

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

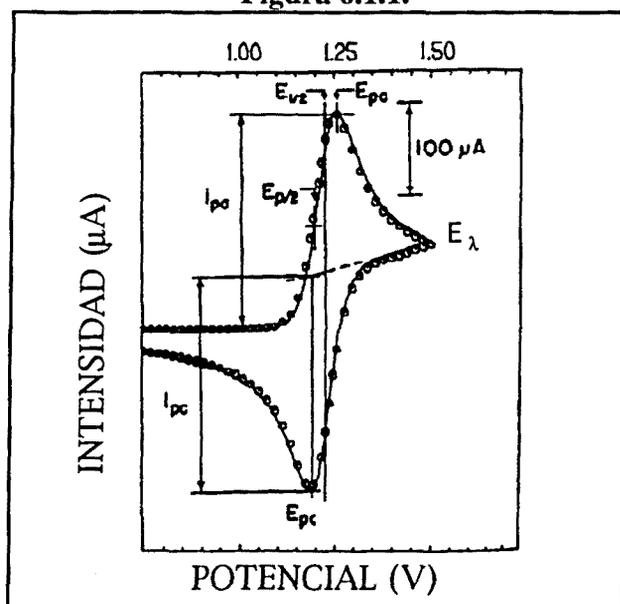
Memoria presentada en el Departament de  
Química Inorgànica de la Universitat de  
Barcelona para aspirar al grado de Doctor en  
Química por Ramón Bosque Pueyo.



## 6.1.- CONSIDERACIONES GENERALES

Una de las técnicas electroanalíticas más utilizadas en la actualidad es la voltametría cíclica, basada en la medida de la intensidad eléctrica al aplicar diversos potenciales. El fundamento es el siguiente: partiendo de un potencial inicial,  $E_i$  -en el que no se produce ninguna reacción redox-, se aplica una variación lineal hasta llegar a un momento en que éste es lo suficientemente elevado para que se inicie la oxidación, con lo que la intensidad eléctrica (corriente anódica) comienza a aumentar, hasta llegar a un valor máximo,  $E_{pa}$ , correspondiente al momento en que se agota la especie electroquímicamente activa en las inmediaciones del electrodo; a resultas de ello, la intensidad comienza a descender. Cuando se llega al potencial de inversión,  $E_\lambda$ , se invierte la variación del potencial; al disminuir éste, llega un momento en que la especie previamente oxidada se empieza a reducir, dando lugar a una corriente catódica, que va aumentando hasta llegar a un máximo ( $E_{pc}$ ). Cuando la especie oxidada cerca de la superficie del electrodo se consume por completo, se vuelve a la situación de partida<sup>1</sup>. La figura 6.1.1. muestra la relación intensidad-potencial para una reacción redox (conocida habitualmente como *voltamograma cíclico*), que proporciona rápidamente información sobre los parámetros termodinámicos y cinéticos del sistema.

Figura 6.1.1.



Dado que en esta técnica el transporte de las especies ocurre únicamente por difusión, la medida tiene lugar con la disolución en reposo, y para evitar la migración de los iones electroquímicamente activos se añade un gran exceso de

electrolito soporte -por lo general sales de metales alcalinos o bien de tetraalquilamonio- de forma que sea ésta la única especie que migra.

Uno de los parámetros más interesantes que pueden obtenerse mediante estos estudios es el *potencial de semionda*,  $E_{1/2}$ , que viene dado por el promedio de los potenciales correspondientes al par catiónico ( $E_{pc}$ ) y aniónico ( $E_{pa}$ ):

$$E_{1/2} = 1/2(E_{pa} + E_{pc}) \quad [6.1]$$

En realidad este parámetro depende de las condiciones experimentales<sup>2</sup>. En particular, esta relación se cumple cuando hay una diferencia de al menos 100 mV entre el potencial de pico ( $E_{pc}$  o  $E_{pa}$ ) y el potencial de inversión  $E_{\lambda}$ . El valor de  $E_{1/2}$  es una estimación del obtenido mediante polarografía<sup>3</sup>, y a partir de él es posible calcular el potencial redox estándar,  $E^{\circ}$ , mediante la expresión:

$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R}{D_O} \quad [6.2]$$

Siendo  $D_R$  y  $D_O$  los coeficientes de difusión de las especies oxidada y reducida. Puesto que por lo general,  $D_R \approx D_O$ , entonces

$$E_{1/2} \approx E^{\circ} \quad [6.3]$$

La velocidad de barrido ( $v$ ) es fundamental en esta técnica, ya que controla la escala de tiempo en que se produce el experimento. Los valores habituales suelen oscilar en torno a 100 mV/s, aunque no es extraño encontrar velocidades de barrido de entre 5 y 1000 mV/s, e incluso de 3000 V/s en algunos casos concretos. Por regla general las reacciones de oxidación-reducción suelen clasificarse, dependiendo de la velocidad de transferencia electrónica, en tres grandes grupos<sup>4</sup>:

*a) Reacciones reversibles:* La transferencia electrónica es muy rápida, por lo que la reacción está controlada por la difusión de las especies que participan.

*b) Reacciones cuasi-reversibles:* Son aquellas en que la transferencia electrónica es menos rápida, con lo que la reacción está controlada tanto por este factor como por la difusión.

c) *Reacciones irreversibles*: La velocidad de transferencia de carga es muy baja, por lo que éste es el factor que gobierna la reacción. Por este motivo, los potenciales de semionda obtenidos están desplazados con respecto a los determinados mediante polarografía.

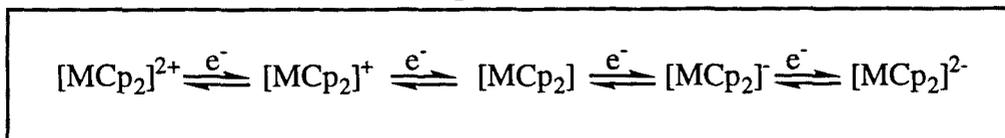
Los criterios que permiten distinguir los diferentes procesos son los que se muestran en la siguiente tabla<sup>4</sup>, en la que  $\Delta E$  es la diferencia entre el pico de oxidación y el de reducción,  $R_{ip}$  el cociente entre la intensidad de ambos picos ( $I_{pa}/I_{pc}$ ),  $v$  la velocidad de barrido y  $n$  el número de electrones transferidos.

	Reversible	Cuasi-reversible	Irreversible
$E$ frente a $v$	Independiente	Dependiente	Dependiente
$\Delta E_p$	$\frac{59}{n}$ mV	$> \frac{59}{n}$ mV	$> \frac{59}{n}$ mV
$R_{ip}$	$\sim 1$	$\neq 1$	$\neq 1$
$I$ frente a $v^{1/2}$	lineal	no lineal	lineal
Forma de onda	No depende de $v$	Depende de $v$	No depende de $v$
Otros	En la práctica, $\Delta E$ aumenta con $v$		Frecuentemente no se observa pico de retorno

Dados los problemas que tiene la determinación de la separación entre los picos anódico y catódico  $\{\Delta E\}$  en la bibliografía se suelen comparar los valores de  $\Delta E$  de la muestra problema con los obtenidos para un sistema reversible de referencia tal como el ferroceno en las mismas condiciones experimentales<sup>5</sup>.

Uno de los sistemas más ampliamente estudiados por esta técnica es el de los metalocenos de fórmula general  $[M(\eta^5-C_5H_5)_2]$ , con  $M= Ni, Fe, Cr, Co...$ , y en particular el ferroceno y sus derivados. *A priori*, cabe esperar que estos compuestos puedan experimentar cuatro procesos redox consecutivos (esquema 6.1.1.)<sup>6</sup>.

### Esquema 6.1.1.



En el caso del ferroceno se han conseguido preparar y caracterizar las especies mononegativa, neutra y los dos cationes, si bien las especies iónicas  $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]^-$  y  $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]^{2+}$  son inestables. La primera únicamente se logra aislar a temperaturas inferiores a  $-30^\circ C$ , mientras que la segunda tiene tendencia a formar productos de descomposición poliméricos que contaminan el electrodo<sup>6</sup>. Por ello, la etapa más estudiada para este compuesto es la que corresponde a la transformación  $Fe(II) \leftrightarrow Fe(III)$ .

Los estudios electroquímicos basados en voltametrías cíclicas para los derivados del ferroceno han puesto de manifiesto que el potencial de oxidación-reducción depende de varios factores entre los que interesa destacar la naturaleza, tipo y posición de los sustituyentes en los anillos, y también la coordinación de otro átomo metálico (M) ya sea en una posición alejada del metaloceno o directamente enlazado a él a través de un enlace  $\sigma(M-C_{sp^2}, \text{ferroceno})$  (figura 6.1.2. A, y B respectivamente).

a) *Influencia de la naturaleza, tipo y posición de los sustituyentes en los anillos del ferroceno.* La facilidad de oxidación del hierro (II) en el ferroceno y sus derivados depende de la naturaleza de los sustituyentes: la incorporación de grupos electroatrayentes conlleva un aumento del potencial de semionda, lo que implica una mayor dificultad en la oxidación del átomo metálico<sup>7</sup>.

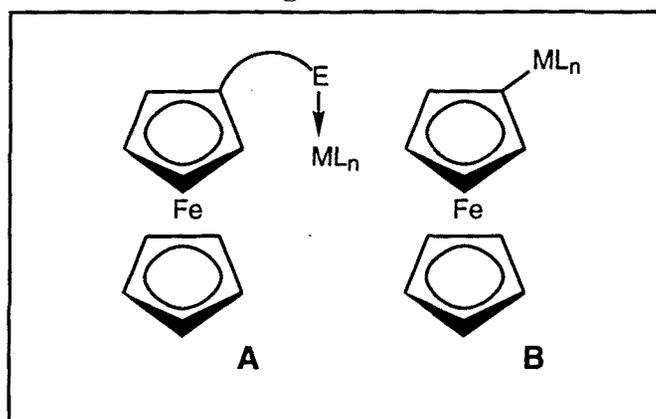
Little<sup>8</sup> y Hoh<sup>9</sup> han logrado correlacionar las diferencias observadas entre los potenciales redox de complejos de fórmula general:  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(\eta^5-C_5H_4-R)]$  y el correspondiente al ferroceno y las constantes de Hammett  $\sigma_p$  del grupo R, tal y como se muestra en la expresión:

$$E_{\text{compuesto}} - E_{\text{ferroceno}} = +0,45\sigma_p + 0.022 \quad (\text{en voltios}) \quad [6.4]$$

Estos mismos autores demuestran que el efecto del sustituyente es aditivo, tanto para los derivados 1,1'-disustituídos  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-R})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-R})]$  como para los polisustituídos.

b) *La incorporación de otro átomo metálico.* En la bibliografía se ha descrito un gran número de estudios electroquímicos de derivados del ferroceno con iones metálicos coordinados a heteroátomos dadores (figura 6.1.2, A).

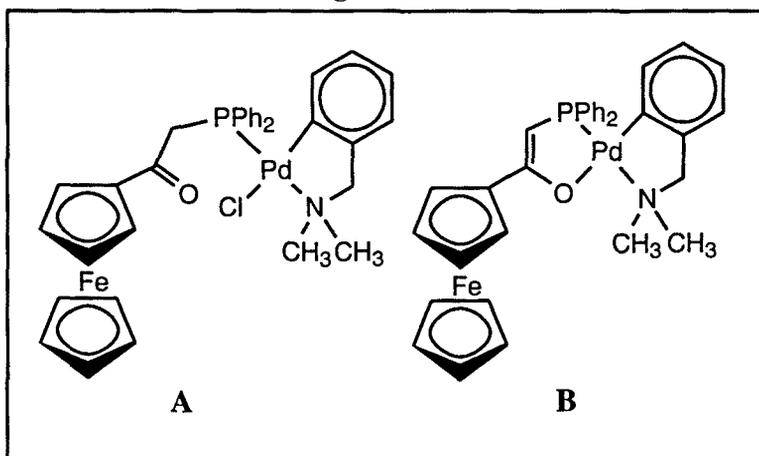
Figura 6.1.2.



En estos casos, el potencial de semionda del Fe(II) es muy sensible a la naturaleza del ión coordinado. Por ejemplo, los datos aportados por Ercolani y colaboradores<sup>10</sup> para complejos  $[ML_2]$ , con  $M = \text{Co, Ni, Cu, Zn}$ , y  $L = [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-N}=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}]^-$  en los que la imina actúa como ligando aniónico y bidentado, muestran que la sustitución del átomo metálico produce variaciones de hasta 240 mV. Estas diferencias no son de extrañar si se tiene en cuenta que el nitrógeno dador está unido directamente al grupo ferrocenilo. Se han publicado también estudios electroquímicos sobre sistemas más complejos, que pueden dar lugar a compuestos de valencia mixta<sup>11-13</sup>.

Mucho más escasos son los trabajos que versan sobre compuestos ciclopaladados con grupos ferrocenilo. Así, Louati y colaboradores<sup>14</sup> preparan los complejos que se muestran en la figura 6.1.3. (A y B).

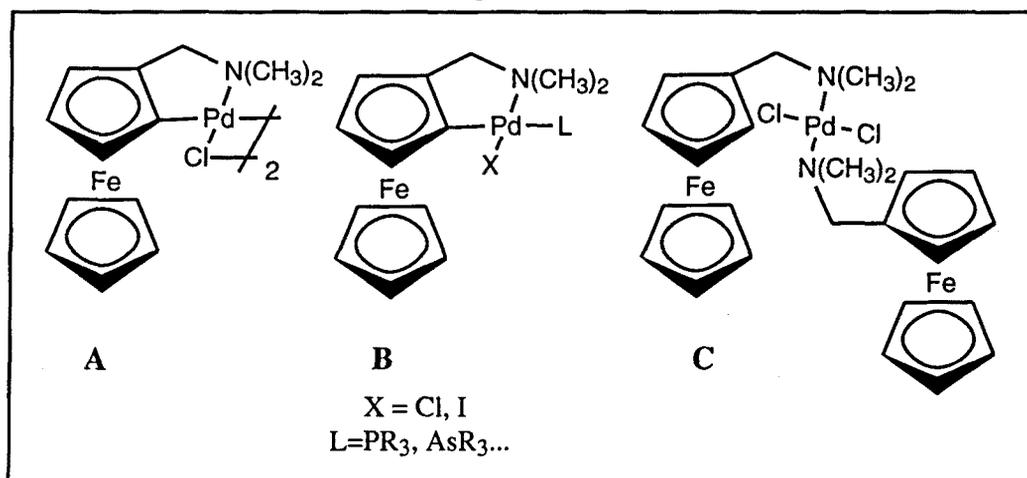
Figura 6.1.3.



Los derivados paladados tienen dos oxidaciones: la primera, reversible y a potenciales mayores que el ligando libre, se debe al Fe(II), mientras que la segunda, irreversible, se atribuye a la oxidación del Pd(II).

Más interesantes son los ejemplos en los que hay enlace  $\sigma$ (M-C<sub>sp</sub><sup>2</sup>, ferroceno), entre los que destaca el trabajo de Kotz<sup>15</sup>, en que se estudian compuestos ciclopaladados derivados del N,N-(dimetilaminometil)ferroceno (figura 6.1.4. A y B). En estos casos, la oxidación del Fe(II) a Fe(III) (que en los ciclometalados tiene lugar entre 220 y 270 mV frente al electrodo estándar de calomelanos, SCE) es reversible, mientras que se observa una oxidación irreversible, que depende de la historia del electrodo de trabajo y que se asigna a la oxidación del Pd(II), a 1800 mV frente al SCE.

Figura 6.1.4.



Es interesante destacar que el potencial de semionda del derivado ciclometalado monómero **B** (235mV) es mucho menor que el determinado para el compuesto de coordinación **C** (795 mV). Estos datos indican que la formación del enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$  permite modificar el potencial redox del par  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ .

Más recientemente, Nonoyama y colaboradores<sup>16</sup> han realizado estudios electroquímicos sobre compuestos mono- y dipaladados derivados de la N,N,N',N' tetrametilferroceno-1,1'-dicarbotioamida, obteniendo resultados paralelos a los comentados en el párrafo precedente.

El estudio de la influencia de los sustituyentes sobre los potenciales redox de estos sistemas es muy importante de cara al diseño de compuestos con propiedades antitumorales. Es bien conocido que el catión ferricinio al igual que algunos de sus derivados presentan una notable actividad antitumoral, mientras que las correspondientes especies reducidas son inactivas<sup>17,18</sup>. Estudios realizados en este campo por J. Silver y colaboradores<sup>19</sup>, sugieren que las especies cuyos potenciales de oxidación  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$  son relativamente bajos (y por lo tanto, el proceso es formalmente factible en los medios biológicos) son mucho mas activos que aquellas agrupaciones más resistentes a la oxidación. En consecuencia, la modificación de la naturaleza, tipo y posición de los sustituyentes alteraran la capacidad antitumoral de los derivados del ferricinio.

A la vista de estos resultados, y con el fin de comprobar el efecto de los sustituyentes sobre el potencial de oxidación del hierro (II) en las bases de Schiff derivadas del ferroceno, así como la influencia del paladio, se han realizado voltametrías cíclicas de los compuestos preparados en esta Memoria.

Para la interpretación y discusión de los resultados obtenidos a partir de los voltamogramas cíclicos tanto de los ligandos como de los derivados ciclopaladados que se detallan en los apartados siguientes de este capítulo se han utilizado los parámetros electroquímicos que se indican a continuación:

a) *Potenciales de semionda (expresados en mV).*

$E$ : valor determinado experimentalmente utilizando el *electrodo de Pleskov* ( $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ )<sup>20,21</sup>.

$E_{\text{SCE}}$ : potencial de semionda referido al electrodo de calomelanos que se obtiene a partir del valor experimental  $E$  mediante la ecuación:

$$E_{\text{SCE}} = E + 291 \text{ mV}$$

$E_{(Fc)}$ : valor referido al ferroceno medido en las mismas condiciones experimentales.

b) La diferencia de potencial entre los picos anódico y catódico,  $\Delta E$ , las intensidades de los picos anódico ( $I_{pa}$ ) y catódico ( $I_{pc}$ ) y la relación  $R_{ip} = (I_{pa} / I_{pc})$  tanto para las muestras problema ( $\Delta E$ ,  $R_{ip}$ ) como para el ferroceno ( $\Delta E_{(Fc)}$ ,  $R_{ip (Fc)}$ ) y,

c) la velocidad de barrido ( $v$ ).

De estas magnitudes las cuatro últimas nos han permitido deducir el tipo de proceso redox que tiene lugar conforme a los criterios establecidos por Brown *et al.*<sup>4</sup> y reseñados al inicio de este capítulo.

Por otra parte, y para facilitar la discusión de los resultados obtenidos a partir de los voltamogramas cíclicos, parece apropiado el llevar a cabo un estudio de los compuestos preparados según un orden creciente de complejidad desde del punto de vista electroquímico, empezando por los sistemas más sencillos, que son los que poseen únicamente un átomo de hierro, para continuar con los compuestos que poseen un mayor número de unidades Fe(II), que se describen en los apartados 6.2 y 6.3 de este capítulo. Finalmente se dedica un breve comentario de carácter general a los procesos de oxidación del paladio(II) en los compuestos ciclometalados.

## 6.2.- ESTUDIOS ELECTROQUIMICOS DE LOS COMPUESTOS CON UN UNICO HIERRO(II)

A pesar de que los estudios electroquímicos basados en voltametrías cíclicas de derivados del ferroceno que poseen un único Fe(II) suelen ser relativamente sencillos (puesto que, por regla general, consisten en una única banda que, dependiendo del tipo de proceso, puede ir acompañada o no por el correspondiente pico de retorno), el análisis de los parámetros obtenidos a partir de las curvas intensidad- potencial, voltamogramas cíclicos, es sumamente útil para la elucidación del efecto producido por la naturaleza, tipo y posición de los sustituyentes sobre el hierro(II).

Por otra parte, tal y como ya se ha comentado en los capítulos precedentes el trabajo que se resume en esta Memoria ha permitido aislar y caracterizar un gran número de compuestos que contienen una única entidad ferrocenilo, entre los que podemos destacar: *a*) los ligandos tipo ferrocenilimina de fórmulas generales:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R'}\}]$  {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>**- **2g<sub>L</sub>** } y  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(CH}_2)_n\text{N=CHR'}\}]$  ( $n=2$ , **3j<sub>L</sub>**-**3m<sub>L</sub>** y  $n=1$ , **4j<sub>L</sub>**, **4k<sub>L</sub>**) y *b*) los compuestos ciclopaladados monoméricos del tipo  $[\text{Pd}(\overline{\text{C}}\overline{\text{N}})\text{Cl}(\text{PR}''_3)]$  en los que dichas bases de Schiff actúan como ligandos bidentados monoaniónicos.

A la vista de estos resultados parecía interesante registrar e interpretar los voltamogramas cíclicos de los ligandos y de los correspondientes compuestos ciclopaladados. Estos estudios permitirían, por una parte, elucidar el efecto que producen los sustituyentes  $\text{-C(R)=N-}$  y  $\text{-(CH}_2)_n\text{-N=CH-}$  sobre el hierro(II), y por otra esclarecer la influencia que tiene la substitución de un enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2,\text{ferroceno}}\text{-H})$  o  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2,\text{fenilo}}\text{-H})$  por una unión  $\sigma(\text{Pd-C})$  sobre la facilidad de oxidación del hierro; por estos motivos se ha considerado conveniente desglosar este apartado en dos secciones, una dedicada al estudio de los ligandos y la otra al de los derivados ciclopaladados.

### 6.2.1. Estudios electroquímicos de los ligandos

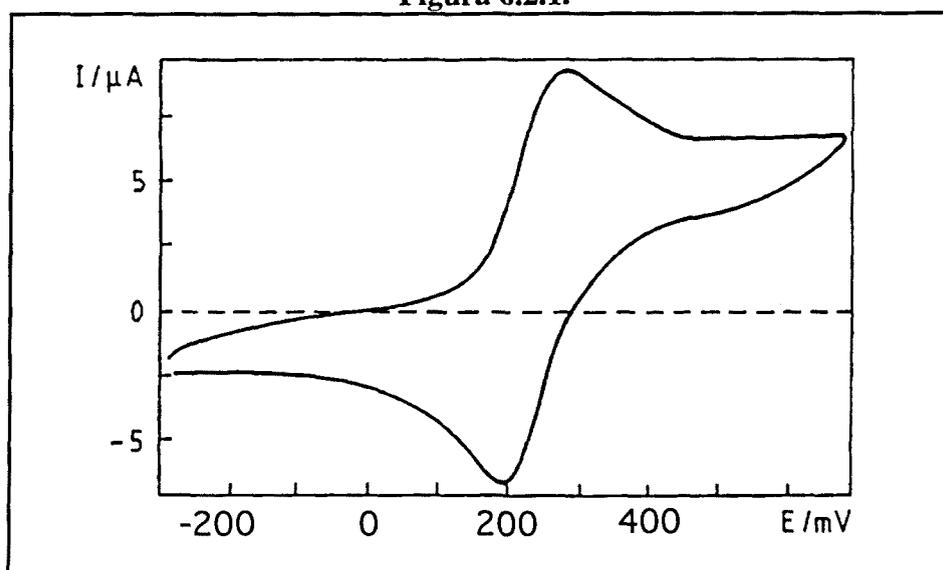
6.2.1.1.- Bases de Schiff de fórmula  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R'}\}]$ , con  $\text{R}=\text{CH}_3$  (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**) y  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>**, **2h<sub>L</sub>**-**2i<sub>L</sub>**)

El objetivo fundamental de los estudios electroquímicos de los ligandos de fórmulas generales  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R'}\}]$  {con  $\text{R}=\text{CH}_3$  (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**)

y  $C_6H_5$  ( $2a_L-2f_L, 2h_L-2i_L$ )} consistía en la elucidación de la influencia de los sustituyentes del grupo imínico (R y R') sobre la facilidad de oxidación del hierro(II) en estos substratos.

Los voltamogramas cíclicos, registrados en el rango [-300 / 600 mV], muestran en todos los casos una única onda anódica con el correspondiente pico de retorno, tal y como puede apreciarse en la figura 6.2.1, que corresponde a la curva intensidad-potencial del compuesto  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(C_6H_5)=N-C_6H_4-4-CH_3\}]$  ( $2c_L$ ). Dicha onda se asigna al proceso de oxidación  $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$ .

Figura 6.2.1.



Los parámetros electroquímicos determinados para estas ferroceniliminas se encuentran resumidos en la tabla 6.2.1, en la que se incluyen además los valores obtenidos para el ferroceno en las mismas condiciones experimentales y los correspondientes a algunas bases de Schiff derivadas del formilferroceno.

**Tabla 6.2.1.-** Parámetros electroquímicos para las ferroceniliminas de fórmula general [Fc-C(R)=N-R'].

	$E$	$E_{(SCE)}$	$E_{(Fc)}$	$\Delta E(\Delta E_{Fc})$	$R_{ip} (R_{ip, Fc})$
<b>A) R=CH<sub>3</sub></b>					
[Fc-C(CH <sub>3</sub> )=N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>1a<sub>L</sub></b> )	232	523	147	90 (76)	1,15 (0,99)
[Fc-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> )	224	515	139	73 (65)	0,84 (1,05)
[Fc-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> )	234	525	138	124 (101)	0,83 (1,01)
[Fc-C(CH <sub>3</sub> )=N-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>1d<sub>L</sub></b> )	176	467	91	62 (65)	0,99 (1,05)
[Fc-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> )	171	462	93	69 (61)	0,71 (1,00)
[Fc-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> )	186	477	91	83 (84)	0,53 (0,78)
[Fc-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> )	167	458	84	64 (68)	0,60 (0,91)
[Fc-C(CH <sub>3</sub> )=N-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ] ( <b>1h<sub>L</sub></b> )	250	541	154	81 (110)	0,77 (1,00)
<b>B) R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>					
[Fc-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )=N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>2a<sub>L</sub></b> )	265	556	170	125 (101)	0,91 (1,03)
[Fc-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> )	254	545	164	79 (60)	1,04 (1,06)
[Fc-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> )	252	543	162	68 (60)	1,04 (1,06)
[Fc-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> )	214	505	126	59 (59)	1,05 (1,06)
[Fc-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> )	209	500	121	55 (59)	1,02 (1,06)
[Fc-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> )	221	512	134	116 (100)	0,99 (0,99)
[Fc-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )=N-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ] ( <b>2h<sub>L</sub></b> )	268	559	180	58 (59)	0,99 (1,06)
[Fc-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )=N-C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ] ( <b>2i<sub>L</sub></b> )	274	565	156	91 (76)	0,92 (0,90)
<b>C) R=H</b>					
[Fc-C(H)=N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>3a<sub>L</sub></b> )	241	531	151	107 (104)	0,40 (0,68)
[Fc-C(H)=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CH <sub>3</sub> ] ( <b>3b<sub>L</sub></b> )	264	555	146	121 (76)	0,79 (0,96)
[Fc-C(H)=N-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] ( <b>3c<sub>L</sub></b> )	216	507	128	91 (76)	0,72 (0,83)
[Fc-C(H)=N-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ] ( <b>3d<sub>L</sub></b> )	246	537	156	95 (104)	0,44 (0,68)

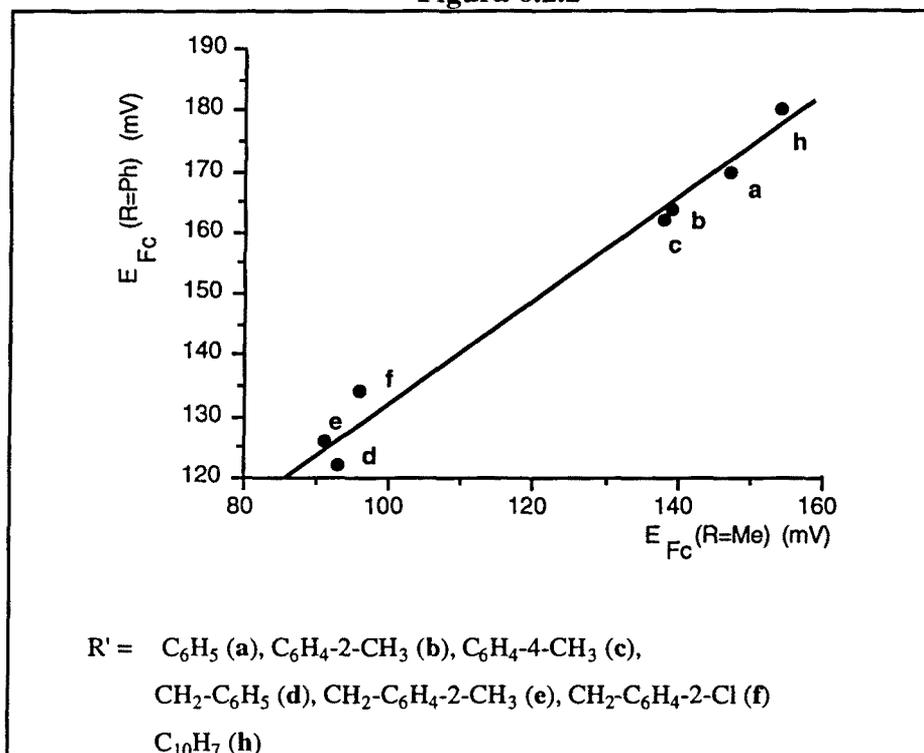
Como puede apreciarse, los valores de  $E_{(Fc)}$  obtenidos son en todos los casos positivos y consistentes con los descritos para [Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>){( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-C(H)=N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N=C(H)( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)}Fe( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>22</sup>. Este hecho indica que la sustitución del hidrógeno del ferroceno por una unidad -C(R)=N-R' dificulta sensiblemente la oxidación del hierro, si bien a su vez los potenciales de semionda de las iminas son inferiores a los descritos en la bibliografía para [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe{( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-C(O)R}] (R=CH<sub>3</sub>: 245 mV; R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 253 mV, y R= H: 288 mV, todos ellos con referencia al ferroceno)<sup>23</sup>, lo que permite asignar un carácter electroatrayente al grupo imínico intermedio entre el del hidrógeno y el -C(O)R.

Por otra parte, si se comparan los datos obtenidos para las bases de Schiff [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe{( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-C(R)=N-R'}] con un mismo grupo R' y en las que el sustituyente del carbono imínico es un metilo, un fenilo o el propio hidrógeno, puede constatar que los potenciales de semionda de las iminas derivadas del acetilferroceno (R = CH<sub>3</sub>) son significativamente inferiores (~30-40mV). Esta

variación puede interpretarse de acuerdo con el mayor carácter inductivo del grupo metilo frente al hidrógeno o al fenilo<sup>24</sup>, y pone de manifiesto que el carácter electroatrayente de la entidad  $-C(R)=N-$  es mucho menor para los derivados con  $R = CH_3$ .

Para clarificar el efecto de los sustituyentes  $R'$  enlazados al nitrógeno imínico se han comparado los potenciales de semionda para cada una de las dos series de ligandos con  $R=CH_3$  y  $C_6H_5$ . En ambos casos, al aumentar el número de grupos metilénicos entre el nitrógeno y el anillo aromático se produce una disminución gradual en los valores de  $E_{(Fc)}$ , tal y como puede verse de un modo esquemático en la figura 6.2.2.

