 4.2.2.2.

La acción de trifenilfosfina sobre los compuestos dinucleares con ligandos puente cloro (**2a<sub>D</sub>**-**2f<sub>D</sub>**, Fig. 4.2.2.2, A) en una relación molar 2:1, origina en todos los casos disoluciones de color rojo intenso de las que pueden aislarse mediante adición de n-hexano las substancias con ligando fosfina coordinada (**2a<sub>F</sub>**-**2f<sub>F</sub>**). Estos compuestos son mucho más solubles y por tanto más fáciles de caracterizar mediante técnicas de elucidación estructural en disolución.

Las determinaciones analíticas son coincidentes con las fórmulas propuestas para los compuestos que contienen un ligando fosfina por átomo de paladio, y la comparación de los espectros de RMN de protón de los ligandos libres y de los productos obtenidos de estas reacciones permite deducir sin lugar a dudas que la metalación se ha producido sobre el ferroceno, es decir, vía la activación del enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}}-\text{H})$ .

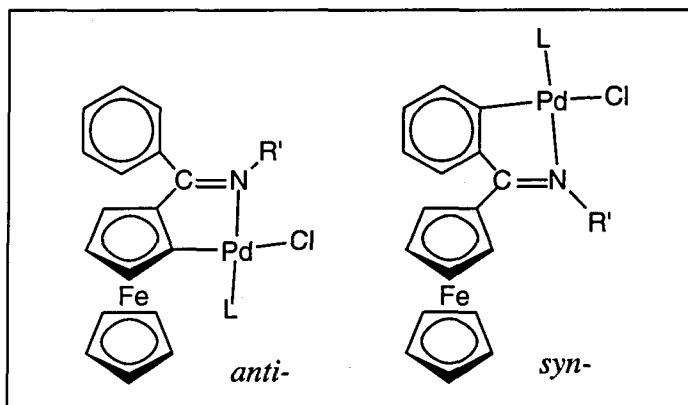
Por otra parte, los espectros de RMN de fósforo -31 muestran una señal {singlete en todos los casos excepto para el sólido obtenido a partir de  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]\}(\mu\text{-Cl})_2$  (**2b<sub>F</sub>**) para el que aparece un doblete (véase capítulo 5, sección 5.2)} en el intervalo 36,5-39,5 ppm que es consistente con una disposición *trans* - de la fosfina y el nitrógeno del grupo imínico. Estos hechos permiten deducir que los compuestos ciclopaladados formados en estas reacciones contienen un metalociclo *endocíclico* de cinco eslabones fusionado con el anillo pentagonal substituido del ferroceno.

La determinación de la estructura cristalina del compuesto  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2a<sub>F</sub>**) que se describe con detalle en el capítulo 8 de esta Memoria es consistente con las conclusiones deducidas a partir de los estudios espectroscópicos y corrobora la existencia de un metalociclo *endocíclico* con enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$ .

De modo análogo a lo descrito en la sección precedente es interesante resaltar que en ningún caso se obtienen evidencias de la formación de compuestos con enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$  y dos ligandos fosfina por cada átomo de paladio, ni aún en los casos en los que se utilizaron relaciones molares  $\text{PPh}_3: \text{Pd}$  de hasta 6:1. También se estudió la reacción del compuesto dimérico  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}]\}(\mu\text{-Cl})_2$  (**2e<sub>D</sub>**) con ligando trietilfosfina en proporciones molares 2:1 y 4:1 y en ambos experimentos únicamente se logró aislar el complejo  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}]\}\text{Cl}(\text{PEt}_3)]$  (**2e<sub>E</sub>**). La reacción de éste último compuesto con excesos de hasta 10 veces la cantidad estequiométrica de trietilfosfina no condujo tampoco a la formación de los derivados que contienen dos ligandos fosfina por átomo de paladio y que derivan de la escisión del enlace Pd-N y apertura del metalociclo. Consecuentemente, estos resultados ponen de manifiesto la elevada estabilidad del enlace Pd-N en los tres tipos de compuestos ciclometalados derivados de bases de Schiff provenientes de formil-, acetil- y benzoilferroceno.

En resumen, los resultados obtenidos en las reacciones de ciclopaladación de bases de Schiff  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}']]$  ( $2a_L$ - $2f_L$ ) ponen de manifiesto que la acción de sales de paladio (II) sobre estos substratos conduce en todos los casos a la formación de metalociclos de cinco eslabones con estructura *endocíclica* y enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$  (Figura 4.2.2.4., A), en los que el paladociclo y el anillo pentagonal  $\text{C}_5\text{H}_3$  del grupo ferrocenilo están fusionados. En ningún caso se han detectado evidencias de la formación de metalociclos *endocíclicos* de cinco eslabones y enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$ , a pesar de que en este caso se obtendrían sistemas bicíclicos [5,6] derivados de la fusión del paladociclo y el anillo  $\text{C}_6\text{H}_4$  del carbono imínico (figura 4.2.2.4. B), mucho más estables. Este resultado puede explicarse teniendo en cuenta que el mecanismo propuesto para las reacciones de ciclopaladación consiste en dos etapas<sup>17</sup>: a) la coordinación del nitrógeno y b) el ulterior ataque electrofílico de las especies de paladio (II) formadas. En consecuencia, para estos substratos, la formación de los paladociclos se produce vía la activación de enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno-H}}$ ) y puede explicarse teniendo en cuenta que los derivados del ferroceno la experimentan con mucha mayor facilidad que los del benceno<sup>18</sup>.

Figura 4.2.2.4.



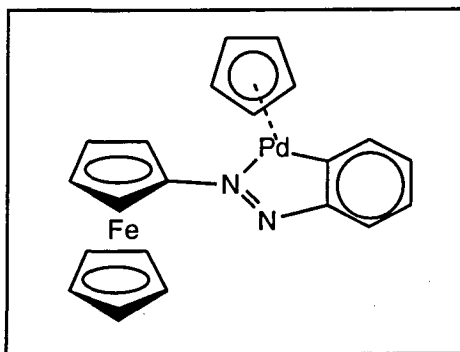
Por otra parte, conviene reseñar además que la formación de uno u otro tipo de derivado *endocíclico* (figura 4.2.2.4.) está íntimamente relacionado con la conformación del ligando imínico. Así pues, si los substituyentes ferrocenilo y R' se encuentran en una disposición *anti*- (figura 4.2.2.4., A) únicamente es posible la formación de metalociclos con estructuras *endocíclicas* derivados de la activación de un enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno-H}}$ ), mientras que si se tratase del isómero *syn*-, sólo sería factible la formación de los paladociclos con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$  (figura 4.2.2.4., B).

Los espectros de RMN de los ligandos libres  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}'\}]$  (**2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>**) y de los compuestos ciclopaladados  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}'\}]\text{Cl}(\text{PR}_3)]$  (**2a<sub>F</sub>**-**2f<sub>F</sub>**, **2d<sub>E</sub>**) revelan que en todos los casos las bases de Schiff derivadas del benzoilferroceno mantienen una conformación *anti*-, hecho que corroboran las estructuras cristalinas del ligando  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_6\text{H}_5\}]$  (**2a<sub>L</sub>**) y del compuesto ciclopaladado  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_6\text{H}_5\}]\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2a<sub>F</sub>**) (véase capítulo 8 de esta Memoria). Por lo tanto, es evidente que en estas reacciones de ciclometalación no se produce la isomerización *anti*- ----> *syn* de la imina, lo que conlleva que únicamente sea factible la activación de los enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2}, \text{ferroceno-H})$  y consecuentemente, la formación de los paladociclos de cinco eslabones y estructura *endocíclica* fusionados con el anillo pentagonal del grupo ferrocenilo.

Esta misma interpretación es válida para los procesos de ciclopaladación de bases de Schiff análogas derivadas de formil- o acetil- ferroceno, puesto que las determinaciones estructurales muestran que en estos casos las iminas también presentan una conformación *anti*- tanto en los ligandos libres como en los compuestos ciclopaladados (véase capítulo 8).

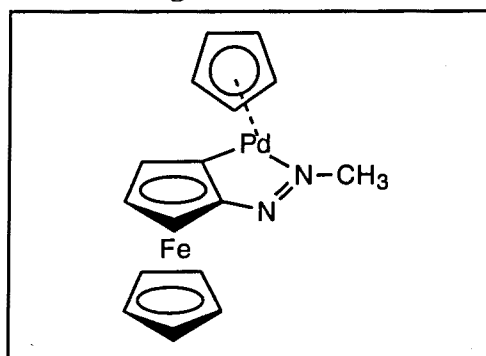
No obstante estos resultados difieren de los descritos recientemente por Knox y colaboradores<sup>19</sup> en el estudio de las reacciones de ciclopaladación de azo-derivados, en particular del fenilazoferroceno:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-N=N-C}_6\text{H}_5\}]$ . En este caso, la metalación se produce en el anillo fenílico *vía* la activación de un enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2}, \text{fenilo-H})$ , originando el compuesto que se muestra en la figura 4.2.2.5, a pesar de que desde el punto de vista de los ataques electrofílicos sería más favorable la metalación del ferroceno.

Figura 4.2.2.5.



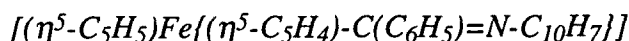
Los autores justifican estos resultados en base a la menor estabilidad de los sistemas bicíclicos derivados de la fusión de dos anillos pentagonales (el metalociclo y el anillo  $C_5H_3$  del ferroceno), frente a aquellos que contienen un anillo de seis eslabones y otro de cinco que comparten una arista. Del mismo modo, Crawford y Kaesz<sup>20</sup> encuentran que en la reacción del  $[MnCH_3(CO)_5]$  con benzoilferroceno la metalación tiene lugar en el anillo fenílico, para dar lugar al compuesto  $[Mn\{[C_6H_4C(O)(\eta^5-C_5H_4)]Fe(\eta^5-C_5H_5)\}(CO)_4]$ , si bien hay que tener en cuenta que se postula que el mecanismo postulado para esta reacción (substitución nucleófila) es diferente al del paladio. Sin embargo, los resultados resumidos en esta Memoria muestran que la ciclopaladación de las ferroceniliminas de fórmulas generales  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-R'\}]$  ( $R=H, CH_3$  y  $C_6H_5$ ) conduce en todos los casos a la formación de sistemas bicíclicos derivados de la fusión del metalociclo *endocíclico* y el anillo pentagonal  $C_5H_3$  del ferroceno. La comparación de las estructuras cristalinas de los ligandos libres y los derivados ciclometalados (véase el capítulo 8) muestran que la tensión inducida por la formación del metalociclo es pequeña. Por lo tanto, los resultados en la reacción de ciclometalación del fenilazoferroceno, descritos por Knox y colaboradores<sup>19</sup>, no pueden atribuirse a la diferencia de estabilidad relativa de los sistemas [5,6] y [5,5] bicíclicos. No obstante, teniendo en cuenta que el primer paso en el proceso de ciclopaladación consiste en la coordinación del paladio al nitrógeno dador, cabe prever que en el caso del fenilazoferroceno ésta se realice a través del nitrógeno unido al grupo ferrocenilo, conforme a la mayor basicidad de las ferrocenilaminas frente a las bencilaminas. En consecuencia, en este caso es previsible la formación de los derivados ciclopaladados de cinco miembros con enlaces  $\sigma(Pd-C_{sp^2, \text{fenilo}})$ . Esta interpretación es también válida para explicar por qué, en el caso del metilazoferroceno, Knox y colaboradores<sup>19</sup> logran la metalación del ferroceno (figura 4.2.2.6.).

Figura 4.2.2.6.



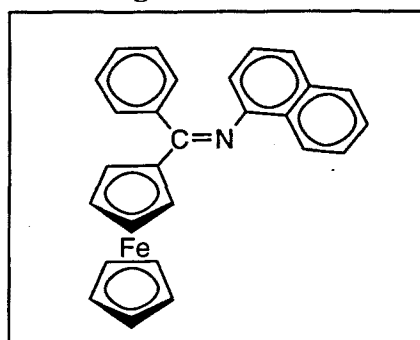
Finalmente, es de destacar la elevada estabilidad del enlace Pd-N en los compuestos ciclopaladados con bases de Schiff derivadas del benzoilferroceno, siendo estos resultados similares a los obtenidos para los compuestos análogos del tipo:  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}']\}(\mu\text{-Cl})_2]$  y  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PR}''_3)]$  (con R=H y CH<sub>3</sub>), y superiores a los de los compuestos análogos derivados de bases de Schiff orgánicas del tipo C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(H)=N-R<sup>3,4,13</sup>, e incluso al  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ <sup>10</sup>, que también contiene un ciclo de cinco eslabones y un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$ .

#### 4.2.2.2.- Ciclopaladación de la base de Schiff



En los procesos de ciclopaladación, la ferrocenilimina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_{10}\text{H}_7\}]$  (**2h<sub>L</sub>**, figura 4.2.2.7.) presenta un comportamiento diferencial con respecto a los reseñados en la sección anterior referentes a las bases de Schiff derivadas de benzoilferroceno.

Figura 4.2.2.7.

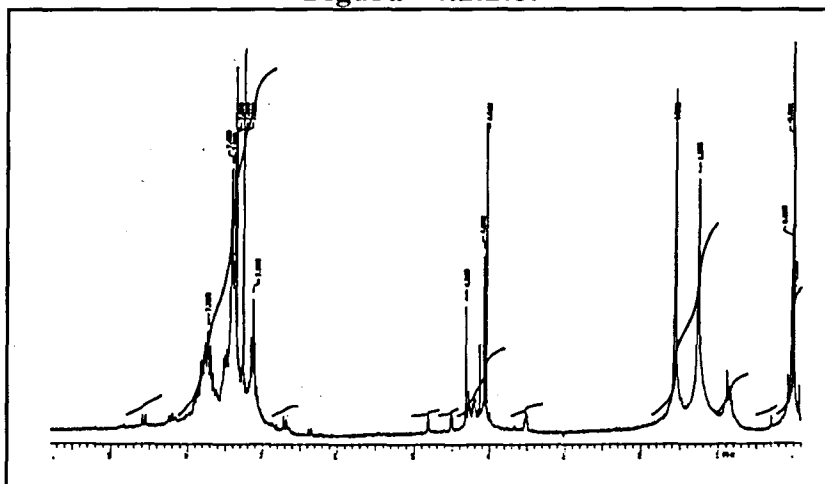


A pesar de que cuando esta ferrocenilimina se trata con Na<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] y NaAcO·3H<sub>2</sub>O en metanol se obtiene, tras tres horas de reacción a temperatura ambiente, un sólido de color rojizo, cuyos análisis elementales son coincidentes con los calculados para un complejo dinuclear del tipo  $[\text{Pd}(\text{C}=\text{N})(\mu\text{-Cl})_2]$ . El espectro infrarrojo de dicho sólido muestra en la región de *stretching* correspondiente al grupo >C=N- dos bandas de distinta intensidad (una a 1592 cm<sup>-1</sup> y otra mucho más intensa a 1572cm<sup>-1</sup>) a números de onda inferiores a los del ligando libre (1611cm<sup>-1</sup>). La comparación de los espectros infrarrojos de las bases de Schiff derivadas del formilacetil- o del benzoilferroceno y las de los compuestos ciclopaladados con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$  descritas en las secciones precedentes muestra que en estos casos también se observa un desplazamiento de la absorción debida a la vibración de tensión del grupo funcional >C=N- en el mismo sentido (véase capítulo 5), si bien en ningún caso se aprecia el desdoblamiento de dicha banda.



Con el fin de caracterizar este material, cuya solubilidad es muy baja, se llevó a cabo la reacción con ligando trifenilfosfina en una relación molar Pd:PPh<sub>3</sub> = 1:2, siguiendo la metodología habitual ya descrita en las secciones precedentes. Los estudios espectroscópicos (RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P, principalmente) del sólido obtenido revelan que se trata de una mezcla de al menos dos compuestos. Por ejemplo, el espectro de RMN de protón (figura 4.2.2.8.) es mucho más complejo que en los casos estudiados en las secciones precedentes. En particular se observan cuatro singuletes atribuibles a los protones del anillo C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> del ferrocenilo, lo que parece indicar la existencia de varios componentes. Puesto que ninguna de estas señales es coincidente con la que presentan los protones del anillo no sustituido en el ligando libre, este hecho permite descartar que la ferrocenilimina [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)=N-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>}] (2h<sub>L</sub>) forme parte de dicha mezcla.

Figura 4.2.2.8.



El espectro de RMN de <sup>31</sup>P (figura 4.2.2.9.) muestra un doblete (a 37,9 y 37,4 ppm) y un singulete a 28,7 ppm. La comparación de estos desplazamientos químicos con las variaciones observadas para compuestos ciclopaladados que presentan ligandos P-dadores en disposiciones *trans*- o *cis*- respecto al carbono metalado (Tabla 4.1.2.1.), permite descartar que se trate de una mezcla de este tipo de isómeros.

Figura 4.2.2.9.

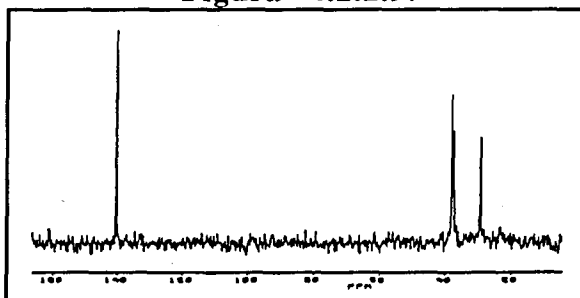


Tabla 4.2.2.1.

A- Compuestos con enlace $\sigma(Pd-C_{sp^2})$ .		$\delta(^{31}P_{cis})$	$\delta(^{31}P_{trans})$	$\Delta\delta$	Ref
		50,0	38,0	12,0	a
	n=1	59,2	44,6	14,7	b
	n=2	59,4	43,1	16,3	
	cis	14,5	---	15,8	c
	trans	---	-1,3		
	cis	12,2	---	13,6	d
	trans	---	-1,4		
B- Compuestos con enlace $\sigma(Pd-C_{sp^2})$ .					
		56,3	38,5	17,8	a
		61,2	43,9	17,2	a

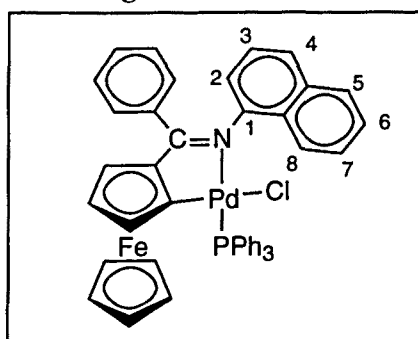
## Referencias:

- a- R. Bosque, J. Granell, J. Sales, M. Font-Bardia, X. Solans, *J. Organomet. Chem.*, 1993, 453,147.  
 b- C. López, J. Sales, X. Solans, R. Zquiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 2321.  
 c- M. Nonoyama, K. Hamamura; *J. Organomet. Chem.*, 1991, 407, 271.  
 d- M. Nonoyama, K. Nonoyama, *Polyhedron* 1991, 10, 2265.

Por otra parte, el doblete observado en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (figura 4.2.2.9.) aparece a campos muy similares a los observados para los compuestos ciclopaladados con estructura *endocíclica* y enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$  del tipo  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  {con  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  (**1a<sub>F</sub>**-**1h<sub>F</sub>**)  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**2a<sub>F</sub>**-**2f<sub>F</sub>**)}, en los que la fosfina y el nitrógeno imínico se encuentran en una disposición *trans*- . Este hecho parece indicar que uno de los dos compuestos presentes en la mezcla contiene un paladociclo de cinco eslabones con estructura *endocíclica* y un enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$ . La multiplicidad de esta señal puede interpretarse de modo análogo al compuesto  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**2b<sub>F</sub>**) admitiendo la existencia de dos rotámeros en disolución. Puesto que por una parte, para los compuestos ciclopaladados del tipo  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  {con  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  (**1a<sub>F</sub>**-**1h<sub>F</sub>**),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**2a<sub>F</sub>**-**2f<sub>F</sub>**)} la señal debida a los protones del anillo no sustituido del ferroceno aparece a campos mayores que en los ligandos libres (véase capítulo 5), y que teniendo en cuenta que además en el espectro de RMN de protón del derivado  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ , la señal correspondiente al grupo  $\text{C}_5\text{H}_5$  también aparece duplicada. Con estas consideraciones, pueden asignarse, en un principio, dos de los cuatro singuletes observados para el grupo  $\text{C}_5\text{H}_5$  en el espectro de RMN de protón.

De hecho, el uso de modelos moleculares muestra de un modo inequívoco que para el complejo  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_{10}\text{H}_7]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**2h<sub>F</sub>**) el grupo naftilo y el metalociclo no pueden ser coplanares, ya que la repulsión adicional entre el cloro coordinado al paladio y el hidrógeno del carbono 8 (figura 4.2.2.10.) impediría la libre rotación del grupo naftilo en torno al enlace N-C(1).

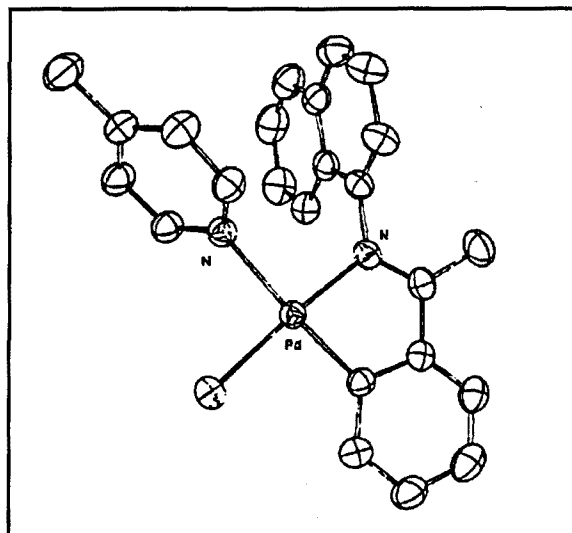
Figura 4.2.2.10.



Por lo tanto, la orientación relativa del metalociclo con respecto al sustituyente  $\text{C}_{10}\text{H}_7$  que conlleva una menor repulsión es una *quasi*- perpendicularidad de ambos.

Esta disposición es similar a la descrita por Pfefer *et al.*<sup>7</sup> para el compuesto ciclopaladado  $[\text{Pd}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-C}_{10}\text{H}_7\}\text{Cl}(4\text{-lutidina})]$ , que se muestra en la figura 4.1.2.11. Es interesante resaltar la atípica disposición relativa del ligando neutro (4-lutidina) y el nitrógeno dador del grupo imino (*cis*-). A pesar de que en este trabajo no se han detectado la existencia de especies rotaméricas, se ha constatado que este producto en disolución evoluciona dando mezclas de los isómeros *cis*- y *trans*- en una proporción relativa de 1:4.

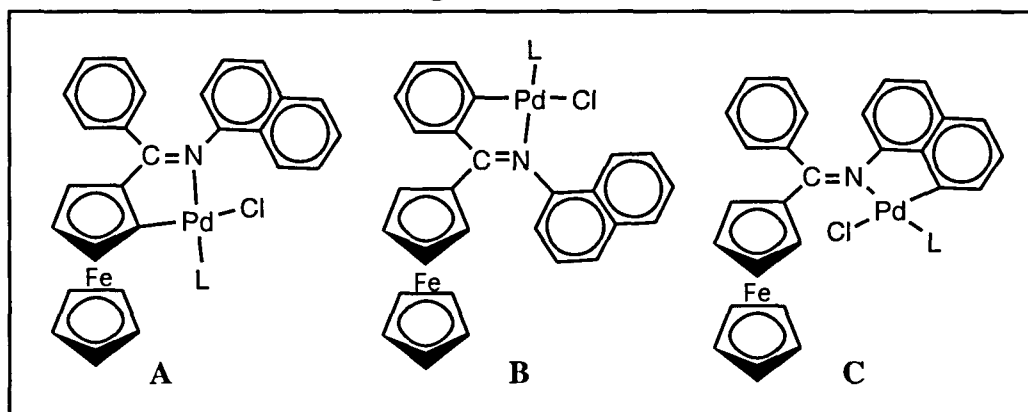
Figura 4.1.2.11.



La posición de la segunda señal observada en el espectro de RMN de fósforo-31 (figura 4.2.2.9.) es consistente con las descritas para compuestos del tipo  $[\text{Pd}(\text{C}=\text{N})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ ; sin embargo, el análisis de las restantes señales no asignadas observadas en el espectro de RMN de protón no permite elucidar con certeza ni la estructura del metalociclo ni el tipo de enlace  $\sigma(\text{Pd-C})$  formado.

Conviene resaltar, que para este ligando, son posibles *a priori* tres tipos distintos de metalociclos de cinco eslabones dependiendo de la naturaleza del enlace C-H que se active (figura 4.2.2.12, A, B y C, respectivamente). En los dos primeros, el paladociclo contiene en grupo funcional  $>\text{C}=\text{N}-$  (estructuras *endocíclicas*) y se caracterizan por la existencia de un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno) y  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , fenilo), respectivamente; en el tercer caso (C), el metalociclo forma un anillo de cinco eslabones con estructura *exocíclica* y un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , naftilo). Los estudios espectroscópicos reseñados en los párrafos precedentes indican que el componente mayoritario la mezcla contiene un paladociclo del tipo A.

Figura 4.2.2.12.



Sin embargo, la información disponible, no permite deducir la estructura del metalociclo (**B** o **C**) del componente minoritario.

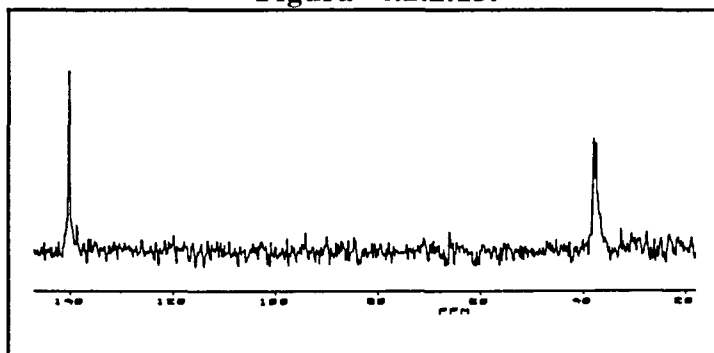
Con el fin de esclarecer estos hechos se realizaron distintos experimentos. El primero de ellos consistió en intentar la separación de los compuestos dinucleares con ligandos puente cloro  $[\text{Pd}(\text{C}=\text{N})(\mu\text{-Cl})]_2$  -obtenidos al tratar la ferrocenilimina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_{10}\text{H}_7\}]$  (**1h<sub>L</sub>**) con  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y  $\text{NaAcO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en metanol- mediante cromatografía en columna de  $\text{SiO}_2$ , utilizando  $\text{CHCl}_3$  como eluyente. Este método había permitido aislar compuestos ciclometalados *endocíclicos* con enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$  y *exocíclicos* con enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$ .

Sin embargo, esta técnica únicamente ha permitido obtener el componente mayoritario,  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_{10}\text{H}_7\}\}(\mu\text{-Cl})]_2$  (**1h<sub>D</sub>**) siendo imposible aislar el otro componente de la mezcla. Este hecho puede deberse a que éste es el producto minoritario de la reacción de ciclometalación. Por otra parte, hay estudios en la literatura <sup>8</sup> que ponen de manifiesto que en ocasiones los compuestos ciclometalados sufren reacciones colaterales en el seno de las columnas de sílica o de alúmina.

Una vez aislado el compuesto **1h<sub>D</sub>** se llevó a cabo la reacción del mismo con trifetilfosfina, en relación 1 Pd:1  $\text{PPh}_3$ , para confirmar la asignación de las señales obtenidas en los espectros infrarrojo y de resonancia magnética nuclear de protón y de fósforo-31 de la mezcla de compuestos de tipo  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_{10}\text{H}_7\}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**1h<sub>F</sub>**) comentada anteriormente. El espectro infrarrojo del sólido obtenido muestra una única banda debida a la vibración de tensión del grupo  $>\text{C}=\text{N}$ - a  $1572\text{ cm}^{-1}$ , lo que permite asignar la otra señal existente en el espectro de la muestra original -a  $1592\text{ cm}^{-1}$ - al otro componente. De modo análogo, el

espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 únicamente muestra un doblete a 37,9 y 37,4 ppm, lo que se atribuye a los dos rotámeros existentes en disolución (figura 4.2.2.13.). Este resultado es coherente con los datos obtenidos a partir del espectro de resonancia magnética nuclear de protón.

Figura 4.2.2.13.

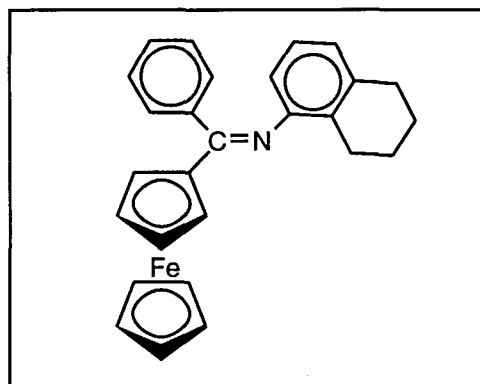


En este derivado el enlace Pd-N es sumamente estable, ya que la reacción con excesos de cuatro veces la cantidad estequiométrica de PPh<sub>3</sub> no provoca su escisión, ni aún cuando la mezcla de reacción se tiene a reflujo en cloroformo hasta ocho horas.

Dada la imposibilidad de aislar y caracterizar el segundo compuesto ciclometalado, puede ser interesante recapacitar sobre los procesos de ciclopaladación de bases de Schiff análogas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-C}_{10}\text{H}_7\}]$  {R=H, CH<sub>3</sub> (**1h<sub>L</sub>**)} derivadas del formil- y acetilferroceno. En ambos casos, la metalación se produce única y exclusivamente sobre el ferroceno, obteniéndose por tanto los compuestos ciclometalados de cinco eslabones, con estructuras *endocíclicas* y enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$ , y en ninguno de los experimentos realizados se había detectado evidencia alguna de la formación de otro tipo de metalociclos; a pesar de que para estos ligandos también se podía esperar *a priori* la activación de dos tipos de enlaces C-H (del grupo ferrocenilo, o del naftilo), y por tanto originar compuestos ciclometalados con estructuras formalmente análogas a las mostradas en la figura 4.2.2.12, (A y C). El comportamiento diferencial de estos substratos parece indicar que la metalación del ferroceno es más favorable que la del naftilo.

Frente a estas consideraciones, se pensó en el estudio de la reacción de ciclopaladación de la base de Schiff resultante de la condensación del benzoilferroceno con el 1-amino-5,6,7,8-tetrahidronaftaleno,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_{10}\text{H}_{11}\}]$  (**1i<sub>L</sub>**, figura 4.2.2.14.).

Figura 4.2.2.14.

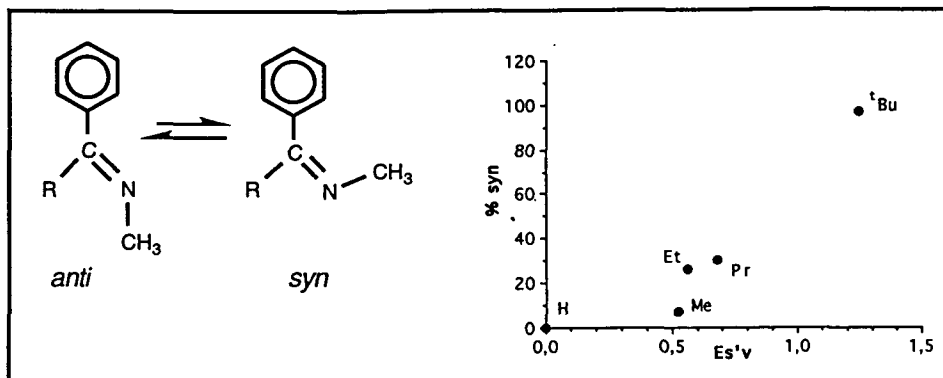


En este caso la formación de un paladociclo *exocíclico* implicaría la activación de un enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$ , mucho menos favorecido que el  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$ .

La acción de  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y  $\text{NaAcO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sobre la ferrocenilimina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_{10}\text{H}_{11}\}]$  (**11<sub>L</sub>**) y posterior tratamiento con trifenilfosfina en una relación molar 1Pd:1PPh<sub>3</sub> conduce a la formación de un sólido de color rojizo cuyo espectro de RMN de fósforo -31 muestra tres señales, un doblete a 38,0 ppm y un singulete a 28,8 ppm. La primera de ellas se asigna al compuesto ciclopaladado con enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$ , mientras que la segunda es consistente con los valores obtenidos para compuestos paladados en los que se ha producido la apertura del metalociclo. Es decir, este compuesto también da lugar a dos tipos diferentes de metalociclos, y por lo tanto este experimento permite deducir que probablemente la estructura del compuesto minoritario en ambos casos derive de la activación de un enlace C-H del anillo fenílico.

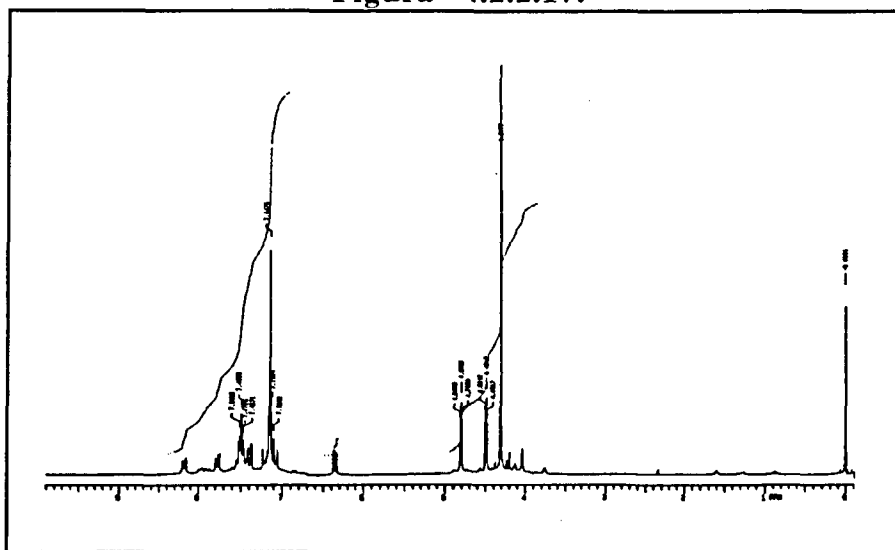
La interpretación de estos resultados puede relacionarse con las dos posibles conformaciones de estos ligandos. Es bien conocido que para las bases de Schiff orgánicas del tipo  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{H})=\text{N-R}'$  el isómero mayoritario tanto en estado sólido como en disolución es el *anti*-<sup>21-23</sup>. Sin embargo, la substitución del hidrógeno por grupos más voluminosos en el carbono imínico incrementa la proporción relativa del conformómero *syn*- , tal y como queda reflejado en la figura 4.2.2.16, en la que se muestra el porcentaje relativo del isómero *anti*- en función del parámetro estérico de Charton ( $E_s'$ ) del grupo R<sup>16</sup>.

Figura 4.2.2.16.