Figura 6.2.2



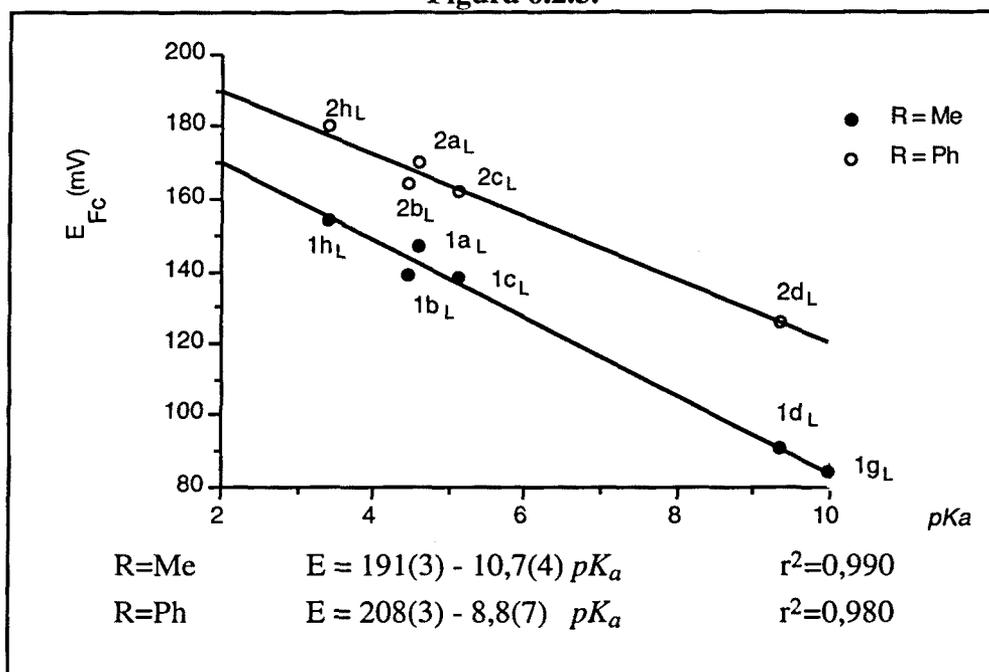
Como primera aproximación a la interpretación de estas variaciones se ha intentado ajustar los datos según una ecuación lineal. La expresión obtenida mediante el método de mínimos cuadrados es:

$$E_{Fc(R=Ph)} = 53(5) + 0,80(7) E_{Fc(R=Me)} \quad r^2=0,963$$

A pesar de que el error en la estimación derivado de esta correlación es consistente con el valor experimental, el coeficiente de regresión resulta ser

relativamente bajo ( $r^2=0,963$ ). No obstante este tipo de dependencia, parece indicar que el efecto del sustituyente  $R'$  es el mismo en las dos series de compuestos, y que posiblemente esté ligado al carácter básico del nitrógeno imínico. Para confirmar este hecho, se han representado los potenciales de semionda para ambas series frente a los valores de  $pK_a$  de las aminas protonadas  $[R'-NH_3]^+$  (véase tabla 3.2.1.1.)<sup>25</sup>. Como puede apreciarse en la figura 6.2.3, la relación es prácticamente lineal, al aumentar la basicidad del nitrógeno, se produce una disminución en el potencial de semionda. Esto nos muestra que el hierro(II) es muy sensible a cambios producidos en posiciones lejanas de la molécula, debido a que estas variaciones electrónicas son conducidas con facilidad por el esqueleto carbonado.

Figura 6.2.3.



Finalmente, y en lo que se refiere al tipo de proceso, se han comparado la separación entre picos ( $\Delta E$ , que en la práctica difiere del valor teórico de 59 mV) y la relación de intensidades ( $R_{ip}$ ) obtenidas para las ferroceniliminas y para el ferroceno en las mismas condiciones experimentales. En la mayoría de los casos se obtienen valores análogos para los dos sistemas lo que parece sugerir que los procesos sean similarmente reversibles. No obstante, en algunas de las experiencias electroquímicas realizadas se ha encontrado dificultades en la determinación de la intensidad del pico de retorno,  $I_{pc}$ , que pueden influir en el cálculo de  $R_{ip}$ . La discrepancia entre los valores de  $\Delta E$  y de  $R_{ip}$  no permiten concluir con certeza que se trate de un proceso reversible. Para confirmar este hecho se han registrado los voltamogramas cíclicos utilizando distintas velocidades de barrido (entre 50 y

1000 mV/s). En ninguno de los casos estudiados se han apreciado diferencias significativas de los potenciales de semionda al incrementarse la velocidad, y tampoco variaciones ostensibles en la forma de la curva intensidad-potencial. Además las representaciones gráficas de la intensidad del pico anódico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ) presentan una linealidad comparable a la del ferroceno; el conjunto de estas observaciones es consistente con los criterios establecidos en la bibliografía para un proceso redox reversible<sup>4</sup>. Frente a estos hechos, las pequeñas anomalías detectadas para los derivados del acetilferroceno deben atribuirse a otras causas, por ejemplo a su menor estabilidad, tanto en disolución como en estado sólido. En el capítulo 3 de esta Memoria se ha comentado que las bases de Schiff (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**) degradan paulatinamente, incluso cuando se trata de muestras monocristalinas, dando lugar a una mezcla de amina y acetilferroceno. Al registrar los voltamperogramas de algunas iminas tras varias semanas de su preparación se ha podido detectar otro proceso de oxidación a 280 mV con respecto al ferroceno, que corresponde a la oxidación del acetilferroceno generado en la descomposición de las bases de Schiff<sup>23</sup>.

#### 6.2.1.2. Iminas derivadas de ferrocenilaminas.

Con el objeto de esclarecer la influencia de los grupos  $-(CH_2)_n-NH_2$  y  $-(CH_2)_n-N=C(R)R'$  y el efecto producido por los sustituyentes R y R' sobre el potencial de oxidación del hierro (II), parecía apropiado abordar los estudios electroquímicos de las ferrocenilaminas:  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-(CH_2)_n-NH_2\}]$  y las bases de Schiff de fórmula general  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-(CH_2)_n-N=C(H)R'\}]$  {n=2 (**3j<sub>L</sub>**-**3m<sub>L</sub>**) y n=1 (**4j<sub>L</sub>**-**4k<sub>L</sub>**)}.

Los voltamogramas cíclicos de estos compuestos son análogos a los obtenidos para las ferroceniliminas  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-R'\}]$  (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**, **2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>**, **2h<sub>L</sub>**-**2i<sub>L</sub>**), comentadas en la sección precedente. De hecho, la única diferencia radica en la posición de las dos ondas (catiónica y aniónica) que aparecen a potenciales mucho menores. Análogamente, este proceso se asigna a la oxidación ferrocenilo $\rightarrow$ ferricenilo. Tal y como puede apreciarse en la tabla 6.2.2, en la que se resumen los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas intensidad-potencial, los potenciales  $E_{(Fc)}$  son negativos y consistentes con los obtenidos para la amina  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-CH_2-N(CH_3)_2\}]$  (-10mV), lo que indica que los grupos  $-(CH_2)_n-NH_2$  y  $-(CH_2)_n-N=C(R)R'$  tienen mayor carácter dador de electrones que el hidrógeno.

La facilidad de oxidación de estos ligandos puede justificar la inestabilidad de ambos tipos de compuestos, así como los bajos rendimientos de las reacciones de ciclopaladación, que van invariablemente acompañadas de la formación de paladio metálico, tal y como se ha mencionado en la capítulo 4 de esta Memoria.

**Tabla 6.2.2** .- Parámetros electroquímicos para las ferrocenilaminas de fórmula general:  $[\text{Fc}-(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2]$  y las bases de Schiff del tipo:  $[\text{Fc}-(\text{CH}_2)_n\text{-N}=\text{C}(\text{R})(\text{R}')]$  (con  $n=1, 2$ ).

	$E$	$E_{(SCE)}$	$E_{(Fc)}$	$\Delta E(\Delta E_{Fc})$	$R_{ip}$ ( $R_{ip Fc}$ )
<b>I.- Ferrocenilaminas</b>					
$[\text{Fc}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2]$	75	366	-31	76 (66)	0,92 (1,05)
$[\text{Fc}-\text{CH}_2-\text{NH}_2]$	58	349	-25	71 (71)	0,80 (1,04)
<b>II.- Ferroceniliminas</b>					
<b>A) <math>n=2</math></b>					
$[\text{Fc}-(\text{CH}_2)_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Cl}_2)]$ ( <b>3l<sub>L</sub></b> )	55	346	-34	92 (90)	0,99 (0,93)
$[\text{Fc}-(\text{CH}_2)_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CH}_3)_3)]$ ( <b>3m<sub>L</sub></b> )	51	340	-38	101 (90)	1,00 (0,93)
<b>A) <math>n=1</math></b>					
$[\text{Fc}-\text{CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)]$ ( <b>4j<sub>L</sub></b> )	72	363	-16	55 (71)	1,08 (1,04)
$[\text{Fc}-\text{CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl})]$ ( <b>4k<sub>L</sub></b> )	92	383	-8	60 (64)	0,82 (1,04)

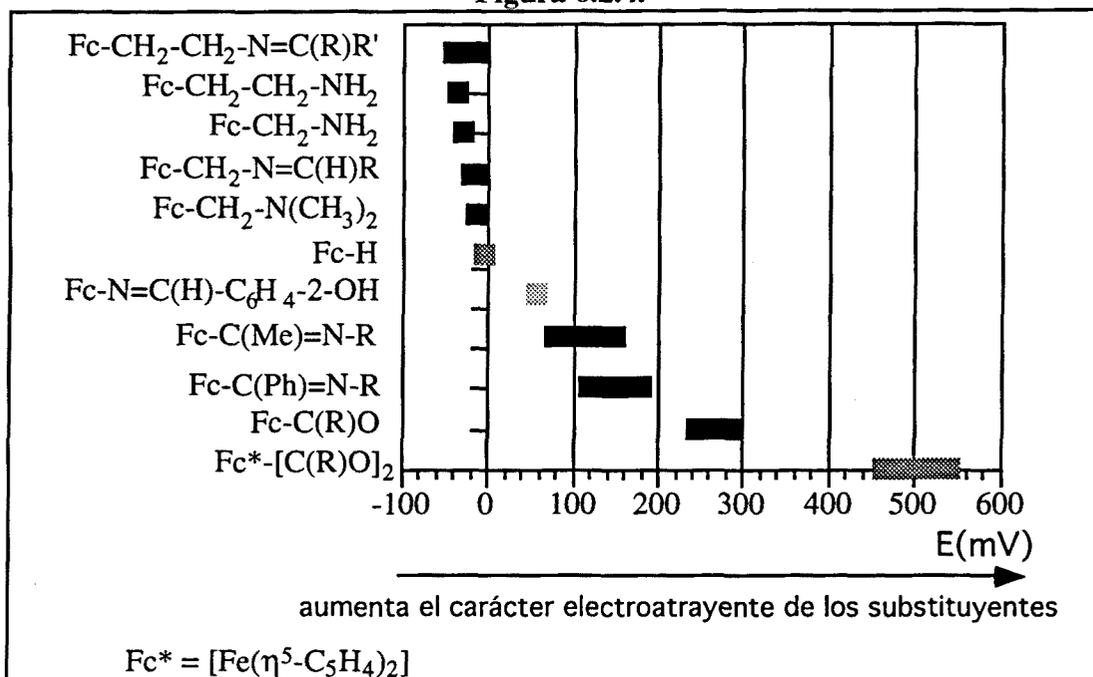
Las bases de Schiff  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(CH}_2)_n\text{-N}=\text{C}(\text{R})\text{R}'\}]$  ( $n=1, 2$ ) presentan potenciales de oxidación negativos con respecto al ferroceno. En consecuencia, en estos ligandos los grupos  $\text{-(CH}_2)_n\text{-N}=\text{CH-}$  actúan como dadores de electrones. Las variaciones observadas para los compuestos de estas dos series son pequeñas en comparación con las 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>**), lo que sugiere que los grupos metileno aíslan al ferroceno del resto de la molécula, compensando las diferencias en la capacidad dadora o aceptora de electrones del grupo imínico y de sus substituyentes.

Se han realizado voltametrías cíclicas variando la velocidad de barrido (entre 50 y 1000 mV/s) para distintas iminas. En todos los casos, la forma de onda es prácticamente independiente de la velocidad de barrido,  $v$ , y la representación de la intensidad del pico de oxidación frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido es lineal, lo que confirma que los procesos de oxidación son reversibles, y permite descartar la posibilidad de que sean cuasi-reversibles.

En resumen, los estudios electroquímicos de los ligandos preparados en esta Memoria muestran que en todos los casos la oxidación del Fe(II) a Fe(III) es un proceso reversible tanto desde el punto de vista químico como electroquímico.

Además, la facilidad de oxidación de estas especies es muy sensible a la naturaleza de los sustituyentes  $-C(R)=N-R'$ ;  $-(CH_2)_n-NH_2$  y  $-(CH_2)_n-N=C(R)R'$ , de modo que al aumentar el carácter electroatrayente de estos grupos se dificulta gradualmente la tendencia a formación de derivados de ferricinio, tal y como puede apreciarse en la figura 6.2.4., en la que se muestran los rangos de potenciales de semiondas de algunas familias representativas de estos compuestos; la trama más clara corresponde a compuestos cuyo potencial se ha hallado en la bibliografía<sup>10,23</sup>.

Figura 6.2.4.



Esta gradación permite modular el potencial redox del hierro en un intervalo que oscila entre -40 y 300 mV tomando como referencia el ferroceno (o 550 mV si se tienen en cuenta los derivados 1,1'-disustituídos), lo que puede ser útil de cara al diseño de nuevas drogas antitumorales con grupos ferrocenilo, para los que se ha sugerido que su actividad está relacionada con la facilidad de oxidación del hierro<sup>19</sup>.

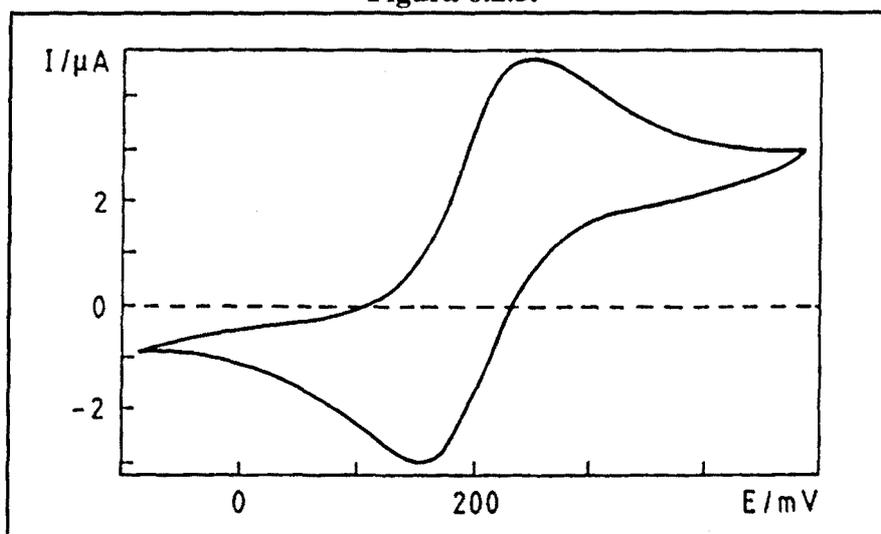
### 6.2.2.- Estudios electroquímicos de compuestos ciclometalados.

Dado que la formación de los paladociclos comporta el intercambio de un enlace  $\sigma(\text{C-H})$  por  $\sigma(\text{Pd-C})$ , para ayudar a interpretar el efecto producido por el paladio sobre el ferroceno se consideró interesante llevar a cabo un estudio electroquímico de los compuestos ciclometalados, y comparar los valores de potencial de semionda con los correspondientes a los ligandos libres. Para facilitar la discusión de los resultados se ha dividido esta sección en dos apartados, dependiendo del tipo de enlace  $\sigma(\text{Pd-C})$  que contienen.

#### 6.2.2.1. Compuestos ciclopaladados con enlace $\sigma(\text{Pd-C}_{sp^2, \text{ferroceno}})$ .

Para determinar el efecto de la formación de un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{sp^2, \text{ferroceno}})$  sobre el entorno electrónico del hierro (II) en derivados del ferroceno se han realizado voltametrías cíclicas de la mayoría de compuestos ciclopaladados que contienen metalociclos de cinco eslabones con estructura *endocíclica* de fórmulas generales  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PR}''_3)]$ , con  $\text{R}=\text{CH}_3$  y  $\text{C}_6\text{H}_5$ , y  $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$  y  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ . En todos los casos estudiados, las curvas intensidad - potencial presentan una forma prácticamente igual a la de las ferroceniliminas; en la figura 6.2.5. se muestra el voltamograma correspondiente al compuesto  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**2c<sub>D</sub>**).

Figura 6.2.5.



En la tabla 6.2.3. se detallan los parámetros electroquímicos obtenidos para estos compuestos.

**Tabla 6.2.3.-** Parámetros electroquímicos para los compuestos monoméricos ciclopaladados de fórmulas generales  $[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{R})=\text{N}\text{-R}'\}\text{Cl}(\text{PR}'_3)]$ , con  $\text{R}'=\text{Ph}$ , Et.

	$E$	$E_{(\text{SCE})}$	$E_{(\text{Fc})}$	$\Delta E(\Delta E_{\text{Fc}})$	$R_{ip}$ ( $R_{ip \text{ Fc}}$ )
<b>A) R=CH<sub>3</sub></b>					
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_5\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1a<sub>F</sub></b> )	160	451	70	68 (61)	0,76 (1,02)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1b<sub>F</sub></b> )	156	447	76	81 (69)	0,95 (1,04)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1c<sub>F</sub></b> )	155	446	70	95 (76)	0,96 (0,99)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1d<sub>F</sub></b> )	142	433	53	111 (76)	0,90 (1,02)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}\text{Cl}(\text{PEt}_3)]$ ( <b>1d<sub>E</sub></b> )	113	404	13	103 (84)	0,85 (0,78)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1e<sub>F</sub></b> )	128	449	48	66 (69)	1,00 (1,04)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1f<sub>F</sub></b> )	151	442	62	87 (79)	0,98 (1,02)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1g<sub>F</sub></b> )	141	432	39	80 (66)	0,96 (1,07)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_{10}\text{H}_7\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>1h<sub>F</sub></b> )	223	514	132	149 (78)	0,85 (1,00)
<b>B) R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>					
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_5\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>2a<sub>F</sub></b> )	196	486	104	86 (68)	0,98 (1,12)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>2b<sub>F</sub></b> )	210	501	128	106 (65)	0,93 (1,03)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>2c<sub>F</sub></b> )	196	487	102	107(100)	0,98 (0,99)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>2d<sub>F</sub></b> )	194	485	98	72(110)	0,88 (1,00)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>2e<sub>F</sub></b> )	176	485	88	68 (61)	0,97 (1,03)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3\}\text{Cl}(\text{PEt}_3)]$ ( <b>2e<sub>E</sub></b> )	146	467	58	112 (84)	0,83 (0,78)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>2f<sub>F</sub></b> )	183	437	85	67 (61)	1,04 (1,03)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_{10}\text{H}_7\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>2h<sub>F</sub></b> )	280	521	184	161(110)	0,50 (1,00)
<b>C) R=H</b>					
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{H})=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$	172	463	54	78 (66)	0,91 (0,96)

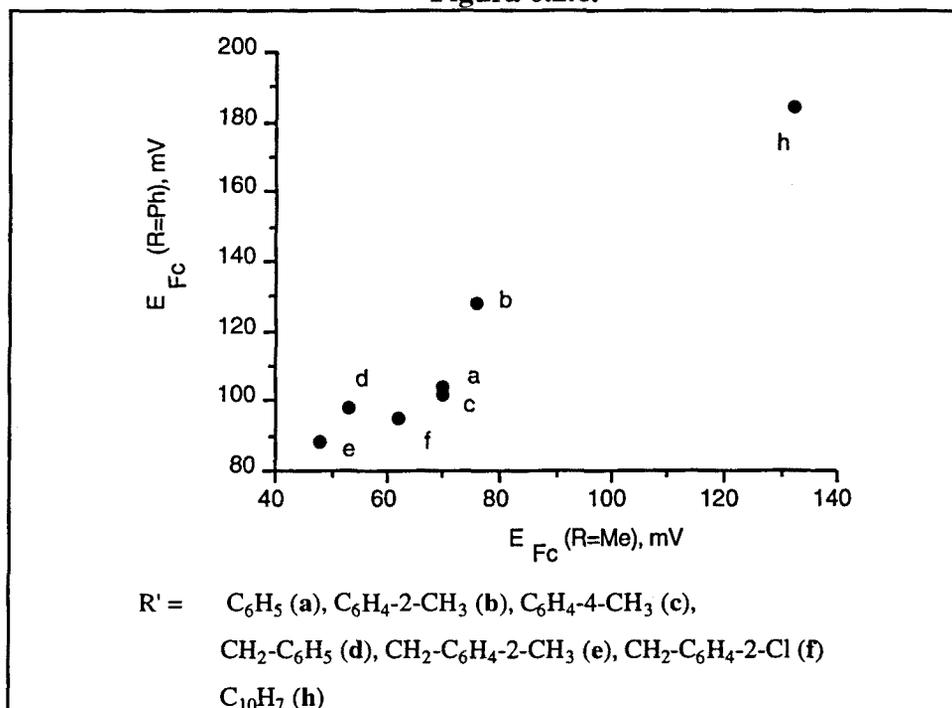
Tal y como se puede ver al comparar estos valores con los de las iminas, (tabla 6.2.1.), en todos los casos la formación del metalociclo facilita la oxidación del hierro (II).

Al igual que se ha comentado en la sección anterior, los compuestos con  $\text{R}=\text{CH}_3$  tienen valores de potencial de semionda inferiores a aquellos con  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ , conforme al distinto carácter inductivo de ambos grupos<sup>24</sup>.

Además, es interesante comentar que para cada una de las familias de compuestos indicados, los potenciales redox decrecen a medida que se incrementa el carácter básico del nitrógeno dador, de modo análogo al mostrado en la figura 6.2.3.

Si se representa el potencial de oxidación de los monómeros derivados del acetilferroceno en función de los análogos provenientes del benzoilferroceno, existe una relación, aunque no es tan marcada como en el caso de las iminas libres.

Figura 6.2.6.



Es de destacar que en las iminas **1h<sub>L</sub>** y **2h<sub>L</sub>**, resultantes de la condensación de la 1-naftilamina con ferrocenilcetonas, el potencial de oxidación del compuesto ciclometalado es mucho más elevado que en el resto de las series, pero ello es cierto tanto en el caso del acetilferroceno como en el del benzoilferroceno, lo que excluye la posibilidad de error experimental.

Para comprobar la influencia del ligando neutro unido al paladio se han realizado voltametrías cíclicas de algunos compuestos ciclometalados monómeros con una trietilfosfina coordinada al paladio. En estos casos los potenciales de semionda son entre 30 y 40 mV más bajos que los correspondientes a los derivados con trifenilfosfina, de acuerdo con el mayor carácter básico del ligando  $PEt_3$ , lo que muestra que la naturaleza de los ligandos unidos al paladio influye también en el

potencial de oxidación del Fe(II). Estos resultados son análogos a los obtenidos por Kotz<sup>15</sup> y Nonoyama<sup>16</sup>.

Los compuestos ciclometalados monómeros tienen valores de  $\Delta E$  y  $R_{ip}$  parecidos a los del ferroceno en las mismas condiciones, lo que sugiere que las reacciones de oxidación son reversibles.

Para comprobar si las oxidaciones de los compuestos ciclometalados monómeros son realmente reversibles, cuasi-reversibles o irreversibles se han realizado voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido para  $[\text{Pd}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3)]\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**2c<sub>F</sub>**) y  $[\text{Pd}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}']]\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**1b<sub>F</sub>**, **1d<sub>F</sub>**, **1e<sub>F</sub>**, **1f<sub>F</sub>**, **1h<sub>F</sub>**). Al representar la intensidad del pico de oxidación en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ) se obtienen siempre líneas rectas comparables a las del ferroceno en las mismas condiciones, lo que permite descartar la posibilidad de que sean cuasi-reversibles, y junto con la separación de los picos y su relación de intensidad permite afirmar que en estos casos las reacciones de oxidación son reversibles.

Finalmente, en la tabla 6.2.4. se muestran los valores correspondientes a los paladociclos con iminas derivadas de ferrocenilaminas, en los que el doble enlace  $>\text{C}=\text{N}-$  es *exocíclico*, lo que implica que también aquí hay enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$ .

	$E$	$E_{(\text{SCE})}$	$E_{(\text{Fc})}$	$\Delta E$	$(\Delta E_{\text{Fc}})$	$R_{ip}$	$(R_{ip \text{ Fc}})$
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-N}=\text{CH-C}_6\text{H}_5\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>4j<sub>F'</sub></b> )	-14	277	-116	102	(66)	1,00	(1,06)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-N}=\text{CH-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Cl}_2\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ ( <b>3l<sub>F'</sub></b> )	-104	187	-202	85	(74)	1,16	(0,96)

Al igual que ocurre en los casos anteriores, los potenciales son menores (en este caso, más negativos con respecto al ferroceno) que los correspondientes a los ligandos libres.

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

Las voltametrías cíclicas de estos compuestos muestran un único proceso redox, a potenciales de semionda menores que los derivados ciclometalados de fórmula general  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R'}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)\}]$ . Los parámetros electroquímicos de estos compuestos se muestran en la tabla 6.2.5.

**Tabla 6.2.5** .- Parámetros electroquímicos para los compuestos con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{sp^2, \text{fenilo}})$ .

	$E$	$E_{(SCE)}$	$E_{(Fc)}$	$\Delta E(\Delta E_{Fc})$	$R_{ip}$ ( $R_{ip, Fc}$ )
$[\text{Pd}\{2\text{-Cl-C}_6\text{H}_3\text{-CH=N-(CH}_2)_2\text{-Fc}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2](3\mathbf{k}_F)$	73	364	-25	75 (74)	0,56 (1,04)
$[\text{Pd}\{C_6H_4\text{-CH=N-CH}_2\text{-Fc}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)](4\mathbf{j}_F)$	153	444	51	104 (66)	0,99 (1,06)
$[\text{Pd}\{2\text{-Cl-C}_6\text{H}_3\text{-CH=N-CH}_2\text{-Fc}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)](4\mathbf{k}_F)$	146	437	46	68 (64)	0,87 (1,04)

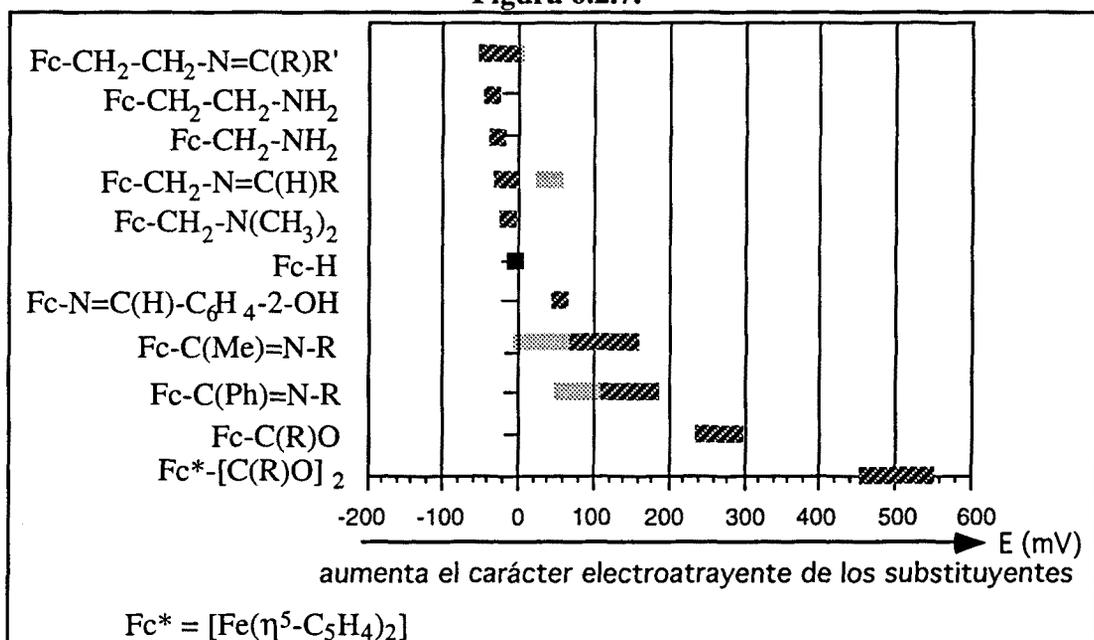
Es de destacar el hecho de que en este caso los compuestos metalados son más difíciles de oxidar que los ligandos libres, al contrario de lo que ocurre en los casos en que existen enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{sp^2, \text{ferroceno}})$ . Por otra parte, cuanto más larga es la cadena  $\text{-(CH}_2)_n\text{-}$ , menor es la variación de los potenciales con respecto a las iminas. (véase la tabla 6.2.2.). La posible causa de esta variación, de sentido opuesto a la que se produce con paladociclos derivados de las bases de Schiff  $1\mathbf{a}_F\text{-}1\mathbf{h}_F$ ,  $2\mathbf{a}_F\text{-}2\mathbf{f}_F$ ,  $2\mathbf{h}_F$  (véase la sección 6.2.1.1.) es que la acción aceptora de electrones del paladio se propague a través del nitrógeno imínico a los metilenos, con lo cual éstos sean menos propensos a donar electrones al ferroceno, provocando que el potencial de éste se aproxime más al del ferroceno, o incluso llegue a ser mayor en el caso de las iminas derivadas del aminometilferroceno, ya que en este caso hay globalmente una donación de electrones por parte del ferroceno al resto de la molécula.

Dentro de una serie las variaciones son demasiado pequeñas como para poder extraer conclusiones significativas, ya que los cambios en el sustituyente del aldehído quedan demasiado alejados del hierro.

En resumen, en los casos en que el paladio está unido al ferroceno, los compuestos ciclometalados son más fáciles de oxidar que los ligandos libres, mientras que cuando el paladio está unido al fenilo la situación es exactamente la inversa.

Por otra parte, la conjunción de los resultados obtenidos para ligandos libres y compuestos ciclometalados muestra la manera de modular los valores de potencial de forma continua entre -30 y +300 mV con respecto al ferroceno (es decir, de 261 a 591 mV con respecto al electrodo de calomelanos) mediante pequeños cambios en el ligando ciclometalado o en los grupos unidos al paladio (trifenilfosfina o trietilfosfina), tal y como se muestra en la figura 6.2.7. En ella los tramos punteados corresponden a los compuestos ciclometalados, mientras que los rayados son los de los ligandos libres.

Figura 6.2.7.



### 6.3.- ESTUDIOS ELECTROQUIMICOS DE LOS COMPUESTOS CON MAS DE UN HIERRO (II)

A diferencia de lo que se ha comentado en el apartado precedente, los estudios descritos en la bibliografía sobre voltametrías cíclicas de sustancias con más de una unidad ferrocenilo (como por ejemplo ferrocenofanos o poliferrocenos) suelen ser mucho más complejos.

Conocer el potencial de semionda de este tipo de derivados tiene el interés adicional de que, mediante una oxidación controlada, en algunos casos es posible obtener compuestos de valencia mixta, en los que no se puede asignar un número de oxidación concreto a los diferentes hierros que forman parte de la molécula.

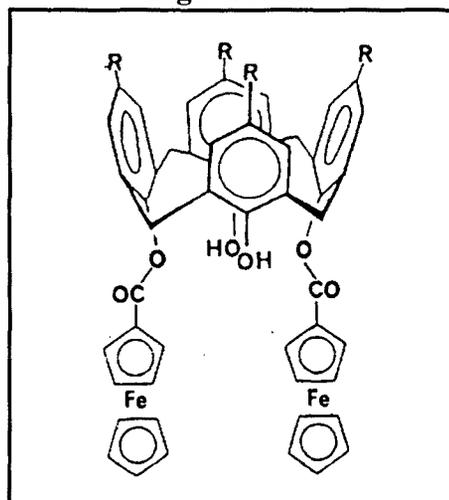
En términos generales, al aumentar el número de átomos de hierro suelen aparecer diversas ondas en el voltamograma cíclico. Los casos más sencillos de interpretar son aquellos en los que es posible detectar tantas ondas independientes como entidades Fe(II) hay en el compuesto, en agrupaciones en las que las unidades ferrocenilo se encuentran en entornos marcadamente diferentes; no obstante, no es la situación más frecuente.

En la mayoría de los casos las diferencias en cada una de las unidades no son tan acusadas y las ondas correspondientes a los distintos Fe(II) tienden a aproximarse, lo que dificulta notablemente su resolución, especialmente cuando las separaciones entre los dos potenciales de semionda no supera los 120mV<sup>26</sup>.