Los estudios estructurales sobre ferroceniliminas:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}'\}]^{2,24,25}$  (véase capítulo 8) ponen de manifiesto que, en estado sólido, el grupo ferrocenilo y el sustituyente R' también presentan en una disposición *trans*- (isómero *anti*-). Por otra parte, los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, muestran que en la mayoría de los casos el únicamente existe un isómero, el *anti*-, en disolución. Y en consecuencia, para estos ligandos la formación de los metalociclos *endocíclicos* de cinco eslabones con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}, \text{ferroceno})$  es la más favorecida. Sin embargo, un estudio detallado del espectro de RMN de la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_{10}\text{H}_7\}]$  pone de manifiesto que en disolución coexisten ambos isómeros en una proporción aproximada de: *anti*-/*syn*- = 7 (Figura 4.2.2.17.); la misma situación se da con la imina **2i<sub>L</sub>**.

Figura 4.2.2.17.



Este hecho no es de extrañar si se tiene en cuenta que los grupos naftilo y su análogo parcialmente hidrogenado son muy voluminosos. En consecuencia, para estos



casos la metalación de las posiciones aromáticas puede explicarse como derivada de la existencia de una cierta proporción de imina con conformación *syn*- en disolución.

Dado que estudios realizados en este Departamento con iminas orgánicas han puesto de manifiesto que con estos substratos la formación de los metalociclos sólo puede tener lugar si va acompañada de una isomerización de la imina durante la reacción, parecía interesante llevar a cabo la reacción de ciclometalación del ligando  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_{10}\text{H}_7\}]$  (**2h<sub>L</sub>**) utilizando diferentes tiempos de reacción (2, 9, 24, 72, 96, 168, 260 y 530 horas). Los dímeros obtenidos se han hecho reaccionar con trifenilfosfina, y se han caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y de fósforo-31. No se han observado variaciones significativas en las proporciones relativas de los dos derivados ciclometalados, lo que indica que en este caso no hay una reacción de isomerización del ligando. En consecuencia, el compuesto ciclometalado con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$  únicamente se forma a partir de la cantidad de isómero *syn*- existente inicialmente en la disolución. (En el capítulo 5 se comentan los espectros de resonancia magnética nuclear).

En resumen, los estudios descritos en esta sección sobre las reacciones de ciclopaladación de ferroceniliminas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}'\}]$  (**2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>**, **2h<sub>L</sub>**-**2i<sub>L</sub>**) ponen de manifiesto que presentan una gran tendencia a formar metalociclos *endocíclicos*, vía la activación de enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}}\text{-H})$ . En este sentido, estos reactivos presentan un comportamiento paralelo al descrito para las iminas orgánicas, en las que la activación de enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$  para formar compuestos *endocíclicos* de seis eslabones está favorecida frente a la activación de enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}}\text{-H})$  que producirán anillos *exocíclicos* de cinco o seis eslabones<sup>3,26</sup>. Para estos substratos, únicamente se aíslan los compuestos *exocíclicos* cuando las posiciones en *orto* se bloquean con grupos cloro. Asimismo, el llamado *efecto endo* favorece la activación de enlaces C-F frente a la de enlaces C-H, aún cuando los primeros son mucho más fuertes que los segundos<sup>27</sup>.

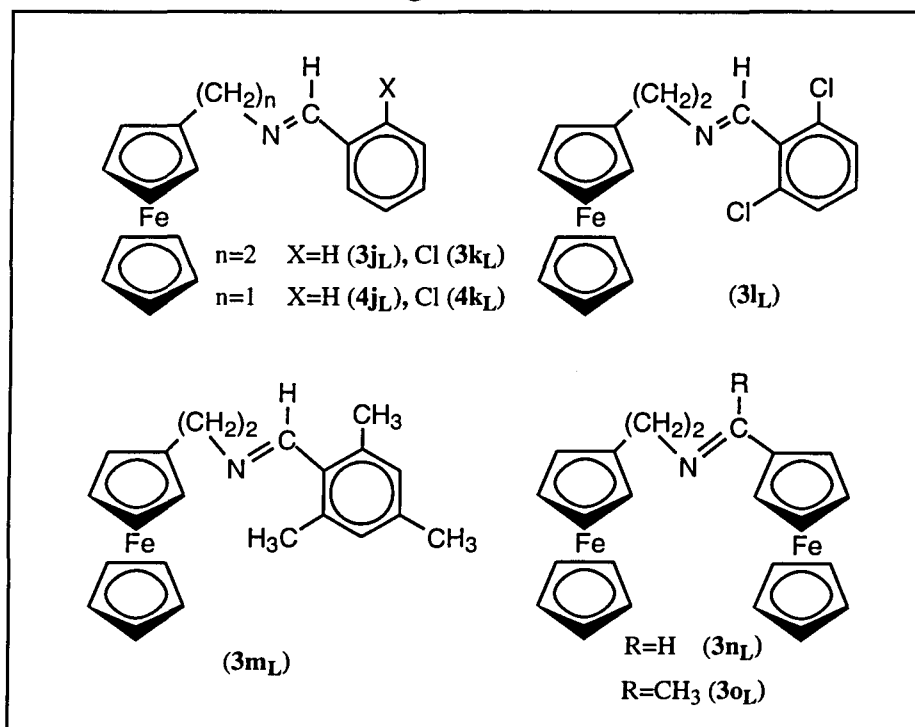
Por el contrario, en el caso de las hidrazonas orgánicas, se pueden obtener compuestos *endocíclicos* o *exocíclicos* dependiendo de los sustituyentes del carbono imínico<sup>28,29</sup>.

### 4.3.- CICLOMETALACIÓN DE IMINAS DERIVADAS DE FERROCENILAMINAS

Las reacciones de ciclopaladación de bases de Schiff  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R'}\}]$  comentadas hasta ahora han permitido aislar y caracterizar los complejos ciclometalados que presentan un metalociclo de cinco eslabones con estructura *endocíclica* y un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$ . En estos casos tanto la mayor facilidad con que los derivados de ferroceno experimentan ataques electrófilos, así como el llamado *efecto endo-*, actúan en el mismo sentido, favoreciendo la formación de dicho tipo de paladociclos. A la vista de estos resultados, parecía interesante abordar el estudio de reacciones de ciclopaladación de substratos tales que permitiesen elucidar la importancia relativa del *efecto endo-* frente a la mayor facilidad de activación de los enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno-H}})$  frente a los  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo-H}})$  e incluso  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}})$ .

Con este fin se prepararon y caracterizaron las bases de Schiff derivadas de las ferrocenilaminas que se muestran en la figura 4.3.1.

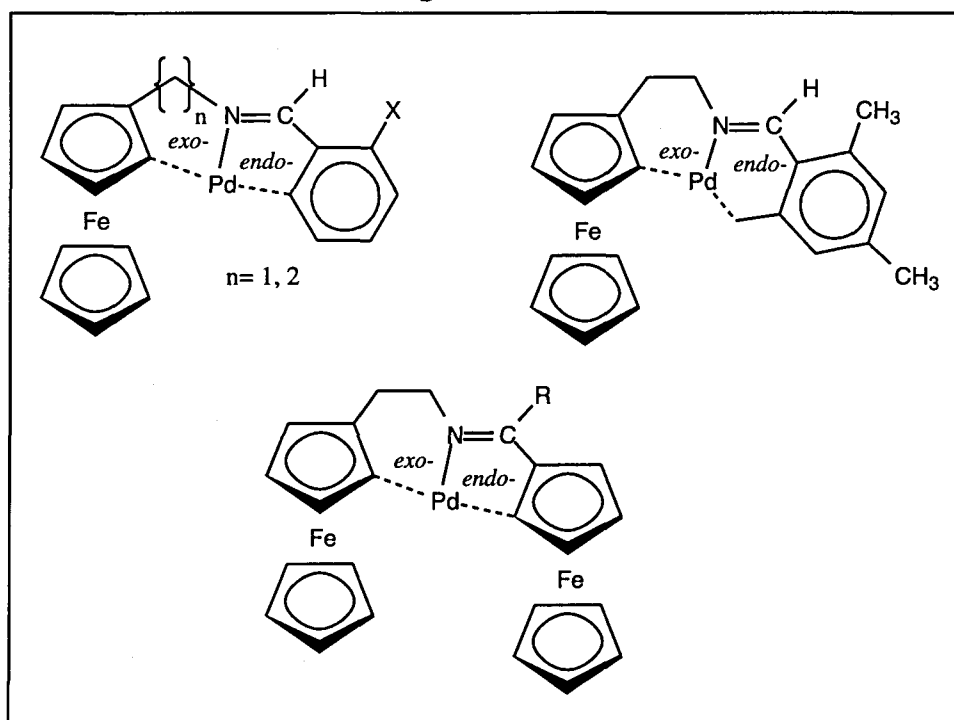
Figura 4.3.1



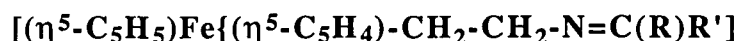
Para estos substratos son posibles *a priori* dos tipos de compuestos paladocíclicos: *endocíclicos* {de cinco eslabones con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$  o  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$  e incluso de seis eslabones con enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^3})$ }, o bien

*exocíclicos* {de cinco o seis eslabones con enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno)}, en los que el paladio estaría directamente unido al ferroceno (véase la figura 4.3.2.). La diferente longitud de la cadena metilénica  $-(\text{CH}_2)_n$  ( $n=1, 2$ ) entre el nitrógeno imínico y el ferrocenilo permitiría además evaluar, no sólo la influencia del carácter básico del átomo de nitrógeno dador, sino también el efecto del número de eslabones del metalociclo sobre su estabilidad, en particular, si la metalación se produjese vía la activación de enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno-H) más favorecido desde el punto de vista de los ataques electrofílicos.

Figura 4.3.2.



#### 4.3.1.- Metalación de las iminas

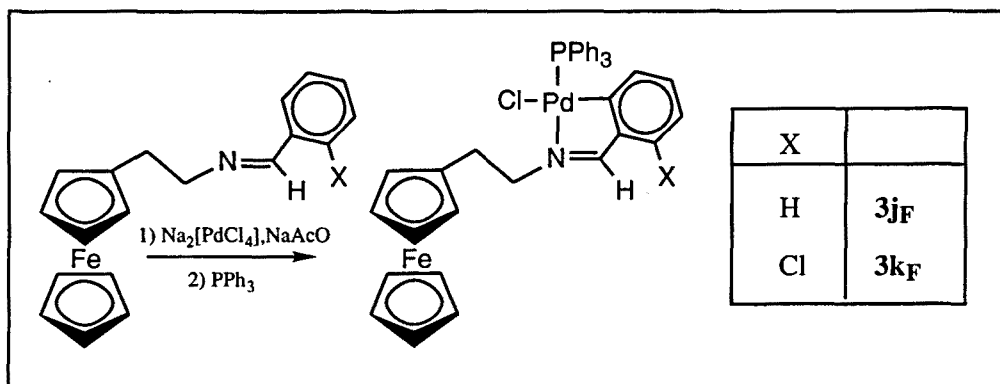


Aunque las iminas análogas de fórmula general  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=C(H)R'}$  requieren condiciones experimentales relativamente enérgicas para llevar a cabo la reacción de ciclometalación, en este caso todos los experimentos se han realizado según el método utilizado para ciclopalar las iminas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R'}]$  { $\text{R}=\text{CH}_3$  (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>**, **2h<sub>L</sub>**-**2i<sub>L</sub>**)}, a partir de cantidades equimolares de la imina,  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y acetato sódico en metanol a temperatura ambiente, con un tiempo de reacción comprendido entre dos y tres horas. El sólido formado se ha filtrado y tratado con trifenilfosfina, con el fin de obtener

compuestos mononucleares,  $[\overline{\text{Pd}(\text{C}\widehat{\text{N}})\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$  o  $[\text{Pd}(\text{C}\widehat{\text{N}})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ , más solubles y por tanto más fácilmente caracterizables.

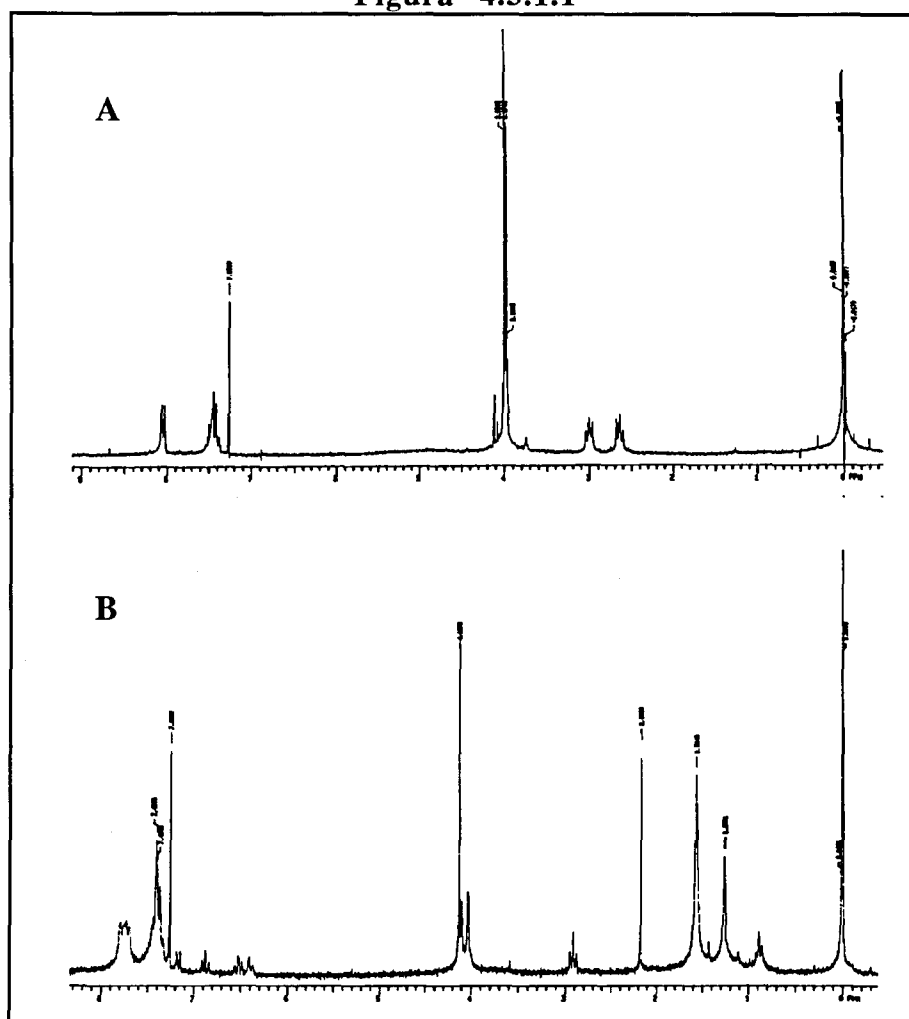
Cuando la reacción se lleva a cabo utilizando las ferroceniliminas:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})\text{R}'\}]$  con  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  (**3j<sub>L</sub>**) y  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}$  (**3k<sub>L</sub>**) (esquema 4.3.1.2) se logra obtener unos sólidos de color amarillo con rendimientos menores que para las bases de Schiff derivadas de ferrocenilcetonas.

Esquema 4.3.1.2.



El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 muestra en ambos casos una única señal que aparece en forma de singulete en el intervalo 41-43 ppm. La multiplicidad y posición de dicha señal es similar a la descrita para complejos del tipo:  $[\overline{\text{Pd}(\text{C}\widehat{\text{N}})\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$  {el grupo  $\text{C}\widehat{\text{N}}$  representa una imina orgánica ciclopaladada} en los que el nitrógeno imínico y la trifenilfosfina se encuentran en una disposición *trans*. Los espectros de RMN de protón permiten concluir de un modo inequívoco que la metalación se ha producido sobre el anillo fenílico. En la figura 4.3.1.1 se muestran a título ilustrativo los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5\}]$  (**3j<sub>L</sub>**) y del derivado ciclopaladado (**3j<sub>F</sub>**).

Figura 4.3.1.1



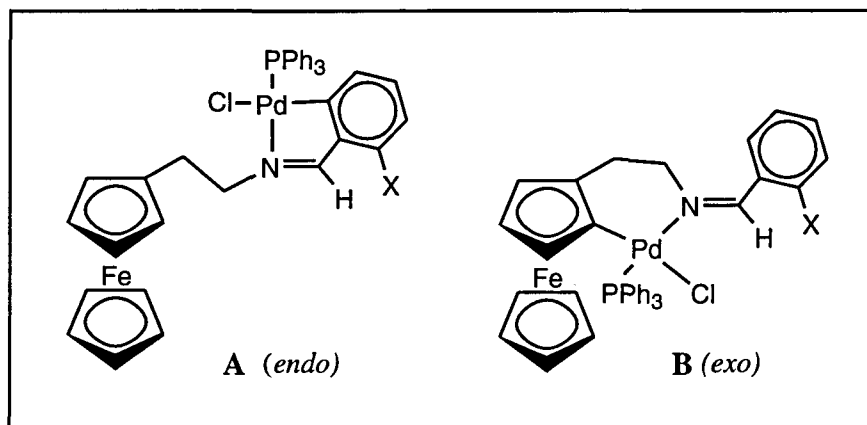
En suma, los estudios espectroscópicos indican que el compuesto contiene un metalociclo *endocíclico* de cinco eslabones y enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}, \text{fenilo})$ , con estructuras análogas a la mostrada en el esquema 4.2.1.2. La resolución de la estructura cristalina del compuesto con  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  (**3j<sub>F</sub>**) que se describe en el capítulo 8 de esta Memoria, confirma estos hechos.

En el transcurso del proceso de ciclopaladación se observa la deposición de cantidades apreciables de paladio metálico, este hecho puede deberse al mayor carácter reductor de estas bases de Schiff comparado con el de los derivados del tipo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}'\}]$  (véase capítulo 6). Y por tanto la reducción del paladio (II) puede ser la causa del bajo rendimiento de estas reacciones.

Los resultados obtenidos del estudio de estos dos procesos de ciclopaladación ponen de manifiesto que el llamado *efecto endo*, junto con la mayor estabilidad de los ciclos de cinco eslabones frente a los de seis, prevalece sobre la mayor tendencia que

presentan los derivados del ferroceno a experimentar ataques electrófilos, especialmente si se tiene en cuenta que tanto la activación de los enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo-H}})$  como la de los  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno-H}})$ , conduciría a la formación de sistemas [5,6] bicíclicos derivados de la fusión del metalociclo de 5 ó 6 eslabones y el anillo del fenilo (o en su caso del ferrocenilo), tal y como se muestra en la figura 4.3.1.2.

Figura 4.3.1.2.



Frente a estos resultados, y con el fin de intentar obtener metalociclos *exocíclicos* con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$  parecía interesante llevar a cabo reacciones de ciclopaladación de ferroceniliminas de fórmulas generales  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})\text{R}'\}]$  en las que el grupo R' tuviese las posiciones *orto* del anillo fenílico, como por ejemplo 2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>. De este modo cabría esperar que la metalación se produjese *via* la activación de enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno-H}})$ .

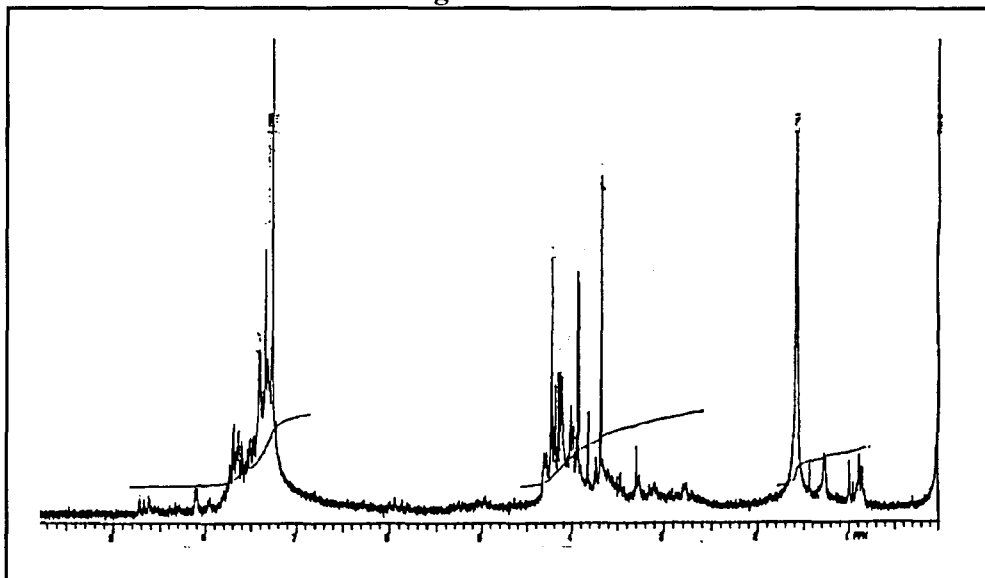
Cuando la base de Schiff  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-Cl}_2)\}]$  (**3I<sub>L</sub>**) se trata con Na<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] y NaAcO·3H<sub>2</sub>O (en proporciones molares 1:1:1) en metanol a temperatura ambiente durante tres horas, se observa un oscurecimiento gradual de la mezcla de reacción. Este hecho puede atribuirse a una reducción de parte del paladio (II), análoga a la reseñada en los párrafos anteriores, y que puede explicarse de acuerdo con el mayor carácter reductor de las bases de Schiff derivadas de la 2-ferroceniletilamina (véase el capítulo 6). Un tratamiento posterior con trifetilfosfina del sólido formado -en relación 1 PPh<sub>3</sub> : 1 Pd- conduce a un sólido de color ocre, cuyos espectros de resonancia magnética nuclear (tanto de protón como de fósforo-31) revelan la existencia de más de un compuesto.

El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 muestra tres señales, a 23,2, 29,3 y 36,9 ppm. El desplazamiento químico de la primera de estas señales corresponde al del compuesto de coordinación [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], mientras que las otras

dos son similares a las esperadas para compuestos con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C})$  de fórmulas generales  $[\text{Pd}(\overline{\text{C}}\text{N})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{Pd}(\overline{\text{C}}\text{N})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ , respectivamente.

Mucho más complejo es el espectro de resonancia magnética nuclear de protón, tal y como se muestra en la figura 4.3.1.3:

Figura 4.3.1.3.



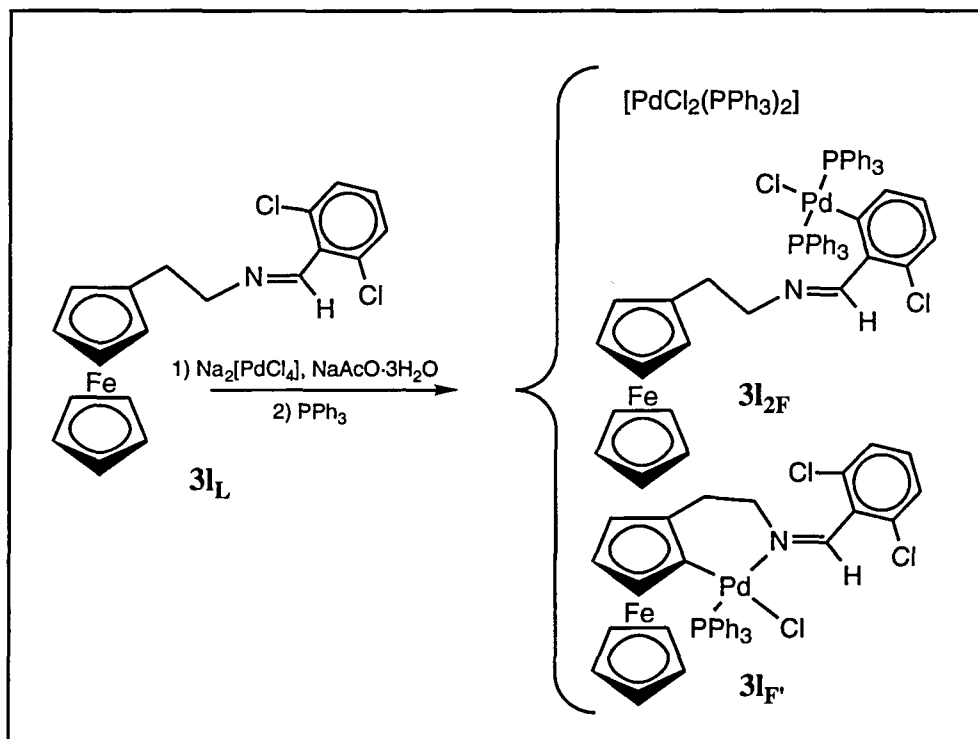
Un análisis cuidadoso de las señales observadas, así como de sus multiplicidades, parece indicar que además de los tres componentes mencionados en el párrafo anterior existe también imina libre.

Con el fin de purificar e intentar separar los componentes de esta mezcla, en primer lugar se eliminó el ligando libre mediante lavados sucesivos con metanol, disolvente en que es soluble. El residuo insoluble se cromatografió en una columna de sílica, utilizando cloroformo como eluyente. De este modo, se lograron separar tres fracciones. La primera de ellas, de color amarillo, mostró espectros infrarrojos y de resonancia magnética nuclear de protón y de fósforo-31 coincidentes con los del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  de la segunda fracción muestra un singulete en torno a 29,4 ppm, lo que indica que se trata de un compuesto que contiene dos ligandos fosfina por átomo de paladio, que se ha formado mediante la apertura del metalociclo. Mucho más ilustrativo es el espectro de RMN de protón de esta fracción, ya que en él se observa que la señal debida al protón metínico aparece como un singulete en torno a 8,32 ppm, es decir, ligeramente desplazado hacia

campos mayores con respecto al ligando libre. Por otra parte, la existencia de tres señales en el rango 3,90 - 4,20 ppm de intensidades relativas 2:2:5 indica que en el anillo pentagonal sustituido del ferroceno no se ha producido la metalación. En consecuencia, puede deducirse que el componente separado en esta fracción es el que se muestra en el esquema 4.3.1.3. ( $3I_{2F}$ ).

Esquema 4.3.1.3.



Los estudios espectroscópicos de resonancia magnética nuclear de protón y de fósforo-31 de la tercera fracción son consistentes con un compuesto ciclometalado *exocíclico* de seis eslabones con enlace  $\sigma(Pd-C_{sp^2,ferroceno})$ , con el nitrógeno imínico y la fosfina situados en posiciones *trans*. En particular, el espectro de RMN de  $^1H$  muestra un doblete en torno a 8,70 ppm, desplazado a campos menores con respecto a la imina libre. En consecuencia, puede postularse para este compuesto la estructura que se muestra en el esquema 4.2.1.3. ( $3I_{F'}$ ).

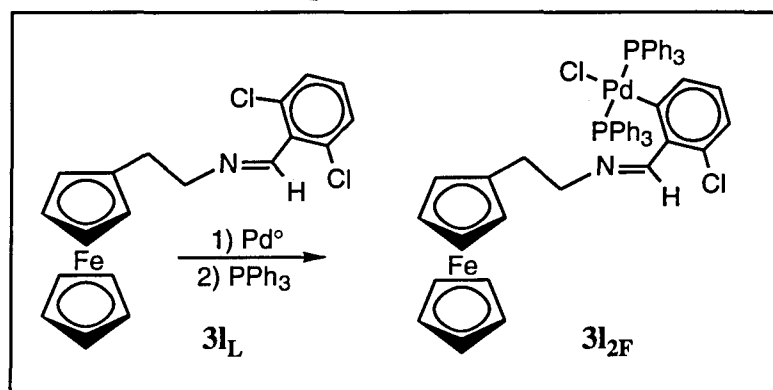
Los resultados que se acaban de describir muestran que en el proceso de ciclopaladación de la base de Schiff [ $(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-CH_2-CH_2-N=C(H)R'\}$ ] ( $3I_L$ ), con  $R'=C_6H_3-2,6-Cl_2$ , es mucho más complejo que en los dos casos anteriores, con  $R'=C_6H_5$  o  $C_6H_4-2-Cl$ . A resultados similares se ha llegado en este Departamento<sup>3</sup> al estudiar la reacción de las iminas 2,6- $Cl_2C_6H_3CH=N-(CH_2)_2-C_6H_4-4-R$  ( $R = H, OCH_3$ ): en condiciones normales de reacción (acetato de paladio en



ácido acético a reflujo) se obtienen los compuestos ciclometalados *endocíclicos*, mientras que en condiciones más suaves se pueden obtener también los compuestos *exocíclicos*.

La formación del derivado que contiene un enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$  y dos ligandos fosfina por átomo de paladio,  $3\mathbf{l}_{2\text{F}}$ , únicamente puede explicarse mediante la activación de uno de los enlaces  $\sigma(\text{C}-\text{Cl})$ . Puesto que las iminas  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{R}'\}]$  ( $3\mathbf{j}_{\text{L}}-3\mathbf{n}_{\text{L}}$ ) son más reductoras que el ferroceno (tal y como se muestra en el capítulo 6), y dado que en estos procesos se ha detectado la formación de paladio metálico, es posible que la activación de dicho enlace proceda via la adición oxidante de especies de paladio (0) (esquema 4.3.1.4.). De este modo, cabría esperar la formación del compuesto dimérico con ligandos puente cloro, el cual posteriormente originaría en presencia de excesos de trifenilfosfina el derivado  $3\mathbf{l}_{2\text{F}}$ , tal y como se muestra en el siguiente esquema:

Esquema 4.3.1.4.

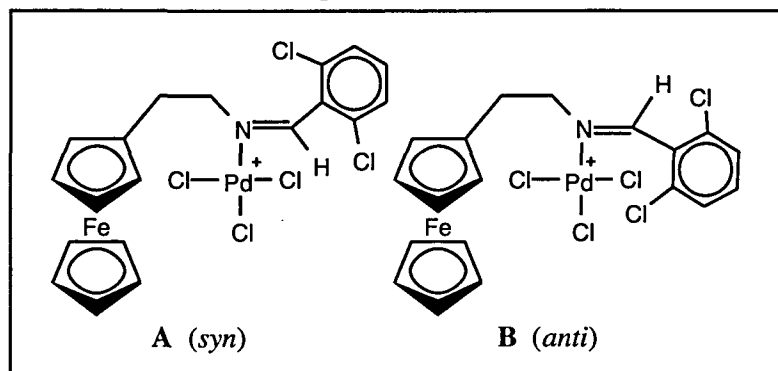


El hecho de que la reacción de esta ferrocenilimina, con  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  en presencia de  $\text{NaAcO}$  y un posterior tratamiento con trifenilfosfina, permita obtener también el derivado *exocíclico* con enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$   $3\mathbf{l}_{\text{F}'}$  (esquema 4.3.1.3.) debe interpretarse desde otro punto de vista.

Dependiendo de la disposición relativa de los sustituyentes ferrocenilo y 2,6- $\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_3$ , para la imina cabe esperar dos posibles conformaciones (*syn*- y *anti*-). Si el paladio se coordina al nitrógeno imínico, tanto del isómero *syn*- como del *anti*- (figura 4.3.1.3. A y B, respectivamente), la formación de derivados *endocíclicos* no es factible, mientras que la formación del compuesto  $[\text{Pd}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{Cl})_2]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  podría justificarse con cualquiera de las dos conformaciones. Por otra parte, la disposición relativa de los enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}}-\text{H})$

con respecto al paladio coordinado es más favorable para que se produzca el ataque electrofílico.

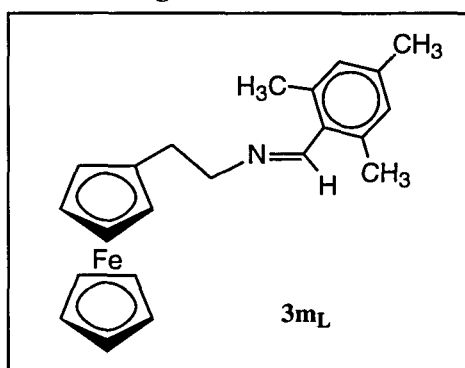
Figura 4.3.1.3.



Tal y como puede verse fácilmente mediante el uso de modelos moleculares, cuando la base de Schiff presenta una conformación *anti*- (la única detectada en disolución para iminas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})\text{R}'\}]$ ), la entidad "PdCl<sub>3</sub>" unida al nitrógeno se encuentra muy próxima a uno de los grupos cloro del sustituyente R' (figura 4.2.1.3.B). Esta especie puede evolucionar de dos modos distintos para minimizar las repulsiones. En primer lugar, la rotación del grupo fenilo en torno al enlace C<sub>ipso</sub>-C<sub>imínico</sub>, de modo que el anillo quede prácticamente perpendicular al grupo imínico; este giro rompería la conjugación con el grupo >C=N-. Una vía alternativa que permitiría reducir significativamente los impedimentos estéricos entre las unidades "PdCl<sub>3</sub>" coordinadas y los grupos cloro en *orto* consiste en la isomerización *anti* ->*syn* del ligando coordinado. Este proceso se da en la ciclopaladación de la base de Schiff 2,6-Cl<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH=N-R' con grupos R'=CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> o incluso *ciclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, que conduce a la formación de los derivados *exocíclicos*<sup>3</sup>, en los que la imina adopta la conformación *syn*- para minimizar las repulsiones. La determinación estructural ha permitido corroborar que en el compuesto ciclopaladado la imina también adopta la conformación *syn*-.

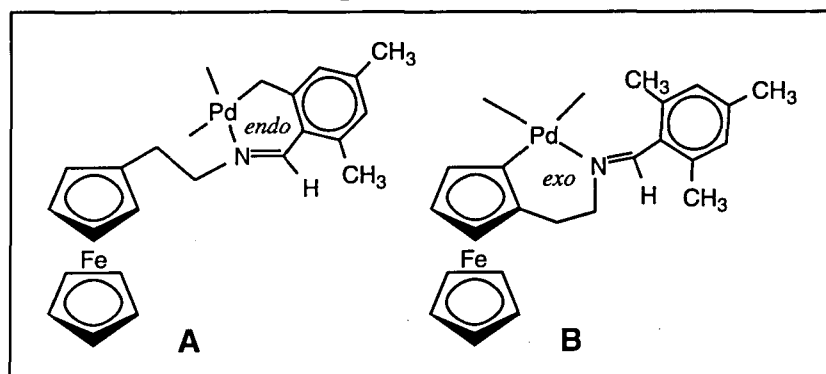
Puesto que en las reacciones de ciclopaladación del ligando  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(Cl)}_2\}]$  (**3<sub>L</sub>**) ha sido posible obtener los dos tipos de metalociclos, con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$  y  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$  parecía interesante el abordar un estudio paralelo pero utilizando la ferrocenilimina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})\text{-C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CH}_3\text{)}_3\}]$  (**3<sub>M</sub>**) (figura 4.3.1.4.)

Figura 4.3.1.4.



En este ligando, las posiciones *orto* del anillo fenílico están bloqueadas por grupos metilo que poseen un volumen efectivo muy similar al de los cloros, tal y como se refleja en los valores de los parámetros  $E_{S^*V}$  de Charton: Cl: 0,52 y  $\text{CH}_3$ : 0,56<sup>16</sup>. Dado que en este caso cabe prever *a priori* la formación de dos tipos de metalociclos (*endo*- y *exocíclicos*) (figura 4.3.1.5.), ambos de seis eslabones, este estudio nos permitiría comparar además la facilidad relativa de activación de enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H})$  frente a los  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}}\text{-H})$ .

Figura 4.3.1.5.



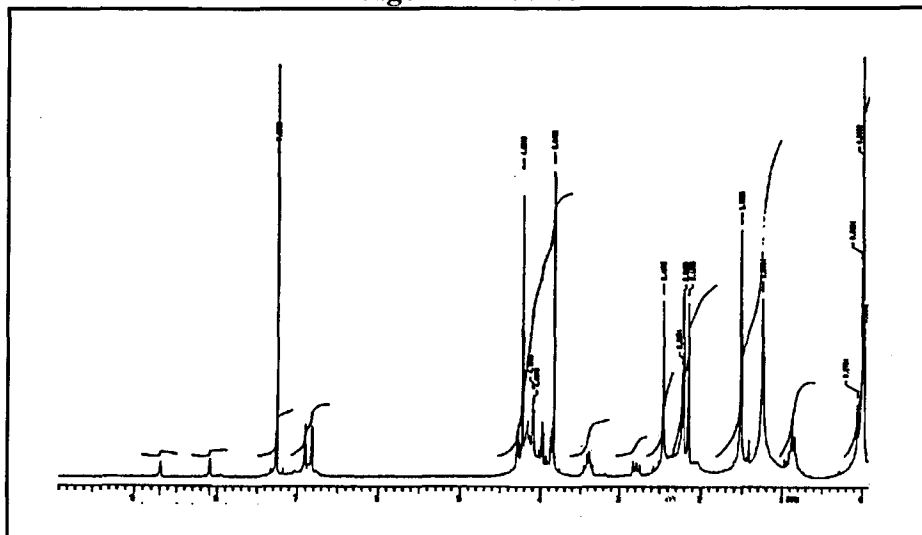
La acción de  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y  $\text{NaAcO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sobre la base de Schiff  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}=\text{CH-C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CH}_3)_3\}]$  ( $3\text{m}_L$ ) en proporciones molares 1:1:1 utilizando como disolvente metanol a temperatura ambiente y con un tiempo de reacción de tres horas, conduce a la formación de un sólido de color marrón oscuro, cuyo espectro infrarrojo presenta un gran número de absorciones en el intervalo  $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ , lo que parece indicar que se trata de una mezcla de varios productos. Tres de los componentes de esta mezcla pueden separarse mediante cromatografía en columna de sílica, utilizando cloroformo como eluyente. De la primera fracción recogida puede aislarse mediante evaporación del disolvente un sólido

de color amarillo oscuro, cuyos espectros infrarrojo y de resonancia magnética nuclear de protón son coincidentes con los del ligando libre.

De la segunda fracción se logra aislar otro sólido, asimismo de color amarillo, cuyo espectro infrarrojo muestra la existencia de dos bandas debidas a la vibración de *stretching* del grupo  $>C=N-$ . Los análisis elementales de este producto son consistentes con los valores esperados para un compuesto ciclopaladado dímero con puentes cloro,  $[Pd(\overline{C-N})(\mu-X)]_2$ . Sin embargo, estos datos no permiten discernir sobre qué posición se ha llevado a cabo la ciclometalación, y por tanto, cuál de los dos metalociclos (*endo* o *exo*, figura 4.3.1.5) se ha formado.

Mucho más ilustrativo resulta el espectro de resonancia magnética nuclear de protón, que se muestra en la figura 4.3.1.6:

Figura 4.3.1.6.



En este espectro pueden apreciarse dos singuletes debido a los protones imínicos a 8,10 y 8,70 ppm, aproximadamente, y dos singuletes a 4,29 y 3,84 ppm, que se asignan a los protones de dos grupos  $C_5H_5$ , no equivalentes. Además, en la zona comprendida entre 2,0 y 2,5 ppm, se observan cuatro señales correspondientes a los protones metílicos del grupo mesitilo.

Un análisis detallado de este espectro revela que existen dos especies diferentes, por lo que el sólido aislado consiste en una mezcla de dos isómeros,  $[Pd(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_3)-CH_2-CH_2-N=C(H)-C_6H_2-2,4,6-(CH_3)_3\}(\mu-Cl)]_2$  (**3mD'**) y  $[Pd-\{[2-CH_2-4,6-(CH_3)_2-C_6H_2C(H)=N-(CH_2)_2-(\eta^5-C_5H_4)]Fe(\eta^5-C_5H_5)\}(\mu-Cl)]_2$

(**3m<sub>D</sub>**), en proporciones relativas 1:1. El primero de estos dos compuestos contiene un metalociclo *exocíclico* de seis eslabones y un enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno) (figura 4.3.1.5. **B**), mientras que el segundo deriva de la activación de un enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H})$  (figura 4.3.1.5. **A**).

La formación del derivado *exocíclico* puede justificarse de un modo análogo al reseñado en el caso de la imina  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{Cl})_2\}]$  (**3l<sub>L</sub>**), es decir, admitiendo que tras la coordinación del paladio se produce o bien la rotación del grupo mesitilo o bien la isomerización *anti*  $\rightarrow$  *syn* del ligando.

Los estudios de resonancia magnética nuclear de compuestos ciclopaladados derivados de bases de Schiff orgánicas descritos en la bibliografía han demostrado que la posición de la señal del protón imínico del compuesto metalado con respecto al ligando libre permite elucidar la conformación de éste último<sup>3,4,30</sup>. Por regla general, cuando el ligando adopta la conformación *anti*-, la señal aparece a campos mayores, mientras que si el ligando es *syn*- el efecto se produce en sentido inverso. Este desplazamiento de la señal del protón imínico hacia campos menores suele explicarse debido a la relativa proximidad de este protón al paladio, por lo que se ve influido por la anisotropía paramagnética del metal. Puesto que en espectro de RMN de protón la señal del protón imínico aparece a 8,70 ppm frente al valor de 8,48 ppm de la imina libre, este hecho parece indicar que el ligando debe adoptar la conformación *syn*.

En la parte superior de la columna queda retenido el cuarto componente, que es fundamentalmente paladio metálico, cuya formación puede explicarse gracias al mayor poder reductor de la imina, tal como se explica en el capítulo 6.

Los resultados obtenidos en la ciclometalación de iminas de fórmula general  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}(\text{H})-\text{R}'\}]$  (**3j<sub>L</sub>**-**3m<sub>L</sub>**) ponen de manifiesto no sólo que el *efecto endo* prevalece en estas reacciones en términos generales, sino también que la presencia de grupos R' voluminosos -tales como 2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> y 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>- induce la formación de derivados *exocíclicos* que contienen metalociclos de seis eslabones y enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno).

Frente a estos resultados parecía interesante abordar el estudio de la reacción de ciclopaladación de iminas análogas  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)-(\text{CH}_2)_2-\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{R}'\}]$ , con R=H, CH<sub>3</sub> y R'=( $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5$ )Fe( $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4$ )-, que se muestran en la figura 4.3.1.7.



En conclusión, los estudios realizados sobre las reacciones de ciclopaladación de bases de Schiff de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=CRR}'\}]$  (**3j<sub>L</sub>**-**3o<sub>L</sub>**) ponen de manifiesto que la formación de los metalociclos de cinco eslabones con estructura *endocíclica* está especialmente favorecida, puesto que únicamente cuando los grupos R' poseen las posiciones *orto* del anillo fenílico bloqueadas por grupos cloros o metilos  $\{\text{R}'=2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3 \text{ y } 2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\}$  se logra detectar la formación de paladociclos *exocíclicos* de seis eslabones con enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$ .

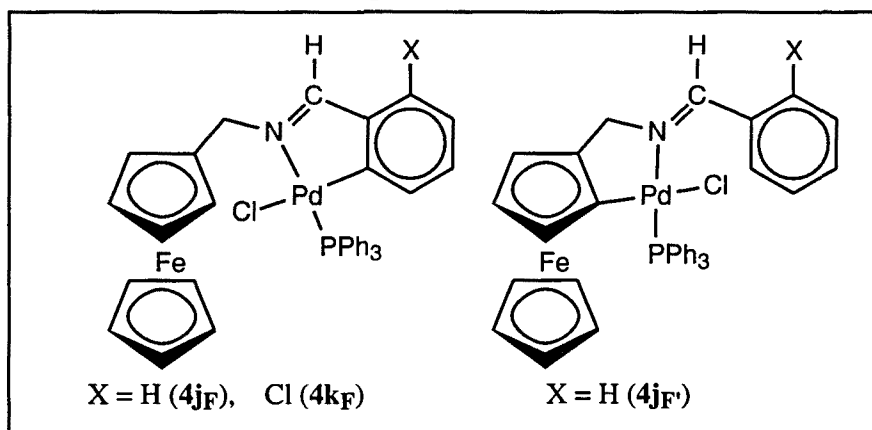
Además, la activación de los enlaces  $\sigma(\text{C-H})$  en estos casos es mucho más fácil que la de substratos análogos del tipo  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=CHR}'$ , puesto que se requieren condiciones experimentales mucho menos enérgicas. A pesar de que todas las experiencias se han realizado a temperatura ambiente y utilizando metanol como disolvente, las reacciones de ciclopaladación de estos substratos van acompañadas de la formación de cantidades relativamente elevadas de paladio metálico. Este proceso redox puede justificarse de acuerdo con el carácter reductor de la imina, y puede ser causa de que los rendimientos de estas reacciones de ciclopaladación sean sensiblemente bajos.

#### 4.3.2.-Metalación de las iminas



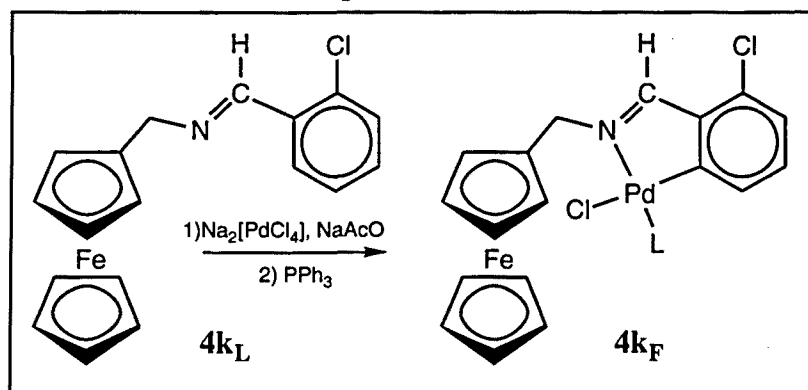
Los estudios comentados en la sección precedente ponen de manifiesto que para las ferroceniliminas de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=C(R)R}'\}]$  se obtienen en todos los casos los derivados *endocíclicos*. Con el fin de elucidar si la longitud de la cadena  $\text{-(CH}_2)_n\text{-}$  intercalada entre el ferrocenilo y el nitrógeno imínico puede modificar la facilidad relativa de activación de los enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}}\text{-H})$  frente a  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}}\text{-H})$  parecía interesante abordar el estudio de las reacciones de ciclopaladación de las bases de Schiff derivadas del amino-metilferroceno, de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N=C(H)R}'\}]$ , con  $\text{R}'= \text{C}_6\text{H}_5$  (**4j<sub>L</sub>**) y  $2\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$  (**4k<sub>L</sub>**). Estos substratos pueden originar dos tipos de paladociclos de cinco eslabones, que difieren en la posición relativa del grupo funcional  $\text{>C=N-}$  respecto al sistema [5,5] ó [5,6] bicíclico y en el tipo de enlace  $\sigma(\text{Pd-C})$  formado (véase la figura 4.3.2.1).

Figura 4.3.2.1



La metodología utilizada para estos estudios es idéntica a la descrita en las secciones precedentes, y consiste en hacer reaccionar cantidades equimoleculares de la imina,  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y  $\text{NaAcO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en metanol a temperatura ambiente durante dos horas, seguido de un tratamiento con trifenilfosfina, en proporción 1  $\text{PPh}_3$ :1 Pd, con el fin de obtener compuestos de tipo  $[\text{Pd}(\text{C}=\text{N})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  o  $[\text{Pd}(\text{C}=\text{N})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$  (esquema 4.3.2.1.).

Esquema 4.3.2.1.

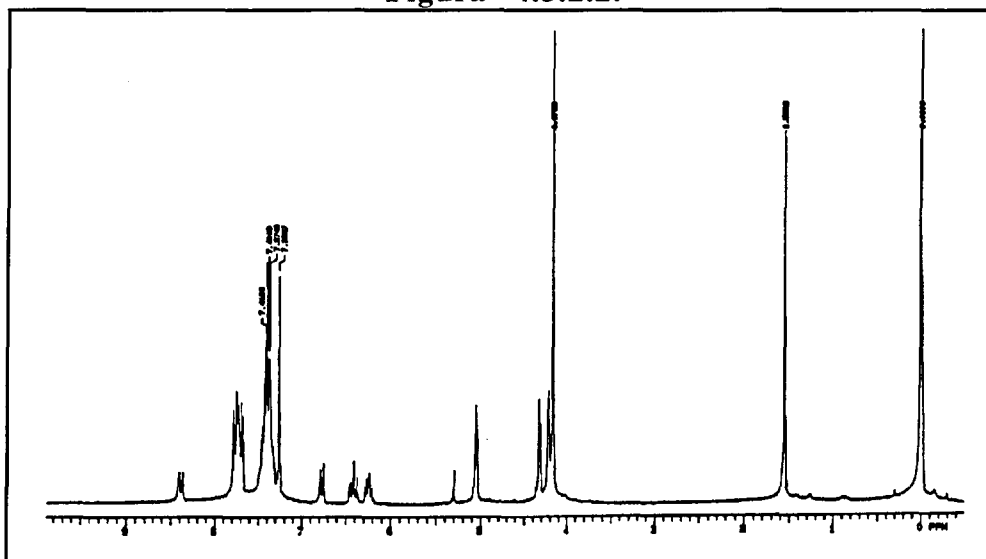


Al intentar ciclotetralar la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}\}]$  (**4k<sub>L</sub>**) se observa la formación de paladio metálico, así como de un sólido de color ocre, cuyo espectro infrarrojo, después del correspondiente tratamiento con trifenilfosfina, muestra una única banda debida a la vibración de tensión del grupo funcional  $>\text{C}=\text{N}$ - a  $1622\text{ cm}^{-1}$ . El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 muestra un singulete a 41,5 ppm -concordante con una disposición *trans* del nitrógeno imínico con respecto al fósforo-, y otro singulete mucho menos intenso a 23,2 ppm, correspondiente al compuesto de coordinación  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . La separación de los dos componentes de la mezcla mediante cromatografía en columna de sílice utilizando cloroformo como eluyente permite aislar y caracterizar un producto



de color amarillo, cuyos análisis elementales son concordantes con los esperados para el compuesto  $[\text{Pd}(\overline{\text{C}}\text{N})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ , que contiene una única fosfina coordinada al paladio. No obstante, ni la espectroscopía infrarroja ni la de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  son determinantes para deducir la estructura (*endo*- o *exocíclica*) del metalociclo formado. El espectro de RMN de protón de dicho sólido (figura 4.3.2.2.) muestra cuatro señales de intensidades relativas 5:2:2:2 en el intervalo 3,0 - 6,0 ppm. Los dos singuletes se asignan a los protones del anillo no sustituido y a los del grupo  $-\text{CH}_2-$ , mientras que los tripletes a 4,32 y 4,22 ppm corresponden a los dos tipos de protones no equivalentes del  $\text{C}_5\text{H}_4$ , lo que indica que metalación no se ha producido *via* la activación del enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}}-\text{H})$ . Además, el desplazamiento de la resonancia debida al protón del anillo aromático situado en la posición 3 con respecto al carbono imínico hacia campos mayores permite deducir la formación del derivado *endocíclico* ( $4k_F$ ) mostrado en la figura 4.3.2.1. La comparación de los espectros de resonancia magnética nuclear de carbono-13 del ligando libre y del compuesto ciclometalado conduce a las mismas conclusiones.

Figura 4.3.2.2.

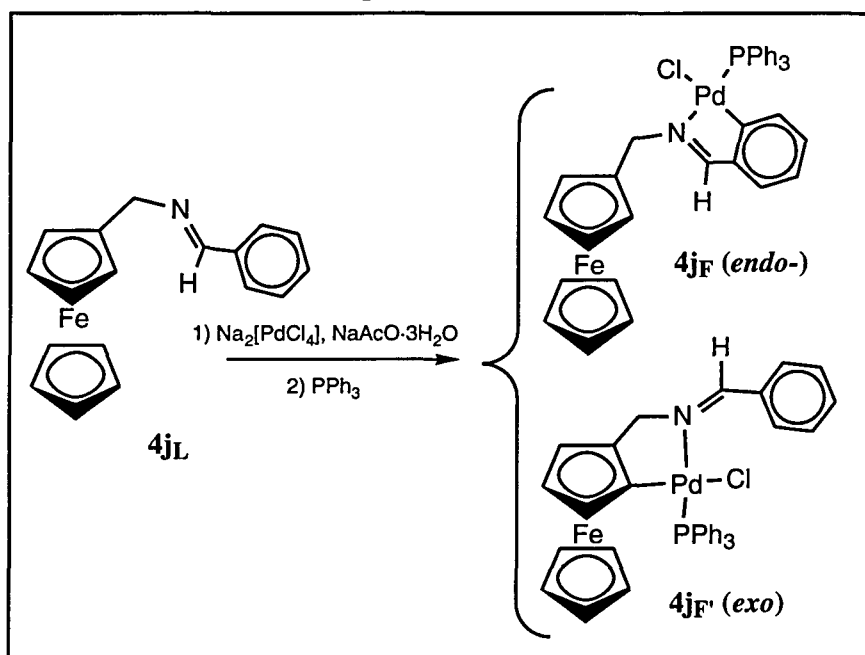


En resumen, los resultados que se acaban de describir ponen de manifiesto que a pesar de que los enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}}-\text{H})$  experimentan con mayor dificultad las reacciones de sustitución electrofílica que los  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}}-\text{H})$ , el *efecto endo* es lo suficientemente importante como para inducir la formación del metalociclo de cinco eslabones con enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$  en lugar del que se originaría *vía* la activación del enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}}-\text{H})$  (véase la figura 4.3.2.1.).

Tal y como se ha comentado al inicio de esta sección, también se ha estudiado la reacción de ciclopaladación de la base de Schiff  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)-\text{CH}_2-$

$\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$ ] (**4jL**). A pesar de la estrecha similitud de las dos ferroceniliminas, los resultados obtenidos en este caso son más complejos. Así, el tratamiento de esta base de Schiff con  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y  $\text{NaAcO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en metanol a temperatura ambiente durante dos horas conduce a la formación de un sólido de color ocre. La reacción posterior del mismo con trifenilfosfina en proporción 1  $\text{PPh}_3$ : 1 Pd (esquema 4.3.2.2) permite obtener un sólido de color amarillo cuyos análisis elementales son consistentes con un compuesto de tipo  $[\text{Pd}(\overline{\text{C}}\text{N})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ .

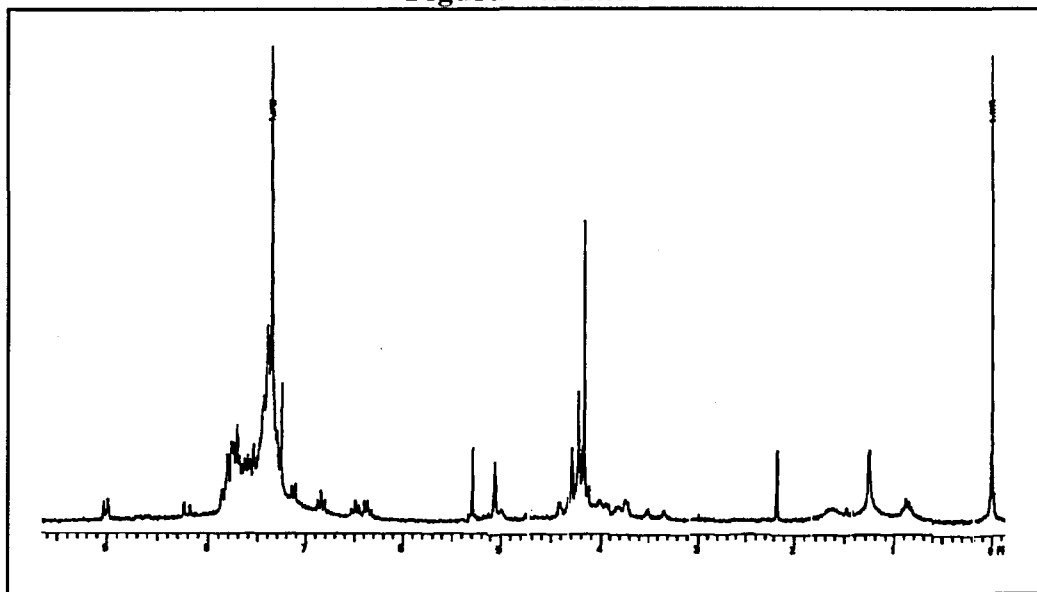
Esquema 4.3.2.2



El espectro infrarrojo muestra dos señales en la zona de *stretching* del grupo  $>\text{C}=\text{N}-$ , una señal a  $1626$  y un hombro a  $1628\text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 muestra dos singuletes, a  $42,4$  y  $34,6$  ppm. Las posiciones y multiplicidades de ambas señales son consistentes con los esperados para compuestos ciclopaladados del tipo  $[\text{Pd}(\overline{\text{C}}\text{N})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ , que contienen una fosfina por átomo de paladio, en los que el nitrógeno y el fósforo adoptan una disposición *trans*-. La comparación de este espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  con el del compuesto  $[\text{Pd}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_3\text{-2-Cl}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  descrito previamente parece indicar que el sólido está constituido por una mezcla de al menos dos componentes, uno de los cuales contendría un metalociclo *endocíclico* de cinco eslabones con enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$  (esquema 4.3.2.2.). La señal a  $34,6$  ppm puede atribuirse al derivado *exocíclico* formado vía la activación del enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}}-\text{H})$  (esquema 4.3.2.2, **4jF'**).

Más indicativo de la existencia de dos derivados es el espectro de RMN de protón del sólido aislado (figura 4.3.2.3.), en el que se observan dos dobletes a 8,29 y 8,98 ppm que se asignan a dos tipos de protones imínicos. El primero de ellos se desplaza hacia campos mayores, tal y como es de esperar para los derivados *endocíclicos*, y el segundo aparece a campos menores, resultado concordante con los valores obtenidos para compuestos ciclopaladados *exocíclicos*.

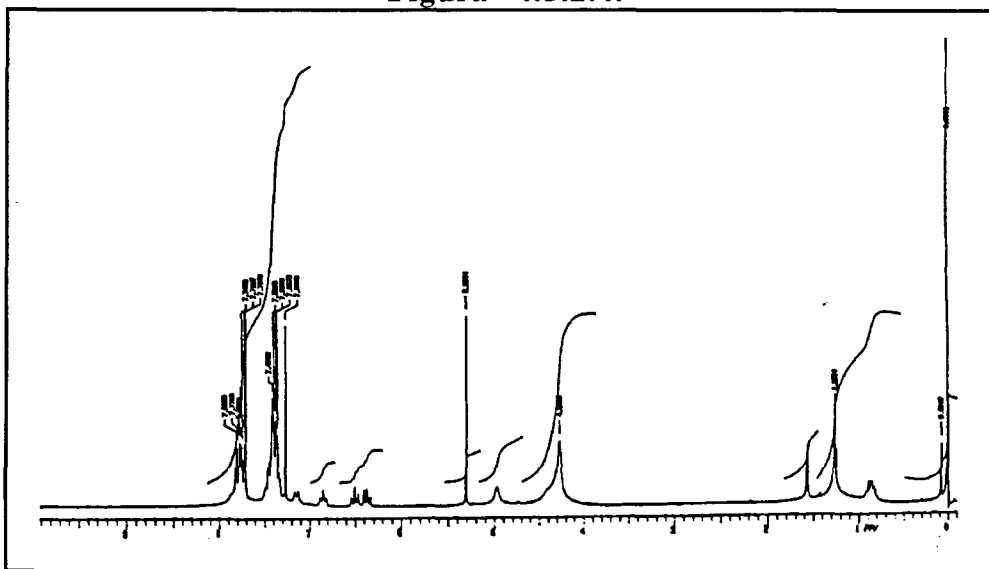
Figura 4.3.2.3.



La integración de las señales indica que ambos compuestos se han obtenido en una relación de aproximadamente 55% (*exo*):45% (*endo*). La cromatografía en columna de sílice ha permitido separar dos compuestos, uno amarillo (que se eluye en primer lugar) y otro de color anaranjado, en una proporción (60% : 40%) muy similar a la observada mediante RMN.

El espectro de resonancia magnética nuclear del primer compuesto (figura 4.3.2.4.) muestra que contiene el metalociclo *endocíclico* de cinco eslabones. El otro derivado aislado se ha caracterizado mediante espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear, y permite confirmar que se trata del derivado *exocíclico*. Es interesante resaltar que en la reacción de ciclopaladación de la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N=C(H)(C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl)}\}]$  no se han detectado evidencias de la formación de un compuesto análogo.

Figura 4.3.2.4.



Con el fin de elucidar si la proporción de ambos isómeros podía controlarse cinética o termodinámicamente se ha repetido la ciclometalación de este ligando con tiempos de reacción que oscilan entre los 30 minutos y las 24 horas. Los espectros de RMN de protón de los sólidos aislados tras 30 ó 50 minutos de reacción, una vez tratados con trifenilfosfina, muestran que ambos isómeros se encuentran en una proporción muy similar a la obtenida tras dos horas de reacción, quedando además una parte del ligando sin reaccionar. Por el contrario, cuando la reacción se prolonga durante 24 horas, la intensidad relativa del doblete de 8,98 ppm con respecto al de 8,18 ppm aumenta ligeramente, hasta llegar a una proporción de 50:50. Este resultado sugiere que al aumentar el tiempo de reacción se incrementa la proporción del compuesto *exocíclico*, más favorecido desde el punto de vista de la sustitución electrofílica. La diferencia de comportamiento entre las dos iminas puede ser debida a la existencia de un enlace por puente de hidrógeno intramolecular entre el cloro y el protón imínico. Esta interacción daría lugar a una planaridad del anillo fenílico, lo que facilitaría la activación del enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}}-\text{H})$  por cuestiones geométricas. Este hecho viene avalado por el desplazamiento del protón metínico, que en la imina derivada del 2-clorobenzaldehído aparece desplazada a campos más bajos (8,74 ppm) que en el compuesto  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)\}]$  (8,28 ppm).

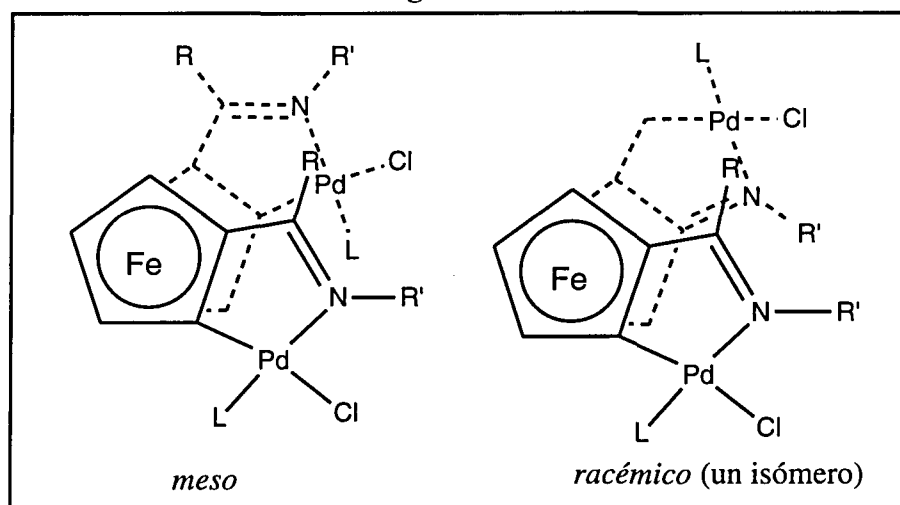
En resumen, los resultados expuestos en esta sección muestran que las bases de Schiff de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-X})\}]$ , con X=H o Cl, experimentan la reacción de ciclometalación en condiciones experimentales mucho más suaves que los substratos análogos puramente orgánicos,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})\text{R}$ <sup>3</sup>. La formación de los derivados *endo*- o *exocíclicos* está condicionada por la naturaleza de los sustituyentes en el anillo fenílico.

#### 4.4.- CICLOMETALACIÓN DE 1,1'-FERROCENILDIIMINAS: $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R'}\}_2]$

Con objeto de preparar compuestos doblemente ciclopaladados se ha intentado la reacción entre bases de Schiff 1,1'-disustituidas. No obstante, la ciclometalación de estas iminas tiene *a priori* el problema de la dificultad de preparación de los productos de partida, que se traduce en el empleo de menores cantidades de los ligandos, y por lo tanto, de mayores complicaciones en la purificación y caracterización de los compuestos obtenidos.

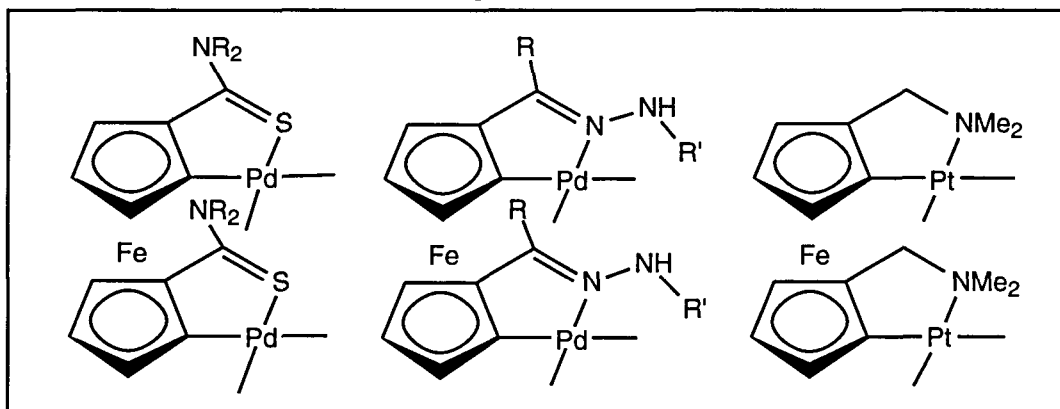
Por otra parte, al tener dos posiciones independientes aptas para la ciclopaladación, estos ligandos pueden dar mezclas de mono- y dimetalados (véase el capítulo 2). Además, en estos segundos existe el problema de la mezcla de isómeros: dado que los ferrocenos 1,2-disustituidos (en particular los derivados ciclometalados) son quirales, al metalar los dos anillos se obtiene la mezcla racémica de los dos isómeros ópticamente activos, junto con la correspondiente forma *meso*, como podemos ver en la figura 4.4.1. La separación de estos compuestos no suele ser sencilla, y como resultado se produce una disminución del rendimiento final todavía más acusada.

Figura 4.4.1.

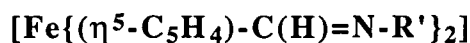


En la bibliografía no se ha encontrado ningún ejemplo de ferrocenildiimina metalada; los únicos ejemplos de ferrocenos doblemente ciclometalados con paladio o platino se muestran en la figura 4.4.2.<sup>31-33</sup>

Figura 4.4.2.



#### 4.4.1. Ciclometalación de diiminas de fórmula general



A pesar de no haberlas conseguido preparar completamente puras (véase el capítulo 3), se han intentado ciclometalar las iminas  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(H)=N-C}_6\text{H}_5\}_2]$  (**5a<sub>L</sub>**) y  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(H)=N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}_2]$  (**5d<sub>L</sub>**). En ambos casos se ha llevado a cabo la reacción entre la imina y el  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ , en presencia de acetato de sodio, en metanol a temperatura ambiente, siguiendo las mismas condiciones que se han empleado en el resto de esta Memoria para la ciclopaladación de iminas.

En el caso de la diimina  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(H)=N-C}_6\text{H}_5\}_2]$  (**5a<sub>L</sub>**), la reacción se ha prolongado durante dos días. El motivo de este aumento en el tiempo de reacción es que los compuestos ciclometalados monofuncionales análogos requieren tiempos de unas 24 horas<sup>2</sup>, por lo que cabe esperar que la doble ciclometalación necesitará un lapso de tiempo mayor; tras dejar transcurrir la reacción durante tres horas (duración habitual de la ciclopaladación en esta Memoria) no se ha apreciado ningún progreso.

En estas condiciones se obtiene un sólido de color negruzco (señal de que posiblemente una parte del paladio (II) se ha reducido), cuyo espectro infrarrojo muestra la banda correspondiente a la vibración de tensión asimétrica del  $>\text{C}=\text{N}$ -desplazado unos  $20\text{ cm}^{-1}$  a números de onda más bajos, con respecto a la imina libre; ésto puede ser una indicación de que el compuesto se ha ciclometalado, o bien de que el paladio se ha coordinado al nitrógeno para dar compuestos de tipo  $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ .

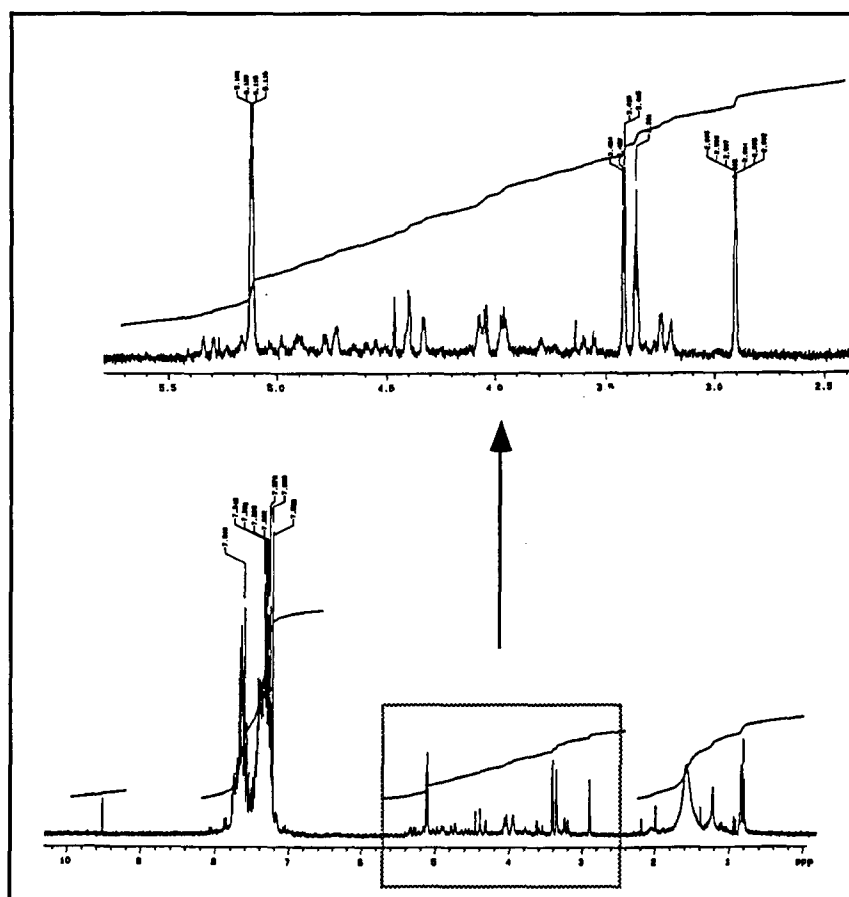
En este caso, el sólido obtenido se ha hecho reaccionar con trietilfosfina en vez de trifenilfosfina. La razón de este cambio es que la primera es más básica, con lo que tendría que reaccionar mejor, y menos voluminosa. Este último factor puede ser

especialmente importante, ya que dependiendo de cual sea la disposición relativa de los átomos de paladio, el gran impedimento estérico producido por la trifenilfosfina puede hacer que el compuesto ciclotmetalado monómero sea menos estable. Por otra parte, en este caso el tiempo de reacción ha sido el habitual de los dímeros con fosfinas, del orden de unos 30 minutos. En estas condiciones, y a pesar de la mayor basicidad de la trietilfosfina, una parte del sólido inicial no llega a reaccionar y queda insoluble. La parte soluble en benceno puede separarse en varias fracciones mediante cromatografía en columna, pero la mayoritaria resulta ser  $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ , según la espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

En el caso de la imina  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(H)=N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}_2]$  (**5a<sub>L</sub>**), el tiempo de reacción ha sido más corto, del orden de unas 6 horas: el precipitado naranja inicial pasa a ser de color granate, y finalmente marrón, momento en el que se ha filtrado; posiblemente los pasos anteriores corresponden al intermedio coordinado y a un intermedio monometalado. No se ha prolongado la duración de la reacción ante la posibilidad de descomposición del producto final.