A medida que se incrementa la similitud de los entornos de los diversos iones Fe(II), el voltamograma cíclico es más difícil de interpretar. Para explicar de un modo sencillo las complicaciones que suelen surgir en estos casos, supondremos que tenemos una agrupación que contiene únicamente dos unidades ferrocenilo, cuyos entornos son formalmente idénticos. Para este tipo de compuestos pueden darse dos situaciones diferentes:

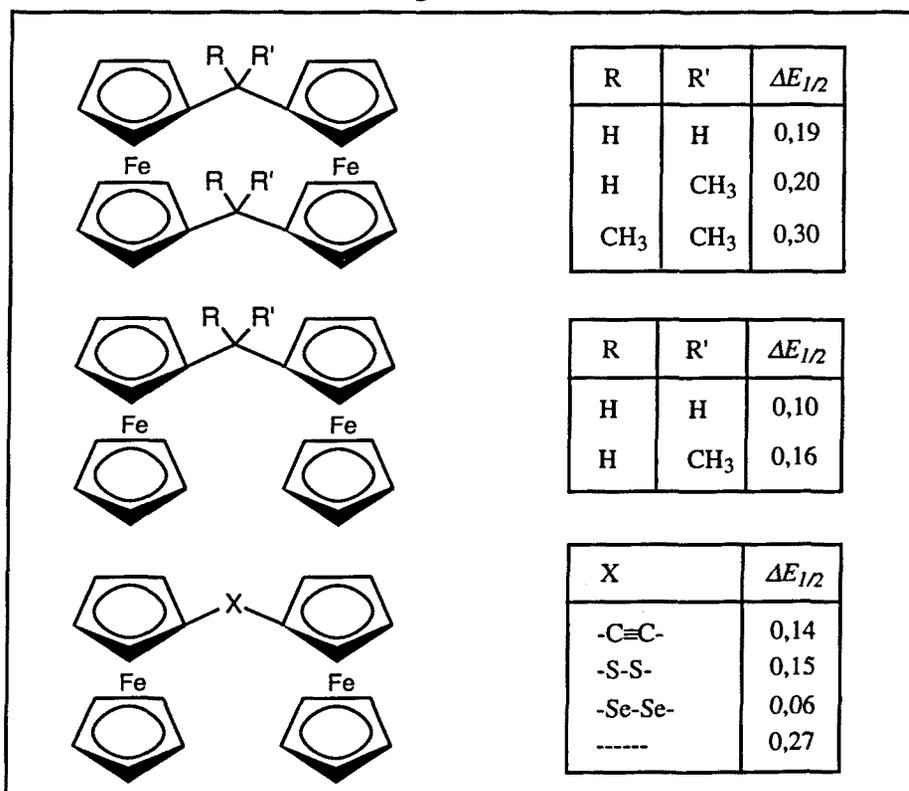
a) si los fragmentos ferrocenilo están aislados entre sí, las dos mitades se comportan independientemente y los dos iones Fe(II) se oxidarán simultáneamente. En consecuencia, sólo aparecerá una onda en el voltamograma cíclico. Esto es lo que ocurre en el compuesto que se muestra en la figura 6.3.1.<sup>27</sup>

Figura 6.3.1.



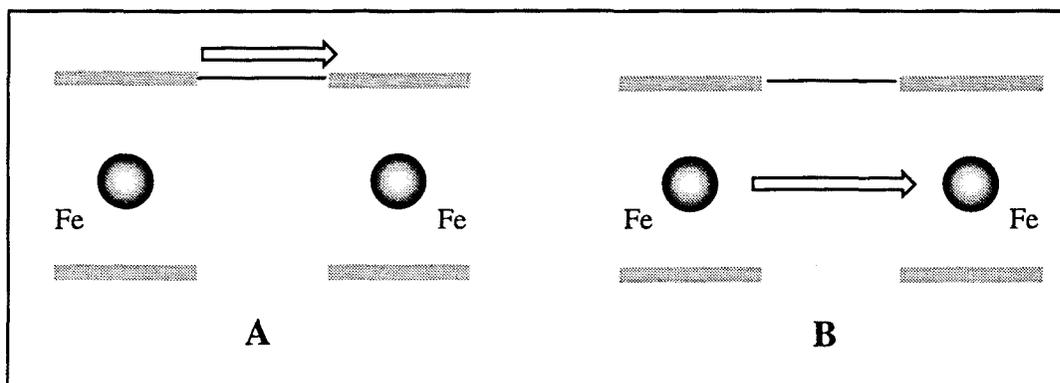
b) Por el contrario, si existe comunicación electrónica entre las dos unidades ferrocenilo, cuando se produce la oxidación de uno de los Fe(II) el potencial del otro se ve fuertemente afectado, resultando ser mucho más resistente a la oxidación. Este hecho es debido a que, mientras el ferroceno se comporta como dador de electrones, el ferricinio tiene un fuerte carácter electroatrayente. Esto es lo que ocurre con los compuestos mostrados en la figura 6.3.2, en la que se indica la diferencia entre los dos potenciales de semionda<sup>11,28-31</sup>.

Figura 6.3.2.



Esta interacción puede tener lugar a través del puente que une a los dos ferrocenilos o bien directamente entre los dos átomos de hierro (figura 6.3.3. A y B respectivamente). Watts y colaboradores <sup>32</sup>, a partir del valor de la diferencia entre los potenciales de semionda para los compuestos con uno y dos grupos puente (figura 6.3.1.) proponen que la segunda explicación es la correcta.

Figura 6.3.3.



Al igual que en la sección anterior, con el fin de facilitar la exposición de los resultados, se tratarán en primer lugar las bases de Schiff libres, a continuación de los compuestos dímeros con puente cloro derivados de ferroceniliminas y finalmente de las ferrocenilazinas ciclopaladadas.

### 6.3.1. Estudios electroquímicos de bases de Schiff con dos grupos ferrocenilo

En esta Memoria se han preparado cuatro ligandos con dos átomos de hierro (II) en la molécula: las iminas resultantes de la condensación de la 2-ferroceniletilamina con formil- o acetilferroceno (**3n<sub>L</sub>** y **3o<sub>L</sub>**, respectivamente) y las azinas de fórmula  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-}\}]_2$ , con R=H (**8p<sub>L</sub>**) y CH<sub>3</sub> (**8q<sub>L</sub>**).

En el caso de las iminas los dos átomos de hierro están situados en entornos ligeramente distintos, pero sólo se aprecia una señal. Este hecho puede deberse a que la diferencia entre los dos potenciales de semionda sea inferior a 120 mV, por lo que, conforme a la teoría elaborada por Polcyn y Shain, no se pueden separar las ondas correspondientes a los dos procesos <sup>26</sup>.

Los parámetros obtenidos a partir de las voltametrías cíclicas de estos compuestos se muestran en la tabla 6.3.1.

**Tabla 6.3.1.-** Parámetros electroquímicos para las ferrocenilaminas de fórmula general [Fc-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N=C(R)(Fc)] ferrocenilazinas.

	<i>E</i>	<i>E</i> <sub>(SCE)</sub>	<i>E</i> <sub>(Fc)</sub>	$\Delta E$ ( $\Delta E_{Fc}$ )	<i>R</i> <sub>ip</sub> ( <i>R</i> <sub>ip Fc</sub> )
<b>I.- Ferroceniliminas</b>					
[Fc-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N=C(H)(Fc)] ( <b>3n<sub>L</sub></b> )	64	355	-25	115 (90)	0,93 (0,93)
[Fc-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N=C(CH <sub>3</sub> )(Fc)] ( <b>3o<sub>L</sub></b> )	40	381	-8	56 (74)	0,68 (0,96)
<b>II.- Ferrocenilazinas</b>					
[Fc-C(H)=N-N=C(H)-Fc] ( <b>8p<sub>L</sub></b> )	219	510	121	43 (64)	1,42 (1,20)
[Fc-C(CH <sub>3</sub> )=N-N=C(CH <sub>3</sub> )-Fc] ( <b>8q<sub>L</sub></b> )	251	542	168	153 (110)	1,05 (0,94)

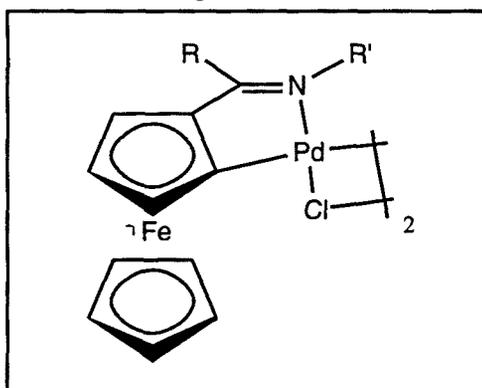
En el caso de las ferrocenilazinas, su escasa solubilidad en acetonitrilo puro y en mezclas de acetonitrilo / diclorometano hacen que los valores de  $\Delta E$  y *R*<sub>ip</sub> sean menos exactos que en el caso de las iminas. Aún así puede apreciarse que sólo aparece una señal en el voltamograma; dado que aquí los dos átomos de hierro están en entornos iguales, puede deducirse que los dos grupos ferrocenilo están aislados entre sí por el grupo -C(R)=N-N=C(R)-. Esta situación ocurre también cuando los puentes que unen los dos ferrocenos son -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, *p*-CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=CH- (o Hg<sup>31</sup>).

También en este caso los potenciales de semionda son más elevados que el correspondiente al ferroceno, dado el carácter electroatrayente del grupo >C=N-.

### 6.3.2.- Estudios electroquímicos de compuestos ciclometalados dímeros con puente cloro

Con el fin de determinar si las agrupaciones "[Pd(μ-Cl)<sub>2</sub>Pd]" permiten la comunicación electrónica entre los dos grupos ferrocenilo se han realizado voltametrías cíclicas de los compuestos diméricos  $[\text{Pd}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\}\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\}\text{-C(R)=N-R'}\}(\mu\text{-Cl})_2$  {R=CH<sub>3</sub> (**1a<sub>D</sub>**-**1h<sub>D</sub>**), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**2a<sub>D</sub>**-**2f<sub>D</sub>**, **2h<sub>D</sub>**)} (Figura 6.3.4.).

Figura 6.3.4.



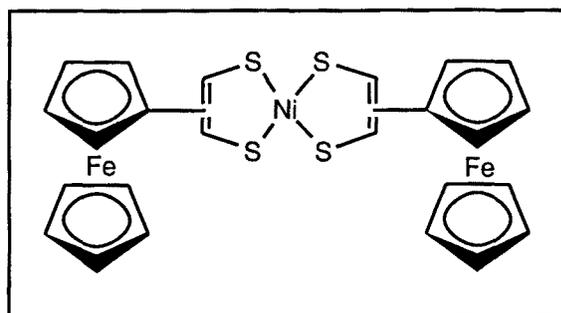
En la tabla 6.3.2. se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos para estos compuestos. Es conveniente resaltar que debido a su baja solubilidad en acetonitrilo, los valores de  $\Delta E$  y  $R_{ip}$  son algo imprecisos.

**Tabla 6.3.2.** - Parámetros electroquímicos para los compuestos diméricos ciclopaladados de fórmulas generales  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}']\}(\mu\text{-Cl})_2]$ .

	$E$	$E_{(SCE)}$	$E_{(Fc)}$	$\Delta E(\Delta E_{Fc})$	$R_{ip}(R_{ip, Fc})$
<b>A) R=CH<sub>3</sub></b>					
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-C}_6\text{H}_5\}(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>1a<sub>D</sub></b> )	137	428	47	126 (104)	0,67 (0,68)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3\}(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>1c<sub>D</sub></b> )	147	438	43	85 (60)	0,91 (1,01)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>1d<sub>D</sub></b> )	117	408	29	100 (71)	0,67 (0,68)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3\}(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>1e<sub>D</sub></b> )	126	417	24	92 (64)	0,67 (0,68)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}\}(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>1f<sub>D</sub></b> )	112	403	22	110 (104)	0,67 (0,68)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>1g<sub>D</sub></b> )	96	387	6	96 (104)	0,84 (1,05)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-C}_{10}\text{H}_7\}(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>1h<sub>D</sub></b> )	167	458	71	81 (63)	0,83 (1,01)
<b>B) R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b>					
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_6\text{H}_5\}(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>2a<sub>D</sub></b> )	192	483	85	98 (66)	1,12 (1,11)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3\}(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>2b<sub>D</sub></b> )	210	501	100	56 (66)	1,37 (1,11)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3\}(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>2c<sub>D</sub></b> )	191	482	89	69 (79)	0,89 (1,15)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>2d<sub>D</sub></b> )	143	434	61	79 (66)	1,05 (1,03)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3\}(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>2e<sub>D</sub></b> )	140	431	58	82 (65)	0,94 (1,03)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}\}(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>2f<sub>D</sub></b> )	176	467	66	69 (66)	1,08 (1,11)
$[\text{Pd}\{\text{Fc}'\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_{10}\text{H}_7\}(\mu\text{-Cl})_2]$ ( <b>2h<sub>D</sub></b> )	225	516	123	75 (66)	0,84 (1,07)

En todos los casos se aprecia únicamente una onda, lo que sugiere que los dos grupos ferrocenilo están electrónicamente aislados entre sí. Este resultado concuerda con el obtenido por Butler y colaboradores<sup>33</sup>, quienes han preparado el compuesto mostrado en la figura 6.3.5., en la que la agrupación formada por el ditioleno y el níquel evita la interacción entre los dos hierros, provocando que los potenciales correspondientes a la oxidación de estos dos átomos sean iguales.

Figura 6.3.5.



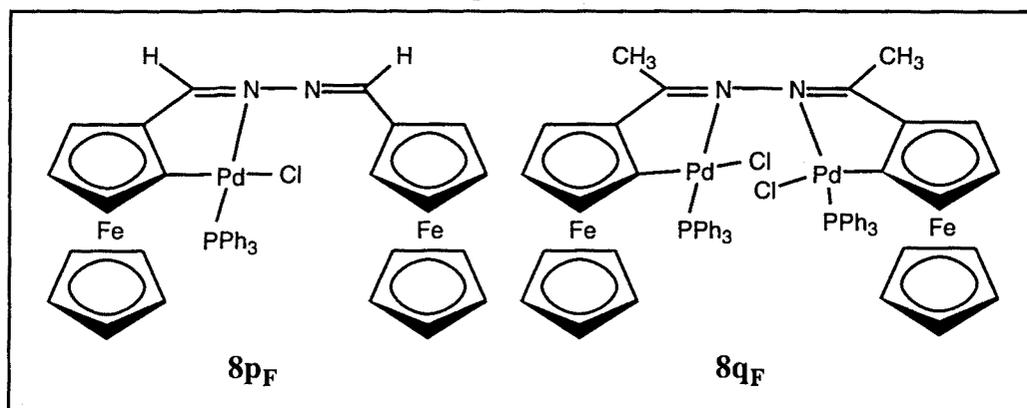
Por otra parte, los potenciales de semionda de estos compuestos están comprendidos entre los correspondientes a los ligandos libres y a los compuestos ciclometalados monómeros con fosfinas, para los mismos grupos R y R' (véanse las tablas 6.2.1. y 6.2.3., respectivamente).

Las variaciones observadas en el potencial de semionda de los compuestos ciclometalados con respecto a las correspondientes bases de Schiff libres pueden tomarse como una medida del carácter dador de electrones de los distintos ligandos quelato. Ryabov y colaboradores<sup>34</sup> establecen que en derivados ciclopaladados dimeros de fórmula  $[\text{Pd}\{2\text{-R-C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-NMe}_2\}(\mu\text{-Cl})_2]$  (R= H, F, OMe) la reactividad del enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$  es tanto más acusada cuanto mayor sea este carácter electrodonador. Si se comparan las reactividades frente a la inserción de alquinos de los compuestos  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2]\}(\mu\text{-Cl})_2]$ <sup>35</sup> y  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{H})=\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}(\mu\text{-Cl})_2]$ <sup>36</sup> con los correspondientes potenciales de semionda, en el primer caso, en que la reactividad es mayor, el potencial es mucho menor, de acuerdo con la proposición de Ryabov. Asimismo, para los complejos ciclometalados preparados en esta Memoria los potenciales de semionda de los dimeros son inferiores a los de los monómeros con fosfina, lo que podría estar relacionado con la mayor reactividad que, en general, muestran los derivados diméricos con ligandos puente halógeno.

### 6.3.3. Estudios electroquímicos de compuestos ciclotmetalados monómeros derivados de azinas

Estos compuestos, al igual que los ligandos libres, presentan dos átomos de hierro. Pero, mientras que en el derivado del acetilferroceno ( $8q_F$ ) los dos ferrocenilos están ciclotmetalados, con lo que los dos hierros son prácticamente idénticos, en el derivado del formilferroceno ( $8p_F$ ) sólo hay un metalociclo, con lo que *a priori* la diferencia entre los hierros es mucho mayor (Figura 6.3.6.).

Figura 6.3.6.



En la tabla 6.3.3. se muestran los parámetros electroquímicos correspondientes a los compuestos ciclotmetalados derivados de ferrocenilazinas. Su escasa solubilidad en acetonitrilo, al igual que en el caso de los dímeros con ligandos puente cloro, hace que los valores de  $\Delta E$  y de  $R_{ip}$  sean algo imprecisos, debido a la mayor dificultad a la hora de hallar los máximos de la curva.

Tabla 6.3.3.- Parámetros electroquímicos para los compuestos ciclotmetalados derivados de ferrocenilazinas.	$E$	$E_{(SCE)}$	$E_{(Fc)}$
$[Pd\{(\eta^5-C_5H_5)Fe[(\eta^5-C_5H_3)-C(H)=N-N=C(H)Fc]\}Cl(PPh_3)](8p_L)$	184	475	86
	315	606	217
$[Pd\{(\eta^5-C_5H_5)Fe[(\eta^5-C_5H_3)-C(CH_3)=N-N]\}Cl(PPh_3)_2(8q_L)$	191	482	101

En el caso del compuesto  $8p_L$ , se pueden apreciar claramente dos señales, que se pueden asignar a los grupos ferrocenilo metalado y no metalado, respectivamente. En el compuesto  $8q_L$ , sin embargo, sólo una señal, con  $E_{(Fc)} = 101$  mV, puede atribuirse a oxidación de los grupos ferrocenilo, lo que sugiere que también en este

caso los dos átomos de hierro están electrónicamente aislados, y que mediante la voltametría cíclica en disolución no se pueden distinguir las pequeñas variaciones estructurales en los dos hierros y que se comentan en el capítulo 8.

Al igual que ocurre en los casos anteriores, los potenciales son menores (en este caso, más negativos con respecto al ferroceno) que los correspondientes a los ligandos libres.

### 6.4.- PROCESOS DE OXIDACION DEL PALADIO (II)

Con el fin de elucidar la influencia del ligando ciclometalado {C N}- sobre el paladio(II), en particular sobre su potencial de oxidación, se han registrado los voltamogramas cíclicos de algunos de los compuestos utilizando un margen de potenciales mucho más amplio (ca. -200 / +1800mV). En prácticamente todos los casos estudiados las curvas intensidad-potencial, muestran dos ondas anódicas.

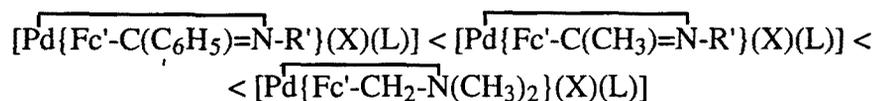
La primera de las ondas corresponde al proceso de oxidación del Fe(II) a Fe(III), comentado ampliamente en las secciones precedentes de este capítulo; mientras que la segunda onda anódica, que aparece a potenciales mucho mayores, se asigna al proceso irreversible de oxidación del paladio(II), por analogía a los resultados obtenidos por Kotz y colaboradores<sup>15</sup> para los derivados ciclopaladados de fórmula  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2]}\}(\text{X})(\text{L})]$  (con X=Cl, I, SCN y L= PPh<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>, P(OR)<sub>3</sub> y piridina), que se caracterizan por presentar un metalociclo de cinco eslabones y un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno), al igual que los descritos por Cope y Friedrich para el compuesto  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2\}(\mu\text{-Cl})]_2$ <sup>37</sup> en el que el paladio está unido directamente al fenilo. En la Tabla 6.4.1, se indican los valores correspondientes a los potenciales de oxidación del paladio para algunos de los compuestos ciclopaladados preparados en esta Memoria.

**Tabla 6.4.1.-** Potenciales de oxidación del paladio(II) referidos al ferroceno (en voltios) para algunos compuestos ciclopaladados.

	$E_{(\text{Fc})}$
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2]}\}\text{Cl}(\text{L})] \text{ }^a$	1,42
$[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)] \text{ }^a$	1,30
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3]}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$	1,21
$[\text{Pd}\{\overline{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-}\}]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]_2$	1,16
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3]}\}(\mu\text{-Cl})]_2$	1,09
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-C}_{10}\text{H}_7]}\}(\mu\text{-Cl})]_2$	1,08
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]}\}(\mu\text{-Cl})]_2$	1,07
$[\text{Pd}\{\overline{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3\}]\}\}(\mu\text{-Cl})]_2$	1,07
$[\text{Pd}\{\overline{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3\}]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$	1,06
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}=\text{CH}\text{-C}_6\text{H}_5]}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$	0,98
$[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-CH}=\text{N}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Fc}]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$	0,72
$[\text{Pd}\{\overline{\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}=\text{N}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Fc}}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$	0,72

<sup>a</sup> Estos datos se han obtenido de la bibliografía<sup>15</sup> y se han referido al ferroceno mediante la expresión:  $E = E_{\text{literatura}}(\text{SCE}) - 0,38$  voltios.

Un estudio de los datos pone de manifiesto que el potencial de oxidación del paladio (II) en los compuestos ciclopaladados es muy sensible a la naturaleza del ligando quelato. Por ejemplo si se comparan los valores obtenidos para los complejos con anillos de cinco eslabones y enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}, \text{ferroceno})$  se observa que el potencial de oxidación del paladio se incrementa gradualmente según la secuencia que se muestra a continuación, en la que Fc' representa al grupo  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\}$ .



Es decir, en sentido inverso al carácter dador de electrones del ligando bidentado (véase sección 6.2.1).

Estos resultados permiten establecer la influencia del ligando quelato sobre los dos átomos metálicos simultáneamente, puesto que al aumentar el carácter dador de electrones del grupo  $\{\text{C}\overline{\text{N}}\}$  sobre el ferrocenilo, se facilita la oxidación del hierro(II) a hierro(III), pero a su vez ésto se ve reflejado en un incremento en los potenciales de oxidación del paladio (II) enlazado al nitrógeno dador y al carbono metalado.

**6.4.- BIBLIOGRAFIA**

- (1) Heinze, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1984), **23**, 831.
- (2) Benschoten, J. J. V.; Lewis, J. Y.; Heineman, W. R. *J. Chem. Ed.* (1983), **60**, 772.
- (3) Mabbott, G. A. *J. Chem. Ed.* (1983), **60**, 697.
- (4) Brown, E. R.; Sandifer, J. R. In *Electrochemical Methods*; B. W. Rossiter and J. F. Hamilton, Ed.; 1986; Vol. II; pp 273-432.
- (5) Togni, A.; Hobi, M.; Rihs, G.; Rist, G.; Albinati, A.; Zanello, P.; Zech, D.; Keller, H. *Organometallics* (1994), **13**, 1224.
- (6) Strelets, V. V. *Coord. Chem. Rev.* (1992), **114**, 1.
- (7) Blom, N. F.; Neuse, E. W.; Thomas, H. G. *Trans. Metal. Chem.* (1987), **12**, 301.
- (8) Little, W. F.; Reilley, C. N.; Johnson, J. D.; Sanders, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* (1964), **86**, 1382.
- (9) Hoh, G. L. K.; McEwen, W. W.; Kleinberg, J. *J. Am. Chem. Soc.* (1961), **83**, 3949.
- (10) Bracci, M.; Ercolani, C.; Floris, B.; Bassetti, M.; Chiesi-Vila, A.; Guastini, C. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* (1990), 1357.
- (11) LeVanda, C.; Cowan, D. O.; Leitch, C.; Bechgaard, K. *J. Am. Chem. Soc.* (1974), **96**, 6788.
- (12) LeVanda, C.; Bechgaard, K.; Cowan, D. O. *J. Org. Chem.* (1976), **41**, 2700.
- (13) Dowling, N.; Henry, P. M. *Inorg. Chem.* (1982), **21**, 4088.
- (14) Louati, A.; Gross, M.; Douce, L.; Matt, D. *J. Organomet. Chem.* (1992), **438**, 167.
- (15) Kotz, J. C.; Getty, E. E.; Lin, L. *Organometallics* (1985), **4**, 610.
- (16) Hamamura, K.; Kita, M.; Nonoyama, M.; Fujita, J. *J. Organomet. Chem.* (1993), **463**, 169.
- (17) Köpf-Maier, P.; Köpf, H. *Chem. Rev.* (1987), **87**, 1137.
- (18) Köpf-Maier, P.; Köpf, H.; Neuse, E. *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* (1984), **108**, 336.
- (19) Roberts, R. M. G.; Silver, J. *J. Organomet. Chem.* (1984), **263**, 235.
- (20) Coetze, J. F.; Padmanabhan, G. R. (1962), **66**, 1708.
- (21) Pleskov, V. A. *Zh. Fiz. Khim.* (1948), **22**, 351.
- (22) Benito, A.; Cano, J.; Martinez, R.; Soto, J.; Payá, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J.; Marcos, M. D. *Inorg. Chem.* (1993), **32**, 1197.
- (23) *Gmelin Handbusch der Anorganische Chemie, Eisen Organische Verbindunge*; Ferrocen 1-10, Teil A, Springer-Verlag, Heidelberg (Alemania), 1974-1991 .

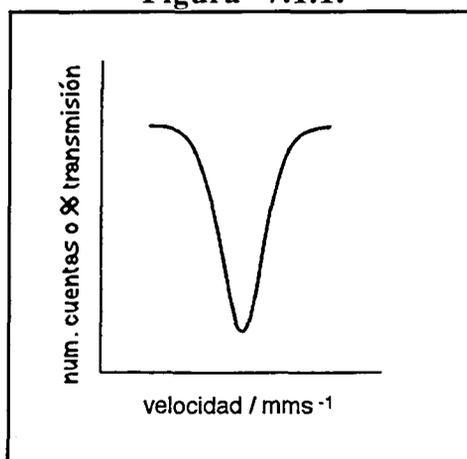
- (24) Hansch, C.; Leo, A. *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry & Biology*; John Wiley: New York, 1978.
- (25) *Beilstein Handbuch der Organische Chemie. Vierte Auflage. Bande 12-14.*; Springer-Verlag.: Heidelberg 1988.
- (26) Richardson, D. E.; Taube, H. *Inorg. Chem.* (1981), **20**, 1278.
- (27) Beer, P. D.; Keefe, A. D.; Drew, M. G. B. *J. Organomet. Chem.* (1989), **378**, 437.
- (28) Osborne, A. G.; Hollands, R. E.; Nagy, A. G. *J. Organomet. Chem.* (1989), **373**, 229.
- (29) Watanabe, M.; Iwamoto, T.; Nakashima, S.; Sakai, H.; Motoyama, I.; Sano, H. *J. Organomet. Chem.* (1993), **448**, 167.
- (30) Singletary, N. J.; Hillman, M.; Dauplaise, H.; Kvik, A.; Kerber, R. C. *Organometallics* (1984), **3**, 1427.
- (31) Morrison, W. H.; Krogsrud, S.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* (1973), **12**, 1998.
- (32) Gorton, J. E.; Lentzner, H. L.; Watts, W. E. *Tetrahedron* (1971), **27**, 4353.
- (33) Wilkes, S. B.; Butler, I. R.; Underhill, A. E.; Kobayashi, A.; Kobayashi, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994), 53.
- (34) Ryabov, A. D.; Vaneldik, R.; Leborgne, G.; Pfeffer, M. *Organometallics* (1993), **12**, 1386.
- (35) Sutter, J. P.; Pfeffer, M.; de Cian, A.; Fischer, J. *Organometallics* (1992), **11**, 386.
- (36) López, C.; Solans, X.; Tramuns, D. *J. Organomet. Chem.* (1994), **471**, 265.
- (37) Cope, A. C.; Friedrich, E. C. *J. Am. Chem. Soc.* (1968), **90**, 909.



## 7.1- INTRODUCCION A LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE $^{57}\text{Fe}$

La *espectroscopía Mössbauer* (llamada también *espectroscopía de resonancia gamma nuclear*) consiste en la medida de la absorción de la radiación gamma a diferentes frecuencias por núcleos atómicos de un elemento determinado. En esta técnica la fuente de emisión está formada por átomos excitados del mismo elemento (que a su vez se originan por desintegración radiactiva de un isótopo precursor); dado que la frecuencia de la radiación gamma correspondiente a un isótopo determinado es fija, para poder realizar un espectro de absorción es necesario mover la fuente a diferentes velocidades. El efecto Doppler resultante de este movimiento hace que la frecuencia de emisión vaya variando, hasta coincidir con la frecuencia a la que absorbe la muestra. Por este motivo, en la espectroscopía Mössbauer las absorciones se miden siempre en  $\text{mms}^{-1}$ , tomando como referencia una substancia patrón (figura 7.1.1.)<sup>1-4</sup>.

Figura 7.1.1.



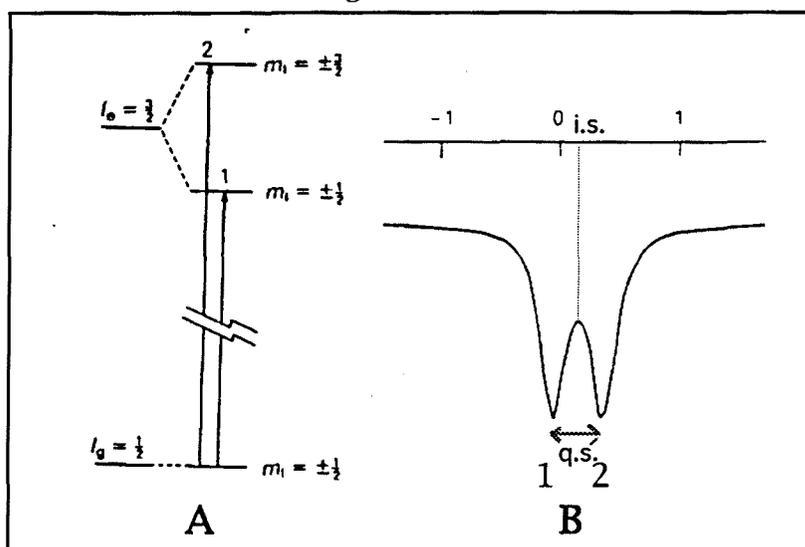
La radiación gamma es muy energética, por lo que, cuando un núcleo emite o absorbe un fotón  $\gamma$ , experimenta un retroceso. Esta pérdida de energía puede hacer que la frecuencia con la que emite un núcleo no coincida con la necesaria para la excitación de la muestra. Por lo tanto, la única manera de conseguir que se produzca la absorción es teniendo la muestra y la fuente de radiación en estado sólido, de forma que los núcleos estén fijos en la red cristalina, minimizando de este modo el retroceso producido al emitir o absorber la radiación.

Esta técnica no es de aplicación universal, ya que únicamente pueden estudiarse los elementos que posean núcleos estables y abundantes cuyos números atómicos sean superiores a 26 (sujetos a un menor retroceso), que además posean precursores radiactivos que puedan obtenerse fácilmente y cuya vida media sea la

adecuada. Por estos motivos, los núcleos más estudiados mediante esta técnica son el  $^{57}\text{Fe}$  y el  $^{119}\text{Sn}$ , y en menor medida  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{127}\text{I}$ ,  $^{129}\text{I}$  (artificial, si bien su vida media es muy larga),  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{193}\text{Ir}$  y  $^{197}\text{Au}$ <sup>1-4</sup>.

En el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , el estado fundamental tiene un momento magnético  $I=1/2$ , y el estado excitado  $I=3/2$ . Este último está desdoblado en dos ( $m_I=\pm 3/2$  y  $m_I=\pm 1/2$ ), debido a la existencia del gradiente del campo eléctrico (figura 7.1.2.A). Así, en ausencia de campo magnético, el espectro Mössbauer de los compuestos de hierro consiste en un doblete simétrico (como se muestra en la figura 7.1.2. B), si bien en algunos casos las señales pueden superponerse.

Figura 7.1.2.



La información que puede extraerse mediante la espectroscopía Mössbauer deriva de las variaciones observadas en tres parámetros: desplazamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y, en menor medida, la anchura de banda<sup>1-4</sup>.

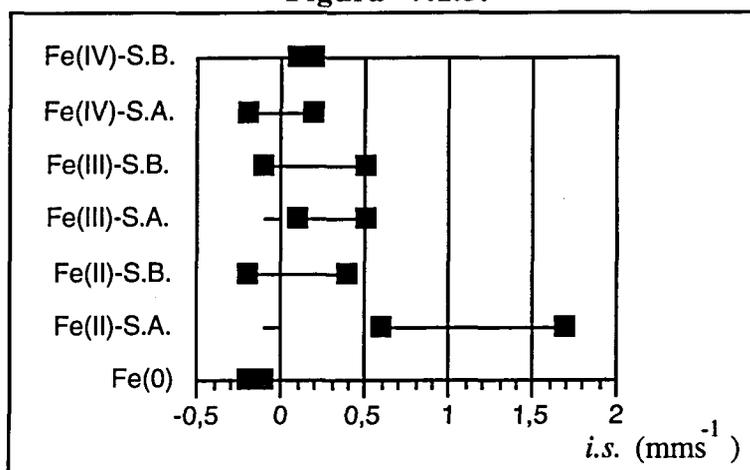
*Desplazamiento isomérico* (isomer shift, *i.s.* o  $\delta$ ). Se define como la posición del centro de gravedad de la señal de absorción (en este caso, la posición del centro del doblete (figura 7.1.2. B), teniendo en cuenta las intensidades relativas de las bandas, a diferencia de la resonancia magnética nuclear, en la que sólo se tiene en cuenta la posición relativa). La magnitud de este parámetro viene dada por la expresión<sup>5</sup>:

$$\delta = \left(\frac{\epsilon_0}{5}\right) (Ze^2 R^2) \left(\frac{\Delta R}{R}\right) [|\Psi_s(abs)|^2 - |\Psi_s(fnt)|^2] \quad [7.1]$$

Donde  $\Psi_s$  representa la función de onda correspondiente a los orbitales **s** en la muestra donde se produce la absorción (*abs*) y en la fuente (*fmt*),  $R$  es el radio del núcleo en el estado fundamental y  $\Delta R$  es la variación en el radio al pasar del estado excitado al estado fundamental.

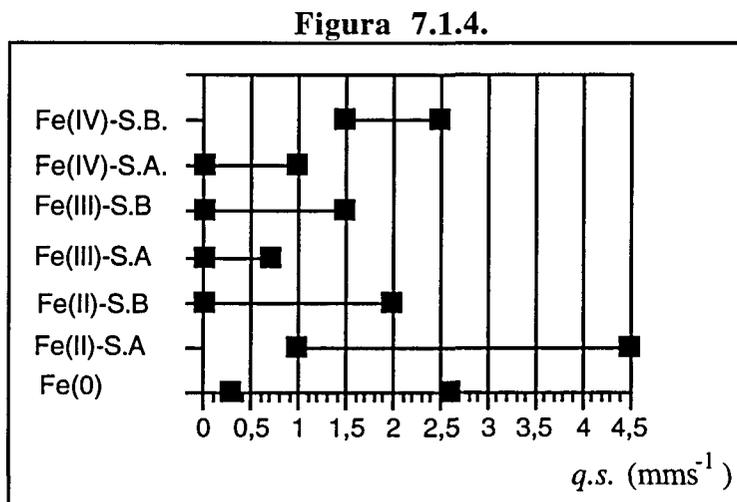
Al igual que ocurre con la espectroscopía de resonancia magnética nuclear, no se dan valores absolutos, sino relativos a una sustancia patrón; en el caso del  $^{57}\text{Fe}$  la IUPAC recomienda utilizar el  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  como referencia<sup>5</sup>, si bien habitualmente se emplea con este fin una lámina de hierro a temperatura ambiente. El desplazamiento isomérico depende de la densidad electrónica de los orbitales **s**, la cual es función a su vez de la correspondiente a los orbitales **p** y **d** debido al apantallamiento que producen estos electrones sobre los **s**. Por ello, este valor proporciona información directa sobre el estado de oxidación del hierro en el compuesto estudiado. En la figura 7.1.3. se muestran valores habituales de *i.s.* correspondientes a los diferentes estados de oxidación del hierro (S.A. y S.B. significan espín alto y espín bajo, respectivamente).

Figura 7.1.3.

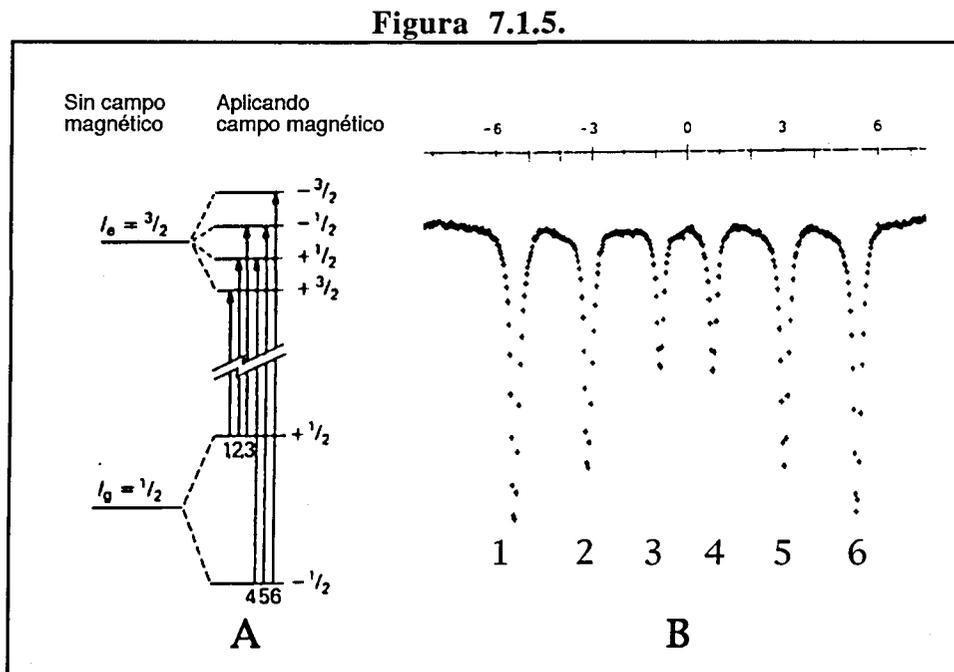


*Desdoblamiento cuadrupolar (quadrupolar splitting, q.s. o  $\Delta$ )*, llamado también *constante de acoplamiento cuadrupolar (quadrupole coupling constant, q.c.c.)*. En el caso de que en el núcleo haya un gradiente de campo eléctrico, debido por lo general a una asimetría en la disposición de los átomos vecinos al hierro, el estado excitado del  $^{57}\text{Fe}$  se desdobra en dos niveles, con  $I=\pm 3/2$  e  $I=\pm 1/2$ , por lo que se apreciarán dos absorciones en el espectro (figura 7.1.2. B). La separación entre ellas (*q.s.*) depende del gradiente del campo eléctrico del núcleo, que está relacionado con la disposición y densidad de carga eléctrica de los átomos que lo rodean. En la

figura 7.1.4. se muestran algunos valores típicos para los diferentes estados de oxidación del hierro y de espín.



Si se aplica un campo magnético a la muestra, los niveles con  $I=\pm 3/2$  e  $I=\pm 1/2$  se desdoblán según los valores de  $m_I$  (figura 7.1.5.A), pudiéndose observar las seis transiciones que cumplen las reglas de selección de la espectroscopía Mössbauer ( $\Delta m_I = \pm 1$ ) (figura 7.1.5. B).



En algunas muestras magnéticas (por ejemplo, la lámina de hierro metálico utilizada para la calibración), el propio magnetismo de la muestra es suficiente como para que se aprecien las seis señales, sin necesidad de campo magnético externo.

Existe un gran número de trabajos que tratan de espectroscopía Mössbauer aplicada a derivados del ferroceno<sup>1-4,6-17</sup>. En la tabla 7.1.1. podemos ver los valores del desplazamiento isomérico (*i.s.*) y del desdoblamiento cuadrupolar (*q.s.*) correspondientes a algunos de ellos.

**Tabla 7.1.1.-** Valores del desplazamiento isomérico (*i.s.*) y desdoblamiento cuadrupolar (*q.s.*) -ambos en  $\text{mms}^{-1}$ - de algunos derivados del ferroceno.

<i>I- Compuestos monosustituidos de fórmula general <math>[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]</math></i>				
<i>R</i>	<i>i.s.</i>	<i>q.s.</i>	T(K)	Ref.
H	0,52	2,37	78,0	1 2
CH <sub>3</sub>	0,51	2,39	78,0	1 8
NH <sub>2</sub>	0,55	2,43	78,0	19
Cl	0,54	2,40	80,0	20
Br	0,53	2,46	80,0	20
I	0,54	2,44	80,0	20
NO <sub>2</sub>	0,41	2,28	80,0	21
CH <sub>2</sub> OH	0,50	2,40	80,0	22
CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I	0,50	2,30	80,0	20
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-NO <sub>2</sub>	0,66	2,26	78,0	6
CH(CH <sub>3</sub> )OH	0,55	2,36	80,0	22
CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )OH	0,57	2,39	80,0	22
CH(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CH <sub>3</sub> )OH	0,56	2,39	80,0	22
CH(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Cl)OH	0,56	2,41	80,0	22
C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> OH	0,52	2,48	78,0	21
HgCl	0,65	2,34	78,0	21
HgBr	0,59	2,36	80,0	20
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$	0,69	2,34	78,0	21
<i>II- Compuestos disustituidos de fórmula general <math>[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})]</math></i>				
<i>R</i>	<i>i.s.</i>	<i>q.s.</i>	T(K)	Ref.
Cl	0,48	2,46	80,0	23
COOH	0,48	2,16	80,0	1 8

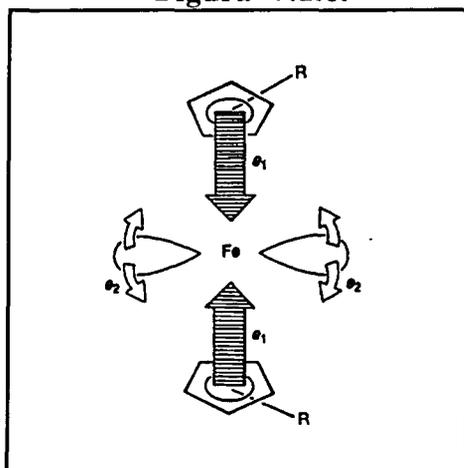
Silver y colaboradores<sup>11</sup> intentan justificar la variación del desdoblamiento cuadrupolar en los derivados del ferroceno, en base a las modificaciones en la población de los orbitales **3d** y **4p** del hierro. Así, los orbitales **4p** del hierro, en particular el orbital **4p<sub>z</sub>**, participan en el desdoblamiento cuadrupolar<sup>24</sup>. En estos sistemas, los orbitales de simetría axial, fundamentalmente **3d<sub>z<sup>2</sup></sub>** y **4p<sub>z</sub>**, son esencialmente no enlazantes; por consiguiente sus poblaciones son constantes, y su contribución al desdoblamiento cuadrupolar, que es negativa, no cambiará al variar los sustituyentes. En cuanto a los orbitales **4p<sub>x</sub>** y **4p<sub>y</sub>**, de simetría **e<sub>1</sub>**, se considera que su

participación en el desdoblamiento cuadrupolar es constante, probablemente nula. Finalmente, el resto de orbitales **3d** del hierro son de simetría **e<sub>1</sub>** (que contribuye de manera positiva al *q.s.*) y **e<sub>2</sub>** (que contribuye de manera negativa, si bien sólo la mitad que el anterior). Así, la contribución de estos orbitales al desdoblamiento cuadrupolar puede escribirse como<sup>11</sup>:

$$q.s. \propto (2p_2 - p_1) \quad p_2, p_1 \geq 0 \quad [7.2]$$

En esta expresión  $p_1$  y  $p_2$  representan las poblaciones de los orbitales **e<sub>1</sub>** y **e<sub>2</sub>**, respectivamente, y dependen de los sustituyentes del anillo. A partir de aquí, la diferencia de *q.s.* de un compuesto con respecto al ferroceno,  $\Delta q.s.$ , depende de las variaciones en las poblaciones de los orbitales **e<sub>1</sub>** y **e<sub>2</sub>**, es decir, por cambios en la donación y en la retrodonación respectivamente<sup>11</sup>, tal como se muestra en la figura 7.1.6.

Figura 7.1.6.

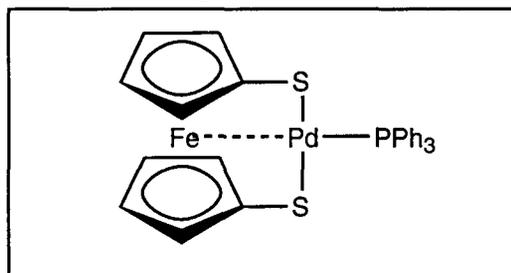


Conforme a este modelo, al aumentar la donación de los anillos a los orbitales **e<sub>1</sub>** del hierro disminuye la retrodonación de **e<sub>2</sub>**, con lo que aumenta la población  $p_2$  y, puesto que el término  $p_1$  es relativamente pequeño, es previsible, de acuerdo con la expresión [7.2], un valor mayor del desdoblamiento cuadrupolar. Así, los grupos dadores de electrones causan un aumento de *q.s.*, debido a una reducción de la retrodonación del hierro a los anillo de los ciclopentadienilos, mientras que los sustituyentes aceptores de electrones producen su disminución.

Además de derivados del ferroceno mononucleares, existen también estudios que tratan sistemas más complejos, tales como bi- y poliferrocenos, algunos de los cuales tienen valencia mixta<sup>15 16</sup>. Son menos frecuentes los sistemas

heteropolimetálicos, como el que se muestra en la figura 7.1.7, en el que se postula la existencia de interacciones débiles  $\text{Pd}\cdots\text{Fe}^{\delta}$ .

Figura 7.1.7.



Como muestran los ejemplos que se han mencionado, esta técnica es muy útil para el estudio de derivados del ferroceno, y en particular para clarificar la influencia de los sustituyentes, así como de la coordinación de metales, sobre el entorno del hierro. Por ello parecía interesante abordar este tipo de estudio con los compuestos preparados en esta Memoria.

## 7.2.- ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE LOS LIGANDOS

Tal como se ha comentado en el Capítulo 3 de esta Memoria, los ejemplos de ligandos derivados del ferroceno con el grupo funcional  $>C=N-$  descritos en la bibliografía son muy escasos. De hecho, los únicos artículos referentes a los estudios de espectroscopía Mössbauer de bases de Schiff están restringidos a ferrocenilimas derivadas del formilferroceno,  $[(\eta^5-C_5H_4)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-CH=N-R'\}]^{25}$ , y a las especies análogas de hierro(III) obtenidas mediante oxidación de los substratos con  $R'=1$ -naftilo, antraceno y pirenilo<sup>26</sup>.

Las metodologías preparativas diseñadas en este trabajo han permitido sintetizar y caracterizar cada uno de los miembros de las dos nuevas familias de bases de Schiff derivadas del ferroceno de fórmulas generales  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-R'\}]$   $\{R=CH_3$  (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**),  $C_6H_5$  (**2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>**, **2h<sub>L</sub>**-**2i<sub>L</sub>**) $\}$  y  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-(CH_2)_n-N=C(R)(R')\}]$   $\{n=1$  (**3j<sub>L</sub>**-**3o<sub>L</sub>**),  $2$  (**4j<sub>L</sub>**-**4k<sub>L</sub>**) $\}$  (véase capítulo 3). Teniendo en cuenta que los valores de los parámetros obtenidos a partir de la espectroscopía Mössbauer son sumamente sensibles a las modificaciones tanto estructurales como electrónicas del átomo de hierro en el grupo ferrocenilo la posibilidad de realizar un estudio de espectroscopía Mössbauer de estos substratos parecía ser una vía idónea para clarificar:

a) la influencia del sustituyente enlazado directamente al grupo ferrocenilo:  $-CH=N-R'$  frente a  $-(CH_2)_n-N=C(R)(R')$ ,

b) el efecto del sustituyente del carbono imínico en las bases de Schiff de fórmula general:  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(R)=N-R'\}]$  con  $R=CH_3$ ,  $C_6H_5$  y  $H$ , y

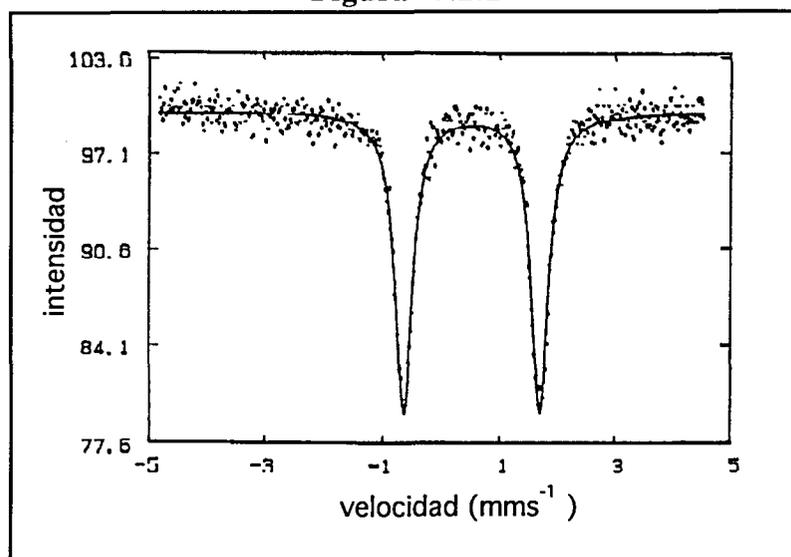
c) confirmar el efecto electroatrayente de los grupos imínicos deducido a partir de los datos electroquímicos descritos en el capítulo precedente.

Estos estudios se realizaron en el transcurso de una estancia de dos meses de duración con el Profesor Jack Silver, en el *Department of Chemistry and Biological Chemistry* de la Universidad de Essex, en Colchester (Gran Bretaña).

Los espectros Mössbauer de  $^{57}Fe$  de los ligandos, registrados a 78 K (en algunos casos también a temperatura ambiente) y en ausencia de campo magnético externo, consisten en todos los casos en un único doblete cuadrupolar. En la figura

7.2.1. se muestra a título de ejemplo el espectro correspondiente a la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-C}_6\text{H}_5\}]$  (**1a<sub>L</sub>**).

Figura 7.2.1



En la tabla 7.2.1 - página siguiente - se detallan los valores del desplazamiento isomérico (*i.s.*) y del desdoblamiento cuadrupolar (*q.s.*), para algunas bases de Schiff  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}'\}]$ , derivadas del acetil- y benzoilferroceno {R= CH<sub>3</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, respectivamente}, así como los descritos en la bibliografía<sup>6,25</sup> para compuestos análogos con R= H.

**Tabla 7.2.1.-** Desplazamientos isoméricos (*i.s.*) y desdoblamientos cuadrupolares (*q.s.*) obtenidos para bases de Schiff de fórmulas generales:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R'}\}]$  con R= CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y H. (En todos los casos los valores se expresan en mms<sup>-1</sup>, y los números entre paréntesis indican la desviación estándar de los parámetros).

**I.- Compuestos de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(CH}_3\text{)=N-R'}\}]$ .**

R'	<i>i.s.</i>	<i>q.s.</i>	T(K)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (1a <sub>L</sub> )	0,52(1)	2,33(1)	78,0
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CH <sub>3</sub> (1c <sub>L</sub> )	0,52(1)	2,29(1)	78,0
1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (1h <sub>L</sub> )	0,53(1)	2,34(1)	78,0

**II.- Compuestos de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-C(C}_6\text{H}_5\text{)=N-R'}\}]$ .**

R'	<i>i.s.</i>	<i>q.s.</i>	T(K)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (2a <sub>L</sub> )	0,51(1)	2,31(1)	78,0
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-CH <sub>3</sub> (2b <sub>L</sub> )	0,52(1)	2,27(1)	78,0
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CH <sub>3</sub> (2c <sub>L</sub> )	0,50(1)	2,30(1)	78,0
	0,44(1)	2,26(1)	298,0
CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-CH <sub>3</sub> (2e <sub>L</sub> )	0,52(1)	2,29(1)	78,0
CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-Cl (2f <sub>L</sub> )	0,54(1)	2,35(1)	78,0
1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (2h <sub>L</sub> )	0,53(1)	2,26(1)	78,0

**III.- Compuestos de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(H)=N-R'}\}]$ .**

R'	<i>i.s.</i>	<i>q.s.</i>	T(K)	Ref.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,50(1)	2,28(1)	78,0	6
CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,54(1)	2,29(1)	78,0	25
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,44(1)	2,34(1)	298,0	25
N=CH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-NO <sub>2</sub>	0,53(1)	2,28(1)	78,0	6
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CN	0,53(1)	2,31(1)	78,0	6
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-NO <sub>2</sub>	0,53(1)	2,25(1)	78,0	6
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F	0,53(1)	2,31(1)	78,0	6
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Cl	0,54(1)	2,29(1)	78,0	6
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Br	0,54(1)	2,31(1)	78,0	6
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-NO <sub>2</sub>	0,52(1)	2,27(1)	78,0	6
NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-NO <sub>2</sub>	0,53(1)	2,26(1)	78,0	6
NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-NO <sub>2</sub>	0,53(1)	2,28(1)	78,0	6
NH-C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	0,53(1)	2,33(1)	78,0	6

Los desplazamientos isoméricos (*i.s.*), obtenidos a 78 K, son prácticamente idénticos {0,50(1)-0,54(1) mms<sup>-1</sup>} para los tres tipos de iminas de fórmula general:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R'}\}]$  con R= CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H; estos valores no difieren significativamente de los descritos para el ferroceno<sup>12</sup> o para sus derivados mono- o disustituídos con grupos electroatrayentes tales como -CN o -C(O)R<sup>18</sup>, que se muestran en la tabla 7.2.2.

**Tabla 7.2.2.-** Desplazamientos isoméricos (*i.s.*) y desdoblamientos cuadrupolares (*q.s.*) obtenidos para compuestos mono y disustituidos derivados del ferroceno. (En todos los casos los valores se expresan en  $\text{mms}^{-1}$ ).

Compuesto	<i>i.s.</i>	<i>q.s.</i>	T(K)	Ref.
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$	0,52(1)	2,37(1)	78,0	12
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2\}]$	0,53(1)	2,42(1)	78,0	27
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CN}\}]$	0,50(1)	2,32(1)	78,0	18
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3\}]$	0,54(1)	2,27(1)	78,0	18
$[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CN}\}_2]$	0,55(1)	2,27(1)	78,0	18
$[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3\}_2]$	0,51(1)	2,15(1)	78,0	18
$[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{H}\}_2]$	0,51(1)	2,16(1)	78,0	18
$[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5\}_2]$	0,53(1)	2,17(1)	80,0	18

Estas observaciones son concordantes con las conclusiones deducidas por J. Silver y colaboradores<sup>12</sup> a partir de un estudio comparativo de espectroscopía Mössbauer de ferrocenilaminas y ferrocenilfosfinas, que revela que los desplazamientos isoméricos no dependen de la naturaleza del átomo unido al grupo ferrocenilo.

Los datos resumidos en la tabla 7.2.1. muestran que los desdoblamientos cuadrupolares (*q.s.*) obtenidos para las bases de Schiff  $\{2,24(1)\text{-}2,33(1)\text{mms}^{-1}\}$  son significativamente menores que el descrito para el ferroceno<sup>12</sup>  $\{2,37(1)\text{ mms}^{-1}$ , tabla 7.2.2} en las mismas condiciones experimentales.

Los valores de los desdoblamientos cuadrupolares son mucho más sensibles a los efectos debidos al sustituyente: suelen estar relacionados con el carácter electrónico del mismo (dador o atrayente de electrones) y con las variaciones en el entorno simétrico del hierro<sup>1-4</sup>.

Recientemente<sup>8</sup>, se ha descrito un estudio sobre espectroscopía Mössbauer de derivados del ferroceno del tipo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{X}]$ ; las comparaciones de las variaciones observadas en los desdoblamientos cuadrupolares han permitido estimar, de un modo sencillo, la intensidad relativa de las interacciones entre el hierro y los sustituyentes X. En este trabajo se concluye que para grupos X que producen distorsiones importantes de la unidad ferrocenilo -reflejadas en el ángulo formado por los planos definidos por los dos anillos pentagonales, conocido habitualmente como *tilt angle* ( $\Phi$ )-, del orden de  $16^\circ$  a  $26^\circ$ , los valores de los desdoblamientos cuadrupolares suelen ser del aproximadamente de unos  $0,40\text{ mms}^{-1}$  inferiores a los del

ferroceno. Esta diferencia se atribuye a la existencia de interacciones débiles entre el grupo X y el hierro. Por el contrario, para los derivados cuyos desdoblamientos cuadrupolares son superiores al los del ferroceno - entre 0,30 y 0,90  $\text{mms}^{-1}$  -, la interacción es más intensa e incluso se ve reflejada en la existencia de distorsiones mucho más acusadas, el ángulo de *tilt* supera los 30°. Obviamente, estas variaciones en la geometría conllevan una modificación substancial del esquema de orbitales moleculares de estos compuestos.

La disminución de los valores del desdoblamiento cuadrupolar en las iminas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R'}\}]$ , comparadas con el ferroceno, no puede atribuirse a la existencia de deformaciones similares a las comentadas en el párrafo anterior, puesto que los estudios estructurales, tanto de las bases de Schiff incluidas en el capítulo 8 de este trabajo (R=CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y H, R'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), así como las ya descritas en la bibliografía (R=H, R'=CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>28</sup> y R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'= C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-OCH<sub>3</sub><sup>29</sup>) ponen de manifiesto que los dos anillos pentagonales son prácticamente paralelos: en ninguno de los casos el ángulo  $\Phi$  supera los 8°.

Si se comparan los resultados obtenidos para las iminas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-C}_6\text{H}_5\}]$ , con R= H, CH<sub>3</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, se puede apreciar que la diferencia entre el metilo y los dos grupos está dentro del error experimental; en cambio, los ligandos en los que R=H tienen sistemáticamente un valor de *q.s.* menor que aquellos en que R=CH<sub>3</sub>.

Este es el mismo orden que refleja la facilidad con la que se pueden oxidar las diferentes iminas, tal como se ha mostrado en el capítulo 6. Este resultado puede ser debido a que no hay interacción  $\pi$  entre el fenilo unido al carbono imínico y el ciclopentadienilo (lo que viene avalado por la no coplanaridad del anillo bencénico con el ferroceno, véase el capítulo 8): el primero sólo actúa como dador de electrones por efecto inductivo.

Al ir manteniendo R constante y variar R' en las iminas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R'}\}]$ , los cambios son más pequeños, debido al mayor alejamiento del átomo de hierro. Por lo general, el valor de *q.s.* parece estar relacionado con la basicidad del nitrógeno, y posiblemente también con el impedimento estérico, cuando existen metilos u otros substituyentes en posiciones *orto* del anillo fenílico con respecto al nitrógeno.

En el caso de las iminas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(CH}_2)_n\text{-N=C(R)R'}\}]$  ( $n=1, 2$ ) la situación es diferente: el sustituyente unido al ferroceno ya no es el  $>\text{C=N-}$ , aceptor de electrones, sino el grupo  $\text{-(CH}_2)_n\text{-N=C(R)R'}$ . Los valores del desplazamiento isomérico (*i.s.*) y del desdoblamiento cuadrupolar (*q.s.*) de estas iminas se muestran en la tabla 7.2.3.

**Tabla 7.2.3.** Desplazamientos isoméricos (*i.s.*) y desdoblamientos cuadrupolares (*q.s.*) (en  $\text{mms}^{-1}$ ) para bases de Schiff derivadas de ferrocenilaminas:

I.- Compuestos de fórmula $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=C(R)R'}\}]$				
R	R'	<i>i.s.</i>	<i>q.s.</i>	T(K)
H	$\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Cl}_2$ ( <b>3l<sub>L</sub></b> )	0,52(1)	2,41(1)	78,0
H	$\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CH}_3)_3$ ( <b>3m<sub>L</sub></b> )	0,52(1)	2,40(1)	78,0
H	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}]$ ( <b>3n<sub>L</sub></b> )	0,52(1)	2,35(1)	78,0
CH <sub>3</sub>	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}]$ ( <b>3o<sub>L</sub></b> )	0,51(1)	2,37(1)	78,0
II.- Compuestos de fórmula general $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N=C(R)R'}\}]$				
R	R'	<i>i.s.</i>	<i>q.s.</i>	T(K)
H	$\text{C}_6\text{H}_5$ ( <b>4j<sub>L</sub></b> )	0,50(1)	2,37(1)	78,0
H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}$ ( <b>4k<sub>L</sub></b> )	0,50(1)	2,39(1)	78,0

El valor del desplazamiento isomérico es concordante con el del resto de ferrocenilaminas, que se muestran en la tabla 7.2.1. En cuanto al desdoblamiento cuadrupolar, tanto en las iminas resultantes de la condensación de la 2-ferroceniletilamina (tabla 7.2.3. I) como las derivadas del aminometilferroceno (tabla 7.2.3. II) es mayor que el del ferroceno, al contrario de lo que sucede en las bases de Schiff derivadas del ferrocenocarboxaldehído o ferrocenilcetonas (tabla 7.2.1.). La causa de ello es la capacidad dadora de electrones de los grupos  $\text{-CH}_2\text{-}$ .

Por otra parte, en las iminas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(CH}_2)_2\text{-N=C(R)(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$   $\{\text{R=H (3n<sub>L</sub>), CH}_3 \text{(3o<sub>L</sub>)}\}$ , se produce un incremento relativamente grande del desdoblamiento cuadrupolar comparado con los casos en que el grupo R' es un fenilo sustituido, debido a la mayor tendencia a donar densidad electrónica del ferrocenilo<sup>30</sup>. A pesar de que hay dos hierros en entornos químicos ligeramente diferentes, sólo se aprecia un doblete, lo que indica que la espectroscopía Mössbauer no tiene una resolución suficiente como para distinguir entre los dos átomos. Por otra parte, el hierro es ligeramente más rico en densidad electrónica cuando  $\text{R=CH}_3$  que cuando  $\text{R=H}$ , debido a la mayor tendencia de ceder densidad electrónica del metilo en comparación con el hidrógeno del formilferroceno<sup>30</sup>.

Finalmente se han estudiado mediante esta técnica las dos azinas derivadas del formil- y del acetilferroceno; los resultados se muestran en la tabla 7.2.4. En ambos

casos únicamente se observa un doblete debido a los dos átomos de hierro equivalentes. En el caso de la proveniente del acetilferroceno, el desdoblamiento cuadrupolar es mayor que en la derivada del formilferroceno: el hierro es más rico en electrones en aquella, debido al diferente carácter inductivo de los substituyentes del carbono imínico.

**Tabla 7.2.4.** Valores del desplazamiento isomérico (*i.s.*) y del desdoblamiento cuadrupolar (*q.s.*) de azinas de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{-C(R)=N-}]_2$ . Los valores se indican en  $\text{mms}^{-1}$ .

R	<i>i.s.</i>	<i>q.s.</i>	T(K)
H ( <b>8p<sub>L</sub></b> )	0,52(1)	2,27(1)	78,0
CH <sub>3</sub> ( <b>8q<sub>L</sub></b> )	0,51(1)	2,29(1)	78,0

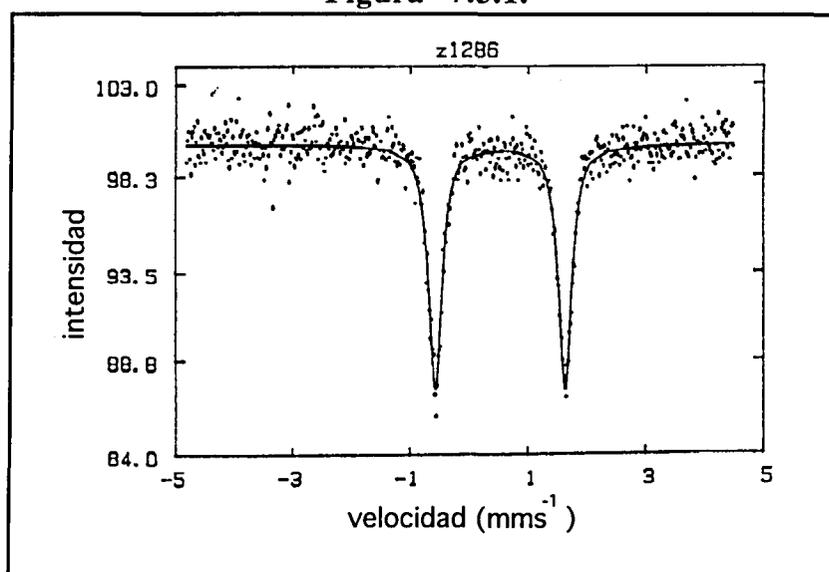
En resumen, la incorporación del grupo funcional  $>\text{C}=\text{N}-$  al ferroceno provoca una disminución del desdoblamiento cuadrupolar, lo que permite confirmar su carácter electroatrayente, inferior al del  $-\text{C}(\text{O})\text{R}$  o al del  $-\text{CN}^{18}$ . Estos datos son consistentes con los obtenidos mediante técnicas electroquímicas, tal como se ha comentado en el capítulo 6.