El sólido obtenido se ha hecho reaccionar con trifenilfosfina (ya que en el caso anterior la reacción con trietilfosfina no había conducido al monómero ciclotmetalado) durante un tiempo mucho más prolongado, del orden de unas 4,5 horas, hasta disolverse casi por completo. Al filtrar y rotavaporar la disolución resultante, se obtiene una resina soluble en diclorometano y que precipita al añadir hexano, en consonancia con los compuestos ciclotmetalados análogos. Se obtiene de esta manera un sólido cuyo espectro de resonancia magnética nuclear de protón se muestra en la figura 4.4.3.1. La complejidad de este espectro sugiere que se trata de una mezcla de al menos dos compuestos ciclotmetalados *endocíclicos*, tal y como revela la existencia de dos dobletes debidos a los protones imínicos, desplazados a campos más altos que los correspondientes a la imina libre. Además, no se puede descartar que se haya producido el correspondiente compuesto *exocíclico*, puesto que en el espectro se puede apreciar una señal a 9,5 ppm. No obstante, el espectro es excesivamente complejo como para permitir obtener más detalles de la naturaleza de los compuestos formados. Los intentos de separarlos mediante cristalización fraccionada o mediante cromatografía en columna de sílice han resultado infructuosos, posiblemente debido a la pequeña cantidad obtenida.

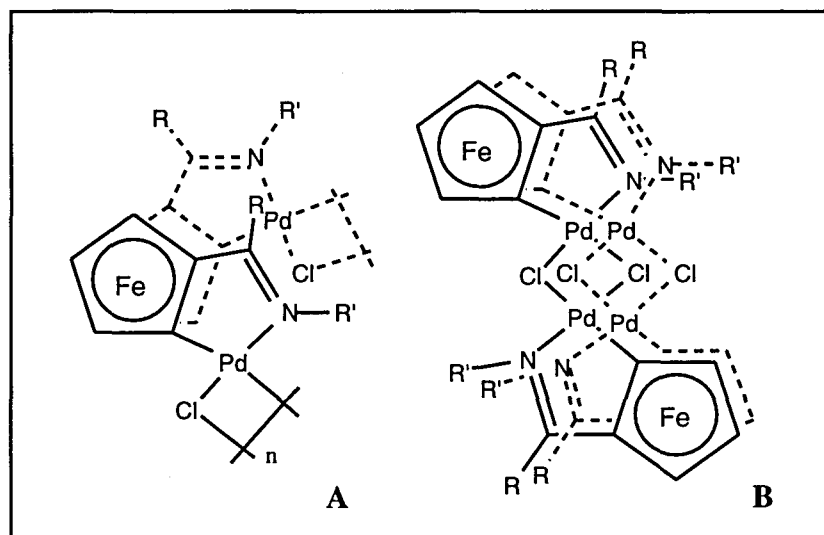
Figura 4.4.3.1.



En los compuestos doblemente ciclometalados con ligandos puente halógeno, podemos tener dos situaciones posibles: los dos átomos de paladio de una unidad ferroceno pueden estar unidos a los dos átomos de otra unidad (formando dímeros), o bien a paladios de ferrocenos diferentes, con lo que se tendría un polímero. Estas situaciones se muestran en la figura 4.4.1.2. (B y A, respectivamente). El que se de una situación u otra depende en gran medida de la disposición relativa de los átomos de paladio: si adoptan una conformación eclipsada es más probable que formen dímeros, pero en el caso de que estén alejados, tenderán a formar polímeros. Estos últimos serán mucho más insolubles que los dímeros, por lo que es lógico que los tiempos de reacción con fosfinas se tengan que prolongar más. Pero incluso en el caso de los dímeros, su peso molecular mucho más elevado permite suponer que serán menos solubles que los correspondientes compuestos monometalados.

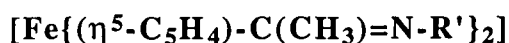


Figura 4.4.1.2.



La reacción con fosfinas puede dar lugar a dos tipos de compuestos bis(ciclometalados) -formas meso y racémica-, además del derivado monometalado. Este hecho, juntamente con el rendimiento global relativamente bajo y la pequeña escala en que se ha trabajado debido a la dificultad de preparación y baja estabilidad de los compuestos de partida ha hecho imposible el poder obtener los compuestos ciclometalados puros.

#### 4.4.2. Ciclometalación de diiminas de fórmula general



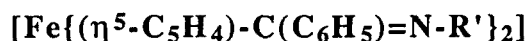
De esta serie se han intentado ciclometalar las iminas  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-C}_6\text{H}_5\}_2]$  (**6a<sub>L</sub>**) y  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}_2]$  (**6d<sub>L</sub>**), a pesar de no estar completamente puras (véase el capítulo 3). Todas las reacciones se han hecho con tetracloropaladato (II) de sodio y acetato de sodio en metanol a temperatura ambiente. El tiempo de reacción ha sido de tres horas.

En el caso de la diimina  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-C}_6\text{H}_5\}_2]$  (**6a<sub>L</sub>**), se ha obtenido un sólido cuyo espectro infrarrojo tiene las señales correspondientes al *stretching* del grupo  $>\text{C}=\text{N}$ - desplazadas  $40\text{ cm}^{-1}$  a números de onda más bajos que los de la imina libre, lo que puede ser señal de que se haya formado el ciclometalado dímero o bien el compuesto de coordinación  $[\text{PdCl}_2(\text{imina})_2]$ . Al hacer reaccionar el compuesto mencionado con trifenilfosfina se obtiene un sólido que contiene Pd metálico, lo que comporta muchos problemas a la hora de hacer el espectro de

resonancia magnética nuclear de protón. Cuando se ha intentado recrystalizar en diclorometano / hexano, únicamente se ha obtenido imina.

En el caso de la imina  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}_2]$  (**6d<sub>L</sub>**), la acción del  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  en presencia de  $\text{NaAcO}$  ha producido un sólido insoluble, pero el correspondiente espectro de resonancia magnética nuclear de protón no muestra señales correspondientes a los anillos de los ciclopentadienilos. Al tratar este sólido con trifenilfosfina se obtiene un compuesto soluble en diclorometano/hexano (contrariamente a lo que es habitual en los ciclometalados), cuyo RMN de protón tampoco muestra señales de los anillos de los anillos  $\text{C}_5\text{H}_3$ , a pesar de que su solubilidad es mucho mayor que la de los dímeros ciclometalados con puentes cloro.

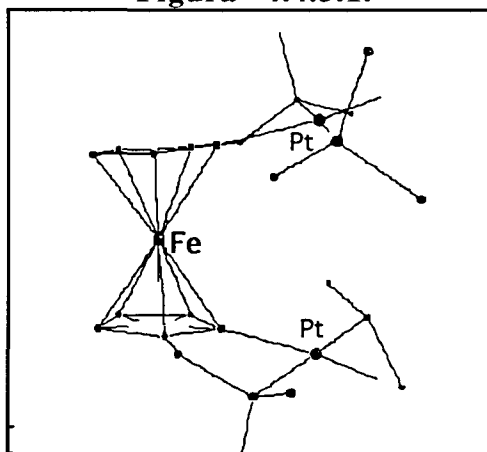
#### 4.4.3. Ciclometalación de diiminas de fórmula general



En este caso sólo se ha intentado ciclometalar la imina  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_6\text{H}_5\}_2]$  (**7a<sub>L</sub>**), dado que es la única que se ha conseguido preparar en cantidades lo suficientemente grandes. Al tratarla con tetracloropaladato (II) de sodio y acetato de sodio en metanol durante tres horas, se forma un sólido de color granate, cuyo espectro infrarrojo muestra una señal en la zona de vibración de tensión del grupo  $>\text{C}=\text{N}$ - desplazada a números de onda más bajos que los correspondientes la imina libre. No obstante, al tratarlo con trifenilfosfina el sólido descompone, y en la mezcla de reacción sólo se ha encontrado 1,1'-dibenzoilferroceno.

Podemos comparar este resultado con el obtenido por Butler<sup>34</sup>, quien no logra preparar el compuesto doblemente ciclometalado derivado del 1,1'-bipiridilferroceno. En cambio, Robinson y colaboradores<sup>31</sup> sí que logran preparar el compuesto doblemente cicloplatinado derivado del 1,1'-bis(dimetilaminometil)ferroceno. Tanto en las diiminas como en el dipiridilo, los metalociclos resultantes serían relativamente rígidos, mientras que en la diamina el ciclo es mucho más flexible. La estructura del complejo diplatinado determinada mediante difracción de rayos X (véase la figura 4.4.3.1.) muestra que los dos platinos están relativamente próximos entre sí, y además en una configuración eclipsada. Como resultado de ello, los dos platinos no son coplanares con los anillos  $\text{C}_5\text{H}_3$ , sino que tienden a separarse entre sí. Si los metalociclos son más rígidos, no puede tener lugar esta separación entre ambos, con lo que la estructura está sometida a una tensión mucho más elevada.

Figura 4.4.3.1.



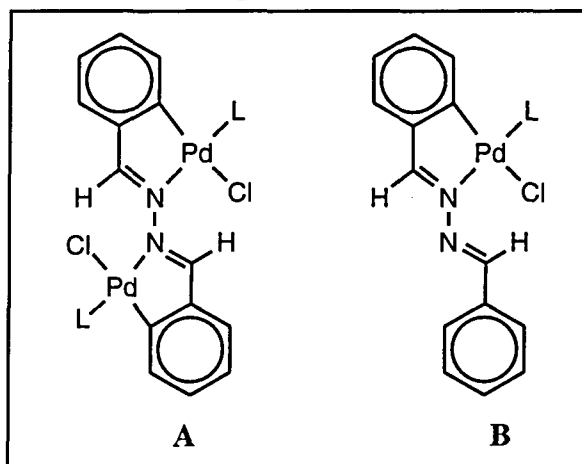
A primera vista puede parecer extraño que el ferroceno adopte la conformación más impedida estéricamente. Sin embargo, los autores <sup>31</sup> proponen que esta orientación relativa de los dos metalociclos podría estabilizarse mediante débiles interacciones Pt...Pt. No obstante, la distancia entre ambos átomos (4,2 Å) es substancialmente mayor que la encontrada en compuestos en los que se ha confirmado la existencia de enlaces Pt-Pt, que es de 3,02 Å<sup>35,36</sup>.

#### 4.5.- CICLOMETALACIÓN DE FERROCENILAZINAS

La ciclometalación de azinas,  $R-C(R')=N-N=C(R'')R'''$ , presenta el interés adicional de permitir la coordinación de dos átomos metálicos -iguales o diferentes- a un mismo ligando. En el caso de que los dos nitrógenos tengan sustituyentes distintos, la determinación del carbono que se metala puede ayudar a averiguar los factores que influyen en la metalación. Por otra parte, con estos substratos se pueden obtener compuestos heteropolimetálicos, si los dos metalociclos contienen metales diferentes.

En este Departamento<sup>37,38</sup> se han estudiado reacciones de ciclopaladación de benzalazinas de fórmula general  $(4-R-C_6H_4-CH=N-N)_2$ , utilizando  $PdCl_2$  como agente metalante, y con tiempos de reacción de unas 24 horas. Cuando R es H o Cl, se obtienen polímeros con dos paladios coordinados a cada azina, que por acción de bases de Lewis (L) dan origen a monómeros (figura 4.5.1.A), a pesar de que los reactivos se encontraban en proporción 1:1. Por el contrario, la reacción no tiene lugar cuando  $R=NO_2$  o  $N(CH_3)_2$ : en el primer caso se obtiene el compuesto de coordinación  $[PdCl_2(amina)_2]$ , mientras que en el segundo se produce la reducción del paladio. Posteriormente<sup>39</sup> se ha podido controlar la coordinación de uno o dos átomos de paladio utilizando como agente metalante acetato de paladio.

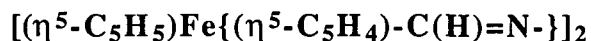
Figura 4.5.1.



En cambio, Thompson y Heck<sup>40</sup>, utilizando condiciones experimentales más drásticas obtienen únicamente los compuestos monometalados que se muestran en la figura 4.5.1.B, empleando un agente metalante más enérgico como es el  $Pd(AcO)_2$ , en proporción 1:1 con respecto al ligando. La diferencia puede deberse al tiempo de reacción, que en este caso es de 45 minutos.

En la reacción con platino <sup>41</sup> se obtienen mezclas del mono- y el dimetalado, que se separan mediante cromatografía en columna de sílice. En este caso, la proporción relativa entre ambos compuestos no se modifica al variar la relación molar entre la azina y la sal de platino, pero cuando se reduce ésta última el rendimiento disminuye significativamente.

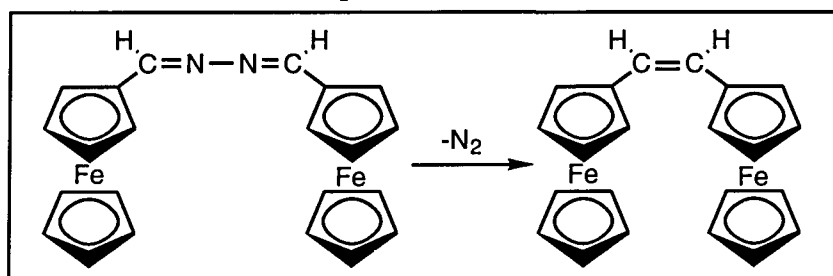
#### 4.5.1.- Ciclometalación de la azina



La ciclometalación de las iminas derivadas del formilferroceno, en las que el sustituyente del carbono imínico es un hidrógeno, es más difícil que en el caso de las iminas derivadas del acetilferroceno, en las que este sustituyente es un metilo. Con el fin de comprobar cuál es la situación en el caso de las azinas se ha procedido a la preparación de la azina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C(H)=N-}\}]_2$  (**8p<sub>L</sub>**; véase capítulo 3) y a ensayar su reacción con tetracloropaladato (II) de sodio en presencia de acetato de sodio.

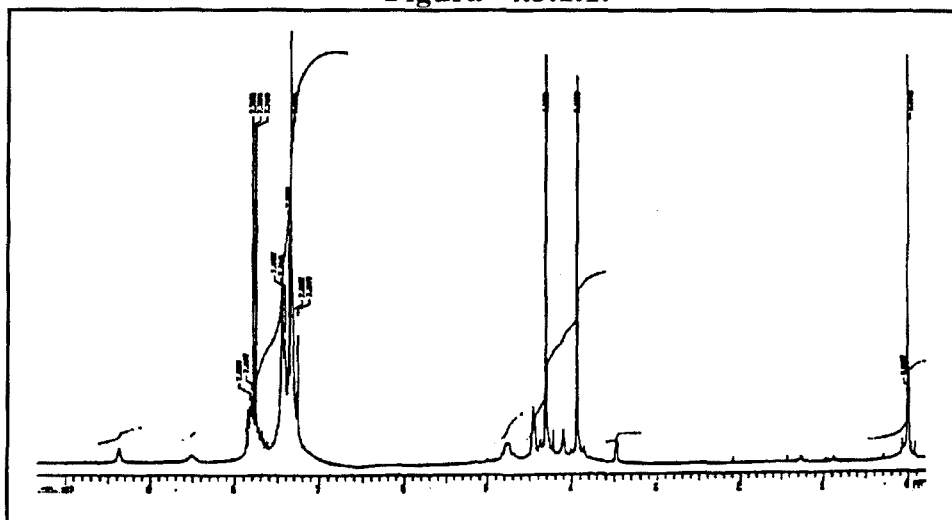
La ciclometalación se ha intentado siguiendo el mismo método que en el caso de las iminas, prolongando la reacción entre 2 y 24 horas (el tiempo necesario para ciclometalar las iminas derivadas del formilferroceno), pero el sólido de color rojizo resultante del tratamiento con trifenilfosfina descompone rápidamente al disolverse en  $\text{CDCl}_3$ : la disolución pasa a ser de color violeta. El espectro de RMN de protón muestra bandas anchas y mal definidas en el intervalo entre 3 y 5 ppm. La causa de este comportamiento puede ser la hidrólisis y posterior protonación del ligando debido a las trazas de ácido contenidas en el  $\text{CDCl}_3$  (recordemos que las ferrocenilcetonas y el aldehído son mucho más básicos que los compuestos análogos derivados del benceno), o bien el hecho de que esta azina tiende a descomponer con relativa facilidad térmica o fotoquímicamente, desprendiendo  $\text{N}_2$  y dando lugar al alqueno <sup>42</sup>, tal como se muestra en el esquema 4.5.1.1.

Esquema 4.5.1.1.



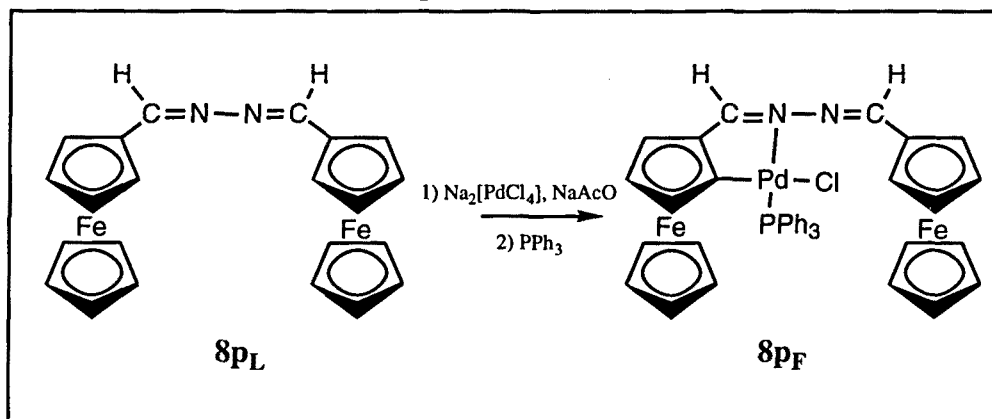
Al repetir la reacción extremando las precauciones (utilizando atmósfera de nitrógeno y protegiendo de modo continuado el sistema de la luz) se ha podido obtener un sólido granate que por tratamiento con trifenilfosfina da, una vez separado del componente mayoritario ( $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ), un compuesto granate, cuyo RMN de protón se muestra en la figura 4.5.1.1.

Figura 4.5.1.1.



Este espectro muestra dos señales correspondientes al  $\text{C}_5\text{H}_5$ , una concordante con el ligando libre y otro con el compuesto metalado, lo que sugiere que en este caso se ha obtenido el compuesto monometalado ( $8p_F$ , esquema 4.5.1.2.). Asimismo, el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 muestra una señal a 38,9 ppm.

Esquema 4.5.1.2.



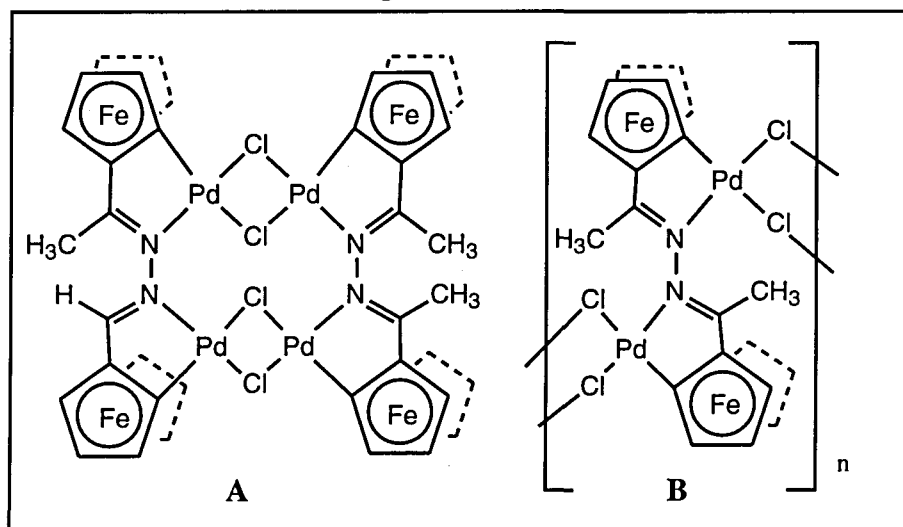
### 4.5.2. Ciclometalación de la azina



Esta azina constituye un sistema paralelo a las iminas derivadas del acetilferroceno. De hecho, para algunas de las técnicas de caracterización -como por ejemplo en la espectroscopía Mössbauer (véase el capítulo 7)- este compuesto es un interesante punto de partida, ya que se puede considerar como una imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}'\}]$ , en la que el grupo R' es en realidad el propio  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-}\}$ .

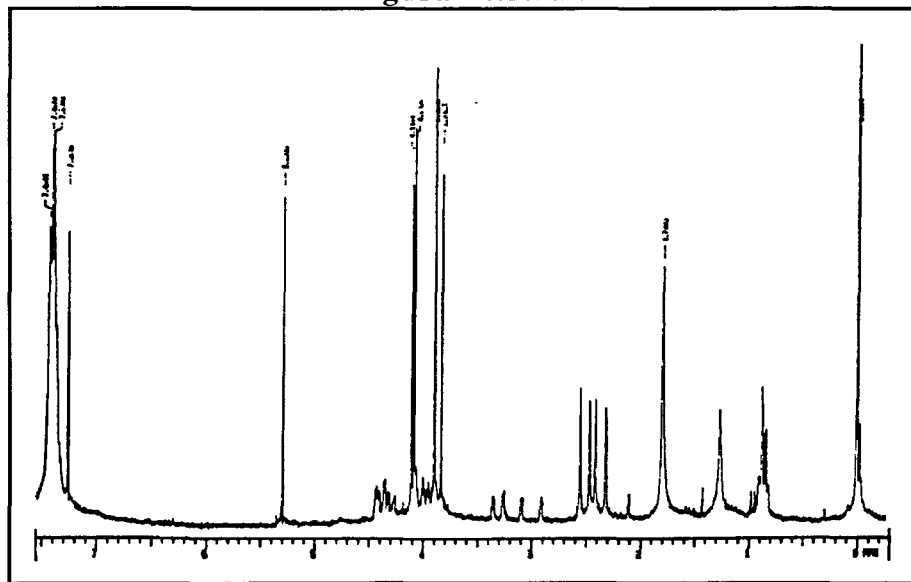
Al igual que se ha comentado para las azinas puramente orgánicas, en el caso del ligando  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-}\}]_2$  (**8q<sub>L</sub>**) puede preverse la formación de dos tipos de compuestos ciclopaladados, tetranucleares o polinucleares, que se muestran en la figura 4.5.2.1. A y B, respectivamente.

Figura 4.5.2.1.



La reacción de ciclometalación se ha llevado a cabo en las mismas condiciones que para las iminas descritas en esta Memoria, a partir de la azina,  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y  $\text{NaAcO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en proporción 1:2:2, en metanol durante tres horas a temperatura ambiente. El precipitado resultante, de color granate, se ha caracterizado mediante análisis elementales y espectroscopía infrarroja. Las determinaciones analíticas son consistentes con las esperadas para un derivado dimetalado con ligandos puente cloro (**8q<sub>D</sub>**), aunque no puede descartarse que se trate de un polímero (véase la figura 4.5.2.1. A y B). Este compuesto se ha tratado con trifenilfosfina, obteniéndose así un sólido de color rojizo cuyo espectro de resonancia magnética nuclear de protón se muestra en la figura 4.5.2.2:

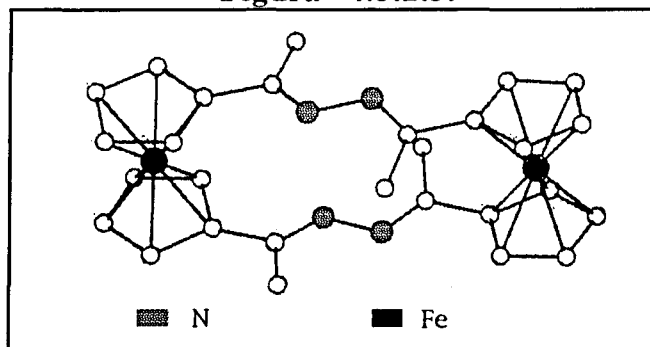
Figura 4.5.2.2.



El examen de este espectro muestra que tanto las señales correspondientes al  $C_5H_5$  como las de los grupos metilo aparecen cuadruplicadas, formando dos grupos de dos señales. Asimismo, el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono 13 muestra que tanto las señales correspondientes a los carbonos imínicos como las correspondientes a los metilos aparecen también cuadruplicadas.

Según la información aportada por la espectroscopía de RMN de protón, el ligando únicamente tiene un isómero en disolución. Aunque la estructura cristalina de este compuesto no se ha descrito en la bibliografía, la comparación con las iminas derivadas del acetilferroceno, así como con el derivado análogo disustituido,  $[Fe\{\eta^5-C_5H_4-C(CH_3)=N-\}_2]$ ,<sup>43</sup> que se muestra en la figura 4.5.2.3 sugieren que se trata del isómero con conformación *anti*- en los dos grupos imínicos.

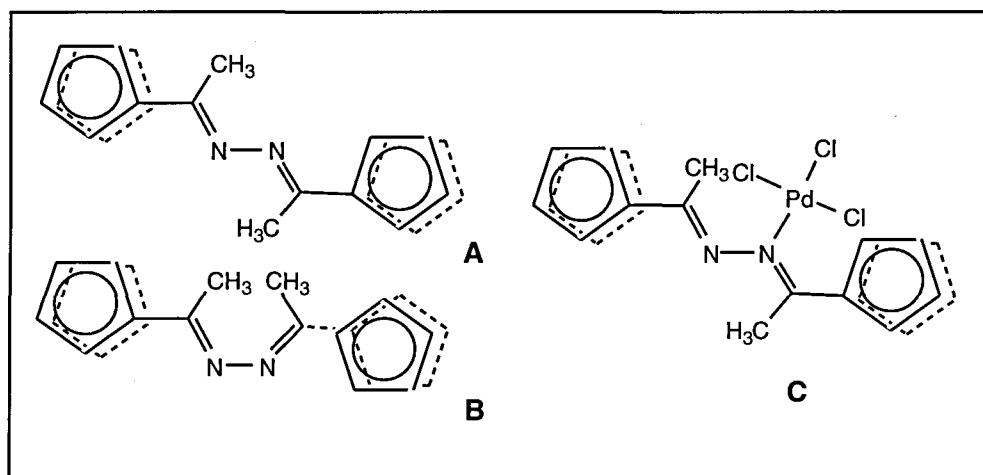
Figura 4.5.2.3.





Si los anillos ciclopentadienilo fueran coplanares, se podrían tener dos situaciones con la conformación ya mencionada, (figura 4.5.2.4. A y B; el anillo que quedaría oculto se representa mediante una línea de trazos). Pero el uso de modelos moleculares indica que la conformación de tipo B no puede darse, ya que los dos grupos metilo quedarían excesivamente próximos. Esta misma razón ocasiona que el giro en torno del enlace -N-N- esté impedido. Por consiguiente, la conformación en disolución de la azina será probablemente la que se muestra en la figura 4.5.2.4. A o bien una posición intermedia, en la que los anillos  $C_5H_4$  no sean coplanares.

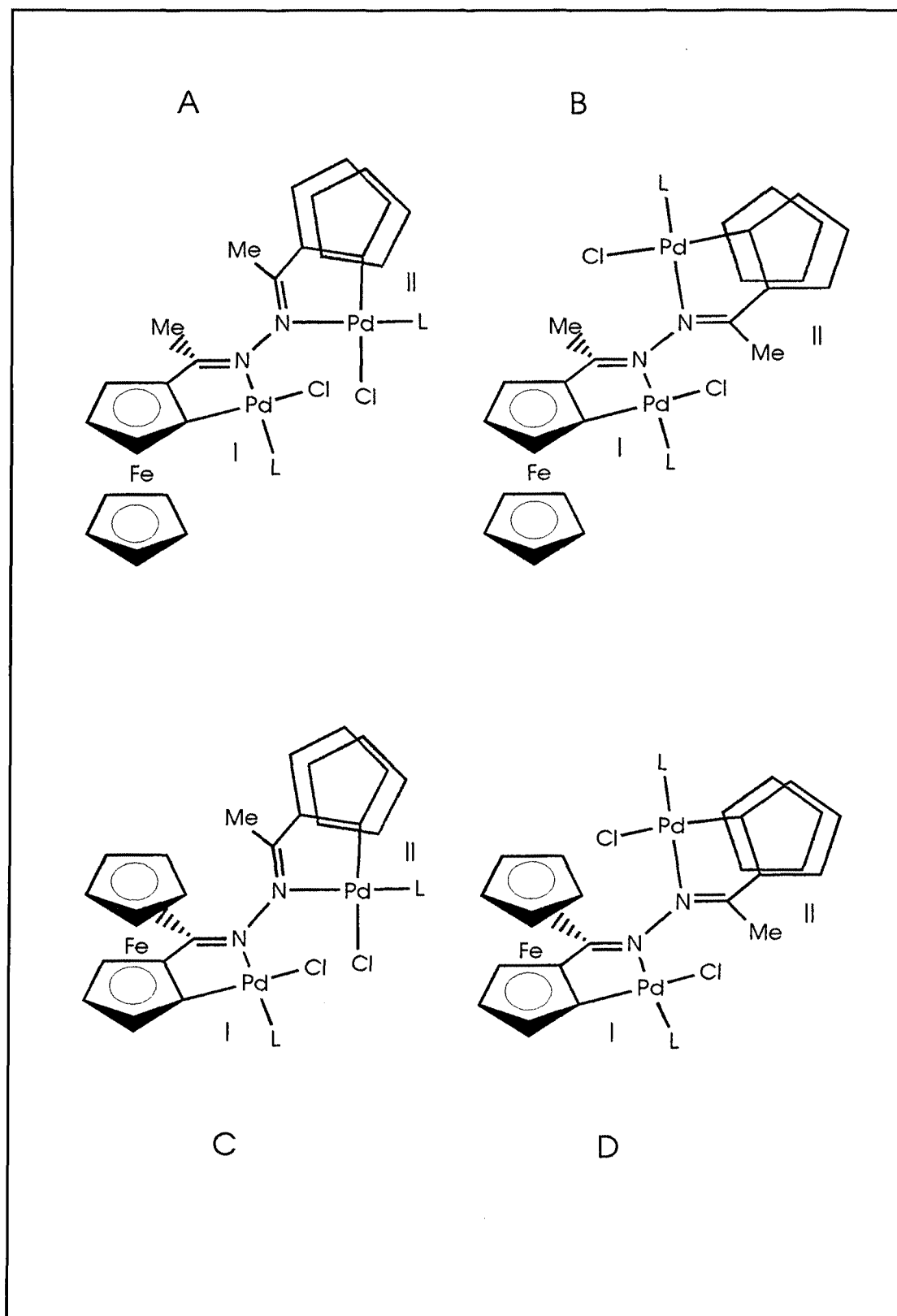
Figura 4.5.2.4.



Cuando se coordina un átomo de paladio (en forma de agrupación "PdCl<sub>3</sub>") al nitrógeno, se produce la situación que se muestra en la figura 4.5.2.4. C. Si la conformación de la molécula es tal que los anillos  $C_5H_4$  queden coplanares, habría repulsiones estéricas entre el cloro coordinado al paladio y el grupo metilo. La manera de reducir estas interacciones es, o bien hacer girar la agrupación "PdCl<sub>3</sub>" de manera que quede perpendicular a los anillos del ferroceno, con lo cual la reacción de ciclometalación no tendría lugar ya que la orientación del paladio no sería la correcta, o bien haciendo girar la mitad de la molécula en torno al enlace N-N, de manera que uno de los ferrocenos quede prácticamente perpendicular con respecto al otro.

A partir de estas consideraciones, es posible proponer una explicación para la existencia de cuatro especies diferentes en disolución, tal y como se muestra en la página siguiente:

Figura 4.5.2.5.



Podemos considerar esta molécula formada por dos agrupaciones iguales, "[Pd{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)C(CH<sub>3</sub>)=N-]}Cl(PPh<sub>3</sub>)]", unidas entre sí mediante el enlace N-N; en la siguiente discusión, a ambos fragmentos se les denomina **I** y **II**, tal y como se muestra esquemáticamente en la figura 4.5.2.5., en la que el anillo C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> y el metalociclo de la unidad **II** están en el plano del papel, el color azul indica que los anillos están situados por detrás de dicho plano, y el rojo que están situados por delante; para una mayor claridad, se ha omitido el hierro del fragmento **II**.

Con el fin de minimizar las repulsiones entre los ligandos (cloro y fosfina) unidos al paladio de un fragmento y el metilo de la otra mitad, ambas agrupaciones deben estar prácticamente perpendiculares entre sí (figura 4.5.2.5.A).

Dado que los grupos sustituyentes son muy voluminosos, es previsible que el giro en torno del enlace N-N quede fuertemente dificultado, de modo análogo a lo que sucede en algunos compuestos de fórmula [Pd{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)-C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)=N-R']}Cl(PPh<sub>3</sub>)] (concretamente **2b<sub>F</sub>** y **2h<sub>F</sub>**, véase la sección 4.2.2.), por lo que también en este caso cabe esperar la presencia de rotámeros (figura 4.5.2.5. A y B).

Los ferrocenos 1,2-disustituídos, y los derivados ciclometalados en particular, tienen carácter quiral<sup>9</sup>; dado que aquí hay dos metalociclos, si se mantiene fija la orientación de uno de ellos (en nuestro caso el **II**) y se invierte la del otro tendremos los dos diastereómeros (figura 4.5.2.5. A y C), cada uno de ellos con su correspondiente rotámero (**B** y **D**, respectivamente).

El uso de modelos moleculares permite comprobar que estas cuatro geometrías son diferentes, tal y como puede verse comparando la disposición relativa de los metilos de un fragmento con el anillo C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> del otro, en cada una de ellas.

Se ha conseguido cristalizar un compuesto cuya determinación estructural revela una disposición correspondiente a la geometría **C** (véase el capítulo 8). Los dos metalociclos quedan en posición prácticamente perpendicular para minimizar las repulsiones, confirmando el argumento mencionado. Para complicar más la situación las dos mitades de la molécula no son exactamente iguales, ya que varían ligeramente las longitudes y los ángulos de enlace. No obstante estos factores pueden deberse a efectos de empaquetamiento, y posiblemente en disolución sean, o bien simétricas, o bien tenderán a alternar rápidamente la asimetría entre las dos mitades de la molécula.

La reacción del compuesto monómero  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-}\})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$  (**8qF**) con exceso de trifenilfosfina no conduce a la rotura del enlace Pd-N. La estabilidad de este enlace es similar a la de las ferroceniliminas metaladas.