En todas estas bases de Schiff, el grupo  $>\text{C}=\text{N}-$  actúa tomando densidad electrónica del anillo  $\text{C}_5\text{H}_4$  del ferroceno; debido a ello, estos compuestos son en su totalidad de tipo D- $\pi$ -D (dador- $\pi$ -dador), a diferencia de la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(H)=N-C}_6\text{H}_4\text{-4-NO}_2\}]$ , que es D- $\sigma$ -A. En cambio, la azina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(H)=N-N=C(H)-C}_6\text{H}_4\text{-4-NO}_2\}]$ , que presenta actividad óptica no lineal, es D- $\pi$ -A <sup>6</sup>. Debido a este hecho, no cabe esperar que los ligandos preparados en esta Memoria tengan utilidad en este campo.

### 7.3.- ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE LOS COMPUESTOS CICLOPALADADOS

Para determinar el efecto sobre el entorno electrónico del hierro del cambio de un enlace  $\sigma(C_{sp^2,ferroceno}-H)$  por  $\sigma(Pd-C_{sp^2,ferroceno})$ , se han registrado los espectros Mössbauer de algunos derivados ciclometalados; al igual que ocurre con los ligandos libres, en todos los casos se ha obtenido un doblete cuadrupolar. En la figura 7.3.1. se muestra el espectro correspondiente al compuesto  $[Pd\{\eta^5-C_5H_5\}Fe[\eta^5-C_5H_3-C(CH_3)=N-C_6H_4-4-CH_3]\}Cl(PPh_3)]$  (**1c<sub>F</sub>**).

Figura 7.3.1.



Los desplazamientos isoméricos son prácticamente constantes a una temperatura determinada, y son consistentes con el valor que tienen en general los derivados del ferroceno<sup>21</sup>.

Los valores de *i.s.* y *q.s.* para estos compuestos, juntamente con la temperatura a la que se ha registrado el espectro, se indican en la tabla 7.3.1.

**Tabla 7.3.1.-** Desplazamientos isoméricos (*i.s.*) y desdoblamientos cuadrupolares (*q.s.*) obtenidos para los compuestos ciclopaladados con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno). En todos los casos los datos se expresan en  $\text{mms}^{-1}$ .

I.- Compuestos de fórmula $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C(R)=N-R'}\}\text{Cl}(\text{PR}''_3)]$					
R	R'	R''	<i>i.s.</i>	<i>q.s.</i>	T(K)
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CH <sub>3</sub> ( <b>1c<sub>F</sub></b> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,52(1)	2,20(1)	78,0
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <b>1d<sub>F</sub></b> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,54(1)	2,23(1)	78,0
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <b>1d<sub>E</sub></b> )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,50(1)	2,18(1)	78,0
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <b>1g<sub>F</sub></b> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,52(1)	2,27(1)	78,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <b>2a<sub>F</sub></b> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,51(1)	2,19(1)	78,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-CH <sub>3</sub> ( <b>2c<sub>F</sub></b> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,51(1)	2,24(1)	78,0
		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,43(1)	2,24(1)	289,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-CH <sub>3</sub> ( <b>2e<sub>F</sub></b> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,52(1)	2,21(1)	78,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-Cl ( <b>2f<sub>F</sub></b> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,52(1)	2,22(1)	78,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ( <b>2h<sub>F</sub></b> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,52(1)	2,23(1)	78,0
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,44(1)	2,21(1)	289,0 <sup>25</sup>
H	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,45(1)	2,16(1)	289,0 <sup>25</sup>

II.- Compuestos de fórmula $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C(R)=N-}\}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)]_2$					
R		R''	<i>i.s.</i>	<i>q.s.</i>	T(K)
CH <sub>3</sub> ( <b>8q<sub>F</sub></b> )		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,51(1)	2,25(1)	78,0

Los desdoblamientos cuadrupolares de los compuestos ciclometalados son menores que los correspondientes a los ligandos libres (tablas 7.2.1, 7.2.3 y 7.2.4.). Así, mientras que en la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(CH}_3\text{)=N-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3\}]$  (**1c<sub>L</sub>**) el *q.s.* es de 2,29  $\text{mms}^{-1}$ , en el monómero  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C(CH}_3\text{)=N-C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3\}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**1c<sub>F</sub>**) es de sólo 2,20  $\text{mms}^{-1}$ ; la sustitución de la trifenilfosfina por la trietilfosfina modifica ligeramente este parámetro (del orden de 0,05  $\text{mms}^{-1}$ ). Por otra parte, la variación del *q.s.* con los diferentes grupos R' no es igual que la obtenida en el caso de las iminas libres, lo que sugiere que, además de los efectos producidos al pasar de un enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno-H}}$ ) a  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$ , pueden tener lugar distorsiones geométricas al coordinarse el paladio.

Finalmente, en la azina ciclometalada  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C(CH}_3\text{)=N-}\}_2\text{Cl}(\text{PR}''_3)]_2$  (**8q<sub>F</sub>**), sólo se aprecia un doblete, y con una anchura de banda prácticamente igual a la correspondiente a un único átomo de hierro, lo que descarta que en realidad haya dos señales muy próximas entre sí. Esto indica que, a pesar de que en estado sólido los dos átomos de hierro no tienen entornos exactamente iguales, tal como se muestra en el capítulo 8, estas diferencias son demasiado pequeñas como para poderlas detectar mediante la espectroscopía Mössbauer.

En resumen, la formación de enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$  produce una disminución del desdoblamiento cuadrupolar, lo que indica que el grupo "PdCl(PR<sub>3</sub>)" tiene un carácter aceptor más acusado que el hidrógeno en los ligandos libres. Los datos obtenidos en este trabajo no son definitivos para determinar si el paladio capta densidad electrónica *via* el grupo imínico o directamente del anillo C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>. Sin embargo, hay evidencias, como la comparación de las distancias globales C<sub>sp<sup>2</sup>,ferroceno</sub>-C<sub>sp<sup>2</sup>,imínico</sub>-N en los ligandos libres y en los compuestos ciclotmetalados (capítulo 8), que permiten suponer que hay una pérdida de densidad electrónica en el nitrógeno, lo que apoya la idea de que la donación de electrones al paladio se realiza a través del grupo imínico; el efecto sobre el *q.s.* de la trifenilfosfina y la trietilfosfina corrobora esta hipótesis. No obstante, las observaciones no permiten descartar que tenga lugar simultáneamente una transferencia electrónica directa del anillo C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> al paladio.

## 7.4.- BIBLIOGRAFIA

- (1) *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry.*; Long, G. L., Ed.; Plenum Press.: 1984; Vol. 1.
- (2) *Mössbauer Spectroscopy in perspective*; Berry, F. J.; Dickson, D. P. E., Ed.; Cambridge University Press.: 1985.
- (3) Gibb, T. G. *Principles of Mössbauer Spectroscopy.*; Chapman and Hall: Londres, 1976.
- (4) Vertes, A.; Koreck, L.; Burger, M. *Mössbauer Spectroscopy.*; Elsevier: Budapest, 1979.
- (5) Ebsworth, E. A. V.; Rankin, D. W. H.; Cradock, S. *Structural Methods in Inorganic Chemistry.*; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1987.
- (6) Houlton, A.; Jasim, N.; Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Cunningham, D.; McArdle, P.; Higgins, T. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans* (1992), 2235.
- (7) Houlton, A.; Miller, J. R.; Roberts, R. M. G.; Silver, J. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans* (1991), 467.
- (8) Silver, J. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans* (1990), 3513.
- (9) Houlton, A.; Ibrahim, S. K.; Dilworth, J. R.; Silver, J. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans* (1990), 2421.
- (10) Houlton, A.; Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Drew, M. G. B. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans* (1990), 1543.
- (11) Houlton, A.; Miller, J. R.; Roberts, R. M. G.; Silver, J. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* (1990), 2181.
- (12) Houlton, A.; Bishop, P. T.; Roberts, R. M. G.; Silver, J. *J. Organomet. Chem.* (1989), **364**, 381.
- (13) Houlton, A.; Dilworth, J. R.; Roberts, R. M. G.; Silver, J.; Drew, M. G. B. *Polyhedron* (1990), **9**, 2751.
- (14) Bagus, P. S.; Walgren, U. I.; Almlöf, J. *J. Chem. Phys.* (1976), **64**, 2324.
- (15) Kramer, J. A.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* (1980), **19**, 3330.
- (16) Rabah, H.; Guillin, J.; Cereze-Ducouret, A.; Greneche, J. M.; Talham, D.; Boukheddaden, K.; Linares, J.; Varret, F. *Hyperfine Interactions* (1993), **77**, 51.
- (17) Pauson, P. L. In *The Chemistry of Iron (Capitulo 4)*; J. Silver, Ed.; Blackie Academic & Professional Chapman & Hall: Glasgow, 1993; pp 84-98.
- (18) Good, M. L.; Buttone, J.; Foyt, D. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* (1974), **239**, 193.
- (19) Ijima, S.; Motoyama, N.; Sano, H. *Bull. Chem. Soc. Japan* (1980), **53**, 3180.
- (20) Korecz, L.; Abou, H.; Ortaggi, G.; Graziani, M.; Belluco, U.; Burger, K. *Inorg. Chim. Acta* (1974), **9**, 209.

- (21) *Gmelin Handbuch der Anorganische Chemie, Eisen Organische Verbindunge*; Ferrocen 1-10, Teil A, Springer-Verlag, Heidelberg (Alemania), 1974-1991 .
- (22) Roberts, R. M. G.; Silver, J. *J. Organomet. Chem.* (1984), **263**, 235.
- (23) Motoyama, I.; Shimojima, M.; Ijima, S.; Sano, H. *Chem. Lett.* (1976), 1257.
- (24) Trautwein, A.; Reschke, R.; Dezsi, I.; Hams, E. *J. Phys (Paris)* (1976), **37**, C6.
- (25) López, C.; Sales, J.; Solans, X.; Zquiak, R. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* (1992), 2321.
- (26) Lee, C. J.; Wei, H. H. *J. Chin. Chem. Soc.* (1993), **40**, 355.
- (27) Silver, J., Comunicación personal.
- (28) Bosque, R.; Font-Bardia, M.; Lopez, C.; Sales, J.; Silver, J.; Solans, X. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994), 747.
- (29) Tsutsumi, T.; Okubo, M.; Yasuoka, N.; Katsube, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan* (1988), **61**, 237.
- (30) Hansch, C.; Leo, A. *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry & Biology.*; John Wiley: New York, 1978.





## 8.1.- INTRODUCCION

Durante la realización del trabajo que se resume en esta Memoria ha sido posible la obtención de monocristales de calidad apropiada para llevar a cabo la caracterización estructural de siete compuestos.

Se ha determinado las estructuras cristalinas de las ferroceniliminas de fórmula general:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-C}_6\text{H}_5\}]$  con  $\text{R} = \text{CH}_3$  (**1a<sub>L</sub>**) y  $\text{C}_6\text{H}_5$  (**2a<sub>L</sub>**). Por otra parte, conviene resaltar que si bien la ferrocenilimina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH=N-C}_6\text{H}_5\}]^1$  no forma parte de los objetivos específicos de este trabajo, parecía sumamente interesante llevar a cabo su caracterización estructural con el fin de esclarecer de un modo inequívoco la influencia del sustituyente en el carbono imínico ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$  o  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) sobre las propiedades de estas bases de Schiff. Este estudio nos permitiría en un principio facilitar la interpretación no sólo de las variaciones observadas en los parámetros obtenidos de la espectroscopía Mössbauer y de los estudios electroquímicos (reseñados en los capítulos 6 y 7 esta Memoria), sino también la distinta facilidad con que los tres tipos de bases de Schiff  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R'}\}]$  experimentan la ciclometalación, baste recordar (véase capítulo 4) que para los ligandos con  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$  son necesarios tiempos de reacción de tres horas mientras que para las bases de Schiff derivadas del formilferroceno,  $\text{R} = \text{H}$  se requiere un mínimo de 18 horas.

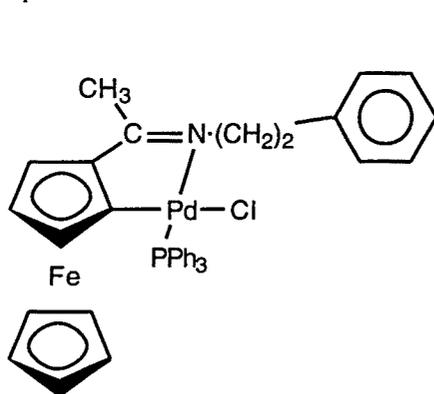
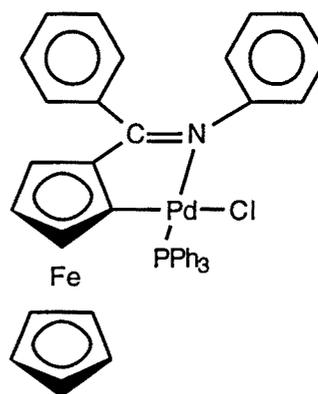
Además, también ha sido posible llevar a cabo la caracterización estructural de los cuatro compuestos ciclopaladados que se muestran en la figura 8.1. Los dos primeros (**1g<sub>F</sub>**, **2a<sub>F</sub>**) se caracterizan por presentar un único metalociclo *endocíclico* de cinco eslabones eslabones y un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno). El rasgo más significativo del compuesto (**8q<sub>F</sub>**) es la existencia de dos metalociclos, también *endocíclicos*, en los que el paladio está enlazado al anillo  $\text{C}_5\text{H}_3$  del grupo ferrocenilo.

La estructura cristalina del compuesto (**3j<sub>F</sub>**), revela la existencia de un sistema [5,6] bicíclico derivado de la fusión de un metalociclo de cinco eslabones, con estructura *endocíclica* y un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , fenilo), y el anillo fenílico. En suma los datos estructurales, han permitido confirmar los resultados obtenidos a partir de los estudios espectroscópicos detallados en los Capítulos 5-7 de esta Memoria.

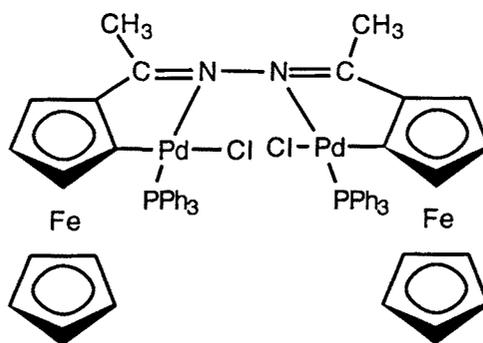
Figura 8.1.

A) Compuestos ciclopaladados con enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{sp^2, \text{ferroceno}})$  con ligandos

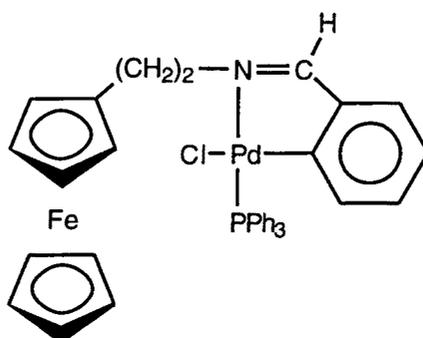
1.- tipo imina

(1g<sub>F</sub>)(2a<sub>F</sub>)

2.- tipo azina

(8q<sub>F</sub>)

B) Compuesto ciclopaladado con enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{sp^2, \text{fenilo}})$

(3j<sub>F</sub>)

**8.2.- ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LAS BASES DE SCHIFF DE FORMULA GENERAL:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-C}_6\text{H}_5\}]$  {con R=CH<sub>3</sub> (1a<sub>L</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (2a<sub>L</sub>) y H}**

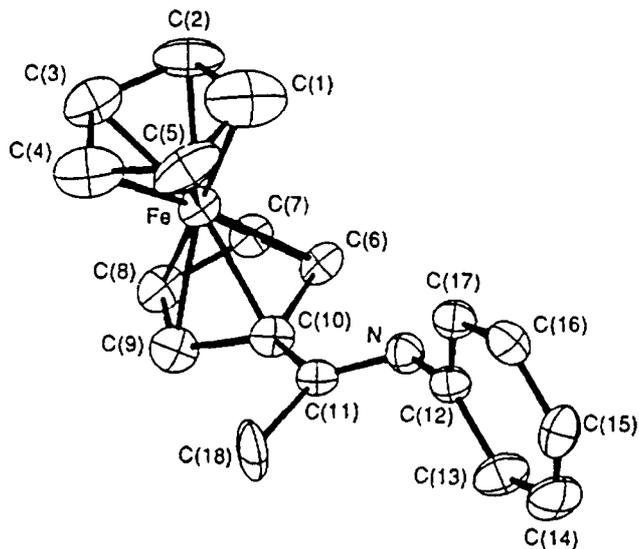
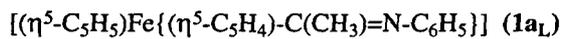
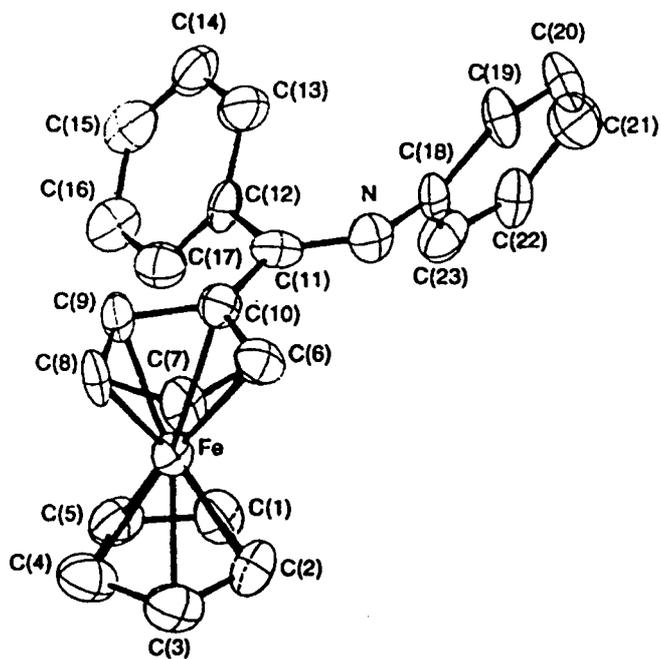
En la Tabla 8.2.1. se resumen los parámetros cristalográficos, los métodos directos utilizados en la determinación de dichas estructuras así como otros datos significativos concernientes a la resolución y afinamiento de las estructuras cristalinas de las tres bases de Schiff derivadas del ferroceno.

**Tabla 8.2.1.- Datos cristalográficos para las ferroceniliminas de fórmulas generales:**  
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-C}_6\text{H}_5\}]$  con R=CH<sub>3</sub> (1a<sub>L</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (2a<sub>L</sub>) y H.

	R=CH <sub>3</sub> (1a <sub>L</sub> )	R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (2a <sub>L</sub> )	R=H
Tamaño del cristal (mm×mm×mm)	0,1×0,1×0,2	0,1×0,1×0,2	0,1×0,1×0,2
Sistema cristalográfico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
a (Å)	10,152(3)	13,367(4)	5,876(3)
b (Å)	12,169(3)	11,100(2)	37,298(9)
c (Å)	12,239(3)	11,584(3)	12,640(4)
α (°)	90,45(2)	90,0	90,0
β (°)	100,56(2)	90,40(3)	103,26(4)
γ (°)	102,72(2)	90,0	90,0
Grupo espacial	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /c	Cc
V(Å <sup>3</sup> )	1448(1)	1719(1)	2696(2)
D <sub>x</sub> (g×cm <sup>-3</sup> )	1,390	1,365	1,424
Difractor utilizado	Enraf-Nonius CAD-4	Phillips PW-110	Enraf Nonius CAD-4
Z	4	4	8
F(000)	632,0	736,0	1200,0
λ(Mo, Kα)	0,71069	0,71069	0,71069
μ(Mo, Kα)	10,57	9,05	11,31
Nº. de reflexiones medidas	5247	3535	3108
Nº. de reflexiones con I>2,5σ(I)	4257	2494	2457
Intervalo de Θ(°)	de 2° a 25°	de 2° a 30°	de 8° a 12°
Método de resolución	Patterson <sup>2</sup>	Patterson <sup>2</sup> y SHELXS <sup>2</sup>	Multan <sup>3</sup> y DIRFIF84 <sup>4</sup>
Método de afinamiento	SHELX76 <sup>5</sup>	SHELX76 <sup>5</sup>	SHELX76 <sup>5</sup>
k	0,0	0,008	0,0
R final (Rw)	0,066 (0,076)	0,066 (0,069)	0,044 (0,055)
Nº de parámetros	363	278	345

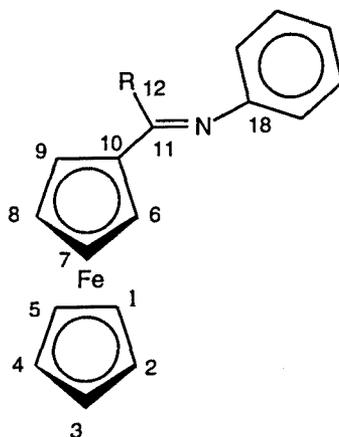
En los tres casos las estructuras cristalinas consisten en moléculas discretas de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-C}_6\text{H}_5\}]$  {con R=CH<sub>3</sub> (1a<sub>L</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (2a<sub>L</sub>) y H} (figuras 8.2.1 a, b y 8.2.2, respectivamente).

En la Tabla 8.2.2. se resumen los parámetros estructurales más significativos para los tres ligandos, así como para los compuestos:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(CH}_3\text{)=N-C}_6\text{H}_4\text{-4-Cl}\}]$  y  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(H)=N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}]$  recientemente descritos en la bibliografía<sup>6,7</sup>.

**Figura 8.2.1.-** a) Estructura cristalina de la ferrocenilimina**b)** Estructura cristalina del la ferrocenilimina

**Tabla 8.2.2.-** Selección de los parámetros estructurales más significativos para las ferroceniliminas de fórmulas generales:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-C(R)=N-R'}\}]^a$ .

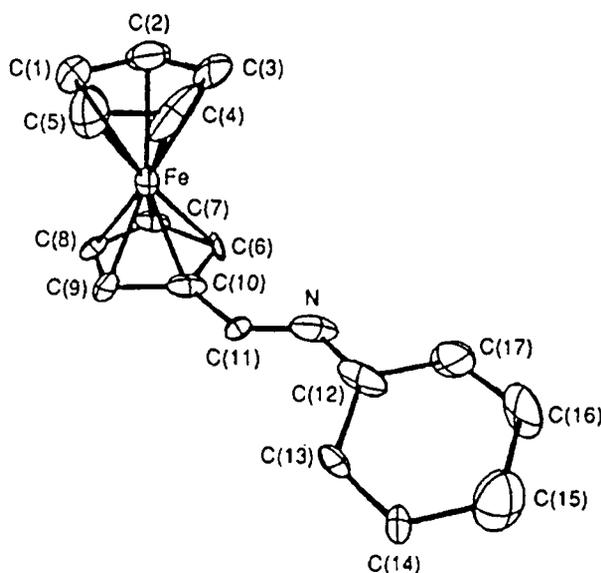
	R=	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
	R'=	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
		(1a <sub>L</sub> ) <sup>b</sup>	(2a <sub>L</sub> ) <sup>b</sup>	<sup>c</sup>		<sup>b,d</sup>
<b>A) Distancias de enlace (Å)</b>						
N-C(11)		1,269(5)	1,308(9)	1,272(5)	1,251(8)	1,262(7)
C(10)-C(11)		1,494(6)	1,448(10)	1,470(5)	1,455(8)	1,464(7)
C(11)-C(12)		1,502(6)	1,516(9)	1,495(5)	—	—
N-C(18)		1,413(5)	1,389(9)	1,436(6)	1,347(8)	<sup>e</sup>
Fe-C ferrocenilo <sup>f</sup>		2,032(5)	2,069(9)	2,040(4)	2,058(5)	2,035(6)
C-C ferrocenilo <sup>f</sup>		1,38(4)	1,433(9)	1,424(5)	1,41(1)	1,388(7)
<b>B) Angulos de enlace (°)</b>						
C(10)-C(11)-N		119,0(3)	117,5(6)	118,0(4)	125,4(6)	122,8(5)
C(12)-C(11)-N		123,4(6)	123,3(6)	124,4(4)	—	—
C(19)-N-C(11)		122,5(3)	122,4(6)	120,6(4)	121,0(6)	116,8(5)
<b>C) Angulos entre planos (°)<sup>g</sup></b>						
A y B		1,6(3)	1,7(6)	3,3(6)	1,7(6)	1,9(3)
B y C		—	55,8(6)	<sup>h</sup>	—	—
B y D		93,9(3)	73,4(6)	86,5(6)	19,0(6)	99,6(3)
B y E		8,3(3)	11,4(6)	1,7(6)	7,0(6)	18,8(3)
C y D		—	61,9(6)	69,7(6)	—	—
C y E		—	43,1(6)	88,0(6)	—	—
Twist angle <sup>i</sup>		0,1(3)	2,8(6)	<sup>h</sup>	-9,3(1)	4,3(3)



<sup>a</sup> La numeración de los átomos corresponde al esquema mostrado y en todos los casos las desviaciones standard se indican entre paréntesis. <sup>b</sup> Las estructuras cristalinas de estos compuestos contienen dos moléculas no equivalentes por simetría. Los parámetros indicados son los valores promedio. <sup>c</sup> Referencia <sup>7</sup>. <sup>d</sup> Referencia <sup>6</sup>. <sup>e</sup> En este caso el C(18) corresponde al grupo -CH<sub>2</sub>, intercalado entre el nitrógeno y el grupo fenilo. <sup>f</sup> Valores promedios. <sup>g</sup> La definición de los planos A-E es la siguiente: A: [C(1)-C(5)], B: [C(6)-C(10)], C: [C(12)-C(17)], D: [C(18)-C(23)] y E: [C(10)-C(11)-N]. <sup>h</sup> No disponible. <sup>i</sup> Para la definición de este ángulo véase la referencia <sup>8</sup>.

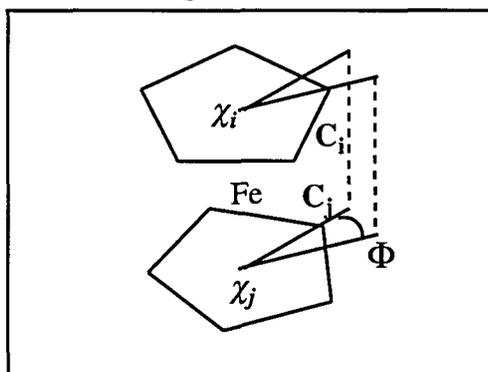
Las distancias y ángulos de enlace del grupo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-}]$  en las tres bases de Schiff que se describen en esta Memoria son consistentes con los datos descritos en la bibliografía para una amplia gama de derivados del ferroceno. Los dos anillos pentagonales de este sustituyente mantienen su planaridad y son prácticamente paralelos tal y como puede apreciarse en las figuras 8.2.1-8.2.2. El ángulo formado por las normales a dichos planos (véase Tabla 8.2.2.) es en todos los casos próximo a  $0^\circ$ .

**Figura 8.2.2.-** Estructura cristalina de la ferrocenilimina:



La conformación del grupo ferrocenilo puede deducirse a partir del ángulo de giro entre los dos anillos pentagonales, conocido habitualmente con la terminología inglesa de "twist angle",  $\Phi$ . Este parámetro estructural, introducido por Palenik<sup>8</sup>, no es más que el ángulo formado por los dos planos siguientes: *a*) el definido por un átomo de carbono de uno de los ciclos,  $C_i$ , el centroide de dicho grupo  $\chi_i$  y el centroide del otro  $\chi_j$ , y *b*) el plano formado por los centroides y el átomo de carbono del otro anillo más próximo a  $C_i$ , tal y como se muestra de un modo simplificado en la figura 8.2.3.

Figura 8.2.3.



Conforme a esta definición, para ángulos de giro,  $\Phi$ , cercanos a  $0^\circ$  la conformación es eclipsada, mientras que si el valor de  $\Phi$  es próximo a  $36^\circ$  entonces la disposición es alternada.

Los valores de los ángulos de giro que se muestran en la Tabla 8.2.2 son en todos los casos muy cercanos a los que cabe esperar para una conformación eclipsada ideal. Conviene destacar además que este tipo de disposición de los anillos es la que se presenta con más frecuencia en la mayoría de los derivados del ferroceno descritos hasta la fecha.

La disposición de los grupos ferrocenilo en las iminas de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}'\}]$  con respecto al fenilo es *trans*, tal y como reflejan los ángulos de torsión  $\{\text{C}(10)\text{-C}(11)\text{-N-C}(\text{R}')\}$ :  $174,7(4)^\circ$ ;  $-170,6(6)^\circ$  y  $-178,7(5)^\circ$  para  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  y  $\text{C}_6\text{H}_5$  respectivamente, lo que indica que la conformación del ligando es *anti*-, confirmándose por tanto los resultados postulados a partir de los estudios espectroscópicos, comentados en el capítulo 5 de esta Memoria.

Por otra parte, conviene destacar además que en ninguno de los casos los anillos fenílicos son coplanares con el grupo funcional, y por tanto, este hecho permite descartar la posibilidad de conjugación entre ellos.

Para la base de Schiff  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-C}_6\text{H}_5\}]$  (**1a<sub>L</sub>**) el carbono del grupo metilo está desplazado  $0,294\text{\AA}$  (valor promedio para las dos moléculas) con respecto al anillo  $\text{C}_5\text{H}_4$  y hacia el átomo de hierro. El ligando **2a<sub>L</sub>** presenta una distorsión análoga pero en este caso es desplazamiento del  $\text{C}_{ipso}$  del grupo fenilo unido al carbono imínico es sensiblemente menor ( $0,044\text{\AA}$ ).

Finalmente, es interesante resaltar que las variaciones más significativas observadas en los parámetros estructurales para las cinco ferroceniliminas que se muestran en la Tabla 8.2.2, son las referentes al ángulo de enlace: C(10)-C(11)-N. Si se comparan los valores para las tres bases de Schiff:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-C}_6\text{H}_5\}]$ , con R= H, CH<sub>3</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, que poseen idéntico sustituyente en el grupo imínico, se observa que dicho ángulo aumenta conforme a la secuencia:

$$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \{117,5(6)^\circ\} \leq \text{CH}_3 \{119,0(3)^\circ\} < \text{H} \{125,4(6)^\circ\}$$

Esta gradación puede estar relacionada con el tamaño del sustituyente en el carbono imínico, puesto que al aumentar el volumen efectivo del sustituyente, (conforme a los parámetros estéricos de Charton,  $E_s$ : H: 0,0; CH<sub>3</sub>: 0,53 y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 0,57)<sup>9</sup> cabe esperar que se acentúen las repulsiones entre dicho grupo y el fenilo unido al nitrógeno. En consecuencia, y para minimizar dichas repulsiones en estos casos el sustituyente R (CH<sub>3</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) tenderá a alejarse del anillo C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> de R', lo que producirá una disminución en el ángulo de enlace C(10)-C(11)-N.

Un argumento a favor de dicha hipótesis es el hecho de que para las iminas derivadas del formilferroceno:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{H})=\text{N-R}'\}]$  con R'= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> y CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, el ángulo de enlace C(10)-C(11)-N decrece al substituir el grupo fenilo por el benzilo (Tabla 8.2.2), en el cual el anillo C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> se encuentra más alejado del grupo imínico y menos afectado por las repulsiones estéricas debidas al sustituyente en el grupo funcional.