Se ha intentado también preparar el derivado monometalado de la azina, utilizando sólo un mol de  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y  $\text{NaAcO}$  por cada mol de azina. El espectro infrarrojo del sólido resultante muestra dos señales prácticamente iguales en la zona del grupo  $>\text{C}=\text{N-}$ , una muy próxima a la del ligando libre y la otra a la del ligando coordinado al paladio. Pero al tratar el sólido con trifenilfosfina y recrystalizarlo en cloroformo/hexano se obtienen dos fracciones. La más insoluble, mayoritaria, tiene un espectro de resonancia magnética nuclear idéntico a la del compuesto dimetalado. El rendimiento -con respecto al  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ - es comparable, si bien inferior, al obtenido utilizando los reactivos en proporción 1:2:2 (azina: $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ : $\text{NaAcO}$ ). Se obtiene también una fracción más soluble en cloroformo/hexano, muy minoritario, cuyo espectro RMN de protón no está claro, pero que podría asignarse a una mezcla de imina y compuesto dimetalado, si bien no se puede descartar que también esté presente algo del compuesto monometalado.

En resumen, la reacción de la azina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-}\}]_2$  (**8qL**) con  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y  $\text{NaAcO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en proporción 1:1:1 no conduce al compuesto monometalado, sino a una mezcla del ligando libre y del derivado dimetalado. La dificultad de obtener el compuesto con un único paladio coordinado coincide con la experimentada en la preparación de algunos análogos derivados de las benzalazinas<sup>37</sup>.

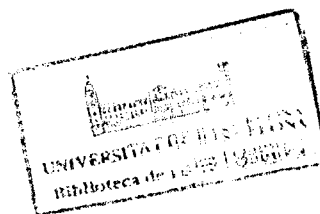
Hubiera sido interesante repetir este estudio con la azina derivada del benzoilferroceno  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-}\}]_2$ , pero no se ha encontrado su síntesis en la bibliografía. Se ha intentado prepararla tanto por el método descrito para las azinas ya mencionadas<sup>42,44</sup> así como con el utilizado para la preparación de la base de Schiff doble  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-}\}]_2$ :<sup>43</sup>, en presencia de  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ , pero todos los intentos han sido infructuosos.

A pesar de que la información de que se dispone en estos momentos no permite justificar de un modo inequívoco el comportamiento diferencial de ambas azinas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-}\}]_2$  { $\text{R}=\text{H}$  (**8pL**),  $\text{CH}_3$  (**8qL**)} en los procesos de ciclopaladación estudiados, éste puede estar relacionado con alguno o varios de los factores siguientes: en primer lugar, la substitución del metilo por el hidrógeno reduce significativamente la basicidad del nitrógeno, dificultando por tanto su capacidad

coordinadora frente al paladio. Además, tal y como se ha mencionado en la sección 4.1 de este capítulo, la metalación de las ferroceniliminas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}'\}]$  (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**) requieren tiempos de reacción mucho menores (*ca.* 3 horas) que los substratos análogos con R=H (*ca.* 24 horas). Sin embargo, ni aún en el caso de que la mezcla formada por la azina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{H})=\text{N-}\}]_2$  (**8p<sub>L</sub>**),  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y  $\text{NaAcO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en relación 1:1:2 se mantuvo reaccionando a temperatura ambiente durante 60 horas fue posible detectar ninguna evidencia apreciable de la formación del derivado dimetalado. No obstante, tampoco puede descartarse que contribuya también la diferencia de solubilidad, ya sea de las azinas libres o de los compuestos monometalados.

Otro de los factores a considerar podría ser la variación estructural inducida por la sustitución del grupo metilo por el hidrógeno, cuyo menor volumen debería reducir los impedimentos estéricos, y en particular facilitar la rotación de las dos unidades simétricas de la molécula en torno al enlace N-N en disolución. Cabe esperar además que existan diferencias significativas en los parámetros estructurales que involucran el carbono del grupo  $>\text{C}=\text{N-}$ , como por ejemplo la distancia de enlace C-N,  $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}$  y N-C(R'). La distancia N-C(R') en la imina derivada del formilferroceno es más corta que ligandos similares con el grupo  $>\text{C}=\text{N-}$  unido a un ferroceno<sup>24,25,43</sup>. Si esto es cierto también para la azina correspondiente, el mayor impedimento estérico resultante puede causar que el segundo paladio tenga más dificultades para coordinarse.

En suma, las azinas de fórmula  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-}\}]_2$ , tanto en el caso en que R=H (**8p<sub>L</sub>**) como cuando R=CH<sub>3</sub> (**8q<sub>L</sub>**), sufren la reacción de ciclometalación con  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ . No obstante, mientras que la primera forma el derivado monometalado, la segunda da lugar al compuesto dipaladado. Para averiguar qué factores provocan de tenga lugar una reacción u otra, sería interesante estudiar ferrocenilazinas con diferentes substituyentes en el carbono imínico.



**4.6.- BIBLIOGRAFIA**

- (1) Blanco, J.; Gayoso, E.; Vila, J. M.; Gayoso, M.; Maichle-Mössmer, C.; Shähle, J. *Zeitsch. Naturforsch. (B)* (1993), **48**, 906.
- (2) López, C.; Sales, J.; Solans, X.; Zquiak, R. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* (1992), 2321.
- (3) Albert, J.; Gómez, M.; Granell, J.; Sales, J.; Solans, X. *Organometallics* (1990), **9**, 1405.
- (4) Albert, J.; Ceder, R. M.; Gomez, M.; Granell, J.; Sales, J. *Organometallics* (1992), **11**, 1536.
- (5) Ryabov, A. D.; Kazankov, G. M.; Yatsimirshy, A. K.; Kuz'mina, K. G.; Burtseva, O. Y.; Dvortsova, N. V.; Polyakov, V. A. *Inorg. Chem.* (1992), **31**, 3083.
- (6) Ceder, R. M.; Gómez, M.; Sales, J. *J. Organomet. Chem.* (1989), **361**, 391.
- (7) Pfeffer, M.; Sutter-Beydoun, N.; Cian, A. D.; Fischer, J. *J. Organomet. Chem.* (1993), **453**, 139.
- (8) Barro, J.; Granell, J.; Sainz, D.; Sales, J.; Font-Bardia, M.; Solans, X. *J. Organomet. Chem.* (1993), **456**, 147.
- (9) Sokolov, V. I. *Chirality and optical activity in organometallic compounds*; Gordon and Beach. Nueva York, 1990.
- (10) Gaunt, J. G.; Shaw, B. L. *J. Organomet. Chem.* (1975), **102**, 511.
- (11) Moynahan, E. B.; Popp, F. D.; Werneke, M. F. *J. Organomet. Chem.* (1969), **19**, 229.
- (12) *Gmelin Handbusch der Anorganische Chemie, Eisen Organische Verbindunge*; Ferrocen 1-10, Teil A, Springer-Verlag, Heidelberg (Alemania), 1974-1991 .
- (13) Albert, J.; Granell, J.; Sales, J. *J. Organomet. Chem.* (1984), **273**, 393.
- (14) Henderson, W. A.; Sreuli, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* (1960), **82**, 5791.
- (15) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* (1977), **77**, 313.
- (16) Hansch, C.; Leo, A. *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry & Biology*; John Wiley: New York, 1978.
- (17) Parshall, G. W. *Acc. Chem. Res.* (1970), **3**, 139.
- (18) Taylor, R. *Electrophilic aromatic substitution*; 1 ed.; John Wiley & Sons; Chichester, 1990.
- (19) Knox, G. R.; Pauson, P. L.; Wilson, D. *J. Organomet. Chem.* (1993), **450**, 177.
- (20) Crawford, S. S.; Kaesz, H. D. *Inorg. Chem.* (1977), **16**, 3193.
- (21) Damrauer, R.; Rudledge, T. E. *J. Organomet. Chem.* (1971), **29**, C9.
- (22) Damrauer, R.; Rutledge, T. E. *J. Org. Chem.* (1973), **88**, 3330.

- (23) Hofmann, H. J.; Asano, T.; Cimiraglia, R.; Bonaccorsi, R. *Bull. Chem. Soc. Japan* (1993), **66**, 130.
- (24) Tsutsumi, T.; Okubo, M.; Yasuoka, N.; Katsube, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan* (1988), **61**, 237.
- (25) Houlton, A.; Jasim, N.; Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Cunningham, D.; McArdle, P.; Higgins, T. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans* (1992), 2235.
- (26) Albert, J.; Granell, J.; Sales, J.; Solans, X.; Font-Altaba, M. *Organometallics* (1986), **5**, 2567.
- (27) Crespo, M.; Martínez, M.; Sales, J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992), 822.
- (28) Granell, J.; Moragas, R.; Sales, J.; Font-Bardia, M.; Solans, X. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* (1993), 1237.
- (29) Granell, J.; Moragas, R.; Sales, J.; Font-Bardia, M.; Solans, X. *J. Organomet. Chem.* (1992), **431**, 359.
- (30) Albert, J.; Granell, J.; Sales, J. *Polyhedron* (1989), **8**, 2725.
- (31) Ranatunge-Bandarage, P. R. R.; Dufy, N. W.; Johnson, S. M.; Robinson, B. H.; Simpson, J. *Organometallics* (1994), **13**, 511.
- (32) Sugimoto, N.; Nonoyama, M. *Inorg. Nucl. Chem. Letters* (1979), **15**, 405.
- (33) Hamamura, K.; Kita, M.; Nonoyama, M.; Fujita, J. *J. Organomet. Chem.* (1993), **463**, 169.
- (34) Butler, I. R. *Organometallics* (1992), **11**, 74.
- (35) Aullón, G.; Alemany, P.; Alvarez, S. *J. Organomet. Chem.* (1994), **478**, 75.
- (36) Alemany, P.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* (1992), **31**, 4266.
- (37) Granell, J.; Sales, J.; Vilarrasa, J.; Declercq, J. P.; Germain, G.; Miravittles, C.; Solans, X. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1983), 2441.
- (38) Granell, J.; Sales, J.; Vilarrasa, J. *Trans. Metal. Chem.* (1984), **9**, 203.
- (39) Ceder, R.; Sales, J.; Solans, X.; Font, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986), 1351.
- (40) Thomson, J. M.; Heck, R. F. *J. Org. Chem.* (1975), **40**, 2667.
- (41) Ceder, R. M.; Sales, J. *J. Organomet. Chem.* (1985), **294**, 389.
- (42) Buu-Hoï, N. P.; Saint-Ruf, G. *Bull. Soc. Chim. France* (1968), **6**,
- (43) Casey, M. T.; Guinan, P.; Canavan, A.; M. McCann; Cardin, C.; Kelly, N. B. *Polyhedron* (1991), **10**, 483.
- (44) Gol'din, G. S.; Balabina, T. A.; Tynkina, T. V.; Ushakova, A. N. *J. General. Chem. USSR, 1973* (1971), **43**, 1262.





**CARACTERIZACION DE LOS  
COMPUESTOS PREPARADOS**

Los nuevos compuestos preparados son sólidos con la excepción de la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}]$  (**1g<sub>L</sub>**) que es líquida a temperatura ambiente. Tanto los compuestos ciclotmetalados como la mayor parte de los ligandos N-dadores son estables al aire, con la excepción de las bases de Schiff derivadas del acetilferroceno  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}'\}]$  (**1a<sub>L</sub>-1h<sub>L</sub>**) que descomponen lentamente tanto en disolución como en estado sólido liberando la ferrocenilcetona y la amina correspondiente, y de la azina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{H})=\text{N-}\}]_2$  (**8p<sub>L</sub>**), que tiene tendencia a desprender  $\text{N}_2$  por acción de la luz o de la alta temperatura, para dar lugar al correspondiente alqueno<sup>1</sup>. Por otra parte, las iminas derivadas de ferrocenilaminas:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(CH}_2)_n\text{-N=C(R)(R')}\}]$  ( $n=2$ , **3j<sub>L</sub>-3o<sub>L</sub>** y  $n=1$ , **4j<sub>L</sub>-4k<sub>L</sub>**) son más sensibles a la oxidación.

Los coloraciones de estos compuestos oscilan entre el naranja y el ocre para los ligandos libres y los complejos ciclotmetalados con ligandos fosfina de fórmula  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PR}''_3)]$  {con  $\text{R}=\text{CH}_3$  (**1a<sub>F</sub>-1h<sub>F</sub>**),  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$  (**2a<sub>F</sub>-2f<sub>F</sub>**, **2h<sub>F</sub>**)}, mientras que los dímeros  $[\text{Pd}(\overline{\text{C}}\overline{\text{N}})(\mu\text{-Cl})_2]$  son de color rojo intenso o naranja; en términos generales los compuestos derivados del benzoilferroceno presentan una coloración más intensa que los análogos con  $\text{R}=\text{CH}_3$ . Los monómeros ciclotmetalados con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$   $[\text{Pd}\{[\text{R-C}(\text{R}')=\text{N}-(\text{CH}_2)_n\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  {(**3j<sub>F</sub>-3o<sub>F</sub>**) y (**4j<sub>F</sub>-4k<sub>F</sub>**)} son de color amarillo.

La solubilidad de las iminas es elevada en acetona, metanol, etanol, cloroformo, diclorometano, benceno, tolueno y dietiléter, y escasa en hexano. En cambio, las azinas (**8p<sub>L</sub>**, **8q<sub>L</sub>**) son más insolubles, en particular en acetonitrilo, lo que ha causado problemas en la realización de los estudios electroquímicos. Otra particularidad de los nuevos ligandos derivados del ferroceno que se describen en este trabajo es la facilidad con que experimentan procesos de hidrólisis en medio ácido. Por otra parte, los compuestos diméricos ciclotmetalados son muy insolubles en la mayor parte de los disolventes y únicamente se disuelven ligeramente en benceno.

Los nuevos compuestos se han caracterizado mediante análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno, la determinación de los puntos de fusión (descomposición) y las técnicas espectroscópicas habituales: infrarrojo, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , y de  $^{31}\text{P}$  para todos los complejos mononucleares con ligandos fosfina. La escasa solubilidad de los complejos ciclotmetalados con ligandos puente cloro,  $[\text{Pd}(\overline{\text{C}}\overline{\text{N}})(\mu\text{-Cl})_2]$ , ha impedido el poder registrar sus espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , y únicamente en algunos casos se ha logrado obtener los espectros de resonancia magnética nuclear de protón. También se han llevado a cabo estudios

electroquímicos basados en voltametrías cíclicas, y de espectroscopía Mössbauer de algunos de ellos; dada su extensión, estas técnicas se tratarán en los capítulos 6 y 7.

También se han determinado las estructuras cristalinas de los ligandos  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-C}_6\text{H}_5\}]$  con  $\text{R} = \text{CH}_3$  (**1a<sub>L</sub>**) y  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**2a<sub>L</sub>**). Con el fin de llevar a cabo un estudio estructural comparativo que permitiese esclarecer la influencia del sustituyente en el carbono imínico, se ha cristalizado la base de Schiff derivada del formilferroceno  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}=\text{N-C}_6\text{H}_5\}]$  y se ha procedido a su caracterización estructural. También se han resuelto las estructuras cristalinas de tres compuestos ciclopaladados con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno):  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ , {con  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (**1g<sub>F</sub>**) y  $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$  (**2a<sub>F</sub>**)}, y  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-})]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$  (**8q<sub>F</sub>**), y uno con  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , fenilo),  $[\text{Pd}\{[(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH}=\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**3j<sub>F</sub>**) (véase capítulo 8).

## 5.1. ANÁLISIS ELEMENTALES Y PUNTOS DE FUSIÓN

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno están de acuerdo con las fórmulas propuestas y se muestran en las Tablas 5.1.1. - 5.1.3, junto con las temperaturas de fusión o descomposición. En prácticamente todos los casos las muestras preparadas descomponen sin fundir: los compuestos ciclotmetalados se ennegrecen, algunas veces en un intervalo relativamente elevado de temperaturas, mientras que los ligandos quedan como aceites al enfriarse.

Tabla 5.1.1.- Análisis elementales y puntos de descomposición para los ligandos.				
	%C	%H	%N	p. f.
	Calc.	Calc.	Calc.	(desc.)
	(Exp.)	(Exp.)	(Exp.)	(°C)
<i>I.- Ferroceniliminas de fórmula general <math>[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-R'\}]</math></i>				
<b>A) R=CH<sub>3</sub></b>				
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-C_6H_5\}]$ (1a <sub>L</sub> )	71,32 (71,1)	5,65 (5,7)	4,62 (4,3)	94-96
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-C_6H_4-2-CH_3\}]$ (1b <sub>L</sub> )	71,95 (72,0)	6,04 (6,0)	4,41 (4,4)	102-106
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-C_6H_4-4-CH_3\}]$ (1c <sub>L</sub> )	71,95 (71,8)	6,04 (6,1)	4,41 (4,4)	118-121
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-CH_2-C_6H_5\}]$ (1d <sub>L</sub> )	71,95 (71,7)	6,04 (6,1)	4,40 (4,4)	48-52
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-CH_2-C_6H_4-2-CH_3\}]$ (1e <sub>L</sub> )	72,53 (72,5)	6,39 (6,5)	4,23 (4,3)	56-58
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-CH_2-C_6H_4-2-Cl\}]$ (1f <sub>L</sub> )	64,90 (64,8)	5,16 (5,3)	3,98 (3,8)	58-60
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-CH_2-CH_2-C_6H_5\}]$ (1g <sub>L</sub> )	72,51 (72,5)	6,39 (6,2)	4,23 (4,2)	<sup>a</sup>
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-C_{10}H_7\}]$ (1h <sub>L</sub> )	74,80 (74,6)	5,38 (5,4)	3,97 (3,9)	160-165
<b>B) R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>				
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-C_6H_5\}]$ (2a <sub>L</sub> )	75,64 (75,6)	5,24 (5,2)	3,83 (3,8)	148-150
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-C_6H_4-2-CH_3\}]$ (2b <sub>L</sub> )	75,99 (75,8)	5,59 (5,6)	3,69 (3,7)	132-135
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-C_6H_4-4-CH_3\}]$ (2c <sub>L</sub> )	75,99 (75,6)	5,59 (5,5)	3,69 (3,6)	152-155
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-CH_2-C_6H_5\}]$ (2d <sub>L</sub> )	75,99 (76,0)	5,59 (5,6)	3,69 (3,4)	68-70
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-CH_2-C_6H_4-2-CH_3\}]$ (2e <sub>L</sub> )	76,35 (76,7)	5,90 (6,0)	3,56 (3,6)	112-118
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-CH_2-C_6H_4-2-Cl\}]$ (2f <sub>L</sub> )	69,68 (68,7)	4,88 (4,8)	3,39 (3,4)	115-117
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-C_{10}H_7\}]$ (2h <sub>L</sub> )	77,86 (77,8)	5,11 (5,1)	3,37 (3,3)	70-76
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-C_{10}H_{11}\}]$ (2i <sub>L</sub> )	77,36 (77,9)	5,97 (5,9)	3,34 (3,3)	115-118

<i>II.- Iminas de fórmula <math>[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-(CH_2)_n-N=C(R)(R')\}]</math></i>				
<b>A) n=2</b>				
[Fc-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N=CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )] ( <b>3j<sub>L</sub></b> )	71,95 (72,3)	6,03 (6,4)	4,41 (4,2)	<i>b</i>
[Fc-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N=CH(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-Cl)] ( <b>3k<sub>L</sub></b> )	64,92 (65,1)	5,16 (5,3)	3,98 (3,7)	<i>b</i>
[Fc-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N=CH(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6-Cl <sub>2</sub> )] ( <b>3l<sub>L</sub></b> )	59,11 (59,6)	4,44 (4,7)	3,62 (3,3)	46-48
[Fc-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N=CH(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )] ( <b>3m<sub>L</sub></b> )	73,55 (73,4)	7,01 (7,1)	3,89 (3,9)	72-75
[Fc-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N=CH(Fc)] ( <b>3n<sub>L</sub></b> )	64,99 (65,0)	5,45 (5,6)	3,29 (3,0)	104-110
[Fc-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -N=C(CH <sub>3</sub> )(Fc)] ( <b>3o<sub>L</sub></b> )	65,64 (65,8)	5,75 (5,7)	3,19 (3,3)	112-118
<b>B) n=1</b>				
[Fc-CH <sub>2</sub> -N=CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )] ( <b>4j<sub>L</sub></b> )	71,32 (70,9)	5,65 (5,5)	4,62 (4,2)	72-76
[Fc-CH <sub>2</sub> -N=CH(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-Cl)] ( <b>4k<sub>L</sub></b> )	64,02 (64,0)	4,77 (4,7)	4,11 (4,1)	102-105

<sup>a</sup> Líquido a temperatura ambiente. <sup>b</sup> No se ha podido determinar el punto de fusión.

**Tabla 5.1.2.-** Análisis elementales y puntos de descomposición para los compuestos ciclopaladados con ligandos puente cloro.

	%C Calc. (Exp.)	%H Calc. (Exp.)	%N Calc. (Exp.)	p. f. (desc.) (°C)
<b>I.- Compuestos tipo <math>[Pd\{\overline{(\eta^5-C_5H_5)Fe[(\eta^5-C_5H_3)-C(CH_3)=N-R']}\}(\mu-Cl)]_2</math></b>				
$[Pd\{\overline{Fc'-C(CH_3)=N-C_6H_5}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>1a<sub>D</sub></b> )	48,63 (48,7)	3,59 (3,7)	3,15 (3,5)	178-180
$[Pd\{\overline{Fc'-C(CH_3)=N-C_6H_4-2-CH_3}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>1b<sub>D</sub></b> )	49,76 (49,4)	3,92 (3,8)	3,05 (2,9)	181-186
$[Pd\{\overline{Fc'-C(CH_3)=N-C_6H_4-4-CH_3}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>1c<sub>D</sub></b> )	49,76 (49,6)	3,92 (4,0)	3,05 (3,0)	190-200
$[Pd\{\overline{Fc'-C(CH_3)=N-CH_2-C_6H_5}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>1d<sub>D</sub></b> )	49,76 (49,7)	3,92 (4,05)	3,05 (3,1)	218-224
$[Pd\{\overline{Fc'-C(CH_3)=N-CH_2-C_6H_4-2-CH_3}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>1e<sub>D</sub></b> )	50,83 (49,5)	4,26 (4,15)	2,96 (3,0)	220-229
$[Pd\{\overline{Fc'-C(CH_3)=N-CH_2-C_6H_4-2-Cl}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>1f<sub>D</sub></b> )	46,29 (45,9)	3,45 (3,5)	2,84 (2,8)	212-228
$[Pd\{\overline{Fc'-C(CH_3)=N-(CH_2)_2-C_6H_5}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>1g<sub>D</sub></b> )	50,83 (51,0)	4,26 (4,6)	2,90 (2,9)	208-212
$[Pd\{\overline{Fc'-C(CH_3)=N-C_{10}H_7}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>1h<sub>D</sub></b> )	55,41 (55,3)	3,78 (3,6)	2,94 (2,8)	227-231
<b>II.- Compuestos tipo <math>[Pd\{\overline{(\eta^5-C_5H_5)Fe[(\eta^5-C_5H_3)-C(C_6H_5)=N-R']}\}(\mu-Cl)]_2</math></b>				
$[Pd\{\overline{Fc'-C(C_6H_5)=N-C_6H_5}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>2a<sub>D</sub></b> )	54,58 (54,7)	3,57 (3,4)	2,77 (3,0)	210-215
$[Pd\{\overline{Fc'-C(C_6H_5)=N-C_6H_4-2-CH_3}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>2b<sub>D</sub></b> )	55,36 (55,7)	3,87 (3,6)	2,69 (2,5)	210-220
$[Pd\{\overline{Fc'-C(C_6H_5)=N-C_6H_4-4-CH_3}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>2c<sub>D</sub></b> )	55,36 (55,2)	3,87 (3,8)	2,69 (2,55)	185-200
$[Pd\{\overline{Fc'-C(C_6H_5)=N-CH_2-C_6H_5}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>2d<sub>D</sub></b> )	55,36 (55,8)	3,87 (4,0)	2,69 (2,5)	138-142
$[Pd\{\overline{Fc'-C(C_6H_5)=N-CH_2-C_6H_4-2-CH_3}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>2e<sub>D</sub></b> )	56,24 (56,7)	4,16 (4,6)	2,62 (2,8)	195-215
$[Pd\{\overline{Fc'-C(C_6H_5)=N-CH_2-C_6H_4-2-Cl}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>2f<sub>D</sub></b> )	54,47 (55,2)	3,68 (3,5)	2,69 (2,55)	220-228
$[Pd\{\overline{Fc'-C(C_6H_5)=N-C_{10}H_7}\}(\mu-Cl)]_2$ ( <b>2h<sub>D</sub></b> )	58,26 (58,3)	3,60 (3,7)	2,40 (2,6)	148-156
<b>III.- Otros derivados con ligandos puente cloro:</b>				
$[Pd\{\overline{2-(CH_2)-4,6-(CH_3)_2-C_6H_2-CH=N-(CH_2)_2-Fc}\}(\mu-Cl)]_2$ <sup>a</sup>	52,84	4,65	2,80	110-118
$[Pd\{\overline{Fc'-(CH_2)_2-N=CH[2,4,6-(CH_3)_3-C_6H_2]}\}(\mu-Cl)]_2$ <sup>a</sup> ( <b>3m<sub>D</sub></b> )	(53,0)	(4,7)	(2,6)	
$[Pd\{\overline{Fc'-C(CH_3)=N-}\}(\mu-Cl)]_4$ ( <b>8q<sub>D</sub></b> )	39,22 (38,9)	3,02 (3,0)	3,82 (3,8)	<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Mezcla de los compuestos *endocíclico* (**3m<sub>D</sub>**) y *exocíclico* (**3m<sub>D</sub>**). <sup>b</sup> No se ha podido determinar la temperatura de descomposición.



**Tabla 5.1.3.-** Análisis elementales y puntos de descomposición para los compuestos ciclopaladados con ligandos fosfina.

	%C	%H	%N	p. f.
	Calc.	Calc.	Calc.	(desc.)
	(Exp.)	(Exp.)	(Exp.)	(°C)
<b>I.- Compuestos ciclometalados derivados de iminas de fórmula general</b> $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-R'\}]$				
A) Compuestos de fórmula general $[Pd\{(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_3)-C(R)=N-R'\}\}Cl(PPh_3)]$ .				
<b>A) R=CH<sub>3</sub></b>				
$[Pd\{Fc'-C(CH_3)=N-C_6H_5\}Cl(PPh_3)]$ ( <b>1a<sub>F</sub></b> )	61,17 (61,1)	4,42 (4,6)	1,98 (2,0)	178-184
$[Pd\{Fc'-C(CH_3)=N-C_6H_4-2-CH_3\}Cl(PPh_3)]$ ( <b>1b<sub>F</sub></b> )	61,65 (61,6)	4,61 (4,7)	1,94 (1,9)	192-200
$[Pd\{Fc'-C(CH_3)=N-C_6H_4-4-CH_3\}Cl(PPh_3)]$ ( <b>1c<sub>F</sub></b> )	61,65 (61,4)	4,61 (4,7)	1,94 (1,8)	200-205
$[Pd\{Fc'-C(CH_3)=N-CH_2-C_6H_5\}Cl(PPh_3)]$ ( <b>1d<sub>F</sub></b> )	61,65 (61,8)	4,61 (4,7)	1,94 (1,9)	180-186
$[Pd\{Fc'-C(CH_3)=N-CH_2-C_6H_4-2-CH_3\}Cl(PPh_3)]$ ( <b>1e<sub>F</sub></b> )	62,14 (62,1)	4,81 (4,9)	1,91 (1,8)	168-172
$[Pd\{Fc'-C(CH_3)=N-CH_2-C_6H_4-2-Cl\}Cl(PPh_3)]$ ( <b>1f<sub>F</sub></b> )	58,63 (58,3)	4,27 (4,3)	1,85 (1,7)	138-145
$[Pd\{Fc'-C(CH_3)=N-(CH_2)_2-C_6H_5\}Cl(PPh_3)]$ <sup>a</sup> ( <b>1g<sub>F</sub></b> )	57,16 (57,0)	4,55 (4,5)	1,75 (1,6)	194-196
$[Pd\{Fc'-C(CH_3)=N-C_{10}H_7\}Cl(PPh_3)]$ ( <b>1h<sub>F</sub></b> )	58,52 (58,4)	4,19 (4,2)	1,67 (1,6)	198-201
<b>B) R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>				
$[Pd\{Fc'-C(C_6H_5)=N-C_6H_5\}Cl(PPh_3)]$ <sup>b</sup> ( <b>2a<sub>F</sub></b> )	61,22 (61,4)	4,60 (4,7)	1,74 (1,7)	210-214
$[Pd\{Fc'-C(C_6H_5)=N-C_6H_4-2-CH_3\}Cl(PPh_3)]$ <sup>a</sup> ( <b>2b<sub>F</sub></b> )	59,51 (59,6)	4,29 (4,3)	1,61 (1,4)	208-214
$[Pd\{Fc'-C(C_6H_5)=N-C_6H_4-4-CH_3\}Cl(PPh_3)]$ ( <b>2c<sub>F</sub></b> )	64,43 (64,2)	4,51 (4,5)	1,79 (1,8)	196-201
$[Pd\{Fc'-C(C_6H_5)=N-CH_2-C_6H_5\}Cl(PPh_3)]$ ( <b>2d<sub>F</sub></b> )	64,43 (64,1)	4,51 (4,5)	1,79 (1,8)	140-155
$[Pd\{Fc'-C(C_6H_5)=N-CH_2-C_6H_4-2-CH_3\}Cl(PPh_3)]$ ( <b>2e<sub>F</sub></b> )	64,81 (64,4)	4,68 (4,7)	1,76 (1,8)	225-228
$[Pd\{Fc'-C(C_6H_5)=N-CH_2-C_6H_4-2-Cl\}Cl(PPh_3)]$ ( <b>2f<sub>F</sub></b> )	61,64 (61,6)	4,31 (4,3)	1,71 (1,7)	216-222
$[Pd\{Fc'-C(C_6H_5)=N-C_{10}H_7\}Cl(PPh_3)]$ ( <b>2h<sub>F</sub></b> )	64,44 (64,9)	4,53 (4,7)	1,60 (1,5)	167-180
B) Compuestos de fórmula $[Pd\{(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_3)-C(R)=N-R'\}\}Cl(PEt_3)]$				
<b>A) R=CH<sub>3</sub></b>				
$[Pd\{Fc'-C(CH_3)=N-CH_2-C_6H_5\}Cl(PEt_3)]$ ( <b>1d<sub>E</sub></b> )	52,07 (52,2)	5,73 (5,8)	2,43 (2,4)	179-183
<b>B) R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>				
$[Pd\{Fc'-C(C_6H_5)=N-CH_2-C_6H_4-2-CH_3\}Cl(PEt_3)]$ ( <b>2e<sub>E</sub></b> )	57,19 (56,2)	5,43 (5,7)	2,15 (2,1)	168-170

Tabla 5.1.3.- (continuación).

	%C Calc. (Exp.)	%H Calc. (Exp.)	%N Calc. (Exp.)	p.f. (desc.) (°C)
<b>II.- Compuestos ciclometalados derivados de iminas de fórmula</b> $[R-C(R')=N-(CH_2)_2-(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)]$ .				
$[Pd\{C_6H_4-CH=N-(CH_2)_2-Fc\}Cl(PPh_3)]^a$ (3j <sub>F</sub> )	56,79 (56,5)	4,36 (4,4)	1,70 (1,7)	178-183
$[Pd\{2-Cl-C_6H_3-CH=N-(CH_2)_2-Fc\}Cl(PPh_3)]$ (3k <sub>F</sub> )	58,87 (58,6)	4,28 (4,3)	1,85 (2,1)	<sup>c</sup>
$[Pd\{Fc'-(CH_2)_2-N=CH-C_6H_3-2,6-Cl_2\}Cl(PPh_3)]^d$ (3l <sub>F</sub> )	56,10 (56,4)	6,07 (5,9)	2,18 (2,2)	162-168
$[Pd\{Fc'-CH=N-(CH_2)_2-Fc\}Cl(PPh_3)]^a$ (3n <sub>F</sub> )	55,23 (55,8)	4,30 (4,5)	1,50 (1,7)	160-168
$[Pd\{Fc'-C(CH_3)=N-(CH_2)_2-Fc\}Cl(PPh_3)]^c$ (3o <sub>F</sub> )	59,42 (59,3)	4,47 (4,5)	1,69 (1,6)	158-182
<b>III.- Compuestos ciclometalados derivados de iminas de fórmula general</b> $[R-C(R')=N-(CH_2)_2-(\eta^5-C_5H_4)Fe(\eta^5-C_5H_5)]$				
$[Pd\{C_6H_4-CH=N-CH_2-Fc\}Cl(PPh_3)]^a$ (4j <sub>F</sub> )	61,22 (61,2)	4,39 (4,4)	1,98 (2,0)	205-215
$[Pd\{Fc'-CH_2-N=CH-C_6H_5\}Cl(PPh_3)]^d$ (4j <sub>F</sub> )	61,22 (61,3)	4,39 (4,5)	1,98 (1,8)	168-180
$[Pd\{2-Cl-C_6H_3-CH=N-CH_2-Fc\}Cl(PPh_3)]$ (4k <sub>F</sub> )	58,25 (58,4)	4,07 (4,0)	1,89 (1,9)	218-225
<b>IV.- Compuestos ciclometalados derivados de azinas</b>				
A) R=H				
$[Pd\{Fc'-C(H)=N-N=C(H)Fc\}Cl(PPh_3)]$ (8p <sub>F</sub> )	58,07 (58,2)	4,11 (4,2)	3,38 (3,6)	<sup>c</sup>
B) R=CH <sub>3</sub>				
$[Pd_2\{(\eta^5-C_5H_5)Fe[(\eta^5-C_5H_3)-C(R)=N-]\}_2Cl_2(PPh_3)_2]^a$ (8q <sub>F</sub> )	54,55 (54,7)	4,05 (4,2)	2,08 (2,2)	<sup>c</sup>
<b>V.- Otros compuestos metalados</b>				
$[Pd\{2-Cl-C_6H_3-CH=N-(CH_2)_2-Fc\}Cl(PPh_3)_2]$ (3l <sub>F</sub> )	64,94 (65,2)	4,62 (4,7)	1,38 (1,3)	<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 1CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> . <sup>b</sup> 2H<sub>2</sub>O. <sup>c</sup> No se ha podido determinar la temperatura de descomposición. <sup>d</sup> Los subíndices F' indican que en estos casos el grupo imínico no está incluido en el metalociclo (estructura *exocíclica*).



## 5.2.- ESPECTROS INFRARROJOS

Se han registrado los espectros infrarrojos de las iminas y azinas libres y de los compuestos ciclometalados tanto diméricos como monoméricos.

La frecuencia de vibración de *stretching* del doble enlace >C=N- en el espectro infrarrojo proporciona una información estructural muy útil <sup>2</sup>. La banda debida a esta absorción aparece en los rangos 1640-1620 cm<sup>-1</sup> y 1600-1620 cm<sup>-1</sup> para las iminas derivadas de ferrocenilcetonas [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-C(R)=N-R'}], {con R=CH<sub>3</sub> (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**) y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**2a<sub>L</sub>**-**2i<sub>L</sub>**)}, respectivamente, Tabla 5.2.1}, mientras que para los ligandos que provienen de ferrocenilaminas [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N=C(R)R'}] {n=1 (**4j<sub>L</sub>**-**4k<sub>L</sub>**), 2 (**3j<sub>L</sub>**-**3o<sub>L</sub>**)} aparece a 1620-1650 cm<sup>-1</sup>.

**Tabla 5.2.1.-** Frecuencias de vibración de tensión del grupo >C=N- (en cm<sup>-1</sup>) en las ferroceniliminas y ferrocenilazinas.

<b>FERROCENILIMINAS</b>	
	<i>v</i> (C=N)
<i>I.- Ligandos de fórmula general: [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-C(R)=N-R'}]</i>	
<b>R= CH<sub>3</sub></b>	
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(CH <sub>3</sub> )=N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> }] ( <b>1a<sub>L</sub></b> )	1620
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(CH <sub>3</sub> )=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-CH <sub>3</sub> }] ( <b>1b<sub>L</sub></b> )	1630
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(CH <sub>3</sub> )=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CH <sub>3</sub> }] ( <b>1c<sub>L</sub></b> )	1625
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(CH <sub>3</sub> )=N-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> }] ( <b>1d<sub>L</sub></b> )	1620
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(CH <sub>3</sub> )=N-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-CH <sub>3</sub> }] ( <b>1e<sub>L</sub></b> )	1620
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(CH <sub>3</sub> )=N-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-Cl}] ( <b>1f<sub>L</sub></b> )	1621
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(CH <sub>3</sub> )=N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> }] ( <b>1g<sub>L</sub></b> )	1620
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(CH <sub>3</sub> )=N-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> }] ( <b>1h<sub>L</sub></b> )	1616
<b>R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>	
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )=N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> }] ( <b>2a<sub>L</sub></b> )	1585
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-CH <sub>3</sub> }] ( <b>2b<sub>L</sub></b> )	1595
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CH <sub>3</sub> }] ( <b>2c<sub>L</sub></b> )	1621
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )=N-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> }] ( <b>2d<sub>L</sub></b> )	1615
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )=N-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-CH <sub>3</sub> }] ( <b>2e<sub>L</sub></b> )	1595
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )=N-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-Cl}] ( <b>2f<sub>L</sub></b> )	1621
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )=N-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> }] ( <b>2h<sub>L</sub></b> )	1611
[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Fe{(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )=N-C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> }] ( <b>2i<sub>L</sub></b> )	1557

**II.- Ligandos de fórmula general:  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-CH_2-CH_2-N=C(R)R'\}]$**

$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-CH_2-CH_2-N=C(H)(C_6H_5)\}]$ ( <b>3j<sub>L</sub></b> )	1634
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-CH_2-CH_2-N=C(H)(C_6H_4-2-Cl)\}]$ ( <b>3k<sub>L</sub></b> )	1620
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-CH_2-CH_2-N=C(H)(C_6H_3-2,6-Cl_2)\}]$ ( <b>3l<sub>L</sub></b> )	1647
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-CH_2-CH_2-N=C(H)(C_6H_2-2,4,6-(CH_3)_3)\}]$ ( <b>3m<sub>L</sub></b> )	1636
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-CH_2-CH_2-N=C(H)(\eta^5-C_5H_4)\}Fe(\eta^5-C_5H_5)]$ ( <b>3n<sub>L</sub></b> )	1640
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-CH_2-CH_2-N=C(CH_3)(\eta^5-C_5H_4)\}Fe(\eta^5-C_5H_5)]$ ( <b>3o<sub>L</sub></b> )	1630

**III.- Ligandos de fórmula general:  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-CH_2-N=C(H)R'\}]$**

$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-CH_2-N=C(H)C_6H_5\}]$ ( <b>4j<sub>L</sub></b> )	1638
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-CH_2-N=C(H)(C_6H_4-2-Cl)\}]$ ( <b>4k<sub>L</sub></b> )	1630

**FERROCENILDIIMINAS**

$[Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(H)=N-CH_2-C_6H_5\}]_2$ ( <b>5d<sub>L</sub></b> )	1625
--	------

**FERROCENILAZINAS**

$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-CH=N\}]_2$ ( <b>8p<sub>L</sub></b> )	1618
$[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(CH_3)=N\}]_2$ ( <b>8q<sub>L</sub></b> )	1602

Los estudios realizados por Onue y Moritani<sup>3</sup> sobre compuestos ciclopaladados derivados de N-bencilidenanilinas muestran que la frecuencia debida a la vibración de tensión del grupo  $>C=N-$  de la imina libre se desplaza hacia números de onda menores (unos 30-40  $cm^{-1}$ ) al producirse la ciclopaladación. Esta variación, que también se ha observado en la comparación de los espectros infrarrojos de N-bencilidenaminas y los de sus derivados ciclometalados con estructuras *endocíclicas*<sup>4</sup>, se ha interpretado en base a que la coordinación del paladio ocasiona una disminución del carácter del doble enlace del grupo imino.

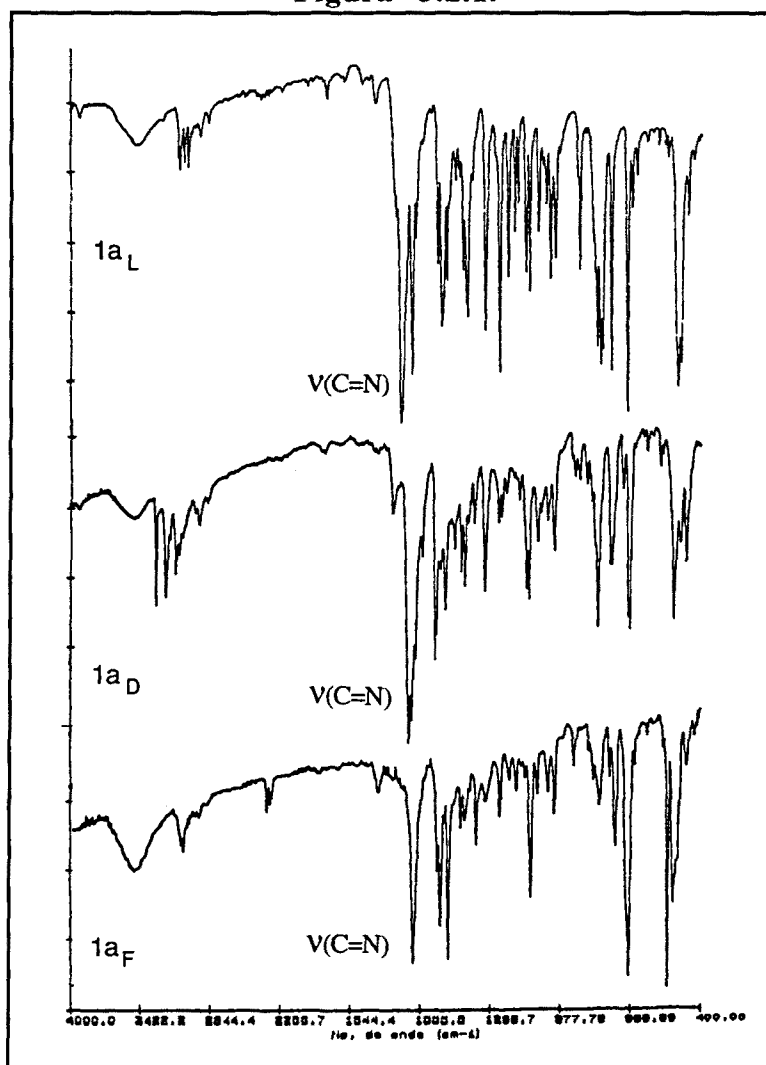
En los espectros de los compuestos ciclopaladados diméricos  $[Pd(\overline{C\ N})(\mu-Cl)]_2$  con ligandos derivados del ferroceno y con estructura *endocíclica* esta banda aparece también a energías menores (Tabla 5.2.2), la magnitud de la variación observada al comparar los espectros infrarrojos de los ligandos y de estos compuestos es del orden de 20-40  $cm^{-1}$ . Para los complejos ciclometalados con ligando fosfina, esta banda

aparece a energías intermedias entre las de los ligandos libres y los compuestos diméricos. (Tabla 5.2.3. y figura 5.2.1.).

Tabla 5.2.2.- Frecuencias de vibración de tensión del grupo >C=N- (en cm <sup>-1</sup> ) para los compuestos ciclotmetalados con ligandos puente cloro.		ν(C=N)
<b>I.- Compuestos tipo:</b> $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{R})=\text{N}\text{-R}']}\}(\mu\text{-Cl})_2]$		
<b>A) R= CH<sub>3</sub></b>		
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_5]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>1a<sub>D</sub></b> )		1600
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_5\text{-2-CH}_3]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>1b<sub>D</sub></b> )		1570
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>1c<sub>D</sub></b> )		1535
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>1d<sub>D</sub></b> )		1570
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_5\text{-2-CH}_3]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>1e<sub>D</sub></b> )		1570
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-2-Cl}]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>1f<sub>D</sub></b> )		1560
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>1g<sub>D</sub></b> )		1575
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_{10}\text{H}_7]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>1h<sub>D</sub></b> )		1557
<b>B) R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>		
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_5]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>2a<sub>D</sub></b> )		1560
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>2b<sub>D</sub></b> )		1561
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>2c<sub>D</sub></b> )		1531
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>2d<sub>D</sub></b> )		1548
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>2e<sub>D</sub></b> )		1545
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>2f<sub>D</sub></b> )		1575
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_{10}\text{H}_7]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>2h<sub>D</sub></b> )		1560
<b>II.- Otros derivados con ligandos puente cloro.</b>		
$[\text{Pd}\{\overline{2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-6-(CH}_2\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{-CH=N-(CH}_2\text{)}_2\text{-Fc}}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>3m<sub>D</sub></b> )		1612
$[\text{Pd}\{\overline{\text{Fc}'\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-N=CH[2,4,6-(CH}_2\text{)}_3\text{-C}_6\text{H}_2]}\}(\mu\text{-Cl})_2$ ( <b>3m<sub>D</sub>'</b> )		1638
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-}]}\}(\mu\text{-Cl})_4$ ( <b>8q<sub>D</sub></b> )		1560

En la figura 5.2.1. se muestran los espectros correspondientes a la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_5\}]$  (**1a<sub>L</sub>**), al compuesto ciclotmetalado dímero con ligandos puente cloro (**1a<sub>D</sub>**) y al correspondiente monómero con trifenilfosfina (**1a<sub>F</sub>**).

Figura 5.2.1.



Cabe resaltar, no obstante, que en algunos casos y en particular cuando el sustituyente del nitrógeno imínico, R', es el 2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ó 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-(Cl)<sub>2</sub>, suele aparecer más de una banda en la zona 1550-1650 cm<sup>-1</sup> del espectro infrarrojo, debido a las vibraciones de los enlaces C-C del esqueleto aromático<sup>5</sup>, por lo que en estos casos, la asignación de la señal correspondiente a la vibración de tensión del grupo imínico no es inequívoca (véase el apéndice).

Las variaciones observadas en la comparación de las frecuencias correspondientes a la vibración de tensión del grupo >C=N- de los ligandos libres y de los complejos ciclometalados con estructuras *exocíclicas* son menores, del orden de 10 cm<sup>-1</sup>.

Estudios previos realizados por Rosenblum y colaboradores <sup>6,7</sup>, sobre espectroscopía infrarroja de derivados del ferroceno polisustituidos, ponen de manifiesto que la existencia de tres bandas a 1100, 1000 y 900  $\text{cm}^{-1}$  es una característica diferenciadora de los derivados 1,2-disustituidos. Sin embargo, en el caso de los compuestos ciclopaladados descritos en esta Memoria, este criterio no permite elucidar con certeza la naturaleza del carbono sobre el que se produce la metalación ( $\text{C}_{\text{sp}^2}$ , fenilo o  $\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno), puesto que los espectros infrarrojos de los ligandos libres presentan absorciones en esas regiones (Figura 5.2.1. **1a<sub>L</sub>**).

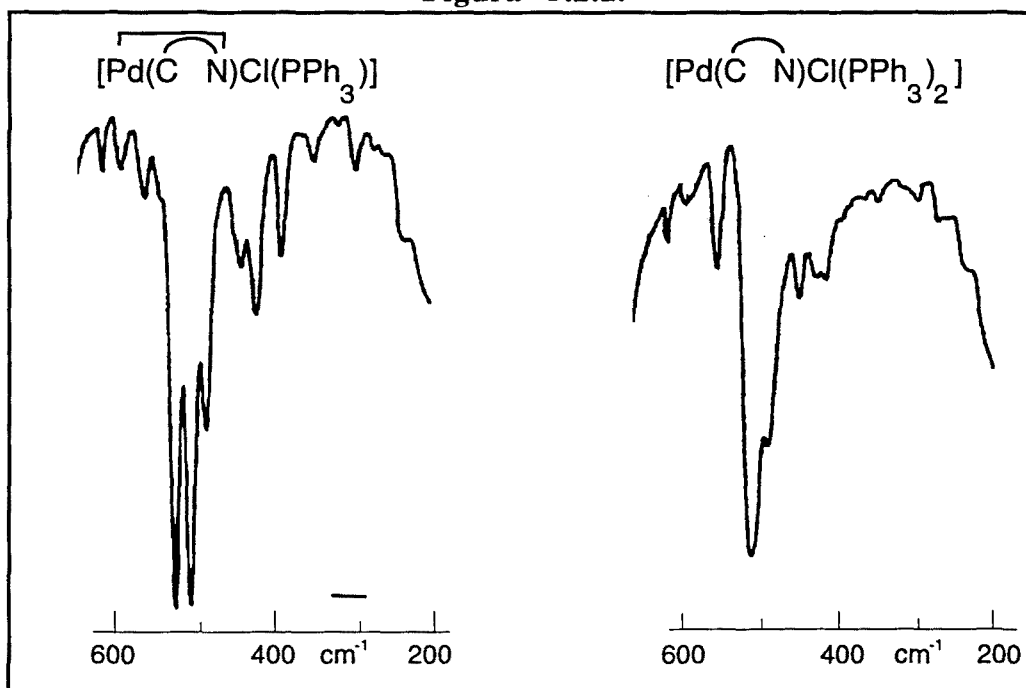
**Tabla 5.2.3.-** Frecuencias de vibración del grupo  $>\text{C}=\text{N}-$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) en los compuestos ciclopaladados con ligandos fosfina.

	$\nu(\text{C}=\text{N})$
<b>I.- Compuestos de fórmula <math>[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{R})=\text{N}\text{-R}']\}\text{Cl}(\text{PR}'')_3]</math></b>	
<b>A) R= CH<sub>3</sub></b>	
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1a<sub>F</sub></b> )	1575
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1b<sub>F</sub></b> )	1580
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1c<sub>F</sub></b> )	1570
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1d<sub>F</sub></b> )	1570
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PEt}_3)]$ ( <b>1d<sub>E</sub></b> )	1590
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1e<sub>F</sub></b> )	1585
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1f<sub>F</sub></b> )	1580
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1g<sub>F</sub></b> )	1582
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_{10}\text{H}_7]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1h<sub>F</sub></b> )	1580
<b>B) R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>	
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>2a<sub>F</sub></b> )	1536
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>2b<sub>F</sub></b> )	1546
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>2c<sub>F</sub></b> )	1544
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>2d<sub>F</sub></b> )	1564
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>2e<sub>F</sub></b> )	1585
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PEt}_3)]$ ( <b>2e<sub>E</sub></b> )	1579
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>2f<sub>F</sub></b> )	1565
$[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_{10}\text{H}_7]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>2h<sub>F</sub></b> )	1544

<b>II.- Compuestos de tipo <math>[Pd\{\overline{(R)(R')C=N-(CH_2)-(\eta^5-C_5H_4)}\}Fe(\eta^5-C_5H_5)]Cl(PPh_3)]</math></b>	
$[Pd\{\overline{(C_6H_4)CH=N-(CH_2)_2-(\eta^5-C_5H_4)}\}Fe(\eta^5-C_5H_5)]Cl(PPh_3)]$ (3j <sub>F</sub> )	1618
$[Pd\{\overline{(C_6H_3-2-Cl)CH=N-(CH_2)_2-(\eta^5-C_5H_4)}\}Fe(\eta^5-C_5H_5)]Cl(PPh_3)]$ (3k <sub>F</sub> )	1614
$[Pd\{\overline{(Fc')CH=N-(CH_2)_2-(\eta^5-C_5H_4)}\}Fe(\eta^5-C_5H_5)]Cl(PPh_3)]$ (3n <sub>F</sub> )	1635
$[Pd\{\overline{(Fc')C(CH_3)=N-(CH_2)_2-(\eta^5-C_5H_4)}\}Fe(\eta^5-C_5H_5)]Cl(PPh_3)]$ (3o <sub>F</sub> )	1602
<b>III.- Compuestos de tipo <math>[Pd\{\overline{[(R)(R')C=N-CH_2-(\eta^5-C_5H_4)]}\}Fe(\eta^5-C_5H_5)]Cl(PPh_3)]</math></b>	
$[Pd\{\overline{(C_6H_4)CH=N-CH_2-(\eta^5-C_5H_4)}\}Fe(\eta^5-C_5H_5)]Cl(PPh_3)]$ (4j <sub>F</sub> )	1622
$[Pd\{\overline{(C_6H_3-2-Cl)CH=N-CH_2-(\eta^5-C_5H_4)}\}Fe(\eta^5-C_5H_5)]Cl(PPh_3)]$ (4k <sub>F</sub> )	1620
<b>IV.- Compuestos de fórmula <math>[Pd\{(\eta^5-C_5H_5)Fe[\overline{(\eta^5-C_5H_3)-CH_2-N=CH(R)}]\}Cl(PPh_3)]</math></b>	
$[Pd\{(\eta^5-C_5H_5)Fe[\overline{(\eta^5-C_5H_3)-CH_2-N=CH(C_6H_5)}]\}Cl(PPh_3)]$ (4j <sub>F'</sub> )	1632
<b>V.- Compuestos ciclotmetalados derivados de azinas</b>	
$[Pd\{\overline{Fc'-C(H)=N-N=C(H)Fc}\}Cl(PPh_3)]^a$ (8p <sub>F</sub> )	1609 <sup>a</sup>
$[Pd_2\{(\eta^5-C_5H_5)Fe[\overline{(\eta^5-C_5H_3)-C(R)=N-}]\}]_2Cl_2(PPh_3)_2]$ (8q <sub>F</sub> )	1560
<sup>a</sup> Presenta un hombro adicional a números de onda mayores (1615 cm <sup>-1</sup> ) que se asigna a la vibración de tensión del grupo >C=N- no coordinado.	

En los compuestos que contienen trifenilfosfina, pueden apreciarse además las bandas debidas a este ligando coordinado<sup>8</sup>, en particular las correspondientes a la tensión de los enlaces C-C de los anillos aromáticos en la región 1480-1430 cm<sup>-1</sup>, y las X- sensibles, que dependen de la masa del sustituyente y que suelen presentarse a 1090, 705-690 y 490 cm<sup>-1</sup>. La forma de la banda que aparece entre 530 y 550 cm<sup>-1</sup> es sumamente útil para deducir la existencia de una o dos fosfinas coordinadas al paladio (Figura 5.2.2.)

Figura 5.2.2.



Los productos con trietilfosfina  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]}\}\text{Cl}(\text{PEt}_3)]$  ( $1\text{d}_E$ ) y  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}]}\}\text{Cl}(\text{PEt}_3)]$  ( $2\text{e}_E$ ) presentan en la zona de  $2960\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$  las vibraciones de tensión C-C que aumentan de intensidad al producirse la coordinación de la trietilfosfina al metal. También se aprecian en ambos casos las bandas debidas a la deformación del grupo  $-\text{CH}_2-$  a  $760$  y  $730\text{ cm}^{-1}$ , así como la correspondiente a la vibración de tensión en torno a  $710\text{ cm}^{-1}$  <sup>9,10</sup>.

En el apéndice se incluyen los espectros infrarrojos de todos los ligandos y compuestos ciclopaladados preparados en este trabajo.

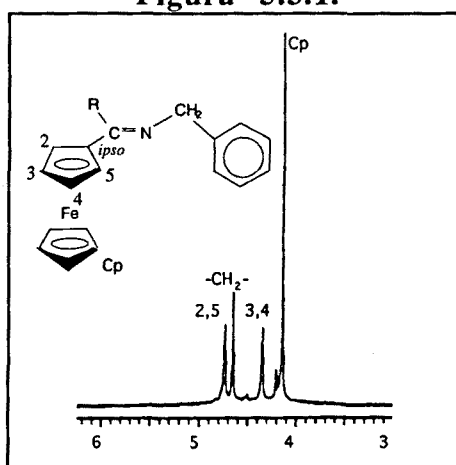
### 5.3.- ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

#### 5.3.1.- RMN de $^1\text{H}$ .

##### 5.3.1.1.- Espectros de los ligandos.

La característica más significativa de los espectros de RMN de protón de los ligandos preparados en esta Memoria es la existencia de un singulete y dos triplete de intensidades relativas 5:2:2 en la región comprendida entre 3,50 y 5,00 ppm, que se asignan a los tres tipos de protones no equivalentes del grupo ferrocenilo: H(Cp), y los pares {H(3), H(4)} y {H(2), H(5)} (Figura 5.3.1.); en las tablas 5.3.1.- 5.3.4. se muestran los valores de los desplazamientos químicos correspondientes a los diferentes protones para todos los ligandos libres.

Figura 5.3.1.



La comparación de las señales debidas a los protones del anillo  $\text{C}_5\text{H}_4$  del grupo ferrocenilo para cada una de las dos series de bases de Schiff preparadas en este trabajo,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R'}\}]$  con  $\text{R}=\text{CH}_3$  (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**) y  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>** y **2h<sub>L</sub>**-**2i<sub>L</sub>**, tablas 5.3.1. y 5.3.2.) y las descritas recientemente con  $\text{R}=\text{H}$ <sup>11,12</sup> permite elucidar la influencia de los sustituyentes R y R' sobre las propiedades electrónicas del grupo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$ . Así, los singuletes correspondientes a los protones del anillo  $\text{C}_5\text{H}_4$  del grupo ferrocenilo se desplazan hacia campos mayores para las bases de Schiff con  $\text{R}=\text{CH}_3$  (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**) que en el caso de  $\text{R}=\text{H}$  y  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Este hecho puede justificarse en base al distinto efecto inductivo de los tres sustituyentes en el carbono imínico  $\{\sigma_1(\text{CH}_3) = -0,08, \sigma_1(\text{H})=0,00$  y  $\sigma_1(\text{C}_6\text{H}_5) = 0,10$ <sup>13,14</sup>}, e indica la influencia de este grupo sobre la corriente de anillo del  $\text{C}_5\text{H}_4$  y consecuentemente sobre la densidad electrónica del ferroceno, si bien no

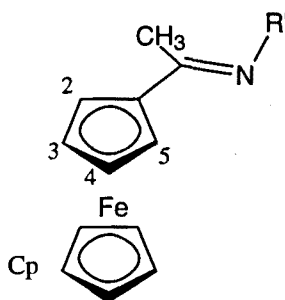


puede descartarse que los protones del ciclopentadienilo estén afectados también por la anisotropía paramagnética del fenilo unido al carbono imínico.

**Tabla 5.3.1.-** Selección de señales de RMN de  $^1\text{H}$  para las bases de Schiff de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}'\}]^a$  (  $1\text{a}_\text{L}$  -  $1\text{h}_\text{L}$  ), en el rango 1,00-6,00 ppm.

	CH <sub>3</sub>	H(2),H(5)	H(3),H(4)	Cp	N-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> (R')
<b>1a<sub>L</sub></b>	2,39	4,87 <sup>b</sup>	4,47 <sup>b</sup>	4,24	—	—	—
<b>1b<sub>L</sub><sup>d</sup></b>	2,03	4,82 <sup>b</sup>	4,43 <sup>b</sup>	4,22	—	—	2,14
<b>1c<sub>L</sub></b>	2,07	4,80 <sup>b</sup>	4,41 <sup>b</sup>	4,21	—	—	2,34
<b>1d<sub>L</sub></b>	2,19	4,73 <sup>b</sup>	4,34 <sup>b</sup>	4,14	4,65	—	—
<b>1e<sub>L</sub></b>	2,17	4,74 <sup>b</sup>	4,35 <sup>b</sup>	4,15	4,58	—	2,37
<b>1f<sub>L</sub></b>	2,21	4,79 <sup>b</sup>	4,39 <sup>b</sup>	4,17	4,69	—	—
<b>1g<sub>L</sub></b>	2,02	4,62 <sup>b</sup>	4,30 <sup>b</sup>	4,10	3,64 <sup>c</sup>	2,99 <sup>c</sup>	—
<b>1h<sub>L</sub><sup>d</sup></b>	2,07	4,94 <sup>b</sup>	4,50 <sup>b</sup>	4,30	—	—	—

<sup>a</sup> La numeración de los átomos se refiere al esquema mostrado en la parte inferior. <sup>b</sup> Triplete  $^2J(\text{H-H})=1,8\text{-}2,0$  Hz. <sup>c</sup> Tripletes  $^2J(\text{H-H})=7,5$  Hz. <sup>d</sup> Dos espectros superpuestos, que corresponden a las dos especies rotaméricas presentes en disolución.

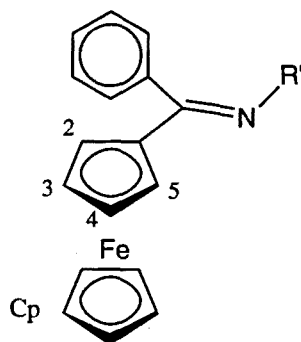


Para cada una de las tres series, un aumento en la longitud de la cadena alquílica intercalada entre el nitrógeno imínico y el grupo  $\text{C}_6\text{H}_5$  del sustituyente  $\text{R}'$  incrementa el carácter básico del átomo dador<sup>15</sup> y se ve reflejada en un desplazamiento hacia campos mayores de las resonancias de dichos protones. El efecto producido por los grupos  $\text{R}$  y  $\text{R}'$  se pone también de manifiesto en el potencial de oxidación del hierro (II) y en el desdoblamiento cuadrupolar del espectro Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , tal y como se detalla en los capítulos 6 y 7, respectivamente.

**Tabla 5.3.2.-** Selección de señales de RMN de  $^1\text{H}$  para las bases de Schiff de fórmula general:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}'\}]$  ( $2a_L$ -  $2f_L$ ,  $2h_L$ - $2i_L$ ) en el rango 1,00-6,00 ppm <sup>a</sup>.

	H(2), H(5)	H(3), H(4)	Cp	-N-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> (R')
$2a_L$	4,71	4,45	4,26	—	—
$2b_L$	4,73	4,45	4,25	—	2,28
$2c_L$	4,70	4,46	4,28	—	2,22
$2d_L$	4,53	4,36	4,17	4,46	—
$2e_L$	4,55	4,35	4,19	4,40	2,34
$2f_L$	4,56	4,36	4,21	4,42	—
$2h_L^b$	4,86	4,49	4,31	—	—
	4,90	4,56	4,05	—	—
$2i_L^{b,c}$	4,70	4,43	4,24	—	—
	4,91	4,60	4,17	—	—

<sup>a</sup> La numeración de los átomos corresponde al esquema que se muestra en la parte inferior. <sup>b</sup> Señales debidas al conformómero mayoritario de la imina: *anti*- . En la línea siguiente se muestran algunas de las resonancias de los protones debidos al otro isómero presente en disolución. <sup>c</sup> Presenta dos multipletes adicionales a 1,79 y 2,70 ppm, debidos a los protones del grupo C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>.



En las iminas  $2h_L$  y  $2i_L$  se ha podido detectar espectroscópicamente la presencia de los dos isómeros, *anti* y *syn*, en disolución, a diferencia del resto de bases de Schiff estudiadas, en las que sólo se observa el isómero *anti*. El motivo de esta diferencia es probablemente el gran tamaño de los grupos R (fenilo) y R' {1-naftilo y 1-(5,6,7,8-tetrahidro)naftilo, respectivamente}.

Para las bases de Schiff derivadas de aldehídos, la resonancia correspondiente al protón imínico aparece a campos muy bajos (7,5 - 8,5 ppm). En las iminas resultantes de la condensación del formilferroceno con anilinas el desplazamiento de este protón es de 8,4-8,6 ppm<sup>11</sup>, mientras que con bencilaminas o 2-feniletilamina es de 7,8-8,2

ppm<sup>12</sup>. Estos datos sugieren que, para bases de Schiff derivadas de un mismo aldehído, cuanto mayor sea la basicidad del nitrógeno, mayor será el desplazamiento de esta señal. En los ligandos  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=C(H)R'}\}]$  (**3j<sub>L</sub>**-**3o<sub>L</sub>**, tabla 5.3.3.), el singulete correspondiente al protón metínico aparece entre 8,0 y 8,5 ppm, mientras que en las bases de Schiff de fórmula  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N=C(H)R'}\}]$  (**4j<sub>L</sub>**-**4k<sub>L</sub>**, tabla 5.3.3.), esta resonancia aparece a 8,29 ppm si  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ , y a 8,75 ppm si  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}$ . Esta diferencia puede deberse a la existencia de interacciones entre el hidrógeno metínico y el cloro, tal y como se ha explicado en el capítulo 4.

**Tabla 5.3.3.-** Selección de desplazamientos químicos más relevantes de RMN de protón (en ppm) para las bases de Schiff de fórmulas generales  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-N=C(R)R'}\}]^a$ .

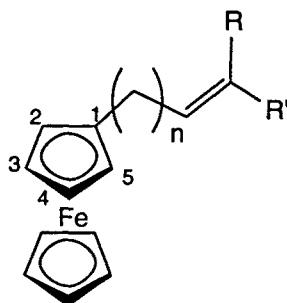
A)  $n=2$

	-N=CH-	H(2),H(5)	H(3),H(4)	Cp	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -N-	CH <sub>3</sub>
<b>3j<sub>L</sub></b>	8,04	3,97	3,96	3,99	2,63	3,02	—
<b>3k<sub>L</sub></b>	8,64	4,10	4,02	4,11	2,75	3,80	—
<b>3l<sub>L</sub></b>	8,38	4,16	4,07	4,13	2,79	3,86	—
<b>3m<sub>L</sub></b>	8,46	4,13	4,05	4,12	2,74	3,76	2,27 2,35
<b>3n<sub>L</sub></b>	8,04	4,07 <sup>b</sup>	4,06 <sup>b</sup>	4,13 <sup>b</sup>	2,70	3,59	—
		4,62	4,37	4,16			
<b>3o<sub>L</sub></b>	—	4,20 <sup>b</sup>	<sup>c</sup>	4,08 <sup>b</sup>	2,74	3,53	2,05
		4,70	4,35	4,13			

B)  $n=1$

	-N=CH-	H(2),H(5)	H(3),H(4)	Cp	-CH <sub>2</sub> -
<b>4j<sub>L</sub></b>	8,28	4,54	4,22	4,16	4,14
<b>4k<sub>L</sub></b>	8,34	4,50	4,28	4,81	4,28

<sup>a</sup> La numeración de los átomos corresponde al esquema mostrado en la parte inferior. <sup>b</sup> Estos datos se refieren al grupo ferrocenilo proveniente de la ferrocenilamina. <sup>c</sup> Enmascarado por la señal debida al Cp.



Por otra parte, las resonancias correspondientes a los protones de los grupos  $-\text{CH}_2-$  en los compuestos  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-CH}_2\text{-R}''\}]$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $(1\text{d}_\text{L}\text{-}1\text{f}_\text{L})$  y  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$  ( $2\text{d}_\text{L}\text{-}2\text{f}_\text{L})$ ) y  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{R})\text{R}'\}]$  ( $4\text{j}_\text{L}\text{-}4\text{k}_\text{L})$  aparecen como un singulete a 3,0-4,7 ppm, mientras que para los ligandos derivados de 2-feniletilamina ( $1\text{g}_\text{L})$  ó 2-ferroceniletilamina ( $3\text{j}_\text{L}\text{-}3\text{o}_\text{L})$  se observan dos tripletes debidos a los dos grupos  $-\text{CH}_2-$  intercalados entre el nitrógeno y los anillos  $\text{C}_6\text{H}_5$  o  $\text{C}_5\text{H}_4$ , respectivamente.

Las iminas de fórmula  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}'\}]$  ( $1\text{a}_\text{L}\text{-}1\text{h}_\text{L}$  y  $3\text{o}_\text{L})$  y la azina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-}\}]_2$  ( $8\text{q}_\text{L}$ , tabla 5.3.4.) presentan un singulete en torno a 1,5-2,5 ppm que se asigna a los protones del grupo metilo, mientras que para los compuestos análogos obtenidos por reacciones de condensación con el benzoilferroceno aparece un multiplete en el intervalo 7,3-7,7 ppm debido a los protones aromáticos.

Tabla 5.3.4.- RMN de  $^1\text{H}$  de azinas de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-}\}]_2$ , con  $\text{R}=\text{H}$  ( $8\text{p}_\text{L})$  y  $\text{CH}_3$  ( $8\text{q}_\text{L})$ . La numeración de los átomos es análoga a la de las tablas precedentes.

	H(2),H(5)	H(3),H(4)	Cp	CH <sub>3</sub>	H
8p <sub>L</sub>	4,83	4,54	4,29	—	7,38
8q <sub>L</sub>	4,73	4,37	4,19	2,18	—

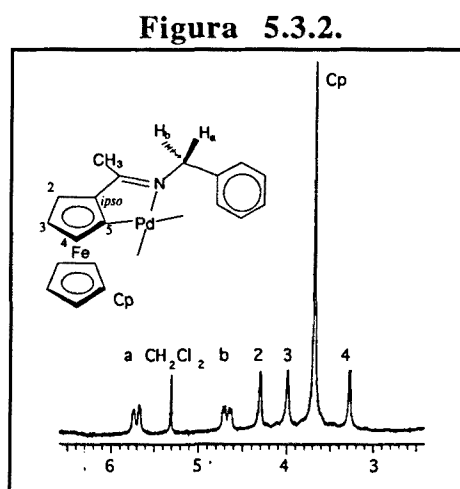
El espectro de la ferrocenildiimina  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}=\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}]_2$  ( $5\text{d}_\text{L})$  muestra tres señales de intensidades relativas 1:1:1 en la zona comprendida entre 3,0 y 5,0 ppm, que se asignan a los protones del grupo  $-\text{CH}_2-$  y a los pares  $\{\text{H}(2), \text{H}(5)\}$  y  $\{\text{H}(3), \text{H}(4)\}$  de los dos anillos, que son equivalentes entre sí. Además, se observa un singulete en torno a 8,1 ppm, que se atribuye a los protones de los dos grupos  $>\text{CH}=\text{N-}$ .

En el apéndice se incluyen los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de todos los ligandos utilizados en esta Memoria.

### 5.3.1.2.- Espectros de los compuestos ciclopaladados.

El estudio comparado de las posiciones, multiplicidades e intensidades relativas de las resonancias correspondientes a los protones del grupo ( $C_5H_4$ ) del ferrocenilo en los compuestos ciclometalados y en los ligandos libres, permite elucidar con claridad la posición sobre la que se produce la metalación y, por consiguiente, ha sido muy útil para deducir la estructura que presenta el metalociclo y el tamaño del mismo.

En el caso de los compuestos ciclometalados monómeros  $[Pd(\overline{C\ N})Cl(PR''_3)]$ , derivados de iminas  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-R'\}]$  ( $R=CH_3$  (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**),  $C_6H_5$  (**2a<sub>L</sub>**-**2i<sub>L</sub>**)), la región correspondiente al grupo ferrocenilo (entre 3,0 y 4,5 ppm) presenta cuatro señales de intensidades relativas 1:5:1:1, sugiriendo que se ha formado un enlace  $\sigma(Pd-C_{sp^2, ferroceno})$ , tal y como se muestra en la figura 5.3.2. (Tablas 5.3.5. y 5.3.6.).