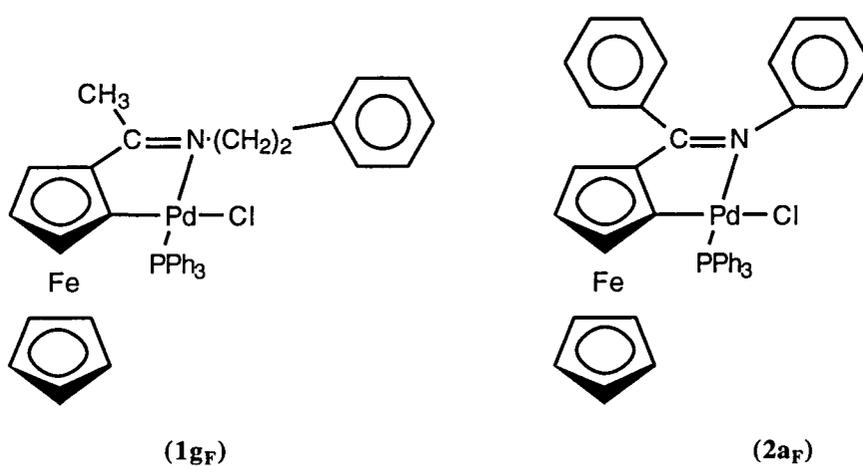
Además, puesto que la formación del paladociclo de cinco eslabones y estructura *endocíclica* implica la coordinación del paladio al ligando a través del nitrógeno imínico y del carbono C(6), cabe esperar por tanto, que este proceso conlleve variaciones en los ángulos de enlace C(10)-C(11)-N y C(6)-C(10)-N. Las estructuras cristalinas de la mayoría de compuestos ciclopaladados que contienen ligandos imínicos y anillos de cinco eslabones con estructuras *endocíclicas*, ponen de manifiesto que los ángulos de enlace C(10)-C(11)-N oscilan entre 113° y 118° para los derivados con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$ <sup>10-14 15,16</sup> y entre 112 y 117° para los compuestos en los que el paladio está enlazado directamente al grupo ferrocenilo<sup>1,17,18</sup>. Frente a estos resultados, cabe esperar que la formación del paladociclo a partir de la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{H})=\text{N-C}_6\text{H}_5\}]$  requiera una disminución del ángulo de enlace {C(10)-C(11)-N} mucho mayor que en los otros dos casos R= CH<sub>3</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. En consecuencia no es de extrañar que para las bases de Schiff derivadas de formilferroceno sean necesarios tiempos de reacción sensiblemente superiores para lograr la formación del derivado ciclopaladado.

### 8.3.- ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS COMPUESTOS MONOCICLOPALADADOS

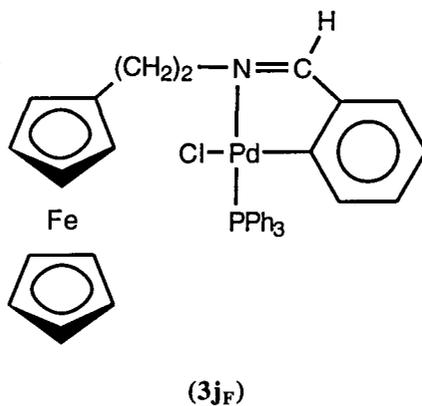
En esta sección se describen las estructuras cristalinas de los compuestos que ciclopaladados que contienen un único metalociclo y un enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$  o  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$  que se muestran en la figura adjunta:

Figura 8.3.1.

A) Compuestos ciclopaladados con enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$



B) Compuesto ciclopaladado con enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$



### 8.3.1.- Estructuras cristalinas de los compuestos monociclopaladados con enlace $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno)

La Tabla 8.3.1. muestra los datos cristalográficos así como los detalles referentes al afinamiento de las estructuras cristalinas de los compuestos:  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5]}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**1g<sub>F</sub>**) y  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5]}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1g<sub>F</sub>**).

**Tabla 8.3.1.-** Datos cristalográficos y detalles del afinamiento de las estructuras cristalinas de los compuestos ciclotmetalados:  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5]}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**1g<sub>F</sub>**) y  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5]}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**2a<sub>F</sub>**) .

	<b>1g<sub>F</sub></b>	<b>2a<sub>F</sub></b>
Tamaño del cristal (mm×mm×mm)	0,1×0,1×0,2	0,1×0,1×0,1
Sistema cristalográfico	Monoclínico	Monoclínico
a(Å)	20,342(2)	18,184(3)
b(Å)	9,133(1)	11,631(2)
c(Å)	19,714(2)	19,499(3)
α(°)	90,0	90,0
β(°)	97,17(1)	112,55
γ(°)	90,0	90,0
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c
Volumen (Å <sup>3</sup> )	3634(1)	3808,7
Dx(g×cm <sup>-3</sup> )	1,499	1,605
Difractómetro utilizado	Philips	Enraf-Nonius
Z	1110	CAD4
F(000)	4	4
λ(Mo,Kα){Å}	1668,0	1864
Nº. reflexiones medidas	0,71069	0,71069
Nº. reflexiones observadas <sup>a</sup>	3547	6971
Intervalo de Θ	2812	6679
Método de resolución	de 2° a 25°	de 1,21° a 24,94°
	Patterson <sup>2</sup>	Patterson <sup>2</sup>
		SHELXS <sup>2</sup>
Método de afinamiento	SHELX76 <sup>5</sup>	SHELX76 <sup>5</sup>
k	0,0007	0,0119
R-finales	R=0,039	R <sub>1</sub> =0,0504
	wR=0,040	wR <sub>2</sub> = 0,1498
Nº de parámetros	507	435

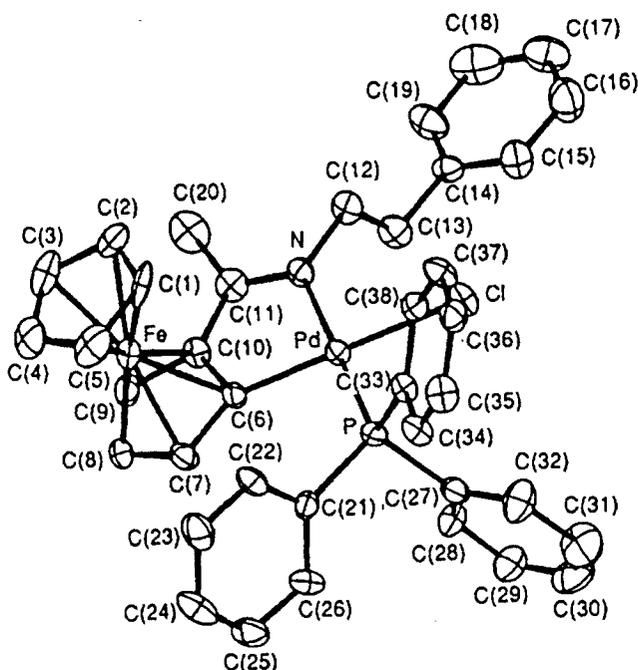
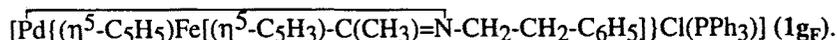
<sup>a</sup> Con I<sub>≥</sub>2,5σ(I) para el compuesto: **1g<sub>F</sub>** con I<sub>≥</sub>2,0σ(I) para **2a<sub>F</sub>**.

8.3.1.1.- Estructura cristalina de  
 $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (1g<sub>F</sub>).

La estructura consiste en moléculas discretas de  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ , enlazadas por fuerzas de Van der Waals, y contiene además una molécula de diclorometano de cristalización.

El átomo de paladio está enlazado a un cloro, al fósforo de la trifenilfosfina, al nitrógeno imínico y al carbono C(6) del grupo ferrocenilo, tal y como se muestra en la figura 8.3.2. Esta disposición de ligandos confiere una tetracoordinación plano-cuadrada ligeramente distorsionada para el paladio.

Figura 8.3.2.- Estructura cristalina del compuesto ciclopaladado de fórmula:



Con la única excepción de la distancia de enlace Pd-N (Tabla 8.3.2), que es claramente superior al valor calculado para un enlace sencillo conforme a los radios de van der Waals de ambos átomos: Pd, 1,31 Å y N<sub>sp2</sub>, 0,7 Å, las restantes distancias de enlace Pd-ligandos son similares a las obtenidas para otros paladociclos de cinco eslabones con ligandos imínicos<sup>19</sup>. Los ángulos de enlace entre átomos adyacentes en la esfera de coordinación varían entre 80,3° {C(6)-Pd-N} y 98,5(1)° {C(6)-Pd-P} (Tabla 8.2.3). El átomo de paladio se desvía -0,047 Å con respecto al plano definido por sus cuatro ligandos, hacia el átomo de hierro.

Tabla 8.3.2- Distancias de enlace (en Å)<sup>a</sup> para el compuesto

Cl	--	Pd	2,385(2)	P	--	Pd	2,247(2)
N	--	Pd	2,130(6)	C(6)	--	Pd	1,984(6)
C(1)	--	Fe	2,041(11)	C(2)	--	Fe	2,046(9)
C(3)	--	Fe	2,038(10)	C(4)	--	Fe	2,057(11)
C(5)	--	Fe	2,062(12)	C(6)	--	Fe	2,077(7)
C(7)	--	Fe	2,042(7)	C(8)	--	Fe	2,032(8)
C(9)	--	Fe	2,021(9)	C(10)	--	Fe	2,012(8)
C(2)	--	C(1)	1,397(17)	C(5)	--	C(1)	1,416(15)
C(3)	--	C(2)	1,384(14)	C(4)	--	C(3)	1,386(17)
C(5)	--	C(4)	1,462(17)	C(7)	--	C(6)	1,436(10)
C(10)	--	C(6)	1,428(11)	C(8)	--	C(7)	1,430(10)
C(9)	--	C(8)	1,393(14)	C(10)	--	C(9)	1,435(9)
C(11)	--	C(10)	1,418(11)	C(11)	--	N	1,305(9)
C(20)	--	C(11)	1,510(13)	C(12)	--	N	1,458(10)
C(13)	--	C(12)	1,520(12)	C(14)	--	C(13)	1,505(12)
C(15)	--	C(14)	1,396(12)	C(15)	--	C(16)	1,394(16)
C(17)	--	C(16)	1,356(22)	C(18)	--	C(17)	1,386(23)
C(19)	--	C(18)	1,360(17)	C(19)	--	C(14)	1,352(15)
C(22)	--	C(21)	1,364(12)	C(26)	--	C(21)	1,386(11)
C(23)	--	C(22)	1,382(12)	C(24)	--	C(23)	1,393(15)
C(25)	--	C(24)	1,333(15)	C(26)	--	C(25)	1,400(13)
C(28)	--	C(27)	1,384(13)	C(29)	--	C(28)	1,382(12)
C(30)	--	C(29)	1,351(13)	C(31)	--	C(30)	1,334(16)
C(32)	--	C(31)	1,379(13)	C(32)	--	C(27)	1,402(10)
C(34)	--	C(33)	1,370(13)	C(38)	--	C(33)	1,384(12)
C(35)	--	C(34)	1,437(16)	C(37)	--	C(36)	1,319(19)
C(38)	--	C(37)	1,369(12)	C(38)	--	C(33)	1,384(12)
Cl(2)	--	C(39)	1,824(24)	Cl(2)'	--	C(39)	1,751(35)
Cl(3)	--	C(39)	1,783(18)	Cl(3)'	--	C(39)	1,382(47)

<sup>a</sup>Las desviaciones estándar se indican entre paréntesis.

El metalociclo está formado por el paladio, el grupo imino, {N y C(11)}, y los átomos de carbono {C(6),C(10)} del grupo ferrocenilo, confirmándose así la formación de un metalociclo de cinco eslabones con estructura *endocíclica*, que se caracteriza por presentar un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno). Por otra parte, el paladociclo es prácticamente plano. La fusión del metalociclo y el anillo disustituido del ferroceno {C(6)-C(10)} forman un sistema bicíclico no plano como se deduce a partir del ángulo formado por los dos anillos pentagonales, de  $9,27^\circ$ .

La distancia de enlace del grupo  $>\text{C}=\text{N}$ - 1,308(7)Å es ligeramente mayor que los valores obtenidos para las ferroceniliminas derivadas del formil- {1,25(3)Å} y del acetilferroceno {1,269(6)Å}, pero muy similar a la encontrada para  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_6\text{H}_5\}]$  {1,308(9)Å} (compárense los datos resumidos en las Tablas 8.2.2 y 8.3.2.). Por otra parte, el átomo de carbono del grupo metilo: C(20), se encuentra situado fuera del plano definido por el paladociclo, situándose 0,256Å por encima de dicho plano, es decir aproximándose al hierro. Este

tipo de desplazamiento es similar al que ya hemos descrito para la base de Schiff libre  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-C}_6\text{H}_5\}]$ , y contrasta con los datos encontrados en la bibliografía para complejos con ligandos alílicos<sup>19</sup> en los que el desplazamiento del carbono intermedio es tal que tiende a alejarse del centro metálico.

**Tabla 8.3.3.-** Angulos de enlace (en °)<sup>a</sup> para el compuesto:



P	-	Pd	-	Cl	88,5(1)	N	-	Pd	-	Cl	92,4(2)
N	-	Pd	-	P	177,8(2)	C(6)	-	Pd	-	Cl	170,1(2)
C(6)	-	Pd	-	P	98,5(2)	C(6)	-	Pd	-	N	80,8(3)
C(3)	-	C(2)	-	C(1)	107,3(10)	C(4)	-	C(3)	-	C(2)	111,0(10)
C(5)	-	C(4)	-	C(3)	106,3(6)	C(4)	-	C(5)	-	C(1)	105,9(10)
C(5)	-	C(1)	-	C(2)	109,4(9)	C(8)	-	C(7)	-	C(6)	107,8(7)
C(9)	-	C(8)	-	C(7)	109,9(6)	C(10)	-	C(9)	-	C(8)	106,3(7)
C(6)	-	C(10)	-	C(9)	105,7(6)	C(10)	-	C(6)	-	C(7)	105,8(6)
C(10)	-	C(11)	-	N	114,7(7)	C(11)	-	C(10)	-	C(6)	119,3(6)
C(11)	-	C(10)	-	C(9)	130,7(8)	C(11)	-	N	-	Pd	113,6(5)
C(12)	-	N	-	C(11)	121,9(7)	C(12)	-	N	-	C(11)	121,9(7)
C(13)	-	C(12)	-	N	110,7(6)	C(14)	-	C(13)	-	C(12)	114,0(7)
C(15)	-	C(14)	-	C(13)	118,8(8)	C(16)	-	C(15)	-	C(14)	117,0(10)
C(17)	-	C(16)	-	C(15)	121,7(11)	C(18)	-	C(17)	-	C(16)	119,2(13)
C(18)	-	C(19)	-	C(14)	120,4(10)	C(19)	-	C(18)	-	C(17)	120,3(13)
C(20)	-	C(11)	-	N	123,9(7)	C(20)	-	C(11)	-	C(10)	121,4(7)
C(21)	-	P	-	Pd	120,1(2)	C(22)	-	C(21)	-	P	118,4(6)
C(23)	-	C(22)	-	C(21)	120,8(8)	C(24)	-	C(23)	-	C(22)	119,4(9)
C(25)	-	C(24)	-	C(23)	120,6(9)	C(25)	-	C(26)	-	C(21)	120,2(8)
C(26)	-	C(25)	-	C(24)	120,0(9)	C(27)	-	P	-	Pd	115,0(3)
C(27)	-	P	-	C(21)	101,1(4)	C(28)	-	C(27)	-	P	121,4(5)
C(29)	-	C(28)	-	C(27)	120,5(8)	C(30)	-	C(29)	-	C(28)	120,2(6)
C(31)	-	C(30)	-	C(29)	120,9(9)	C(31)	-	C(32)	-	C(27)	120,2(9)
C(32)	-	C(31)	-	C(30)	120,7(8)	C(33)	-	P	-	Pd	108,0(3)
C(33)	-	P	-	C(21)	104,9(3)	C(33)	-	P	-	C(27)	106,7(3)
C(34)	-	C(33)	-	P	122,6(7)	C(35)	-	C(34)	-	C(33)	118,3(6)
C(36)	-	C(35)	-	C(34)	119,4(12)	C(37)	-	C(36)	-	C(35)	121,6(11)
C(37)	-	C(38)	-	C(33)	121,3(8)	C(38)	-	C(37)	-	C(36)	120,3(10)
Cl(2)"	-	C(39)	-	Cl(2)	17,3(15)	Cl(3)	-	C(39)	-	Cl(2)	119,5(13)
Cl(3)	-	C(39)	-	Cl(2)"	105,3(15)	Cl(3)'	-	C(39)	-	Cl(2)	117,0(22)
Cl(3)'	-	C(39)	-	Cl(2)"	100,3(22)	Cl(3)'	-	C(39)	-	Cl(3)	19,3(16)
Cl(2)"	-	Cl(2)	-	C(39)	73,7(40)	Cl(2)	-	Cl(2)"	-	C(39)	89,0(47)
Cl(3)'	-	Cl(3)	-	C(39)	43,6(41)	Cl(3)	-	Cl(3)'	-	C(39)	117,2(51)

<sup>a</sup> Las desviaciones estándar se indican entre paréntesis.

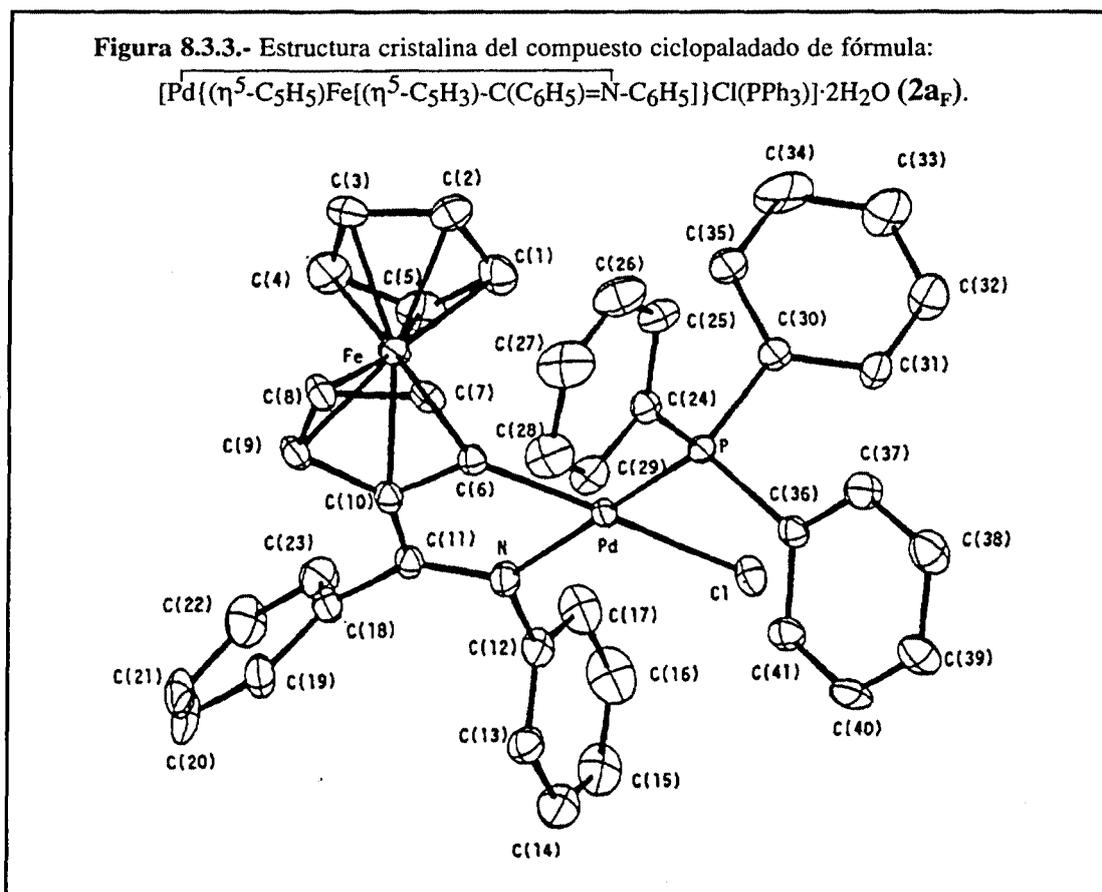
Las distancias Fe-C(anillo) varían entre 2,021(7)Å {para C(9) y C(10)} y 2,077(9)Å para C(6), siendo dos de estos átomos los que están en los vértices compartidos por el metalociclo y el anillo pentagonal del ferroceno. Este tipo de distorsión es similar al que se ha observado recientemente en el compuesto ciclotmetalado:  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{H})=\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\}\text{Cl}(\text{PEt}_3)\}]$ . Las distancias de enlace carbono-carbono, en los dos anillos pentagonales del grupo ferrocenilo, también son consistentes con los datos obtenidos en la literatura para una

amplia gama de derivados del ferroceno. Por otra parte, los grupos definidos por los carbonos: {C(1)-C(5)} y {C(6)-C(10)} son planos, formando entre sí un ángulo de  $0,86^\circ$ , y la conformación del grupo ferrocenilo es eclipsada { "twist angle" =  $1,2^\circ$  }.

Finalmente conviene resaltar que en el compuesto ciclopaladado la imina retiene su conformación *anti*- , tal y como queda reflejado en la disposición relativa (*trans*- ) de los grupos ferrocenilo y  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  (figura 8.3.1 ) tal y como muestra el valor del ángulo de torsión: {C(10)-C(11)-N-C(12)}=  $176,4(6)^\circ$ .

8.3.1.2.- Estructura cristalina de  
 $[\text{Pd}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5\}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $2a_F$ ).

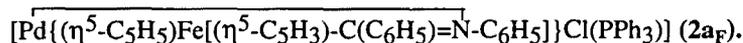
La figura 8.3.3. muestra la estructura cristalina del compuesto, así como la numeración de los átomos.



La estructura consiste en moléculas discretas de  $[\text{Pd}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_3)-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5\}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  separadas por fuerzas de van der Waals y la celda unidad contiene además dos moléculas de agua de cristalización.

En esta estructura el átomo de paladio está tetracoordinado (figura 8.3.3), y se encuentra enlazado a un cloro, al átomo de fósforo del ligando PPh<sub>3</sub>, al nitrógeno del grupo imina y al carbono C(6) del grupo ferrocenilo. El entorno del átomo central está ligeramente distorsionado con respecto a la situación ideal de una coordinación plano-cuadrada, tal y como puede apreciarse mediante las desviaciones con respecto al plano formado por los átomos: Pd, Cl, P, N, y C(6) {Pd: 0.06Å, P: 0.056Å, Cl: -0.057Å, N: 0.066Å y C(6): 0.071Å}. Las distancias de enlace más significativas se encuentran resumidas en la Tabla 8.3.4. y son similares a las obtenidas para otros paladociclos de cinco eslabones descritos en la literatura<sup>19</sup>.

Tabla 8.3.4.-Distancias de enlace (en Å)<sup>a</sup> para el compuesto:



P	—	Pd	2,256(13)	C(13)	—	C(12)	1,376(9)
Cl	—	Pd	2,3623(14)	C(17)	—	C(12)	1,351(9)
N	—	Pd	2,114(4)	C(14)	—	C(13)	1,400(11)
C(6)	—	Pd	1,997(5)	C(15)	—	C(14)	1,316(13)
C(1)	—	Fe	2,041(6)	C(16)	—	C(15)	1,375(13)
C(2)	—	Fe	2,040(6)	C(17)	—	C(16)	1,378(10)
C(3)	—	Fe	2,037(7)	C(19)	—	C(18)	1,382(9)
C(4)	—	Fe	2,064(7)	C(23)	—	C(18)	1,385(9)
C(5)	—	Fe	2,031(7)	C(20)	—	C(19)	1,352(9)
C(6)	—	Fe	2,072(5)	C(21)	—	C(20)	1,370(12)
C(7)	—	Fe	2,043(5)	C(22)	—	C(21)	1,377(12)
C(8)	—	Fe	2,029(6)	C(23)	—	C(22)	1,370(10)
C(9)	—	Fe	2,024(7)	C(25)	—	C(24)	1,405(8)
C(10)	—	Fe	2,017(7)	C(29)	—	C(24)	1,379(7)
C(24)	—	P	1,817(5)	C(26)	—	C(25)	1,361(9)
C(30)	—	P	1,811(5)	C(27)	—	C(26)	1,386(11)
C(36)	—	P	1,822(5)	C(28)	—	C(27)	1,338(12)
C(11)	—	N	1,308(7)	C(29)	—	C(28)	1,354(10)
C(12)	—	N	1,440(7)	C(31)	—	C(30)	1,387(7)
C(2)	—	C(1)	1,401(11)	C(35)	—	C(30)	1,398(8)
C(5)	—	C(1)	1,419(11)	C(32)	—	C(31)	1,394(8)
C(3)	—	C(2)	1,414(12)	C(33)	—	C(32)	1,378(10)
C(4)	—	C(3)	1,387(11)	C(34)	—	C(33)	1,355(10)
C(5)	—	C(4)	1,423(10)	C(35)	—	C(34)	1,382(8)
C(7)	—	C(6)	1,424(7)	C(37)	—	C(36)	1,388(8)
C(10)	—	C(6)	1,432(7)	C(41)	—	C(36)	1,386(8)
C(8)	—	C(7)	1,427(8)	C(38)	—	C(37)	1,386(8)
C(9)	—	C(8)	1,398(8)	C(39)	—	C(38)	1,357(12)
C(10)	—	C(9)	1,441(7)	C(40)	—	C(39)	1,486(13)
C(18)	—	C(11)	1,485(7)	C(41)	—	C(40)	1,385(9)

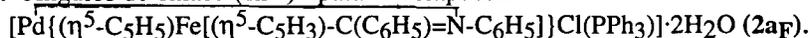
<sup>a</sup> Las desviaciones estándar se indican entre paréntesis.

Los ángulos de enlace (Tabla 8.3.5.) entre átomos adyacentes en la esfera de coordinación del paladio varían en el rango: 80,4(2)°-97,8(2)°, el mínimo de estos corresponde al ángulo formado por el ligando bidentado {C(6) N}.

El metalociclo está formado por el paladio, los átomos de carbono y nitrógeno

del grupo imino, y los carbonos {C(6), C(10)} del ferrocenilo. Este resultado es consistente con las variaciones observadas en los estudios de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (véase sección 5.3) y confirma que la metalación se ha producido realmente vía una activación de enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}}-\text{H})$ . Los dos anillos resultantes de la fusión del metalociclo y el grupo  $\text{C}_5\text{H}_3$  son prácticamente planos y sus planos medios forman un ángulo de  $4,0^\circ$ .

Table 8.3.5.- Angulos de enlace (en  $^\circ$ )<sup>a</sup> para el compuesto:



Cl	-	Pd	-	P	88,01(5)	Fe	-	C(6)	-	C(7)	68,7(3)
N	-	Pd	-	P	176,50(13)	Fe	-	C(6)	-	C(10)	67,5(3)
N	-	Pd	-	Cl	93,76(12)	C(7)	-	C(6)	-	C(10)	105,9(4)
C(6)	-	Pd	-	P	97,98(14)	Fe	-	C(7)	-	C(6)	68,7(3)
C(6)	-	Pd	-	Cl	173,28(14)	Fe	-	C(7)	-	C(8)	68,9(3)
C(6)	-	Pd	-	N	80,4(2)	C(6)	-	C(7)	-	C(8)	108,6(5)
C(2)	-	Fe	-	C(1)	40,2(3)	Fe	-	C(8)	-	C(7)	70,0(3)
C(3)	-	Fe	-	C(1)	68,4(3)	Fe	-	C(8)	-	C(9)	69,6(3)
C(3)	-	Fe	-	C(2)	40,6(3)	C(7)	-	C(8)	-	C(9)	109,5(5)
C(4)	-	Fe	-	C(2)	67,3(3)	Fe	-	C(9)	-	C(10)	68,9(3)
C(4)	-	Fe	-	C(3)	39,5(3)	C(8)	-	C(9)	-	C(10)	106,3(5)
C(5)	-	Fe	-	C(1)	40,8(3)	Fe	-	C(10)	-	C(6)	71,6(3)
C(5)	-	Fe	-	C(2)	67,3(3)	Fe	-	C(10)	-	C(9)	69,3(3)
C(5)	-	Fe	-	C(3)	67,5(3)	C(6)	-	C(10)	-	C(9)	109,7(5)
C(5)	-	Fe	-	C(4)	40,7(4)	Fe	-	C(10)	-	C(11)	121,9(4)
C(6)	-	Fe	-	C(1)	157,7(3)	C(6)	-	C(10)	-	C(11)	118,7(4)
C(6)	-	Fe	-	C(2)	160,8(3)	C(9)	-	C(10)	-	C(11)	131,4(5)
C(6)	-	Fe	-	C(3)	124,2(3)	N	-	C(11)	-	C(10)	113,8(4)
C(6)	-	Fe	-	C(4)	108,4(2)	N	-	C(11)	-	C(18)	123,5(5)
C(6)	-	Fe	-	C(5)	122,5(3)	C(10)	-	C(11)	-	C(18)	122,6(4)
C(7)	-	Fe	-	C(1)	120,9(3)	N	-	C(12)	-	C(13)	119,0(6)
C(7)	-	Fe	-	C(2)	158,4(4)	N	-	C(12)	-	C(17)	120,1(6)
C(7)	-	Fe	-	C(3)	158,1(3)	C(13)	-	C(12)	-	C(17)	120,9(6)
C(7)	-	Fe	-	C(4)	121,9(3)	C(12)	-	C(13)	-	C(15)	117,0(8)
C(7)	-	Fe	-	C(5)	105,6(3)	C(13)	-	C(15)	-	C(16)	122,5(9)
C(8)	-	Fe	-	C(1)	104,9(3)	C(15)	-	C(16)	-	C(17)	119,9(7)
C(8)	-	Fe	-	C(2)	122,8(3)	C(12)	-	C(17)	-	C(16)	119,3(8)
C(8)	-	Fe	-	C(3)	160,6(3)	C(11)	-	C(18)	-	C(19)	120,3(5)
C(8)	-	Fe	-	C(4)	156,9(3)	C(11)	-	C(18)	-	C(23)	121,0(5)
C(8)	-	Fe	-	C(5)	120,1(3)	C(19)	-	C(18)	-	C(23)	118,1(6)
C(8)	-	Fe	-	C(6)	68,8(2)	C(18)	-	C(19)	-	C(20)	121,1(6)
C(8)	-	Fe	-	C(7)	41,0(2)	C(19)	-	C(20)	-	C(21)	119,3(7)
C(9)	-	Fe	-	C(1)	119,8(3)	C(20)	-	C(21)	-	C(22)	120,5(6)
C(9)	-	Fe	-	C(2)	108,3(3)	C(21)	-	C(22)	-	C(23)	119,6(7)
C(9)	-	Fe	-	C(3)	125,8(3)	C(18)	-	C(23)	-	C(22)	121,4(7)
C(9)	-	Fe	-	C(4)	162,2(3)	P	-	C(24)	-	C(25)	115,2(4)
C(9)	-	Fe	-	C(5)	155,3(4)	P	-	C(24)	-	C(29)	126,6(5)
C(9)	-	Fe	-	C(6)	70,0(2)	C(25)	-	C(24)	-	C(29)	118,0(5)
C(9)	-	Fe	-	C(7)	69,1(2)	C(24)	-	C(25)	-	C(26)	121,1(6)
C(9)	-	Fe	-	C(8)	40,4(2)	C(25)	-	C(26)	-	C(27)	118,7(7)
Pd	-	P	-	C(24)	119,5(2)	C(26)	-	C(27)	-	C(28)	120,7(4)
Pd	-	P	-	C(30)	116,9(2)	C(27)	-	C(28)	-	C(29)	121,9(7)
C(24)	-	P	-	C(30)	97,0(4)	C(24)	-	C(29)	-	C(28)	120,0(6)
Pd	-	P	-	C(36)	107,7(2)	P	-	C(30)	-	C(31)	122,0(4)
C(24)	-	P	-	C(36)	109,0(3)	P	-	C(30)	-	C(35)	118,1(4)
C(30)	-	P	-	C(36)	105,8(2)	C(31)	-	C(30)	-	C(35)	119,8(8)

C(11) - N - C(12)	119,8(4)	C(30) - C(31) - C(32)	119,4(6)
Fe - C(1) - C(2)	69,9(4)	C(31) - C(32) - C(33)	119,9(6)
Fe - C(1) - C(5)	69,2(4)	C(32) - C(33) - C(34)	121,0(5)
C(2) - C(1) - C(5)	106,3(7)	C(33) - C(34) - C(35)	120,0(6)
Fe - C(2) - C(1)	70,0(4)	C(30) - C(35) - C(34)	120,1(6)
Fe - C(2) - C(3)	69,6(4)	P - C(36) - C(37)	120,4(4)
C(1) - C(2) - C(3)	109,0(7)	P - C(36) - C(41)	119,7(5)
Fe - C(2) - C(3)	69,6(4)	C(37) - C(36) - C(41)	119,2(5)
Fe - C(3) - C(4)	71,3(4)	C(36) - C(37) - C(38)	120,6(6)
C(2) - C(3) - C(4)	108,6(7)	C(37) - C(38) - C(39)	119,6(7)
Fe - C(4) - C(3)	71,3(4)	C(38) - C(39) - C(40)	120,9(6)
Fe - C(4) - C(5)	68,4(4)	C(39) - C(40) - C(41)	119,8(7)
C(3) - C(4) - C(5)	107,1(6)	C(36) - C(41) - C(40)	119,8(7)
Fe - C(5) - C(1)	70,0(4)	Fe - C(5) - C(4)	70,9(4)

<sup>a</sup> Las desviaciones estandar se indican entre paréntesis.