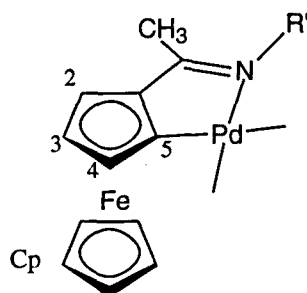
Al comparar los desplazamientos de estos protones con los correspondientes al ligando libre puede verse fácilmente que el singulete debido al protón H(4) presenta un fuerte desplazamiento a campos más altos. Este efecto puede tener dos orígenes: por una parte, la coordinación del paladio, puede provocar una disminución de la corriente de anillo del grupo  $C_5H_3$ , que se pone también de manifiesto en la ligera variación a campos más altos de las señales correspondientes a los otros protones del anillo. El segundo factor a tener en cuenta deriva de la anisotropía paramagnética producida por los anillos de la trifenilfosfina, muy cercanos además al ciclopentadienilo no sustituido (Cp; véase el capítulo 8), cuya resonancia aparece a campos mayores que los propios de las iminas libres (tablas 5.3.5. y 5.3.6.).

**Tabla 5.3.5.-** Selección de señales de RMN de  $^1\text{H}$  para compuestos ciclopaladados de fórmula general  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PR}''_3)]^a$  (**1a<sub>F</sub>**-**1h<sub>F</sub>**) {con  $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$  (**1a<sub>F</sub>**-**1h<sub>F</sub>**) y  $\text{R}''=\text{Et}$  (**1d<sub>E</sub>**)} en el intervalo 1,00-6,00 ppm <sup>a</sup>.

	CH <sub>3</sub>	H(2)	H(3)	H(4)	Cp	N-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> (R')
<b>1a<sub>F</sub></b>	2,06	4,47	4,13	3,93	3,92	—	—	—
<b>1b<sub>F</sub></b>	2,02	4,47	4,13	3,33	3,94	—	—	2,30
<b>1c<sub>F</sub></b>	2,07	4,47	4,13	3,38	3,95	—	—	2,32
<b>1d<sub>F</sub></b>	2,16	4,30	4,00	3,26	3,69	4,71 <sup>b</sup>	—	—
						5,70 <sup>b</sup>	—	—
<b>1d<sub>E</sub></b>	2,11	4,40	4,29	4,36	4,03	4,64 <sup>b</sup>	—	—
						5,55 <sup>b</sup>	—	—
<b>1e<sub>F</sub></b>	2,07	4,36	4,06	3,29	3,89	4,92 <sup>b</sup>	—	2,39
						5,16 <sup>b</sup>	—	—
<b>1f<sub>F</sub></b>	2,09	4,35	4,05	3,31	3,82	5,05 <sup>b</sup>	—	—
						5,54 <sup>b</sup>	—	—
<b>1g<sub>F</sub><sup>d</sup></b>	2,15	4,35	4,03	3,34	3,83	4,22 <sup>c</sup>	3,31 <sup>c</sup>	—
						3,91 <sup>c</sup>	2,81 <sup>c</sup>	—
<b>1h<sub>F</sub></b>	1,99	4,51	4,20	3,48	4,08	—	—	—

<sup>a</sup> La numeración de los átomos se corresponde con el esquema mostrado en la parte inferior. <sup>b</sup> Doblete de dobletes centrado a los valores especificados. <sup>c</sup> Multipletes complejos centrados a los valores indicados.

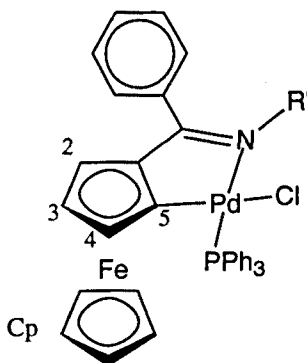
<sup>d</sup> Señal adicional a 5,12 ppm debida al diclorometano de solvatación.



**Table 5.3.6.-** Selección de señales de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos ciclopaladados de fórmula general  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}']]\text{Cl}(\text{PR}''_3)]$   $\{\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$  (**2a<sub>F</sub>** - **2f<sub>F</sub>**, **2h<sub>F</sub>**) y  $\text{R}'' = \text{Et}$ , (**2e<sub>F</sub>**) en el rango 1,00-6,00 ppm<sup>a</sup>.

	Cp	H(2)	H(3)	H(4)	CH <sub>3</sub> (R')	-N-CH <sub>2</sub> -
<b>2a<sub>F</sub></b>	3,92	4,19	4,14	3,51	—	—
<b>2b<sub>F</sub></b> <sup>b</sup>	3,94	4,19	4,13	3,50	2,20	—
	4,02	4,26	4,16	3,44	2,68	—
<b>2c<sub>F</sub></b>	3,94	4,17	4,11	3,48	2,19	—
<b>2d<sub>F</sub></b>	3,77	3,91	3,98	3,34	—	5,54 <sup>c</sup>
						4,73 <sup>c</sup>
<b>2e<sub>F</sub></b>	3,96	4,04	<sup>d</sup>	3,32	2,02	5,28 <sup>c</sup>
						4,75 <sup>c</sup>
<b>2e<sub>E</sub></b>	4,24	4,00	4,37	4,00	1,91	4,64 <sup>c</sup>
						5,18 <sup>c</sup>
<b>2f<sub>F</sub></b>	3,93	3,37	3,99	3,37	—	5,34 <sup>c</sup>
						4,92 <sup>c</sup>
<b>2h<sub>F</sub></b> <sup>b</sup>	4,03	4,25	4,17	3,48	—	—
	4,06	4,26	4,20	3,51	—	—

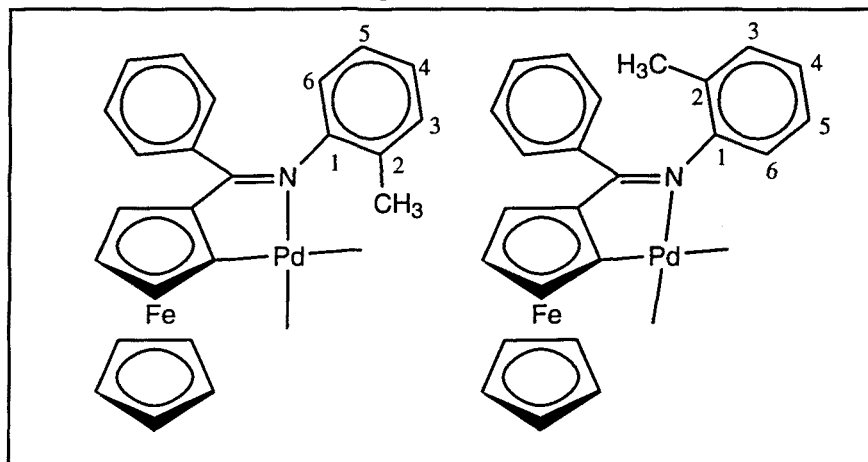
<sup>a</sup> La numeración de los átomos se indica en el esquema situado en la parte inferior. <sup>b</sup> Dos especies rotaméricas están presentes en disolución (veáanse tablas 5.3.14 y 5.3.16 y texto). <sup>c</sup> Dos dobletes de dobletes centrados a los valores indicados, debido a la no equivalencia de los dos protones del grupo -N-CH<sub>2</sub>- (tipo cuarteto AB). <sup>d</sup> Enmascarado por la resonancia de los protones del anillo C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.



En los espectros de los compuestos de fórmula general  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}']]\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**2b<sub>F</sub>**, **2h<sub>F</sub>**) algunas de las señales aparecen duplicadas. En estos compuestos el anillo fenílico del grupo R' está substituido en la posición 2, pero no en la 6; dado que el giro en torno al enlace C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-fenilo-N está

dificultado por el gran impedimento estérico, existen dos especies rotaméricas en disolución, tal como muestra la figura 5.3.3. Cada una de ellas tiene un espectro de resonancia magnética nuclear de protón ligeramente distinto, debido a las diferencias en la anisotropía paramagnética producida por el fenilo unido al carbono imínico sobre el metilo.

Figura 5.3.3.



En los compuestos con trietilfosfina (**1d<sub>E</sub>** y **2e<sub>E</sub>**) las variaciones de las señales de los protones del grupo ferrocenilo con respecto a las bases de Schiff libres son mucho más pequeñas que en los derivados con trifenilfosfina, en particular la de H(4), lo que indica que el desplazamiento de esta señal viene regido fundamentalmente por la corriente de anillo de los fenilos del ligando PPh<sub>3</sub>.

En los compuestos  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PR}''_3)]$ , las influencias debidas a los grupos R y R' son análogas a las ya comentadas en el caso de las iminas libres (véase sección 5.3.1.1).

Es de destacar el hecho de que la resonancia de los protones metilénicos:  $-\text{CH}_2-$  que aparece como un singulete en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las bases de Schiff derivadas de bencilaminas, en los compuestos paladados aparece desdoblada en forma de un doblete de dobletes, (figura 5.3.2, H<sub>a</sub> y H<sub>b</sub>) debido a la no equivalencia de estos dos protones en los monómeros ciclometalados, por tener diferente orientación con respecto al paladociclo; este hecho se pone también de manifiesto en otros compuestos similares, como por ejemplo  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]^{16}$ . En el espectro del monómero  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**1g<sub>F</sub>**), en que hay dos entidades  $-\text{CH}_2-$ , se pueden apreciar (véase apéndice) cuatro multipletes. La irradiación de estas señales ha



permitido su asignación y la corroboración de la no equivalencia de los protones de la entidad  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

En los casos en que hay un metilo unido al carbono imínico, las señales correspondientes a este grupo se desplazan ligeramente a campos más altos que en los ligandos libres, con algunas excepciones como en el compuesto  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)}\}\text{Fe}[\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_5}]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**1g<sub>F</sub>**), en que la variación es de signo contrario.

En los compuestos ciclometalados derivados de iminas de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-}(\text{CH}_2)_n\text{-N}=\text{CH}(\text{R}')\}]$  (**3j<sub>L</sub>-3o<sub>L</sub>** y **4j<sub>L</sub>-4k<sub>L</sub>**), la situación es diferente dependiendo de qué tipo de metalociclo se forma:

En los derivados *endocíclicos* monómeros (**3j<sub>F</sub>-3k<sub>F</sub>**, **4j<sub>F</sub>-4k<sub>F</sub>**), la posición y multiplicidad de las resonancias debidas al ferrocenilo prácticamente no varían con respecto al ligando libre: la fosfina está relativamente alejada de este grupo, y no hay enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno). En cambio, el protón del anillo fenílico situado en *orto* con respecto al paladio sí que se ve muy afectado; asimismo, la pérdida de densidad electrónica sobre el nitrógeno (debido a la coordinación al paladio) provoca un desplazamiento de la señal debida al grupo  $-\text{CH}_2-$  unido a él hacia campos más bajos (unas 0,5 ppm).

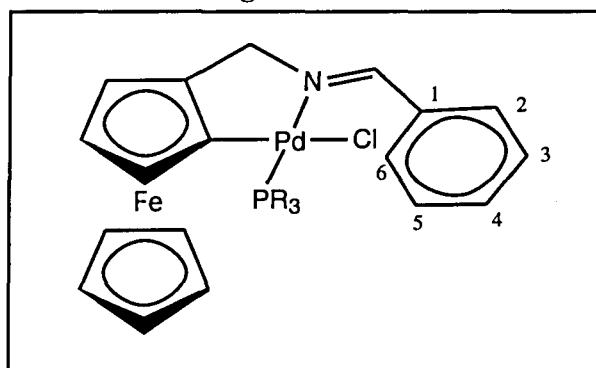
El protón metínico en estos compuestos aparece también a campos más bajos que en los ligandos, lo que es indicativo de que las iminas se encuentra en forma *syn*, ya que en la conformación *anti* esta señal prácticamente no varía; la causa de este desplazamiento es la anisotropía paramagnética del paladio<sup>17</sup>.

En el complejo *exocíclico* **3l<sub>F</sub>**, la variación en las señales del grupo ferrocenilo con respecto al ligando libre es prácticamente idéntica a la que ocurre en la metalación de las iminas de fórmula  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N}-\text{R}'\}]$  (**1a<sub>L</sub>-1h<sub>L</sub>**, **2a<sub>L</sub>-2f<sub>L</sub>**, **2h<sub>L</sub>-2i<sub>L</sub>**). El protón metínico se desplaza hacia campos más altos que los correspondientes al ligando libre, y aparece desdoblado debido al acoplamiento con el fósforo.

En cambio, en el compuesto **4j<sub>F</sub>**, también *exocíclico*, el espectro queda perfectamente definido en la zona propia de los protones fenílicos, pero en la región comprendida entre 3,0 y 6,0 ppm (correspondiente al grupo  $-\text{CH}_2-$  y al ferrocenilo) las bandas son muy anchas y solapadas entre sí. Con el fin de obtener una mejor resolución se registraron espectros a diferentes temperaturas (-50° a 45° C). Los

mejores resultados se obtuvieron a  $-50^{\circ}\text{C}$ , pero aún así no se consiguió una buena definición de las señales, lo que podría atribuirse a la existencia de cambios conformacionales del metalociclo de cinco eslabones. El uso de modelos moleculares muestra que el metalociclo, el fenilo y el anillo  $\text{C}_5\text{H}_3$  no pueden ser coplanares en el caso de que la imina se encuentre en la conformación *syn*-, ya que habría fuertes repulsiones entre el carbono en la posición 6 y el cloro (véase la figura 5.3.4); una manera de evitarlas (además de mediante un giro del anillo fenílico, que rompería la conjugación con el grupo imínico) sería la adopción por parte del metalociclo de una conformación de tipo sobre para disminuir el impedimento estérico, lo que nos da dos posibles disposiciones, en las que la orientación relativa de la trifenilfosfina con respecto al ferrocenilo varía, por lo que los efectos debidos a la corriente de anillo son distintos. Dado que el metalociclo es flexible, las conformaciones pueden interconvertirse; este comportamiento dinámico podría ser el responsable del ensanchamiento de las bandas correspondientes al ferrocenilo. En cambio, este hecho no se ha observado en compuestos de fórmula  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{N}}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2]\}\text{Cl}(\text{L})]$   $\{\text{L}=\text{PR}_3, \text{AsR}_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3, \text{py}\}$ <sup>16</sup>, debido posiblemente a la diferente orientación y menor tamaño de los sustituyentes del átomo de nitrógeno. El desplazamiento del protón metínico, hacia campos más bajos que la imina libre, indica que el ligando ha sufrido una isomerización *anti*  $\rightarrow$  *syn* durante la reacción de ciclometalación, tal y como se ha comentado en el capítulo 4. Esta transformación se ha observado también en procesos de ciclopaladación de iminas orgánicas del tipo  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-N}=\text{CH}(\text{R}')$  con  $\text{R}'=2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3$  y  $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_2$ <sup>17,18</sup>.

Figura 5.3.4.



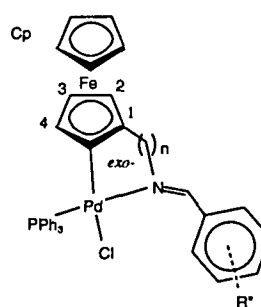
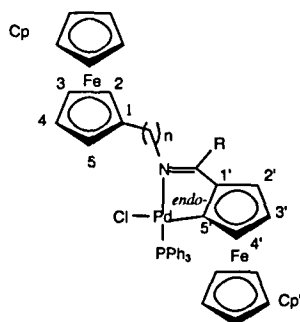
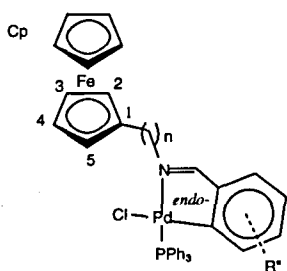
Los compuestos  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{R})=\text{N}(\text{CH}_2)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**3n<sub>F</sub>**, **3o<sub>F</sub>**) tienen dos grupos ferrocenilos; las señales correspondientes a la del grupo metalado son muy similares a las de derivados *endocíclicos* de las series **1a<sub>F</sub>**-**1h<sub>F</sub>**, y los análogos derivados del formilferroceno<sup>12</sup>, mientras que las del grupo no metalado prácticamente no varían con respecto al ligando libre. Al ser *endocíclicos*, la resonancia debida al protón metínico se desplaza a campos más altos.

**Tabla 5.3.7.-** Selección de los desplazamientos químicos de protón<sup>a</sup> más relevantes observados en los espectros de RMN de los compuestos ciclotalados derivados de iminas de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-N=C(R)(R')}]$ .

	H(2),H(5)	H(3),H(4)	Cp	-CH <sub>2</sub> -N-	-CH <sub>2</sub> -	>CH=N-	CH <sub>3</sub>	Otros
3j <sub>F</sub>	4,04	4,10	4,13	<i>b</i>	2,92 <sup>c,d</sup>	7,80 <sup>e</sup>	—	5,29 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
3k <sub>F</sub>	4,07	4,12	4,14	3,82 <sup>c,d</sup> <i>b</i>	2,95 <sup>c,d</sup> 2,78 <sup>c,d</sup>	8,33 <sup>e</sup>	—	
3l <sub>2F</sub>	4,07	4,16	4,14	3,88 <sup>f</sup>	2,81 <sup>f</sup>	8,37	—	
3l <sub>F'</sub>	4,05	4,08 <sup>g</sup> 3,70 <sup>g</sup>	4,13	3,52 <sup>c,d</sup> <i>b</i>	2,71 <sup>c,d</sup> 3,23 <sup>c,d</sup>	8,70 <sup>e</sup>	—	
3m <sub>D</sub> <sup>h</sup>	4,15	4,30	4,23	<i>b</i>	2,82 <sup>c,f</sup> <i>b</i>	8,09	2,33 2,22	
3m <sub>D</sub> <sup>h</sup>	3,97	4,10 <sup>g</sup> 3,87 <sup>g</sup>	3,84	<i>b</i>	<i>b</i>	8,70	2,47 2,16	3,40 <sup>d</sup> CH <sub>2met</sub>
3n <sub>F</sub> <sup>i</sup>	4,05	4,13	4,15	4,09 <sup>c</sup> <i>b</i>	2,70 <sup>c,d</sup> 3,15 <sup>c,d</sup>	7,97 <sup>e</sup>	—	3,85 Cp' 3,34/4,37
3o <sub>F</sub> <sup>i</sup>	4,02	4,09	4,17	<i>b</i> <i>b</i>	2,55 <sup>c,d</sup> 3,95 <sup>c,d</sup>	—	2,10	3,82 Cp' 3,70 H4'
4j <sub>F</sub>	4,23	4,30	4,18	5,06	—	7,78 <sup>e</sup>	—	
4j <sub>F'</sub> <sup>j</sup>	4,40	3,79 <sup>k</sup> 3,30 <sup>l</sup> <i>b</i>	3,74	4,98	—	9,00 <sup>e</sup>	—	
		3,95 <sup>k</sup> 3,52 <sup>l</sup>	4,00	5,03	—			
4k <sub>F</sub>	4,22	4,33	4,17	5,05	—	8,39 <sup>e</sup>	—	

<sup>a</sup> La numeración de los átomos se refiere a los esquemas mostrados en la parte inferior. <sup>b</sup> Parcialmente enmascarado por las señales debidas al grupo ferrocenilo. <sup>c</sup> Los dos protones del grupo -CH<sub>2</sub>- no son equivalentes. <sup>d</sup> Multiplete. <sup>e</sup> Doblete debido al acoplamiento con el fósforo del ligando PPh<sub>3</sub>. <sup>f</sup> Triplete.

<sup>g</sup> Respectivamente, H(3) y H(4). <sup>h</sup> Mezcla de los compuestos *endocíclico* (3m<sub>D</sub>) y *exocíclico* (3m<sub>D'</sub>); el espectro se registró en cloroformo deuterado y adicionando piridina deuterada. <sup>i</sup> Los valores mostrados en la Tabla corresponden al grupo ferrocenilo no metalado. <sup>j</sup> Derivado *exocíclico*, aparecen dos espectros solapados, debido a dos conformaciones que se interconvierten (véase el texto). No se han conseguido asignar las señales correspondientes a cada conformación. <sup>k</sup> H(3). <sup>l</sup> H(4).



En el derivado **3l<sub>2F</sub>**, en el que se ha producido la escisión del enlace Pd-N, la disposición relativa de las señales del ferrocenilo es prácticamente igual a la del ligando libre, debido a que en este caso el paladio está unido al fenilo, y por consiguiente alejado del ferroceno. En este caso el protón metínico se desplaza también a campos más altos.

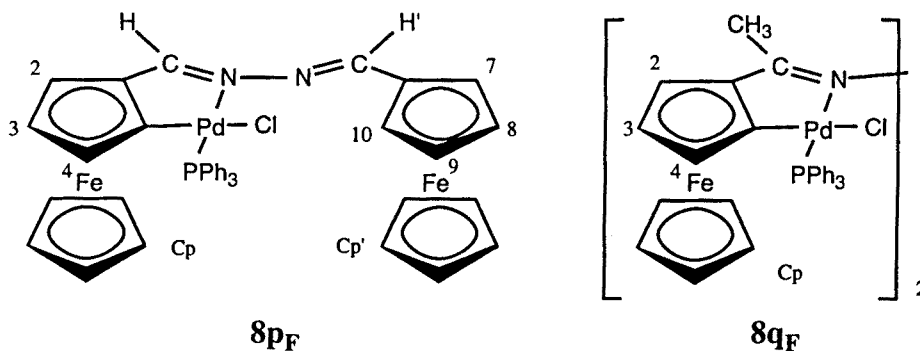
Finalmente, al metalar la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(CH}_2)_2\text{-N=C(H)-C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CH}_3)_3\}]$  (**3m<sub>L</sub>**) se obtiene una mezcla de ciclometalados dímeros, *endocíclico* y *exocíclico*; para realizar el espectro de RMN de esta mezcla se le ha añadido unas gotas de piridina deuterada, con el fin de escindir los puentes cloro y obtener así compuestos monómeros más solubles. El espectro resultante consiste en la superposición de los correspondientes a las dos especies presentes.

El espectro de la azina monometalada (**8p<sub>F</sub>**, tabla 5.3.8.) se puede ver como la superposición de los correspondientes a los dos fragmentos de la molécula, el ciclometalado (muy similar al de las iminas ciclopaladadas derivadas del formilferroceno), y la mitad no ciclometalada, que prácticamente coincide con el correspondiente al ligando libre, mientras que para el derivado doblemente metalado, **8q<sub>F</sub>**, el espectro es mucho más complejo (véase apéndice); en este compuesto hay en disolución una mezcla de dos diastereómeros, cada uno de los cuales presenta a su vez dos formas rotaméricas (véase el capítulo 4). En la tabla 5.3.8 se indican los desplazamientos químicos de las señales más relevantes para la mezcla de isómeros, la asignación de las señales correspondientes a los dos isómeros se ha conseguido realizando el espectro de algunos de los monocristales obtenidos para la determinación de la estructura mediante difracción de rayos X.

Tabla 5.3.8.- RMN de  $^1\text{H}$  de las azinas metaladas  $8\text{p}_\text{F}$  y  $8\text{q}_\text{F}$  <sup>a</sup>.

	H(2)	H(3)	H(4)	Cp	CH <sub>3</sub>	>CH=N
$8\text{p}_\text{F}$ <sup>b</sup>	4,24	4,12	3,49	3,94	—	8,51 <sup>c</sup> 9,36 <sup>d</sup>
$8\text{q}_\text{F}$ <sup>e</sup>						
<i>meso</i> -	4,44	3,96	3,36	4,11	2,47	—
	4,36	4,07	3,15	3,91	2,42	—
<i>rac.</i>	4,33	3,93	3,27	4,09	2,56	—
	4,28	4,01	2,91	3,64	2,32	—

<sup>a</sup> La numeración de los átomos para los compuestos  $8\text{p}_\text{F}$  y  $8\text{q}_\text{F}$  corresponde a las figuras mostradas en la parte inferior. <sup>b</sup> El espectro muestra además cuatro señales adicionales de intensidades relativas: 2:2:5 a 4,76, 4,45 y 4,31 que se asignan a los dos pares de protones: {H(7), H(10)}, {H(8),H(9)} y a los del grupo ciclopentadienilo del ferroceno no metalado. <sup>c</sup> Doblete debido al acoplamiento con el fósforo del ligando trifenilfosfina. <sup>d</sup> Singulete (H'). <sup>e</sup> Hay dos señales debidas a los rotámeros (véase texto); el grupo de señales mostradas en la misma línea no corresponde necesariamente al mismo rotámero.



Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón correspondientes a los compuestos ciclometalados preparados en esta Memoria se muestran en el apéndice.

### 5.3.2.- RMN de $^{13}\text{C}$

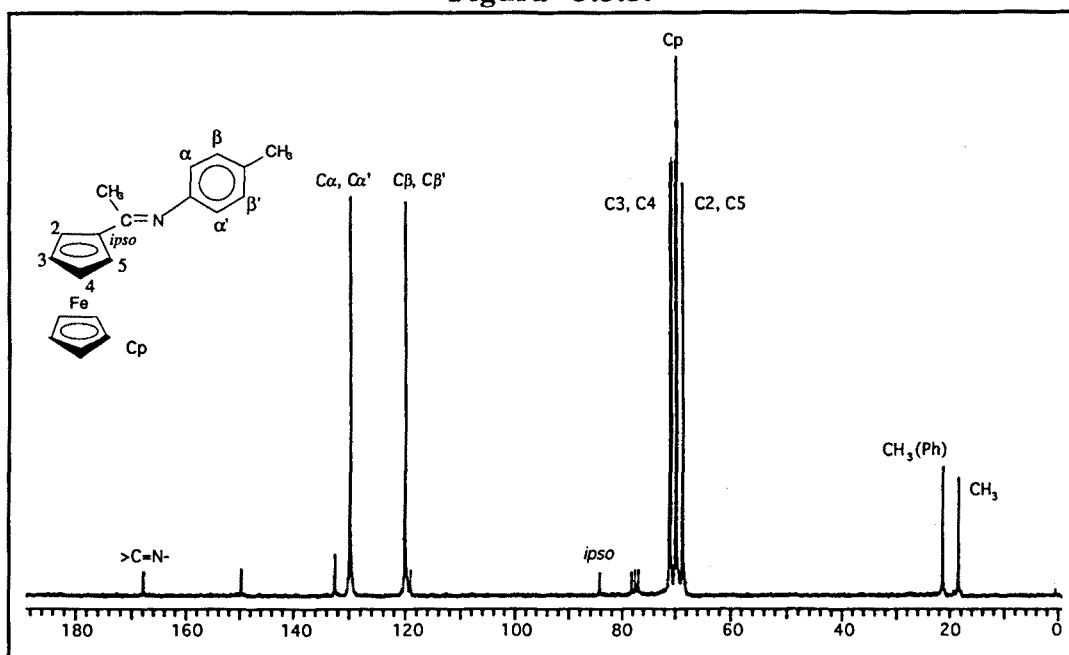
Tanto los ligandos como los compuestos ciclopaladados que se describen en esta Memoria se caracterizan por presentar el grupo funcional  $>\text{C}=\text{N}-$  en el que al menos uno de los sustituyentes es el ferrocenilo:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$ . Hoy día son numerosos los estudios basados en la espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}$  de derivados del ferroceno<sup>19,20</sup>, sin embargo los trabajos que versan sobre bases de Schiff son sumamente escasos<sup>11,12</sup>. Además, y a pesar de que con anterioridad al inicio de este trabajo se habían descrito algunos compuestos ciclopaladados con enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno), en ningún caso se ha utilizado esta técnica para su caracterización. Frente a estas consideraciones parecía interesante abordar un estudio de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los ligandos y de sus derivados ciclometalados, que permitiese esclarecer la influencia no sólo de los grupos imínicos  $-\text{C}(\text{R})=\text{N}-\text{R}'$  (con  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  y  $\text{H}$ ) y  $-(\text{CH}_2)_n-\text{N}=\text{C}(\text{R})(\text{R}')$  ( $n=1, 2$ ) sobre la corriente de anillo de la entidad  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$ , sino también el efecto producido por la formación del enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C})$ .

Con el fin de facilitar la lectura de los resultados obtenidos, este apartado se ha subdividido en dos secciones en las que se detallan los rasgos más relevantes de los estudios de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  de los ligandos y de los compuestos ciclopaladados respectivamente.

#### 5.3.2.1.- Espectros de los ligandos.

La característica común de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de todos los ligandos preparados en este trabajo es la existencia de cuatro señales en el rango 65-75 ppm, que se asignan al grupo ferrocenilo (figura 5.3.5.). De ellas, la más intensa, que suele aparecer en el intervalo 68,0-72,0 ppm, se asigna a los carbonos del anillo pentagonal no sustituido ( $\text{C}_p$ ). En esta misma región, se observan además otras dos resonancias, de menor intensidad debidas a los cuatro carbonos:  $\{\text{C}(2),\text{C}(5)\}$  y  $\{\text{C}(3),\text{C}(4)\}$  del grupo  $\text{C}_5\text{H}_4$ . Finalmente, en algunas ocasiones es factible observar además la absorción debida al carbono sustituido ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ ) de este anillo, que por regla general suele presentarse en el rango 80,0-90,0 ppm y que se caracteriza por ser muy poco intensa, debido al Efecto Nuclear Overhauser (tablas 5.3.9 - 5.3.11.). En la figura 5.2.5. se muestra el espectro de RMN de carbono-13 correspondiente a la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CH}_3\}]$  (**1cL**).

Figura 5.3.5.



Para las bases de Schiff derivadas del acetilferroceno [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}'\}$ ] (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**, tabla 5.3.9.), la señal correspondiente al grupo metilo aparece como un singlete en el intervalo 15,5-18,5 ppm y su posición es sensible a la naturaleza del sustituyente R' (observándose variaciones que llegan hasta unas 3 ppm). Por regla general, a medida que se incrementa el número de grupos metilénicos  $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$  intercalados entre el nitrógeno imínico y el grupo fenilo (lo que se traduce en un aumento de la basicidad del átomo dador), se aprecia un desplazamiento hacia campos mayores.

Tabla 5.2.9.- RMN de  $^{13}\text{C}$  (en ppm)<sup>a</sup> para las ferroceniliminas de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}'\}] [(1a_L)\text{-}(1h_L)]$ .

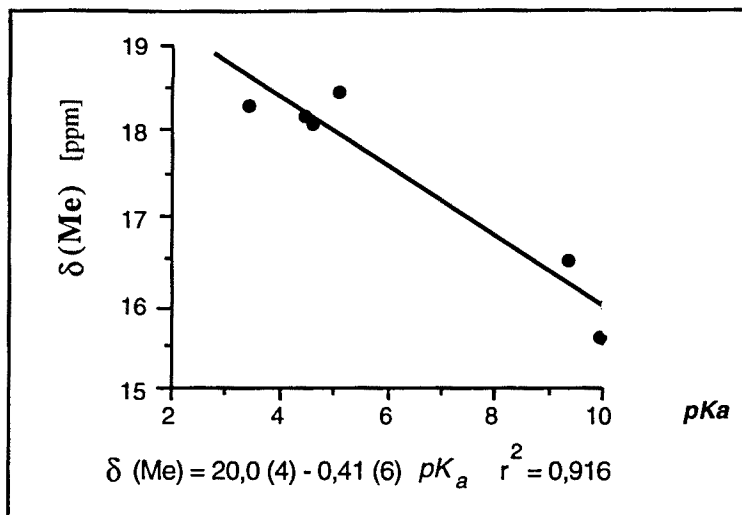
$\text{CH}_3$	C(2), C(5)	C(3), C(4)	Cp	N-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	C <sub>ipso</sub> '	C( $\alpha$ ), C( $\alpha'$ )	C( $\beta$ ), C( $\beta'$ )	C( $\gamma$ )	CH <sub>3</sub> (R')	C=N
1a <sub>L</sub>	18,09	68,85	71,27	69,97	---	---	128,87	122,99	119,76	---	167,83
1b <sub>L</sub>	18,16	68,28	70,65	69,37	---	---	130,28	126,30	118,95	17,95	166,53
1c <sub>L</sub>	18,46	68,77	71,13	69,91	---	---	<sup>b</sup>	123,00	---	20,90	167,98
1d <sub>L</sub> <sup>c</sup>	16,47	67,87	70,22	69,16	54,98	---	<sup>b</sup>	128,36	127,51	---	---
1e <sub>L</sub>	16,39	67,87	70,25	69,15	53,05	---	<sup>b</sup>	130,02	126,50	19,39	<sup>b</sup>
1f <sub>L</sub>	16,59	67,86	70,24	69,17	52,46	---	148,28	127,61	126,75	---	168,49
1g <sub>L</sub>	15,58	67,64	70,00	69,15	53,48	37,31	<sup>b</sup> 129,00	127,03	129,20	---	<sup>b</sup>
1h <sub>L</sub> <sup>d</sup>	18,30	68,48	70,93	69,48	---	---	<sup>c</sup>	<sup>e</sup>	<sup>e</sup>	---	168,97

<sup>a</sup> Véase esquema. <sup>b</sup> No observado. <sup>c</sup> Singlete a 81,8ppm debida al C<sub>ipso</sub>. <sup>d</sup> Singlete a 83,6ppm, C<sub>ipso</sub>. <sup>e</sup> No se han asignado las señales correspondientes al grupo naitilo.



La figura 5.3.6. muestra la representación gráfica de los desplazamientos químicos del carbono metílico en estos compuestos frente a los valores del  $pK_a$  de la amina, en la que puede apreciarse que existe una correlación entre ambos.

Figura 5.3.6.



Esta relación es consistente con los resultados obtenidos a partir de los estudios electroquímicos de los ligandos, que se comentan en el capítulo 6 de esta Memoria y que muestran que para cada una de las series de las bases de Schiff de fórmulas generales  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}'\}]$   $\{\text{R}=\text{CH}_3$  (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**)  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>** y **2h<sub>L</sub>**-**2i<sub>L</sub>**) y  $\text{H}\}$  un aumento en la basicidad del nitrógeno dador, condicionada por el grupo  $\text{R}'$ , facilita considerablemente la oxidación del hierro(II) en estas sustancias.

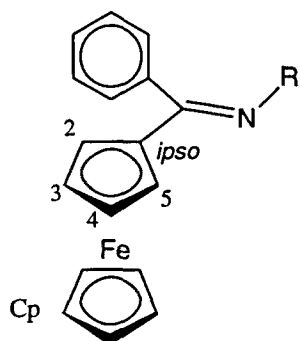
A pesar de que hubiese sido interesante llevar a cabo una representación análoga a la mostrada en la figura 5.3.6 entre las resonancias de los carbonos cuaternarios del grupo fenílico ( $\text{C}_{ipso}$ , fenilo) en las bases de Schiff derivadas del benzoilferroceno,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}'\}]$ , ésto no ha sido factible debido a que la señal debida a este núcleo es muy poco intensa y por tanto en muchas ocasiones no se ha logrado observarla (Tabla 5.3.10.).

Otra característica importante de los espectros de RMN de carbono-13 de estos ligandos (tablas 5.3.9 - 5.3.11.) es la existencia de una señal que aparece en la zona de campos bajos (entre 160,0 y 170,0 ppm) y que se asigna al carbono del grupo funcional  $>\text{C}=\text{N}$ -. No obstante, y debido al Efecto Nuclear Overhauser de este carbono en las bases de Schiff derivadas de ferrocenilcetonas, en algunas ocasiones es difícil de detectar debido a su baja intensidad.