La distancia de enlace  $>C=N-$  en este complejo {1,308(7) Å} es prácticamente idéntica a la encontrada para el ligando libre,  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe[(\eta^5-C_5H_4)-C(C_6H_5)=N-C_6H_5]]$  {1,308(9) Å} (véase Tabla 8.2.2) -las diferencias no exceden claramente  $3\sigma$ -. Consecuentemente, la coordinación del átomo de paladio al nitrógeno imínico no introduce variaciones significativas en la longitud del enlace del grupo imino, a pesar de que en el espectro infrarrojo se observa la disminución de la frecuencia de vibración del grupo  $>C=N-$  al pasar del ligando libre al compuesto ciclotmetalado.

Los valores promedio de las distancias C-C y Fe-C del grupo ferrocenilo: 1,42(2) Å y 2,037(7) Å, respectivamente, están en consonancia con los valores obtenidos para derivados del ferroceno.

Los dos anillos pentagonales [C(1)-C(5)] y [C(6)-C(10)] son planos y prácticamente paralelos tal y como se refleja en el ángulo de inclinación "tilt angle": 3,74°, y presentan una conformación alternada tal y como puede deducirse a partir del valor del ángulo de giro de los dos anillos (valor promedio del twist angle,  $\Phi = 36,5^\circ$ ).

Los planos definidos por los dos sustituyentes fenílicos del grupo imino: {C(12)-C(17)} y {C(18)-C(23)} forman un ángulo de 119,9°; y ninguno de ellos es coplanar con el enlace  $>C=N-$ , por lo que puede descartarse cualquier efecto debido a la conjugación con el sistema  $\pi$ - del grupo funcional y/o del ferrocenilo.

Por otra parte, también es interesante destacar que el grupo ferrocenilo se encuentra en una orientación *trans*- con respecto al anillo fenílico del nitrógeno imínico: {C(12)-C(17)}, tal y como muestra el valor del ángulo de torsión definido por los átomos: C(10)-C(11)-N-C(18). En consecuencia, la base de Schiff metalada mantiene asimismo una conformación *anti*-, al igual que ocurría con el ligando libre

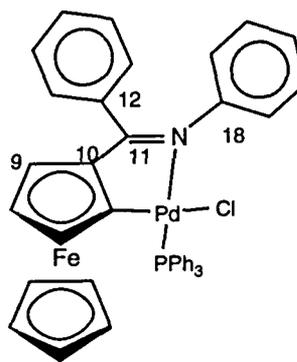
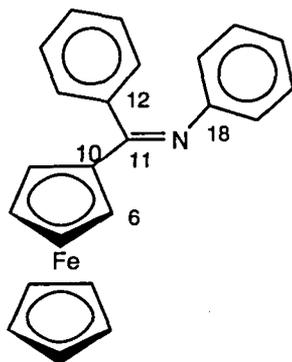
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_6\text{H}_5\}]$  descrito en las secciones precedentes.

Al margen de estos comentarios, debe resaltarse que puesto que este es el primer caso en el que se logra llevar a cabo la determinación estructural del ligando libre y del correspondiente compuesto ciclopaladado, la comparación de las variaciones en los parámetros estructurales puede servir como una primera aproximación para la estimación de la tensión que implica la formación del sistema [5,5] bicíclico.

La comparación de los datos resumidos en la Tabla 8.3.6 ponen de manifiesto que la formación del metalociclo no introduce variaciones significativas en las distancias de enlace; C(6)-C(10); C(10)-C(11) ni incluso en C(11)-N del ligando libre (puesto que en ninguno de los casos las diferencias son claramente mayores que  $3\sigma$ ). Sin embargo, los ángulos de enlace: {C(10)-C(11)-N} y {(C6)-C(10)-C(11)} son sensiblemente menores en el derivado ciclopaladado que en el ligando libre, siendo la disminución del primero mucho más acusada ( $-7,0^\circ$  frente a  $-3,7^\circ$ ). Como quiera que las variaciones en esto parámetros son relativamente pequeñas es previsible que la tensión derivada de la fusión de los dos anillos pentagonales sea sumamente pequeña.

**Tabla 8.3.6.-** Selección de parámetros estructurales más directamente implicados en la formación del paladociclo, para el 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 para el compuesto paladado (**2a<sub>P</sub>**). La numeración de los átomos se refiere a los esquemas de la parte inferior.

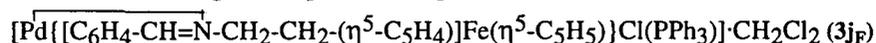
	(2a <sub>L</sub> )	(2a <sub>P</sub> )
<i>A) Distancias de enlace (Å)</i>		
C(6)-C(7)	1,396(7)	1,424(7)
C(6)-C(10)	1,465(6)	1,438(7)
C(9)-C(10)	1,460(6)	1,441(7)
C(10)-C(11)	1,448(6)	1,441(7)
N-C(11)	1,308(9)	1,308(7)
<i>B) Angulos de enlace (°)</i>		
C(6)-C(10)-C(11)	125,7(3)	118,7(4)
C(10)-C(11)-N	117,5(3)	113,8(4)
C(7)-C(6)-C(10)	109,3(3)	105,9(4)
C(9)-C(10)-C(11)	129,3(3)	131,4(5)



**8.3.2.- Estructura cristalina del compuesto ciclopaladado**  
 $[\text{Pd}\{\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)}\}\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (3j<sub>F</sub>)  
 con enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , fenilo)

En la Tabla 8.3.7 se resumen los parámetros de la red, el grupo espacial así como otros detalles concernientes a la resolución y afinamiento de la estructura cristalina de este compuesto.

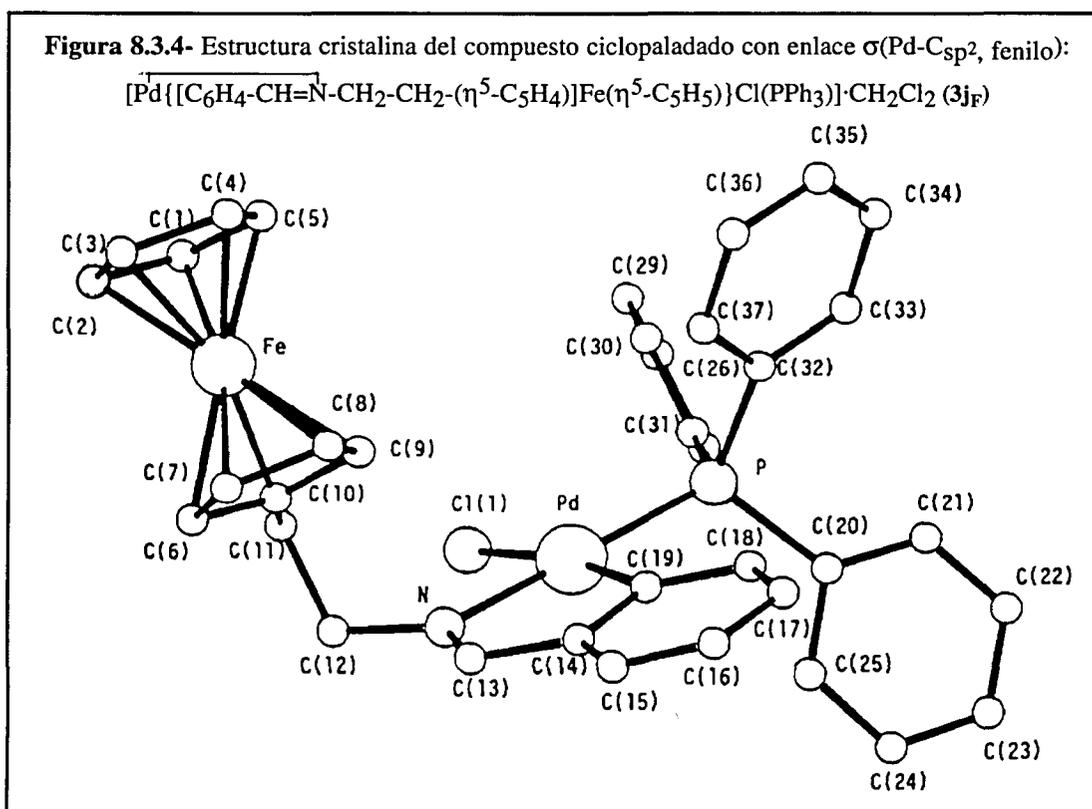
**Tabla 8.3.7.- Datos cristalográficos para el compuesto:**



Tamaño del cristal (mmxmmxmm)	0,1x0,1x0,2
Sistema cristalográfico	Triclínico
<i>a</i> (Å)	9,995(1)
<i>b</i> (Å)	11,308(2)
<i>c</i> (Å)	15,747(2)
$\alpha$ (°)	96,85(1)
$\beta$ (°)	99,05(1)
$\gamma$ (°)	95,99(1)
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1731,2(7)
$D_x$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1,544
Difractómetro utilizado	ENRAF-NONIUS CAD4
Z	2
F(000)	816,0
$\lambda$ (Mo, K $\alpha$ )	0,71069
$\mu$ (Mo, K $\alpha$ )	12,43
Nº. reflexiones medidas	9886
Nº. reflexiones con $I \geq 2,5\sigma(I)$	7265
Intervalo de $\Theta$	2-30°
Método de resolución	Patterson(SHELXS) <sup>2</sup>
Método de afinamiento	SHELX76 <sup>5</sup>
k	0,0003
R final	0,036
R <sub>w</sub>	0,037
Nº. de parámetros	514

La estructura consiste en moléculas discretas de  $[\text{Pd}\{\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)}\}\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  separadas por fuerzas de van der Waals, y la celda unidad contiene además una molécula de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de cristalización.

El átomo de paladio presenta un tetracoordinación plano cuadrada ligeramente distorsionada, estando enlazado a un cloro, al fósforo del ligando trifenilfosfina, al nitrógeno imínico y al átomo de carbono C(19) del anillo fenílico (figura 8.3.4).



El metalociclo que está formado por el paladio, el grupo imínico: {N, C(13)} y los carbonos {C(14),C(19)} del grupo fenilo, presenta un estructura *endocíclica* originada vía la activación de un enlace  $\sigma(\text{C-H})$  del anillo bencénico, y es consistente con los estudios de resonancia magnética nuclear de protón, carbono-13 y fósforo-31 descritos en el capítulo 5 de esta Memoria, confirmándose por tanto la existencia de un sistema [5,6] bicíclico derivado de la fusión de un metalociclo *endocíclico* de cinco eslabones y el grupo fenílico.

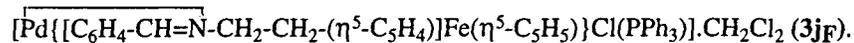
La distancia de enlace del grupo imino  $>\text{C}=\text{N}-$  {1,261(4)Å, Tabla 8.3.8} es significativamente más corta que los valores encontrados para los compuestos ciclotmetalados de cinco eslabones con enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno) descritos en el apartado 8.3.1 de este trabajo .

El ángulo de torsión definido por los átomos: {C(12)-N-C(13)-C(14)} es de  $-171,5^\circ$  , lo que confirma que la imina se encuentra en una conformación *anti-*.

Los anillos pentagonales del grupo ferrocenilo son planos y casi paralelos tal como queda reflejado en el ángulo formado por las normales a dichos planos:  $3,0^\circ$ , además la disposición relativa de dichos anillos es próxima a una conformación eclipsada conforme a la definición de Palenik<sup>8</sup>, puesto que el *ángulo de twist* es de

-3,9(8°) muy próximo al valor ideal de 0°.

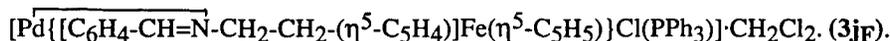
**Tabla 8.3.8.-** Distancias de enlace (en Å)<sup>a</sup> para el compuesto:



Cl	—	Pd	2,356(1)	C(8)	—	C(7)	1,384(7)
P	—	Pd	2,258(1)	C(9)	—	C(8)	1,424(6)
N	—	Pd	2,091(3)	C(10)	—	C(9)	1,413(5)
C(19)	—	Pd	2,008(3)	C(11)	—	C(10)	1,481(4)
C(1)	—	Fe	2,036(5)	C(12)	—	C(11)	1,516(5)
C(2)	—	Fe	2,023(5)	C(14)	—	C(13)	1,443(4)
C(3)	—	Fe	2,010(6)	C(15)	—	C(14)	1,389(5)
C(4)	—	Fe	2,019(5)	C(19)	—	C(14)	1,418(4)
C(5)	—	Fe	2,026(4)	C(16)	—	C(15)	1,361(5)
C(6)	—	Fe	2,034(4)	C(17)	—	C(16)	1,383(5)
C(7)	—	Fe	2,041(5)	C(18)	—	C(17)	1,377(5)
C(8)	—	Fe	2,034(4)	C(19)	—	C(18)	1,397(4)
C(9)	—	Fe	2,034(3)	C(21)	—	C(20)	1,379(5)
C(10)	—	Fe	2,050(3)	C(25)	—	C(20)	1,366(5)
C(20)	—	P	1,829(2)	C(22)	—	C(21)	1,388(5)
C(26)	—	P	1,822(3)	C(24)	—	C(23)	1,340(6)
C(32)	—	P	1,828(3)	C(24)	—	C(23)	1,340(6)
C(12)	—	N	1,455(4)	C(25)	—	C(24)	1,387(5)
C(13)	—	N	1,261(4)	C(27)	—	C(26)	1,371(4)
C(38)	—	Cl(2)	1,751(7)	C(31)	—	C(26)	1,378(4)
C(38)	—	Cl(3)	1,720(6)	C(28)	—	C(27)	1,380(5)
C(2)	—	C(1)	1,401(7)	C(29)	—	C(28)	1,362(5)
C(5)	—	C(1)	1,361(6)	C(30)	—	C(29)	1,355(7)
C(3)	—	C(2)	1,418(8)	C(31)	—	C(30)	1,383(6)
C(4)	—	C(3)	1,399(9)	C(33)	—	C(32)	1,342(5)
C(5)	—	C(4)	1,358(8)	C(37)	—	C(32)	1,344(6)
C(7)	—	C(6)	1,399(5)	C(34)	—	C(33)	1,395(7)
C(10)	—	C(6)	1,417(4)	C(37)	—	C(36)	1,387(8)

<sup>a</sup> Las desviaciones estándar se indican entre paréntesis.

El anillo fenílico {C(14)-C(19)} es plano y forma un ángulo de 2,0° con el metalociclo. Finalmente conviene reseñar que la distancia entre los dos átomos metálicos (Fe y Pd) es de 5,983Å, muy superior a las encontradas para otros compuestos ciclopaladados con anillos de cinco eslabones y enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno).

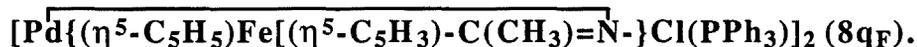
Tabla 8.3.9.- Angulos de enlace (en °)<sup>a</sup> para el compuesto ciclopaladado:

P	-	Pd	-	Cl	92,9(1)	C(7)	-	Fe	-	C(1)	154,0(2)
N	-	Pd	-	Cl	91,5(1)	C(7)	-	Fe	-	C(2)	162,3(2)
N	-	Pd	-	Cl	91,5(1)	C(7)	-	Fe	-	C(3)	123,6(2)
C(19)	-	Pd	-	Cl	171,0(1)	C(7)	-	Fe	-	C(4)	105,1(2)
C(19)	-	Pd	-	P	94,9(1)	C(7)	-	Fe	-	C(5)	119,5(2)
C(19)	-	Pd	-	N	80,9(1)	C(7)	-	Fe	-	C(6)	40,2(2)
C(2)	-	Fe	-	C(1)	40,5(2)	C(8)	-	Fe	-	C(1)	165,4(2)
C(3)	-	Fe	-	C(1)	67,9(2)	C(8)	-	Fe	-	C(2)	128,1(2)
C(3)	-	Fe	-	C(2)	68,6(2)	C(8)	-	Fe	-	C(5)	154,4(2)
C(4)	-	Fe	-	C(3)	40,6(2)	C(8)	-	Fe	-	C(6)	67,1(2)
C(5)	-	Fe	-	C(1)	39,1(2)	C(8)	-	Fe	-	C(7)	39,7(2)
C(5)	-	Fe	-	C(2)	66,8(2)	C(9)	-	Fe	-	C(1)	127,7(2)
C(5)	-	Fe	-	C(3)	66,5(2)	C(9)	-	Fe	-	C(2)	111,4(2)
C(5)	-	Fe	-	C(4)	39,2(2)	C(9)	-	Fe	-	C(3)	124,9(2)
C(6)	-	Fe	-	C(1)	120,8(2)	C(9)	-	Fe	-	C(4)	158,4(2)
C(6)	-	Fe	-	C(2)	157,3(2)	C(9)	-	Fe	-	C(5)	162,0(2)
C(6)	-	Fe	-	C(3)	158,6(2)	C(9)	-	Fe	-	C(6)	67,5(1)
C(6)	-	Fe	-	C(4)	121,3(2)	C(9)	-	Fe	-	C(7)	68,0(2)
C(6)	-	Fe	-	C(5)	106,9(2)	C(9)	-	Fe	-	C(8)	41,0(2)
C(20)	-	P	-	Pd	116,4(1)	C(17)	-	C(16)	-	C(15)	119,2(3)
C(26)	-	P	-	C(20)	101,3(1)	C(19)	-	C(18)	-	C(17)	122,1(3)
C(32)	-	P	-	Pd	113,3(1)	C(14)	-	C(19)	-	Pd	111,7(2)
C(32)	-	P	-	C(20)	101,9(1)	C(18)	-	C(19)	-	C(14)	115,3(3)
C(12)	-	N	-	Pd	127,0(2)	C(21)	-	C(20)	-	P	122,0(2)
C(13)	-	N	-	Pd	113,5(2)	C(25)	-	C(20)	-	P	120,3(2)
C(13)	-	N	-	C(12)	119,2(3)	C(25)	-	C(20)	-	C(21)	117,5(3)
C(5)	-	C(1)	-	C(2)	107,4(4)	C(22)	-	C(21)	-	C(20)	120,9(4)
C(3)	-	C(2)	-	C(1)	106,4(4)	C(23)	-	C(22)	-	C(21)	120,4(4)
C(4)	-	C(3)	-	C(2)	108,0(5)	C(24)	-	C(23)	-	C(22)	119,2(3)
C(5)	-	C(4)	-	C(3)	106,8(5)	C(25)	-	C(24)	-	C(23)	121,4(4)
C(4)	-	C(5)	-	C(1)	111,4(5)	C(24)	-	C(25)	-	C(20)	120,7(3)
C(10)	-	C(6)	-	C(7)	109,7(3)	C(27)	-	C(26)	-	P	119,7(2)
C(8)	-	C(7)	-	C(6)	107,7(3)	C(31)	-	C(26)	-	P	121,7(3)
C(10)	-	C(9)	-	C(8)	108,2(3)	C(28)	-	C(27)	-	C(26)	121,1(3)
C(9)	-	C(10)	-	C(6)	105,9(3)	C(29)	-	C(28)	-	C(27)	119,6(4)
C(11)	-	C(10)	-	C(6)	126,3(3)	C(30)	-	C(29)	-	C(28)	120,2(4)
C(11)	-	C(10)	-	C(9)	127,4(3)	C(31)	-	C(30)	-	C(29)	120,6(4)
C(12)	-	C(11)	-	C(10)	112,8(3)	C(30)	-	C(31)	-	C(26)	120,0(4)
C(11)	-	C(12)	-	N	109,6(2)	C(33)	-	C(32)	-	P	118,1(3)
C(14)	-	C(13)	-	N	118,3(3)	C(370)	-	C(32)	-	P	124,3(3)
C(15)	-	C(14)	-	C(13)	122,2(3)	C(37)	-	C(32)	-	C(33)	117,4(4)
C(19)	-	C(14)	-	C(13)	115,6(3)	C(34)	-	C(33)	-	C(32)	120,1(4)
C(19)	-	C(14)	-	C(15)	122,1(3)	C(360)	-	C(37)	-	C(32)	121,5(4)
C(16)	-	C(15)	-	C(14)	120,4(3)	Cl(3)	-	C(38)	-	Cl(2)	113,4(4)

<sup>a</sup> Las desviaciones estandard se indican entre paréntesis.

## 8.4.-ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPUESTO

## DOBLEMENTE METALADO CON LIGANDO AZINA:



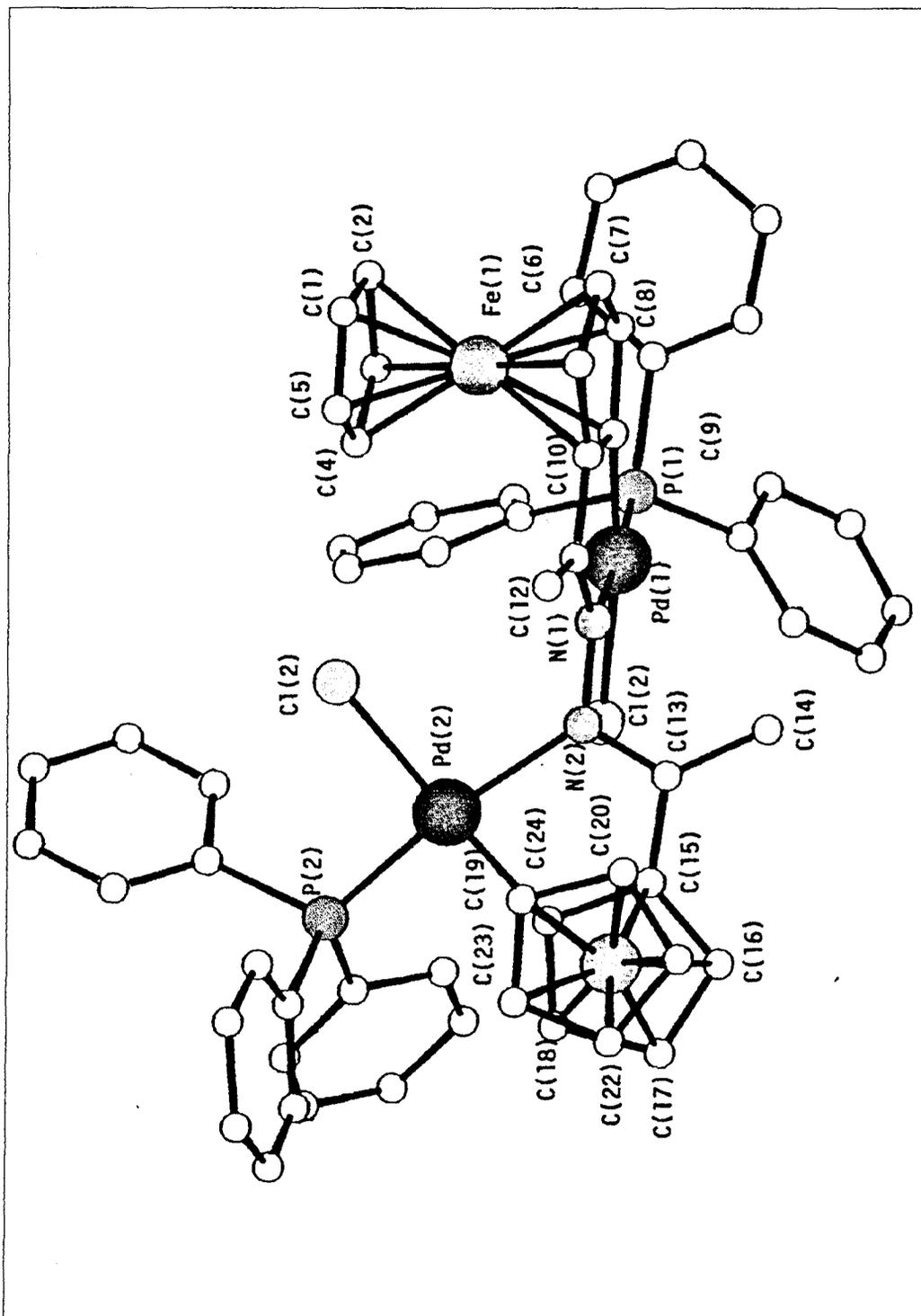
La Tabla 8.4.1, muestra los parámetros cristalográficos, la relación de los métodos de determinación estructural utilizados para la resolución y afinamiento de la estructura cristalina del compuesto:  $[\text{Pd}_2\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-}]}\}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2] (\mathbf{8q}_F).$

**Tabla 8.4.1.-** Datos cristalográficos y detalles del afinamiento de la estructura cristalina de los compuestos ciclotmetalados:  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-}]}\text{Cl}(\text{PPh}_3)\}_2] (\mathbf{8q}_F)$

	<b>(8b<sub>F</sub>)</b>
Tamaño del cristal (mm×mm×mm).	0,1×0,1×0,2
Sistema cristalográfico	Triclinico
a(Å)	13,333(2)
b(Å)	13,864(2)
c(Å)	15,759(3)
α(°)	78,26(2)
β(°)	88,68(2)
γ(°)	84,78(1)
Grupo espacial	P $\bar{1}$
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2840(1)
Dx(g×cm <sup>-3</sup> )	1,471
Difractómetro utilizado	Enraf-Nonius CAD-4
Z	2
F(000)	2672,0
λ(Mo,Kα){Å}	0,71069
μ(Mo,Kα)	13,12
Nº. reflexiones medidas	10113
Nº. reflexiones observadas {con I≥2,5σ(I)}	8422
Intervalo de Θ	de 2° a 25°
Método de resolución	Patterson
	SHELXS <sup>2</sup>
Método de afinamiento	SHELX76 <sup>5</sup>
k	0,0030
R-finales	R=0,050
	wR=0,057
Nº. de parámetros	790

La estructura cristalina de este compuesto consiste en moléculas discretas de  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-}]}\text{Cl}(\text{PPh}_3)\}_2]$  separadas por fuerzas de van der Waals y se muestra en la figura 8.4.1.

Figura 8.4.1.- Estructura cristalina de  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-}]\text{Cl}(\text{PPh}_2)]_2$  (8q<sub>1</sub>)



La molécula puede considerarse como derivada de la fusión de dos mitades: "[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(CH<sub>3</sub>)=N-]}Cl(PPh<sub>3</sub>)]" formalmente idénticas a través del nitrógeno y que de ahora en adelante designaremos por **I** y **II**, en función de cual sea el átomo de paladio {Pd(1) o Pd(2)} y hierro {Fe(1) o Fe(2)} contenido en dicha fracción. Cada una de estas subunidades se caracteriza por presentar un átomo de paladio {Pd(1) ó Pd(2)} tetracoordinado, unido al fósforo de la trifenilfosfina {P(1) ó P(2)}, al nitrógeno {N(1) o N(2)} y a un átomo de carbono del grupo ferrocenilo {C(6) y C(19), para las mitades **I** y **II**, respectivamente} (figura 8.4.1.), confirmándose por tanto que se ha producido la doble metalación de este ligando, tal como ya se había postulado a partir de los estudios espectroscópicos (véanse Capítulos 4 y 5).

La coordinación de los átomos de paladio {Pd(1) y Pd(2)} son ligeramente diferentes en cada una de las dos unidades **I** y **II**, tal como queda reflejado en algunas de las distancias de enlace Pd-ligando. En particular las variaciones más relevantes se observan al comparar las distancias de enlace paladio-fósforo: {Pd(1)-P(1): 2,256(2)Å y Pd(2)-P(2): 2,224(1)Å} y paladio-cloro: {Pd(1)-Cl(1): 2,361(1)Å y Pd(2)-Cl(2): 2,376(2)Å} (Tabla 8.4.2.). Mucho más significativas són las diferencias observadas en algunos de los ángulos de enlace (Tabla 8.4.3.) de la esfera de coordinación del paladio, como por ejemplo las variaciones en los ángulos N(1)-Pd(1)-P(1) {177,3(1)°} y N(2)-Pd(2)-P(2) {166,1(1)° e incluso para: Cl(1)-Pd(1)-P(1) {89,9(1)°} frente a Cl(2)-Pd(2)-P(2) {95,7(1)°} que son mucho más acusadas y claramente mayores que 3σ. Esto hace que el entorno de ambos paladios sea diferente desde el punto de vista estructural, en otras palabras, el átomo de paladio Pd(1) se encuentra en un entorno tetracoordinado con una distorsión tetraédrica mucho más acusada que el de la otra subunidad, Pd(2), tal y como demuestran las desviaciones de ambos átomos con respecto al plano de coordinación que se indican a continuación:

a) Ecuación del plano definido por los átomos: Cl(1), P(1), N(1) y C(6):

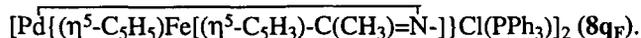
$$(0,6935) XO + (0,1071) YO + (0,7124) ZO = 3,3693.$$

Desviaciones respecto al plano para: Cl(1): 0,0142; P(1): -0,0143; N(1): -0,0176 y C(19): 0,0176Å

b) Ecuación del plano definido por los átomos: Cl(2), P(2), N(2) y C(19):

$$(-0,6650) XO + (0,2642) YO + (0,6989) ZO = -1,4416.$$

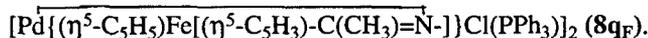
Desviaciones respecto al plano para: Cl(2): -0,1756; P(2): 0,1999; N(2): 0,2298 y C(19): -0,2543Å.

Tabla 8.4.2.-Distancias de enlace (en Å) <sup>a</sup> para el compuesto diciclometalado:

P(1) — Pd(1)	2,256(2)	C(14) — C(13)	1,475(8)
Cl(1) — Pd	2,376(2)	C(15) — C(13)	1,451(7)
N(1) — Pd(1)	2,121(4)	C(16) — C(15)	1,429(9)
C(9) — Pd(1)	2,000(5)	C(19) — C(15)	1,444(7)
Fe(2) ... Pd(2)	3,473(1)	C(17) — C(16)	1,414(8)
P(2) — Pd(2)	2,224(1)	C(18) — C(17)	1,453(9)
Cl(2) — Pd(2)	2,361(2)	C(19) — C(18)	1,407(8)
N(2) — Pd(2)	2,154(4)	C(21) — C(20)	1,420(11)
C(19) — Pd(2)	1,983(6)	C(24) — C(20)	1,395(13)
C(1) — Fe(1)	2,031(9)	C(22) — C(21)	1,383(12)
C(2) — Fe(1)	2,027(7)	C(23) — C(22)	1,375(11)
C(3) — Fe(1)	2,060(8)	C(24) — C(23)	1,391(11)
C(4) — Fe(1)	2,034(9)	C(26) — C(25)	1,404(9)
C(5) — Fe(1)	2,016(11)	C(30) — C(25)	1,394(11)
C(6) — Fe(1)	2,029(6)	C(27) — C(26)	1,361(10)
C(7) — Fe(1)	2,032(6)	C(28) — C(27)	1,385(14)
C(8) — Fe(1)	2,043(5)	C(29) — C(28)	1,332(14)
C(9) — Fe(1)	2,064(6)	C(30) — C(29)	1,431(10)
C(10) — Fe(1)	2,030(6)	C(32) — C(31)	1,360(10)
C(15) — Fe(2)	2,027(5)	C(36) — C(31)	1,403(11)
C(16) — Fe(2)	2,052(6)	C(33) — C(32)	1,358(13)
C(17) — Fe(2)	2,049(6)	C(34) — C(33)	1,414(17)
C(18) — Fe(2)	2,060(6)	C(35) — C(34)	1,308(22)
C(19) — Fe(2)	2,068(6)	C(36) — C(35)	1,375(14)
C(20) — Fe(2)	2,071(8)	C(38) — C(37)	1,388(10)
C(21) — Fe(2)	2,037(9)	C(42) — C(37)	1,405(10)
C(22) — Fe(2)	2,025(7)	C(39) — C(38)	1,396(11)
C(23) — Fe(2)	2,033(7)	C(40) — C(39)	1,352(13)
C(24) — Fe(2)	2,028(8)	C(41) — C(40)	1,353(17)
C(25) — P(1)	1,816(6)	C(42) — C(41)	1,399(11)
C(31) — P(1)	1,826(6)	C(44) — C(43)	1,390(9)
C(37) — P(1)	1,839(6)	C(48) — C(43)	1,395(9)
C(43) — P(2)	1,819(6)	C(45) — C(44)	1,373(12)
C(49) — P(2)	1,816(6)	C(46) — C(45)	1,333(15)
C(55) — P(2)	1,829(8)	C(47) — C(46)	1,421(16)
N(2) — N(1)	1,400(6)	C(48) — C(47)	1,364(13)
C(11) — N(1)	1,292(7)	C(50) — C(49)	1,392(10)
C(13) — N(2)	1,303(7)	C(54) — C(49)	1,380(9)
C(2) — C(1)	1,350(13)	C(51) — C(50)	1,388(12)
C(5) — C(1)	1,474(13)	C(52) — C(50)	1,394(13)
C(3) — C(2)	1,307(12)	C(53) — C(52)	1,386(15)
C(4) — C(3)	1,316(13)	C(54) — C(53)	1,375(13)
C(5) — C(4)	1,452(14)	C(56) — C(55)	1,360(12)
C(7) — C(6)	1,416(8)	C(60) — C(55)	1,394(12)
C(10) — C(6)	1,409(8)	C(57) — C(56)	1,363(18)
C(8) — C(7)	1,428(8)	C(58) — C(57)	1,366(20)
C(9) — C(8)	1,426(7)	C(59) — C(58)	1,381(17)
C(10) — C(9)	1,444(7)	C(60) — C(59)	1,377(16)
C(11) — C(10)	1,456(8)	C(61) — Cl(3)	1,727(20)
C(12) — C(11)	1,490(9)	C(61) — Cl(4)	1,702(19)

<sup>a</sup> La numeración de los átomos se refiere a la figura 8.4.1. y las desviaciones estándar de las distancias de enlace se indican entre paréntesis.