**Tabla 5.3.10.-** Selección de desplazamientos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  <sup>a</sup> para las ferrocenilimas de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}'\}]$  (**2a<sub>L</sub>**- **2i<sub>L</sub>**).

	Cp	C(2),C(5)	C(3),C(4)	C <sub>ipso</sub>	N-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> (R')	>C=N-
<b>2a<sub>L</sub></b>	70,08	70,25	<i>b</i>	<i>c</i>	—	—	<i>c</i>
<b>2b<sub>L</sub></b>	69,60	69,90	70,92	83,65	—	19,03	169,99
<b>2c<sub>L</sub></b>	70,21	70,41	71,47	83,81	—	21,39	170,68
<b>2d<sub>L</sub></b>	69,33	69,07	70,25	84,06	54,27	—	<i>c</i>
<b>2e<sub>L</sub></b>	69,61	69,57	68,34	84,42 <sup>d</sup>	53,99	18,57	170,69
<b>2f<sub>L</sub></b>	69,35	70,43	69,14	84,78	54,04	—	171,85
<b>2h<sub>L</sub></b> <sup>e</sup>	69,67	70,02	71,15	83,10	—	—	170,99
<b>2i<sub>L</sub></b> <sup>e</sup>	69,52	69,75	70,52	83,40	—	—	168,51

<sup>a</sup> La numeración de los átomos se refiere al esquema mostrado en la parte inferior. <sup>b</sup> Enmascarado por la resonancia del grupo Cp y {C(2),C(5)}. <sup>c</sup> No observada. <sup>d</sup> Poco intensa. <sup>e</sup> Corresponde al isómero *anti*-.



Por otra parte, la resonancia del carbono metilénico en los ligandos que provienen de la condensación de aminas de fórmulas generales  $\text{R-CH}_2\text{-NH}_2$  (donde R es bien el fenilo o un grupo ferrocenilo), suele aparecer como un singulete en torno a 50,0-65,0 ppm, mientras que para los compuestos que poseen la unidad  $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$  enlazada al nitrógeno imínico se observa además otra señal desplazada ligeramente a campos mayores (*ca.* 30,0-40,0 ppm) que se atribuye al carbono metilénico más alejado del heteroátomo.

Al margen de estas consideraciones, los espectros de las bases de Schiff muestran además las resonancias correspondientes a los carbonos fenílico y a los sustituyentes  $\text{CH}_3$  en los anillos aromáticos. Para los compuestos que poseen el sustituyente naftilo, los espectros presentan mayor complejidad en la zona comprendida entre 125,0-140,0 ppm debido a la existencia de un gran número de señales, muchas de ellas cuaternarias, que corresponden a los distintos tipos carbono presentes en el sistema bicíclico,  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$ .

**Tabla 5.3.11.-** Selección de desplazamientos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  (en ppm) para las bases de Schiff derivadas de ferrocenilaminas de fórmulas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-N=C(R)R'}\}]^a$ .

A) $n=2$							
	-N=CH-	C <sub>p</sub>	C(2),C(5)	C(3),C(4)	-CH <sub>2</sub> -N-	-CH <sub>2</sub> -	Otras
<b>3k<sub>L</sub></b>	158,00	68,53	67,37	68,41	63,01	31,30	131,41; 129,78; 128,29; 127,01
<b>3l<sub>L</sub></b>	157,35	69,65	69,00	67,88	64,17	31,57	135,14;130,70;129,12
<b>3m<sub>L</sub></b>	161,18	68,56	67,34	64,17	64,17	31,64	138,25;137,01;129,26
<b>3n<sub>L</sub></b>	161,64	68,51 <sup>b</sup>	70,49 <sup>b,c</sup>	67,35 <sup>b,c</sup>	62,91	31,38	
		69,13	<sup>c</sup>	<sup>c</sup>			
<b>3o<sub>L</sub></b>	—	68,52	67,75	67,29	53,11	30,96	11,96 (CH <sub>3</sub> )
		69,19	67,30	70,18			
B) $n=1$							
	-N=CH-	C <sub>p</sub>	C(2),C(5)	C(3),C(4)	-CH <sub>2</sub> -N-	Otras	
<b>4j<sub>L</sub></b>	160,86	68,54	68,29	68,67	60,03		130,59; 128,56 y 128,13
<b>4k<sub>L</sub></b>	158,27	68,05	68,74	68,41	60,90		131,98; 130,25; 128,85; 127,50; 135,64 y 133,75

<sup>a</sup> La numeración de los átomos se refiere al esquema mostrado en la parte inferior. <sup>b</sup> Los datos corresponden al grupo ferrocenilo proveniente de la amina. <sup>c</sup> Las señales correspondientes a los dos anillos sustituidos aparecen solapadas.

### 5.3.2.2.- Espectros de los compuestos ciclopaladados

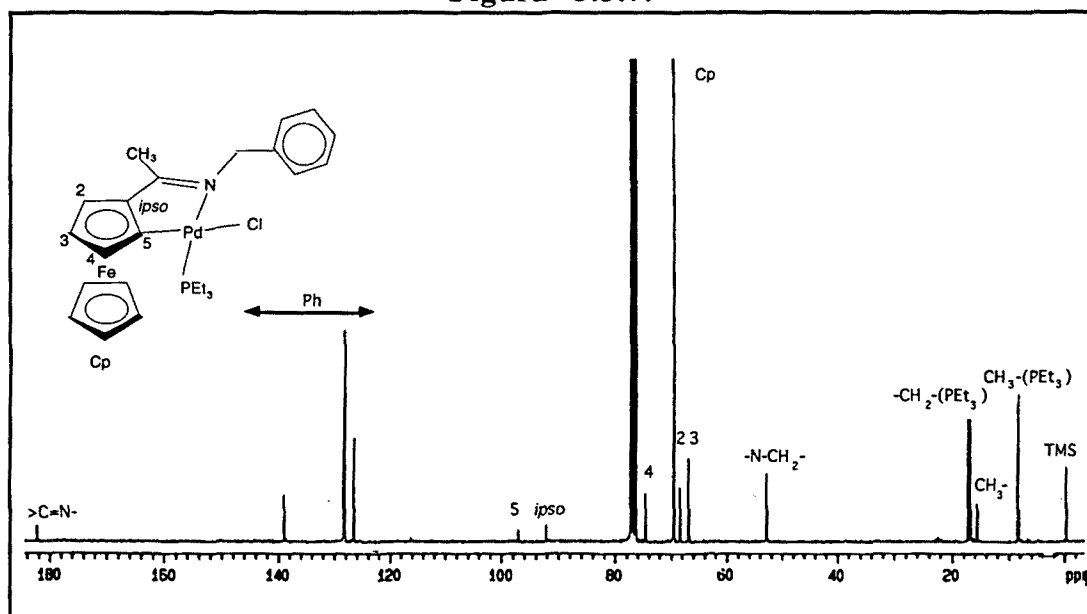
El interés que presenta el estudio de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los nuevos compuestos ciclopaladados radica por una parte en que permiten: *a)* confirmar de un modo inequívoco cuál es la posición sobre la que se ha producido la metalación, o lo que es equivalente, deducir el tamaño y la estructura del paladociclo formado, y *b)* esclarecer la influencia del intercambio de un enlace  $\sigma(\text{C-H})$  por el  $\sigma(\text{Pd-C})$  sobre la agrupación ferrocenilo. Tal y como ya se ha comentado en el capítulo precedente de esta Memoria, se ha logrado preparar diversos tipos de metalociclos *vía* la activación ya sea de enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo-H}})$  o  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferrocenilo-H}})$ . En el primer caso se han obtenido sistemas [5,6] bicíclicos en los que el paladio se encuentra unido a un carbono del grupo fenilo, mientras que en el segundo, el metalociclo está fusionado con el anillo pentagonal sustituido del grupo ferrocenilo. El hecho de que se active uno u otro enlace modifica substancialmente el número de señales en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  y por ello parece indicado comentar los resultados obtenidos basándonos en el tipo de enlace formado, ya sea  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferrocenilo}})$  o  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$ .

Por otra parte, debe destacarse el hecho de que debido a la escasa solubilidad de los compuestos diméricos con ligandos puente cloro, no ha sido posible registrar los espectros de RMN de carbono-13 de estos derivados; en consecuencia, los estudios que se comentan a continuación están restringidos a los complejos monoméricos del tipo  $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}(\text{L})]$  donde L es prácticamente siempre trifenilfosfina.

#### *a) Compuestos ciclopaladados con enlaces $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferrocenilo}})$ .*

Las señales más significativas de los espectros de estos compuestos son las que corresponden a los carbonos del grupo ferrocenilo y en particular, a la región comprendida entre 66,0-80,0 ppm. En todos los casos los espectros muestran un singlete muy intenso en torno a 68,0-71,0 ppm (ligeramente desplazada hacia campos más altos que en el ligando libre), que se asigna a los carbonos del anillo  $\text{C}_5\text{H}_5$  (Tablas 5.3.12 - 5.3.14). Por otra parte y puesto que la formación del paladociclo produce un descenso en la simetría, la resonancia debida a los carbonos {C(3), C(4)}, que eran equivalentes en los ligandos libres (véase sección 5.3.2.1), aparece desdoblada en dos. Finalmente, y también en esta región del espectro se observa otra señal debida al carbono {C(2)}. En la figura 5.3.7, se muestra a título ilustrativo el espectro de RMN de carbono-13 del compuesto  $[\text{Pd}\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{Fe}\}[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}]\text{Cl}(\text{PEt}_3)]$  (**1d<sub>F</sub>**) con la asignación correspondiente.

Figura 5.3.7.



Las resonancias correspondientes a los otros dos carbonos del grupo ferrocenilo,  $C_{ipso}$  y el metalado  $\{C(5)\}$ , presentan una baja intensidad debido al *Efecto Nuclear Overhauser* y únicamente se han logrado observar cuando los espectros de las muestras se han acumulado durante períodos prolongados, del orden de 24-48 h. La señal correspondiente a este último aparece como un doblete sensiblemente desplazado hacia campos menores con respecto al ligando libre (ca. 20,0 ppm). No obstante, esta variación es inferior a la encontrada en la bibliografía para complejos ciclopaladados con enlaces  $\sigma(\text{Pd}-C_{sp^2}, \text{fenilo})$  (del orden de 30 ppm). La multiplicidad de esta señal es debida al acoplamiento a dos enlaces con el fósforo.

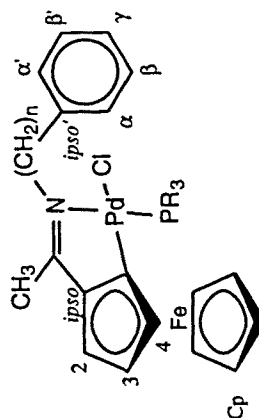
Por otra parte, la formación del paladociclo también modifica la posición de la resonancia del carbono  $C_{ipso}$  del grupo ferrocenilo en el mismo sentido, es decir, desplazándose hacia campos inferiores, aunque en este caso la diferencia es menor: unas 6 ppm aproximadamente.

Para los compuestos ciclopaladados suele observarse un doblete en la región 175,0-185,0 ppm que se asigna al carbono imínico  $>C=N-$ . Como puede comprobarse al comparar los datos de las tablas 5.3.12 - 5.3.14, esta señal se desplaza a campos menores con respecto al ligando libre, es decir, la formación del enlace  $\sigma(\text{Pd}-C)$  produce un desapantallamiento. Nuevamente la multiplicidad de la señal es debida al acoplamiento entre el carbono imínico y el fósforo.

Tabla 5.2.13.- RMN de  $^{13}\text{C}$  (en ppm)<sup>a</sup> para los compuestos ciclopaladados de fórmula general  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}\}]\text{Cl}(\text{PR})_3$ ] (con  $\text{R}'' = \text{Ph}$ <sup>b</sup> (1a<sub>F</sub>-1g<sub>F</sub>) y con  $\text{R}'' = \text{PEt}_3$ <sup>c</sup> (1d<sub>E</sub>)).

$\text{CH}_3^d$	C(2)	C(3)	C(4)	Cp	N-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> -	C <sub>ipso</sub> (R)	C(α),C(α')	C(β),C(β')	C(γ)	CH <sub>3</sub> (R')	>C=N <sup>d</sup>
17,03	69,22	67,06	69,15	70,53	---	---	ε	128,27	123,54	125,34	---	ε
17,02	69,16	67,06	69,09	---	---	---	145,21	128,90	123,34	ε	21,11	181,42
16,46	68,70	66,96	68,63	70,65	54,18	---	139,78	130,97	127,45	ε	---	ε
15,82	68,68	67,14	69,77	69,77	53,08	---	139,08	128,46	126,76	---	---	182,44
16,11	68,67	66,85	68,66	70,66	51,92	---	138,10	128,94	126,80	127,08	---	ε
15,86	68,39	66,48	68,31	70,08	50,24	---	137,25	130,61	126,40	---	---	184,57
15,08	68,69	66,95	68,61	70,96	53,67	37,06	140,21	129,91	128,68	126,69	---	181,03

<sup>a</sup> La numeración de los átomos se refiere al esquema mostrado en la parte inferior. <sup>b</sup> En estos casos se observan además cuatro dobletes debidos a los cuatro tipos de átomos de carbono de los grupos fenílicos del ligando PPh<sub>3</sub> (C<sub>ipso</sub>: 131, Cα: 135, Cγ: 129 y Cβ: 128 ppm.). <sup>c</sup> Se aprecian además dos dobletes debidos a los dos tipos de átomos de carbono del ligando PEt<sub>3</sub> 17,20 y 8,57 ppm. <sup>d</sup> Doblete debido al acoplamiento con el fósforo. <sup>e</sup> No observada. <sup>f</sup> En el espectro se aprecian además dos señales muy poco intensas a 101,72 (doblete, debido al carbono metalado, y a 90,12 ppm (debido al carbono ipso del anillo C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), y a 92,56 y 97,20 ppm que se asignan al al carbono ipso del anillo C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> y al carbono metalado. <sup>h</sup> Dos señales muy poco intensas a 101,72 (doblete, debido al carbono metalado), y a 91,19 ppm (debido al carbono ipso del anillo C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>).



Para los compuestos de fórmulas  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}']}\}\text{Cl}(\text{PR}''_3)]$  (tabla 5.3.12), la resonancia del grupo  $\text{CH}_3$  aparece ligeramente desplazada hacia campos mayores que en los ligandos libres (véase Tabla 5.3.9) y en forma de doblete, por el mismo motivo que el reseñado en los párrafos anteriores. Estos hechos indican que el acoplamiento entre el fósforo y los átomos de carbono ( $\text{C}_{ipso}$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$  y el metílico) se produce a través del grupo funcional.

Al margen de estas características comunes a todos los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los derivados paladocíclicos con enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{sp^2}$ , ferroceno), en los compuestos con grupos metilénicos unidos al nitrógeno imínico también suelen observarse en el espectro otras señales en el rango 30,0-67,0 ppm que se asignan a los carbonos de las entidades  $-(\text{CH}_2)_n-$  ( $n=1, 2$ ). Finalmente conviene comentar que la región comprendida entre 120,0-150,0 ppm suele presentar un gran número de absorciones debidas a los carbonos de los grupos fenílicos o del naftilo.

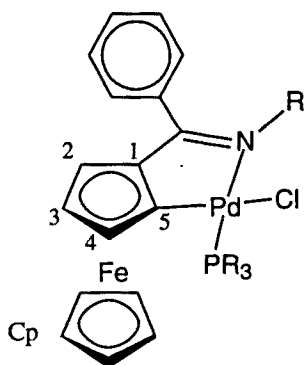
En los espectros de los derivados con trifenilfosfina aparecen además cuatro dobletes en torno a 131, 135, 128 y 129 ppm, que se asignan a los distintos tipos de carbonos no equivalentes de los anillos fenílicos ( $\text{C}_{ipso}$ ,  $\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}_\beta$  y  $\text{C}_\gamma$ ), mientras que para los complejos con trietilfosfina (**1d<sub>E</sub>**, **2e<sub>E</sub>**) suelen apreciarse en la zona de campos más altos dos dobletes (a 8,5 y 17,2 ppm) que se asignan a los carbonos de los grupos metílicos ( $-\text{CH}_3$ ) y metilénicos ( $\text{P}-\text{CH}_2-$ ) de estos ligandos (véanse tablas 5.3.12 y 5.3.13 y figura 5.3.7).

En el compuesto ciclometalado *exocíclico*  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5]}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**4j<sub>F</sub>**) las bandas correspondientes al ferroceno son de menor intensidad que en el resto de derivados ciclopaladados. La causa de esta diferencia puede ser el comportamiento dinámico, responsable también del ensanchamiento de las señales en el espectro de resonancia magnética nuclear de protón.

**Tabla 5.3.14.-** Selección de señales de RMN de  $^{13}\text{C}$  (en ppm)<sup>a</sup> para compuestos de fórmula  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PR}''_3)]$ .

	C(2)	C(3)	C(4)	C(Cp)	N-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> (R')	>C=N-
2a <sub>F</sub>	70,02	69,92	70,25	70,81	—	—	183,44
2b <sub>F</sub> <sup>b,c</sup>	69,71	69,84	70,12	70,94	—	20,56	183,80
	69,52	69,92	69,87	71,94	—	19,76	183,75
2c <sub>F</sub> <sup>d</sup>	69,57	69,57	70,60	70,79	—	21,11	183,18
2d <sub>F</sub> <sup>e</sup>	<i>f</i>	69,41	69,58	70,33	54,27	—	183,27
2e <sub>F</sub> <sup>g</sup>	69,12	69,06	68,91	70,83	54,14	19,77	<i>f</i>
2e <sub>E</sub> <sup>h</sup>	69,07	74,97	75,09	69,93	52,00	19,14	184,21
2f <sub>F</sub> <sup>i</sup>	69,43	69,14	69,36	70,86	58,98	—	<i>f</i>

<sup>a</sup> La numeración de los átomos se refiere al esquema mostrado en la parte inferior. <sup>b</sup> Dos especies rotaméricas presentes en disolución; véase el texto. <sup>c</sup> Señales adicionales a 91,43 y 91,68 ppm {C(1)}, y a 101,55 y 103,61 ppm {C(5)}. <sup>d</sup> Señal a 91,12 ppm {C(1)}. <sup>e</sup> Otras señales a 91,08 {C(1)} y 102,10, doblete, {C(5)}. <sup>f</sup> No observada. <sup>g</sup> Superpuesto a la resonancia de C(3). <sup>h</sup> Dos dobletes adicionales a 17,13 y 8,62 ppm debidas a los dos tipos de carbono de la trietilfosfina. Además se observan dos señales poco intensas a 91,5 {C(1)} y 98,2 ppm {C(5)}. <sup>i</sup> Señal adicional a 91,33, baja intensidad, {C(1)}.

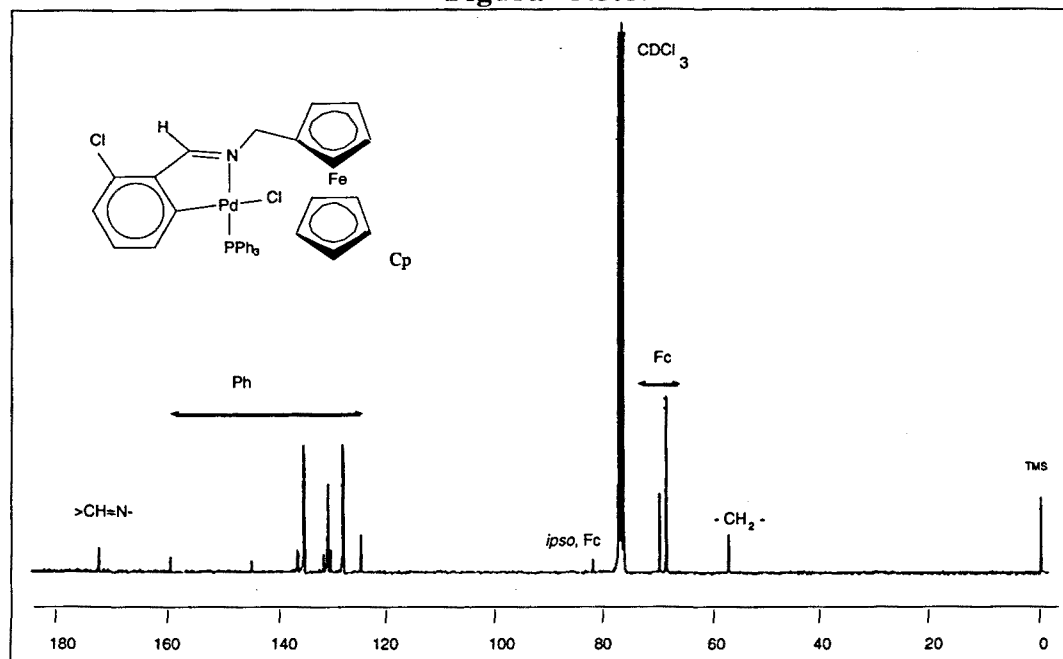


*b) Compuestos con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{sp^2}$ , fenilo).*

A diferencia de lo que ocurre con los derivados ciclometalados con enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{sp^2}$ , ferroceno), la zona correspondiente al grupo ferrocenilo prácticamente no varía con respecto a las iminas libres, (véase sección 5.3.2.1.) ni en el número de señales ni en su disposición relativa; de hecho, este dato es indicativo de que se ha metalado un carbono fenílico. En cambio en la zona aromática, la situación es algo más compleja: por una parte, las señales debidas a la trifenilfosfina aparecen en la misma zona que el anillo metalado; además, la anisotropía paramagnética inducida por los anillos de la fosfina induce variaciones en los desplazamientos de los carbonos. En la figura 5.3.8 se muestra el espectro de RMN de carbono-13 del compuesto  $[\text{Pd}\{[2\text{-Cl-C}_6\text{H}_3\text{-C}(\text{H})=\text{N-CH}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (4k<sub>F</sub>).



Figura 5.3.8.



El carbono metalado aparece a unas 158-160 ppm, desplazados a campos más bajos que el ligando libre (Tabla 5.3.14). La posición de esta señal es consistente con los datos publicados recientemente en la bibliografía<sup>21-24</sup>, y aparece desdoblada debido al acoplamiento con el fósforo. Las constantes de acoplamiento en los compuestos  $[\text{Pd}\{\text{[2-R-C}_6\text{H}_3\text{-C(H)=N-CH}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)]Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\text{Cl(PPh}_3\text{)}]$  son de 12,4 Hz cuando R=H (**4j<sub>F</sub>**) y de 10,5 Hz en cuando R=Cl (**4k<sub>F</sub>**).

El carbono imínico aparece a campos muy bajos (aproximadamente a 170 ppm), formando también un doblete debido al acoplamiento con el fósforo, si bien la constante  $^3J(\text{C-P})$  es menor aquí que la correspondiente al carbono metalado, debido a la mayor distancia entre el carbono imínico y el fósforo. De hecho, la constante  $^3J(\text{C-P})$  es de 4,3 Hz en **4j<sub>F</sub>** y 4,1 Hz en (**4k<sub>F</sub>**), mientras que al aumentar la cadena alquílica sólo se aprecia un singulete.

**Tabla 5.2.14.-** Selección de señales de RMN de  $^{13}\text{C}$  (en ppm)<sup>a,b</sup> para compuestos ciclotmetalados de fórmula  $[\text{Pd}\{\text{[2-R-C}_6\text{H}_3\text{-C(H)=N-CH}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)]Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\text{Cl(PPh}_3\text{)}]$ , {R=H (**4j<sub>F</sub>**), Cl (**4k<sub>F</sub>**)}.

	C(1)	C(2),C(5)	C(3),C(4)	Cp	N-CH <sub>2</sub>	CH=N <sup>c</sup>	C <sub>met</sub> <sup>c</sup>
<b>4j<sub>F</sub></b> <sup>d</sup>	82,46	70,67	<sup>e</sup>	69,35	57,10	174,17	158,08
<b>4k<sub>F</sub></b> <sup>f</sup>	82,09	69,98	68,87	67,79	57,13	172,29	159,55

<sup>a</sup> La nomenclatura es análoga a los esquemas mostrados en las páginas precedentes. <sup>b</sup> Se aprecian cuatro dobletes en torno a 128, 129, 131 y 135 ppm debidas a los cuatro tipos de carbono de los anillos de la trifenilfosfina. <sup>c</sup> Doblete poco intenso debido al acoplamiento con el fósforo. <sup>d</sup> Otras resonancias debidas a los carbonos ferrocénicos de la imina: 124,42; 128,30; 131,09; 132,09; 138,67 ppm. <sup>e</sup> Solapada con la señal del Cp. <sup>f</sup> Otras resonancias (véase <sup>d</sup>) 124,80; 130,85; 144,94; 137,02 ppm.

## 5.3.3.- RMN de fósforo-31:

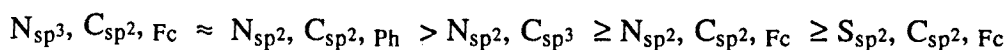
Los compuestos ciclometalados con ligando fosfina [ $\overline{\text{Pd}(\text{C}^{\text{N}})\text{Cl}(\text{PR}^{\text{n}})_3}$ ] se han caracterizado además mediante resonancia magnética nuclear de fósforo-31. Los espectros de los compuestos que poseen estructuras *endocíclicas* con enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno) y ligandos trifenilfosfina, muestran en la mayoría de los casos una única señal en forma de singulete en el intervalo 35,5-39,5ppm (Tabla 5.3.15), mientras que en los que poseen enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ , fenilo) la señal aparece por lo general entre 41,0 y 43,0 ppm.

**Tabla 5.3.15.-** Desplazamientos químicos del fósforo-31 (en ppm) en los compuestos ciclopaladados con ligandos fosfina.

	$\delta^{31}\text{P}$
<i>I- Paladociclos de 5 eslabones endocíclicos con enlace <math>\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}</math>, ferroceno)</i>	
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ ( <b>1a<sub>F</sub></b> )	37,87
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ ( <b>1b<sub>F</sub></b> )	37,53
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ ( <b>1c<sub>F</sub></b> )	37,64
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ ( <b>1d<sub>F</sub></b> )	37,48
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PEt}_3)}]$ ( <b>1d<sub>E</sub></b> )	30,40
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ ( <b>1e<sub>F</sub></b> )	37,28
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ ( <b>1f<sub>F</sub></b> )	37,40
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ ( <b>1g<sub>F</sub></b> )	37,15
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_{10}\text{H}_7]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ ( <b>1h<sub>F</sub></b> )	37,48
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ ( <b>2a<sub>F</sub></b> )	37,85
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ <sup>a</sup> ( <b>2b<sub>F</sub></b> )	37,50
	39,70
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ ( <b>2c<sub>F</sub></b> )	37,70
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ ( <b>2d<sub>F</sub></b> )	37,30
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ ( <b>2e<sub>F</sub></b> )	37,30
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PEt}_3)}]$ ( <b>2e<sub>E</sub></b> )	30,56
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ ( <b>2f<sub>F</sub></b> )	37,50
$[\overline{\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_{10}\text{H}_7]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)}]$ <sup>a</sup> ( <b>2h<sub>F</sub></b> )	37,44
	37,97

$[\text{Pd}\{\overline{[\text{Fc}'\text{-C(H)=N-(CH}_2)_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)]Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>3n<sub>F</sub></b> )	37,29
$[\text{Pd}\{\overline{[\text{Fc}'\text{-C(CH}_3\text{)=N-(CH}_2)_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)]Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>3o<sub>F</sub></b> )	35,67
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C(H)=N=N=C(H)-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)]Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>8p<sub>F</sub></b> )	38,90
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C(CH}_3\text{)=N-}]\text{Cl}(\text{PPh}_3)]_2^b$ ( <b>8q<sub>F</sub></b> )	<i>meso</i> 38,40 - 37,40 <i>racémico</i> 37,73 - 37,07
<b>II- Paladociclos de 5 eslabones endocíclicos con enlace <math>\sigma(\text{Pd-C}_{sp^2}</math>, fenilo)</b>	
$[\text{Pd}\{\overline{[\text{C}_6\text{H}_4\text{-C(H)=N-(CH}_2)_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)]Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>3j<sub>F</sub></b> )	43,00
$[\text{Pd}\{\overline{[2\text{-Cl-C}_6\text{H}_3\text{-C(H)=N-(CH}_2)_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)]Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>3k<sub>F</sub></b> )	41,60
$[\text{Pd}\{\overline{[\text{C}_6\text{H}_4\text{-C(H)=N-CH}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)]Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>4j<sub>F</sub></b> )	42,42
$[\text{Pd}\{\overline{[2\text{-Cl-C}_6\text{H}_3\text{-C(H)=N-CH}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)]Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>4k<sub>F</sub></b> )	41,50
<b>III- Paladociclos de 5 eslabones exocíclicos con enlace <math>\sigma(\text{Pd-C}_{sp^2}</math>, ferroceno)</b>	
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-CH}_2\text{-N=C(H)-C}_6\text{H}_5\text{]}\}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>4j<sub>F'</sub></b> )	34,50
<b>IV- Paladociclos de 6 eslabones exocíclicos con enlace <math>\sigma(\text{Pd-C}_{sp^2}</math>, ferroceno)</b>	
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-(CH}_2)_2\text{-N=C(H)-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Cl}_2\text{]}\}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>3l<sub>F'</sub></b> )	37,58
<sup>a</sup> Dos singuletes debido a la existencia de dos rotámeros en disolución. <sup>b</sup> Véase el texto.	

La comparación de los desplazamientos químicos reseñados en la Tabla 5.3.15 para los compuestos *endocíclicos* con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{sp^2}$ , ferroceno) y ligando trifenilfosfina con los ya descritos en la bibliografía  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3)_2\text{]}\}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (40,1 ppm) y  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C(S)(N(CH}_3)_2\text{)]}\}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (32,1 ppm) <sup>25</sup> permite deducir claramente la influencia del átomo dador, N<sub>sp<sup>3</sup></sub>, N<sub>sp<sup>2</sup></sub> o S sobre el fósforo del grupo PPh<sub>3</sub> situado en *trans*, así como del tipo de carbono metalado, tal y como se muestra en la siguiente secuencia, en la que se han clasificado los diferentes tipos de ciclos según el valor de  $\delta(^{31}\text{P})$ .



El compuesto  $[\text{Pd}\{\overline{[2\text{-Cl-C}_6\text{H}_3\text{-C(H)=N-(CH}_2)_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{)]Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}\}}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]_2$  (**3l<sub>2F'</sub>**), en el que se ha abierto el metalociclo, tiene dos fosfinas situadas

en posición *trans* con respecto al paladio. En su espectro se puede apreciar una única señal a 29,03 ppm, de acuerdo con los valores que aparecen en la bibliografía para derivados análogos con iminas orgánicas de tipo  $[\text{Pd}(\overline{\text{C}}\text{N})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ .<sup>4</sup>

Los espectros de los compuestos  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4)=\overline{\text{N}}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**2b<sub>F</sub>**),  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4)=\overline{\text{N}}\text{-C}_{10}\text{H}_7]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**2h<sub>F</sub>**), y  $[\text{Pd}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\overline{\text{N}}\text{-}]_2\}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**8q<sub>F</sub>**) son más complejos y merecen un comentario adicional.

En los espectros de los complejos **2b<sub>F</sub>** y **2h<sub>F</sub>** se observan dos singuletes de intensidades relativas 1:1, a 37,5/39,7 ppm y 37,44/37,99 ppm, respectivamente (Tabla 5.3.15). Esta duplicidad de señales se asigna a la existencia de dos especies rotámicas presentes en disolución. Esta interpretación es consistente con los resultados obtenidos a partir de los estudios espectroscópicos tanto de <sup>1</sup>H como de <sup>13</sup>C comentados en las dos secciones precedentes de esta Memoria.

Mucho más interesante es el espectro de RMN de <sup>31</sup>P del compuesto tetranuclear  $[\text{Pd}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\overline{\text{N}}\text{-}]_2\}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (**8q<sub>F</sub>**), que posee el ligando del tipo azina, en el que aparecen cuatro singuletes en la zona correspondiente al ferroceno ciclometalado. Esta multiplicidad de señales, al igual que la observada en el espectro de resonancia magnética nuclear de protón (tabla 5.3.8.), se debe a la existencia de dos diastereómeros, cada uno de ellos en dos conformaciones distintas, tal y como se ha mostrado en el capítulo 4.

#### 5.4.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Buu-Hoï, N. P.; Saint-Ruf, G. *Bull. Soc. Chim. France* (1968), **6**, 2489
- (2) Bellamy, L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules.*; Chapman and Hall: 1975, pp 299.
- (3) Onoue, H.; Moritani, I. *J. Organomet. Chem.* (1972), **43**, 431.
- (4) Albert, J.; Granell, J.; Sales, J. *J. Organomet. Chem.* (1984), **273**, 393.
- (5) Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos.*; 1ª ed.; Alhambra: Madrid, 1980.
- (6) Rosenblum, M. *J. Am. Chem. Soc.* (1959), **81**, 4530.
- (7) Rosenblum, M.; Howells, W. G. *J. Amer. Chem. Soc.* (1962), **84**, 1167.
- (8) Deacon, G. B.; Green, J. H. S. *Spectrochim. Acta* (1968), **24A**, 845.
- (9) Kaesz, H. D.; Stone, F. G. A. *Spectrochim. Acta* (1959), **15**, 360.
- (10) Green, J. H. S. *Spectrochim. Acta* (1968), **24A**, 157.
- (11) Houlton, A.; Jasim, N.; Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Cunningham, D.; McArdle, P.; Higgins, T. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans* (1992), 2235.
- (12) López, C.; Sales, J.; Solans, X.; Zquiak, R. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* (1992), 2321.
- (13) Hansch, C.; Leo, A. *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry & Biology.*; John Wiley: New York; 1978.
- (14) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* (1991), **91**, 165.
- (15) *Beilstein Handbuch der Organische Chemie. Vierte Auflage. Bande 12-14.*; Springer-Verlag.: Heidelberg 1988.
- (16) Gaunt, J. G.; Shaw, B. L. *J. Organomet. Chem.* (1975), **102**, 511.
- (17) Albert, J.; Gómez, M.; Granell, J.; Sales, J.; Solans, X. *Organometallics* (1990), **9**, 1405.
- (18) Albert, J.; Ceder, R. M.; Gomez, M.; Granell, J.; Sales, J. *Organometallics* (1992), **11**, 1536.
- (19) Houlton, A.; Miller, J. R.; Roberts, R. M. G.; Silver, J. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans* (1991), 467.
- (20) Ranson, R. J.; Roberts, R. M. G. *J. Organomet. Chem.* (1984), **260**, 307.
- (21) García-Ruano, J. L.; López-Solera, I.; Masaguer, J. R.; Monge, M. A.; Navarro-Raninger, C.; Rodriguez, J. H. *J. Organomet. Chem.* (1994), **476**, 111.
- (22) Steel, P. J.; Caygill, G. B. *J. Organomet. Chem.* (1987), **327**, 101.
- (23) Granell, J.; Sáinz, D.; Sales, J.; Solans, X.; Font, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986), 1785.

- (24) Ceder, R.; Sales, J.; Solans, X.; Font, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986), 1351.
- (25) Nonoyama, M.; Hamamura, K. *J. Organomet. Chem.* (1991), **407**, 271.