Tabla 8.4.3.- Angulos de enlace (en °)ª para el compuesto:



Cl(1) - Pd(1) - P(1)	89,9(1)	N(1) - N(2) - Pd(2)	127,2(3)
N(1) - Pd(1) - P(1)	177,3(1)	C(13) - N(2) - P(2)	114,9(3)
N(1) - Pd(1) - Cl(1)	90,9(1)	C(13) - N(2) - N(1)	115,1(4)
C(9) - Pd(1) - P(1)	99,1(2)	C(2) - C(1) - Fe(1)	70,4(5)
C(9) - Pd(1) - Cl(1)	169,4(1)	C(5) - C(1) - Fe(1)	68,1(5)
C(9) - Pd(1) - N(1)	79,8(2)	C(5) - C(1) - C(2)	104,7(7)
P(2) - Pd(2) - Fe(2)	103,1(1)	C(1) - C(2) - Fe(1)	70,7(5)
Cl(2) - Pd(2) - Fe(2)	133,5(1)	C(3) - C(2) - Fe(1)	72,7(5)
Cl(2) - Pd(2) - P(2)	95,7(1)	C(3) - C(2) - C(1)	113,4(8)
N(2) - Pd(2) - Fe(2)	74,9(1)	C(2) - C(3) - Fe(1)	70,0(5)
N(2) - Pd(2) - P(2)	166,1(1)	C(4) - C(3) - Fe(1)	70,2(5)
N(2) - Pd(2) - Cl(2)	95,4(1)	C(4) - C(3) - C(2)	109,8(8)
C(19) - Pd(2) - Fe(2)	31,7(2)	C(3) - C(4) - Fe(1)	72,3(6)
C(19) - Pd(2) - P(2)	91,0(2)	C(5) - C(4) - Fe(1)	68,4(5)
C(19) - Pd(2) - Cl(2)	165,3(2)	C(5) - C(4) - C(3)	109,0(8)
C(19) - Pd(2) - N(2)	80,3(2)	C(1) - C(5) - Fe(1)	69,2(6)
C(2) - Fe(1) - C(1)	38,9(4)	C(4) - C(5) - Fe(1)	69,6(7)
C(3) - Fe(1) - C(1)	65,8(3)	C(4) - C(5) - C(1)	103,0(7)
C(3) - Fe(1) - C(2)	37,3(3)	C(7) - C(6) - Fe(1)	69,7(4)
C(4) - Fe(1) - C(1)	68,4(4)	C(10) - C(6) - Fe(1)	69,7(3)
C(4) - Fe(1) - C(2)	63,8(4)	C(10) - C(6) - C(7)	106,9(5)
C(4) - Fe(1) - C(3)	37,5(4)	C(6) - C(7) - Fe(1)	69,5(3)
C(5) - Fe(1) - C(1)	42,7(4)	C(8) - C(7) - Fe(1)	69,9(3)
C(5) - Fe(1) - C(2)	67,2(4)	C(8) - C(7) - C(6)	108,5(5)
C(5) - Fe(1) - C(3)	67,2(4)	C(7) - C(8) - Fe(1)	69,1(3)
C(5) - Fe(1) - C(4)	42,0(4)	C(9) - C(8) - Fe(1)	70,5(3)
C(6) - Fe(1) - C(1)	178,1(3)	C(9) - C(8) - C(7)	109,1(5)
C(6) - Fe(1) - C(2)	139,7(3)	Fe(1) - C(9) - Pd(1)	122,7(3)
C(6) - Fe(1) - C(3)	122,3(3)	C(8) - C(9) - Pd(1)	143,4(4)
C(6) - Fe(1) - C(4)	109,8(3)	C(8) - C(9) - Fe(1)	68,9(3)
C(6) - Fe(1) - C(5)	136,8(3)	C(10) - C(9) - Pd(1)	111,4(4)
C(7) - Fe(1) - C(1)	140,6(3)	C(10) - C(9) - Fe(1)	68,1(3)
C(7) - Fe(1) - C(2)	178,0(3)	C(10) - C(9) - C(8)	105,1(4)
C(7) - Fe(1) - C(3)	141,3(3)	C(6) - C(10) - Fe(1)	69,7(4)
C(7) - Fe(1) - C(4)	114,2(3)	C(9) - C(10) - Fe(1)	70,6(3)
C(7) - Fe(1) - C(5)	111,2(3)	C(9) - C(10) - C(6)	110,4(5)
C(7) - Fe(1) - C(6)	40,8(2)	C(11) - C(10) - Fe(1)	125,9(4)
C(8) - Fe(1) - C(1)	112,9(3)	C(11) - C(10) - C(6)	130,6(5)
C(8) - Fe(1) - C(2)	140,4(3)	C(11) - C(10) - C(9)	119,0(5)
C(8) - Fe(1) - C(3)	177,5(3)	C(10) - C(11) - N(1)	112,2(5)
C(8) - Fe(1) - C(4)	144,5(3)	C(12) - C(11) - N(1)	125,3(5)
C(8) - Fe(1) - C(5)	113,4(3)	C(12) - C(11) - C(10)	122,4(5)
C(8) - Fe(1) - C(6)	69,0(2)	C(14) - C(13) - N(2)	123,9(5)
C(8) - Fe(1) - C(7)	41,0(2)	C(15) - C(13) - N(2)	113,4(4)
C(9) - Fe(1) - C(1)	111,6(3)	C(15) - C(13) - C(14)	122,7(5)
C(9) - Fe(1) - C(2)	112,8(3)	C(13) - C(15) - Fe(2)	122,4(4)
C(9) - Fe(1) - C(3)	137,5(3)	C(16) - C(15) - Fe(2)	70,4(3)
C(9) - Fe(1) - C(4)	174,8(3)	C(16) - C(15) - C(13)	131,2(5)
C(9) - Fe(1) - C(5)	141,6(3)	C(19) - C(15) - Fe(2)	70,9(3)
C(9) - Fe(1) - C(6)	69,9(2)	C(19) - C(15) - C(13)	118,8(5)
C(9) - Fe(1) - C(7)	69,1(2)	C(19) - C(15) - C(16)	109,9(5)
C(9) - Fe(1) - C(8)	40,6(2)	C(15) - C(16) - Fe(2)	68,5(3)
C(10) - Fe(1) - C(1)	139,8(3)	C(17) - C(16) - Fe(2)	69,7(3)
C(10) - Fe(1) - C(2)	113,7(3)	C(17) - C(16) - C(15)	106,4(5)
C(10) - Fe(1) - C(3)	111,5(3)	C(16) - C(17) - Fe(2)	70,0(3)
C(10) - Fe(1) - C(4)	135,3(3)	C(18) - C(17) - Fe(2)	69,7(3)

Tabla 8.4.3.- (continuación)

C(10) - Fe(1) - C(5)	176,9(3)	C(18) - C(17) - C(16)	108,7(5)
C(10) - Fe(1) - C(6)	40,6(2)	C(17) - C(18) - Fe(2)	68,9(3)
C(10) - Fe(1) - C(7)	67,9(2)	C(19) - C(18) - Fe(2)	70,4(3)
C(10) - Fe(1) - C(8)	68,0(2)	C(19) - C(18) - C(17)	108,5(5)
C(10) - Fe(1) - C(9)	41,3(2)	Fe(2) - C(19) - Pd(2)	118,0(3)
C(15) - Fe(2) - Pd(2)	55,5(2)	C(15) - C(19) - Pd(2)	112,2(4)
C(16) - Fe(2) - Pd(2)	94,0(2)	C(15) - C(19) - Fe(2)	67,8(3)
C(16) - Fe(2) - C(15)	41,0(2)	C(18) - C(19) - Pd(2)	140,5(4)
C(17) - Fe(2) - Pd(2)	98,8(2)	C(18) - C(19) - Fe(2)	69,8(3)
C(17) - Fe(2) - C(15)	67,9(2)	C(18) - C(19) - C(15)	106,5(5)
C(17) - Fe(2) - C(15)	40,3(2)	C(21) - C(20) - Fe(2)	68,5(5)
C(18) - Fe(2) - Pd(2)	64,8(2)	C(24) - C(20) - Fe(2)	68,5(5)
C(18) - Fe(2) - C(15)	67,9(2)	C(24) - C(20) - C(21)	106,7(7)
C(18) - Fe(2) - C(16)	69,0(2)	C(20) - C(21) - Fe(2)	71,1(5)
C(18) - Fe(2) - C(17)	41,4(3)	C(22) - C(21) - Fe(2)	69,6(5)
C(19) - Fe(2) - Pd(2)	30,3(2)	C(22) - C(21) - C(20)	107,3(8)
C(19) - Fe(2) - C(15)	41,3(2)	C(21) - C(22) - Fe(2)	70,6(4)
C(19) - Fe(2) - C(16)	69,6(2)	C(23) - C(22) - Fe(2)	70,5(4)
C(19) - Fe(2) - C(17)	68,6(3)	C(23) - C(22) - C(21)	109,4(7)
C(19) - Fe(2) - C(18)	39,9(2)	C(22) - C(23) - Fe(2)	69,9(4)
C(20) - Fe(2) - Pd(2)	136,0(3)	C(24) - C(23) - Fe(2)	69,8(4)
C(20) - Fe(2) - C(15)	127,4(3)	C(24) - C(23) - C(22)	107,8(8)
C(20) - Fe(2) - C(16)	110,6(3)	C(20) - C(24) - Fe(2)	71,8(4)
C(20) - Fe(2) - C(17)	123,7(3)	C(23) - C(24) - Fe(2)	70,2(4)
C(20) - Fe(2) - C(18)	157,7(3)	C(23) - C(24) - C(20)	108,6(7)
C(20) - Fe(2) - C(19)	162,3(3)	C(26) - C(25) - P(1)	117,5(5)
C(21) - Fe(2) - Pd(2)	137,3(2)	C(30) - C(25) - P(1)	122,4(5)
C(21) - Fe(2) - C(15)	165,5(3)	C(30) - C(25) - C(26)	120,1(6)
C(21) - Fe(2) - C(16)	128,5(3)	C(27) - C(26) - C(25)	122,2(7)
C(21) - Fe(2) - C(17)	110,6(3)	C(28) - C(27) - C(26)	117,5(8)
C(21) - Fe(2) - C(18)	121,3(3)	C(29) - C(27) - C(27)	122,1(8)
C(21) - Fe(2) - C(19)	152,9(3)	C(30) - C(29) - C(28)	122,1(9)
C(21) - Fe(2) - C(20)	40,4(3)	C(29) - C(30) - C(25)	115,9(7)
C(22) - Fe(2) - Pd(2)	97,7(3)	C(32) - C(31) - P(1)	120,1(5)
C(22) - Fe(2) - C(15)	152,7(3)	C(36) - C(31) - P(1)	122,0(5)
C(22) - Fe(2) - C(16)	164,8(3)	C(36) - C(31) - C(32)	117,9(6)
C(22) - Fe(2) - C(17)	127,4(3)	C(33) - C(32) - C(31)	121,6(8)
C(22) - Fe(2) - C(18)	107,3(3)	C(34) - C(33) - C(32)	120,3(11)
C(22) - Fe(2) - C(19)	117,6(3)	C(35) - C(34) - C(33)	117,3(10)
C(22) - Fe(2) - C(20)	66,9(3)	C(36) - C(35) - C(34)	124,2(11)
C(22) - Fe(2) - C(21)	39,8(3)	C(35) - C(36) - C(31)	118,7(10)
C(23) - Fe(2) - Pd(2)	75,4(3)	C(38) - C(37) - P(1)	120,5(5)
C(23) - Fe(2) - C(15)	118,9(3)	C(42) - C(37) - P(1)	119,7(5)
C(23) - Fe(2) - C(16)	154,8(3)	C(42) - C(37) - C(38)	119,8(6)
C(23) - Fe(2) - C(17)	162,2(3)	C(39) - C(38) - C(37)	118,9(7)
C(23) - Fe(2) - C(18)	123,3(3)	C(40) - C(39) - C(38)	121,3(10)
C(23) - Fe(2) - C(19)	104,9(3)	C(41) - C(40) - C(39)	120,2(8)
C(23) - Fe(2) - C(20)	66,9(3)	C(42) - C(41) - C(40)	121,2(9)
C(23) - Fe(2) - C(21)	67,1(3)	C(41) - C(42) - C(37)	118,4(8)
C(23) - Fe(2) - C(22)	39,6(3)	C(44) - C(43) - P(2)	124,8(5)
C(24) - Fe(2) - Pd(2)	96,3(3)	C(48) - C(43) - P(2)	117,9(5)
C(24) - Fe(2) - C(15)	107,8(3)	C(48) - C(43) - C(44)	117,1(6)
C(24) - Fe(2) - C(16)	121,6(3)	C(45) - C(44) - C(43)	120,5(7)
C(24) - Fe(2) - C(17)	157,1(3)	C(46) - C(45) - C(44)	121,1(8)
C(24) - Fe(2) - C(18)	159,9(3)	C(47) - C(46) - C(45)	121,3(10)
C(24) - Fe(2) - C(19)	124,1(3)	C(48) - C(47) - C(46)	116,6(9)
C(24) - Fe(2) - C(20)	39,8(4)	C(47) - C(48) - C(43)	123,2(8)
C(24) - Fe(2) - C(21)	67,5(3)	C(50) - C(49) - P(2)	120,3(5)
C(24) - Fe(2) - C(22)	66,9(3)	C(54) - C(49) - P(2)	121,3(5)
C(24) - Fe(2) - C(23)	40,1(3)	C(54) - C(49) - C(50)	118,3(6)
C(25) - P(1) - Pd(1)	118,8(2)	C(51) - C(50) - C(49)	121,5(6)

Tabla 8.4.3.- (continuación)

C(31) – P(1) – Pd(1)	108,8(2)	C(52) – C(51) – C(50)	119,1(8)
C(31) – P(1) – C(25)	104,8(2)	C(53) – C(52) – C(51)	119,3(9)
C(37) – P(1) – Pd(1)	115,6(2)	C(54) – C(53) – C(52)	120,7(8)
C(37) – P(1) – C(25)	99,9(3)	C(53) – C(54) – C(49)	121,0(8)
C(37) – P(1) – C(31)	107,9(3)	C(56) – C(55) – P(2)	125,0(7)
C(43) – P(2) – Pd(2)	112,5(2)	C(60) – C(55) – P(2)	116,6(6)
C(49) – P(2) – Pd(2)	115,4(2)	C(60) – C(55) – C(56)	118,3(8)
C(49) – P(2) – C(43)	108,5(3)	C(57) – C(56) – C(55)	120,4(10)
C(55) – P(2) – Pd(2)	115,8(2)	C(58) – C(57) – C(56)	122,9(11)
C(55) – P(2) – C(43)	104,3(3)	C(59) – C(58) – C(57)	117,0(12)
C(55) – P(2) – C(49)	99,1(3)	C(60) – C(59) – C(58)	121,0(11)
N(2) – N(1) – Pd(1)	122,6(3)	C(59) – C(60) – C(55)	120,3(9)
C(11) – N(1) – Pd(1)	116,9(4)	Cl(4) – C(61) – Cl(3)	115,8(12)
C(11) – N(1) – N(2)	119,8(4)		

<sup>a</sup>La numeración de los átomos está referida a la figura 8.4.1 y entre paréntesis de indican las desviaciones estándar de los ángulos de enlace.

Los ángulos de torsión: C(10)-C(11)-N(1)-N(2) y C(13)-C(12)-N(2)-N(1) són ligeramente distintos {-178,7° y -167,6° respectivamente}, lo que pone de manifiesto una vez más que las dos mitades de la molécula no són exactamente idénticas desde el punto de vista estructural. Por otra parte los valores de estos ángulos de torsión indican que en cada una de las dos unidades (**I** y **II**), los sustituyentes más voluminosos del grupo funcional mantienen una disposición *trans*-.

Las distancias entre los dos átomos metálicos en cada una de las subunidades son ligeramente diferentes entre sí es Pd(1)···Fe(1): 3,610(1)Å y Pd(2)···Fe(2): 3,472(Å), siendo en ambos casos consistentes con los valores encontrados para otros compuestos ciclopaladados con anillos de cinco eslabones y enlaces  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}2}$ , ferroceno)<sup>1,17,18,20,21</sup>. Además son lo suficientemente grandes como para descartar la posibilidad de interacción directa entre ellos, al igual que ocurre con los dos átomos de paladio, que están a una distancia de 4,477Å.

La molécula contiene dos paladociclos de cinco eslabones *endocíclicos*, uno de ellos está constituido por los átomos Pd(1), N(1), C(6), C(10) y C(11); mientras que el otro está formado por el conjunto de los átomos: Pd(2), N(2), C(13), C(15) y C(19). Ambos son prácticamente planos y forman ángulos de 2,3° y -7,2° con los anillos pentagonales de los ferrocenilos de las unidades **I** y **II**, respectivamente. La orientación relativa de ambos metalociclos viene dada por el ángulo formado por las normales a sus planos (tabla 8.4.4) que es de 82,9°, lo que corresponde a una situación muy próxima a la cuasi-ortogonalidad, tal y como ya se había postulado en el capítulo 4 de este trabajo.

Por otra parte, es interesante destacar que la estructura cristalina de este compuesto confirma claramente que la rotación de una mitad de la molécula con respecto al enlace N(1)-N(2) está fuertemente impedido, debido a problemas de tipo estérico (figura 8.4.1). Además, el uso del programa MOLDRAW muestra que pequeñas variaciones del ángulo de torsión definido por los átomos: {C(11)-N(1)-N(2)-C(13)} en uno u otro sentido produce ineludiblemente un colapso del sistema debido a que bien el grupo metilo de una mitad de la molécula se aproxima excesivamente al cloro coordinado al paladio del otro fragmento, o en el caso de que el giro sea en sentido inverso, se produce una situación análoga pero ahora entre los fenilos de la trifenilfosfina y el metilo del grupo azina en la otra unidad. Conviene resaltar que ya en los capítulos 4 y 5 de esta Memoria, se había postulado esta interpretación como única explicación a la complejidad del espectro de RMN de protón obtenido para este compuesto.

**Tabla 8.4.4.-** Relación de los planos más significativos, y de los ángulos entre ellos. (Los subíndices I y II se refieren a las dos mitades de la molécula).

*A) Ángulos entre planos (en °):*

<i>Fragmento I</i>		<i>Fragmento II</i>		<i>Entre las unidades I y II</i>	
<b>A<sub>I</sub></b> y <b>B<sub>I</sub></b>	1,1	<b>A<sub>II</sub></b> y <b>B<sub>II</sub></b>	3,4	<b>C<sub>I</sub></b> y <b>C<sub>II</sub></b>	82,9
<b>B<sub>I</sub></b> y <b>C<sub>I</sub></b>	2,3	<b>B<sub>II</sub></b> y <b>C<sub>II</sub></b>	-7,2	<b>E<sub>I</sub></b> y <b>E<sub>II</sub></b>	75,0
<b>B<sub>I</sub></b> y <b>E<sub>I</sub></b>	1,6	<b>B<sub>II</sub></b> y <b>E<sub>II</sub></b>	-9,0	<b>F<sub>I</sub></b> y <b>F<sub>II</sub></b>	75,5
<b>C<sub>I</sub></b> y <b>E<sub>I</sub></b>	3,8	<b>C<sub>II</sub></b> y <b>E<sub>II</sub></b>	4,6		
<b>C<sub>I</sub></b> y <b>E<sub>I</sub></b>	3,8	<b>C<sub>II</sub></b> y <b>E<sub>II</sub></b>	4,6		
<b>C<sub>I</sub></b> y <b>F<sub>I</sub></b>	3,5	<b>C<sub>II</sub></b> y <b>F<sub>II</sub></b>	4,7		
<b>E<sub>I</sub></b> y <b>F<sub>I</sub></b>	0,7	<b>E<sub>II</sub></b> y <b>F<sub>II</sub></b>	0,1		
<i>Twist angle</i>	32,7	<i>Twist angle</i>	-7,0		

*B) Definiciones de los planos:*

<i>Fragmento I:</i>		
<b>A<sub>I</sub></b>	Cp no sustituido	C(1), C(2), C(3), C(4) y C(5)
<b>B<sub>I</sub></b>	Cp metalado	C(6), C(7), C(8), C(9) y C(10)
<b>C<sub>I</sub></b>	Metalociclo (I)	Pd(1), N(1), C(9), C(10), y C(11)
<b>D<sub>I</sub></b>	Plano de coordinación	Pd(1), P(1), Cl(1), N(1) y C(9)
<b>E<sub>I</sub></b>	Grupo imínico (I)	N(1), C(10), C(11)
<b>F<sub>I</sub></b>		N(1), C(11), C(12)
<i>Fragmento II</i>		
<b>A<sub>II</sub></b>	Cp no sustituido	C(20), C(21), C(22), C(23) y C(24)
<b>B<sub>II</sub></b>	Cp metalado	C(15), C(16), C(17), C(18) y C(19)
<b>C<sub>II</sub></b>	Metalociclo (II)	Pd(2), N(2), C(13), C(15), y C(19)
<b>D<sub>II</sub></b>	Plano de coordinación	Pd(2), P(2), Cl(2), N(2) y C(19)
<b>E<sub>II</sub></b>	Grupo imínico (II)	N(2), C(13), C(15)
<b>F<sub>II</sub></b>		N(2), C(13), C(14)

En las dos unidades de la molécula las fosfinas coordinadas al paladio se encuentran en una disposición *trans*- con respecto al nitrógeno coordinado, conforme a las previsiones deducidas a partir de los estudios de RMN de  $^{31}\text{P}$ .

Para cada una de los dos grupos ferrocenilo las distancias de enlace Fe-C<sub>anillo</sub> y C-C<sub>anillo</sub> son consistentes con los resultados publicados en la bibliografía, los anillos pentagonales son planos y prácticamente paralelos (Tabla 8.4.4). No obstante es interesante destacar que en esta molécula las agrupaciones:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-}]$  presentan distinta conformación tal y como puede verse fácilmente de acuerdo con los valores del *twist angle* para cada una de las dos subunidades que se muestran en la Tabla 8.4.4.

En suma los resultados presentados en este capítulo, han permitido no sólo llevar a cabo la caracterización estructural de las ferroceniliminas de fórmula general:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{R})=\text{N-C}_6\text{H}_5\}]$  (con R= H, CH<sub>3</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), sino también las de cuatro compuestos ciclopaladados que contienen metalociclos con estructura *endocíclica*, y enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno) (**1g<sub>F</sub>**, **2a<sub>F</sub>** y **8q<sub>F</sub>**) o  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , fenilo) para el compuesto **3j<sub>F</sub>**.

La comparación de los resultados obtenidos a partir de las estructuras cristalinas de las nuevas bases de Schiff ha permitido *a*) esclarecer la influencia de los sustituyentes en el carbono íminico {R} sobre las distancias y ángulos de enlace, y *b*) interpretar las diferencias en la reactividad de los derivados  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{H})=\text{N-R}'\}]$  en las reacciones de ciclopaladación comentadas en el capítulo 4, con respecto a los substratos análogos con R= CH<sub>3</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Otro aspecto interesante que conviene destacar es el hecho de las variaciones observadas en los parámetros estructurales de los ligandos y de los compuestos ciclopaladados son relativamente pequeñas y por tanto, cabe esperar que la tensión debida a la formación del sistema bicíclico (derivado de la fusión del metalociclo y el anillo pentagonal del grupo ferrocenilo) no sea elevada.

### 8.5. BIBLIOGRAFIA

- (1) López, C.; Sales, J.; Solans, X.; Zquiak, R. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* (1992), 2321.
- (2) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* (1990), **A46**, 467.
- (3) Main, P.; Fiske, S. E.; Hull, S. L.; Lessinger, L.; Germain, G. *MULTAN. An automatic system of computer programs for crystal structure determination from X-Ray diffraction data*. 1984.
- (4) Prick, P. A. J.; Noordik, J. H.; Beruskens, B.; Parthasarathy, V. *DIRDIF. An automatic procedure for phase extension and refinement of difference structure factors*. Nijmegen, 1981.
- (5) Sheldrick, G. M. *SHELX: A computer program for crystal structure determination*. University of Cambridge, 1976.
- (6) Bosque, R.; Font-Bardía, M.; López, C.; Sales, J.; Silver, J.; Solans, X. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994), 747.
- (7) Tsutsumi, T.; Okubo, M.; Yasuoka, N.; Katsube, Y. *Bull. Chem. Soc. Japan* (1988), *61*, 237.
- (8) Palenik, G. P.; Giordano, P. J. *Inorg. Chem.* (1970), **9**, 2424.
- (9) Hansch, C.; Leo, A. *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry & Biology*; John Wiley: New York, 1978.
- (10) Vila, J. M.; Gayoso, M.; Pereira, M. T.; Lopez, M.; Alonso, G.; Fernandez, J. *J. J. Organomet. Chem.* (1993), **445**, 287.
- (11) Vila, J. M.; Gayoso, M.; Pereira, M. T.; Ortigueira, J. M.; Fernandez, A.; Bailey, N. A.; Adams, H. *Polyhedron* (1993), **12**, 171.
- (12) Navarro-Ranninger, C.; López-Solera, I.; Alvarez-Valdés, A.; Rodríguez, J. H.; Masaguer, J. R.; García-Ruano, J. L. *J. Organomet. Chem.* (1994), **476**, 19.
- (13) Adams, H.; Bailey, N. A.; Briggs, T. N.; McCleverty, J. A.; Colquhoun, H. *M. J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1982), 1521.
- (14) Adams, H.; Bailey, N. A.; Briggs, T. N.; McCleverty, J. A.; Colquhoun, H. M.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1986), 813.
- (15) Albinati, A.; Pregosin, P. S.; Ruedi, R. *Helv. Chim. Acta* (1985), **68**, 2046.
- (16) Clark, P. W.; Dyke, S. F.; Smith, G.; Kennard, C. H. L. *J. Organomet. Chem.* (1987), **330**, 447.
- (17) Blanco, J.; Gayoso, E.; Vila, J. M.; Gayoso, M.; Maichle-Mössmer, C.; Shähle, J. *Zeitsch. Naturforsch. (B)* (1993), **48**, 906.
- (18) Butler, I. R. *Organometallics* (1992), **11**, 74.
- (19) Allen, F. H.; Kennard, O.; Taylor, R. *Acc. Chem. Res.* (1983), **16**, 146.

- (20) Kuz'min, L. G.; Struchkov, Y. T.; Troitskaya, L. L.; Sokolov, V. I.; Reutov, O. A. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* (1979), 1417.
- (21) Chi L., Yong L., Li L. *Jieou Huaxue (J. Chin. Struct.)* (1990), 1.



**PARTE EXPERIMENTAL**

Para la realización del trabajo experimental que se resume en esta Memoria ha sido necesaria la utilización de los reactivos comerciales (pureza superior al 98%, usados sin posterior purificación) que se indican a continuación:

<b>Aldehídos:</b>	Formilferroceno, benzaldehído, 2-clorobenzaldehído, 2,6-diclorobenzaldehído y 2,4,6-mesitaldehído.
<b>Aminas:</b>	Anilina, 2-metilanilina, 4-metilanilina, bencilamina, 2-metilbencilamina, 2-clorobencilamina, 2-feniletilamina, 1-naftilamina, 1-amino-5,6,7,8-tetrahidronaftaleno y N,N-dimetilaminometilferroceno.
<b>Cetonas:</b>	Acetilferroceno, benzoilferroceno, 1,1'-diacetilferroceno y 1,1'-dibenzoilferroceno.
<b>Fosfinas:</b>	Trietilfosfina y trifenilfosfina.
<b>Otros reactivos:</b>	Cloruro de paladio, hidrocloreuro de hidroxilamina, hidracina, yoduro de metilo, cianuro de potasio, aziduro de sodio, perclorato de bario, acetato de sodio trihidratado, cloruro de sodio, butil litio, dimetilformamida, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, óxido de aluminio.

El tolueno y éter se han destilado sobre sodio / benzofenona, mientras que el tolueno, cloroformo, metanol y etanol se han destilado sobre  $\text{CaCl}_2$  y se han conservado sobre tamices moleculares. El benceno (cuya peligrosidad hace necesario adoptar precauciones suplementarias al utilizarlo) y el acetonitrilo (calidad HPLC) se han utilizado directamente.

La trietilfosfina es pirofórica, lo que obliga a manipularla con suma cautela; es recomendable trabajar bajo atmósfera de nitrógeno.

*- Preparación de tetracloropaldato(II) de sodio,  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$*

Se tratan 3,01g de  $\text{PdCl}_2$  (1,70 mmol) con la cantidad estequiométrica de NaCl (3,40 mmol, 1,99 g) disuelta en 80 ml de agua. La suspensión resultante se calienta a reflujo con agitación, hasta que se produce la disolución completa de la sal de paladio. A continuación se filtra y la solución resultante se concentra a sequedad en un evaporador rotatorio. El sólido obtenido de color marrón, se filtra y seca al aire (rendimiento: 90%).

## 9.1- PREPARACION DE LOS LIGANDOS

**9.1.1.- Preparación de las iminas derivadas del acetilferroceno de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}'\}]$  con  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  (**1a<sub>L</sub>**),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$  (**1b<sub>L</sub>**),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$  (**1c<sub>L</sub>**),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (**1d<sub>L</sub>**),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$  (**1e<sub>L</sub>**),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}$  (**1f<sub>L</sub>**),  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (**1g<sub>L</sub>**) y  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$  (**1h<sub>L</sub>**).**

La síntesis de estos ligandos se ha llevado a cabo mediante un proceso de condensación entre el acetilferroceno y la amina correspondiente en presencia de tamices moleculares de 5Å.

El método general para la síntesis de las iminas consiste en preparar una suspensión de 1,14 g (5 mmol) de acetilferroceno, la cantidad estequiométrica de la amina correspondiente y 2,0 g de tamices moleculares de 5Å (activados previamente a 250°C), en 5 ml de éter seco para los compuestos (**1a<sub>L</sub>**-**1c<sub>L</sub>**) o 15 ml de benceno para las restantes iminas (**1d<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**). La mezcla de reacción se mantiene con agitación constante a temperatura ambiente (**1a<sub>L</sub>**-**1c<sub>L</sub>**) o a reflujo (**1d<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**). El avance de la reacción se puede controlar extrayendo partes alícuotas de las soluciones sobrenadantes y registrando los espectros infrarrojos de las mismas en la zona 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$ , cada día. En los casos en los que la amina utilizada es relativamente volátil es necesario añadir cantidades adicionales de amina (ca. 0,5 ml) para compensar las pérdidas producidas por la evaporación, en estos casos se añaden además tamices moleculares de 5Å (ca. 0,5 g) para favorecer la deshidratación de la carbinolamina.

Cuando los espectros infrarrojos de las partes alícuotas extraídas no muestran la absorción debida a la vibración de tensión del grupo ( $>\text{C}=\text{O}$ ) del acetilferroceno (1661  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>1</sup>, las reacciones se dan por concluidas. Los tiempos de reacción son del orden de una semana para los ligandos (**1a<sub>L</sub>**-**1c<sub>L</sub>**) y de cuatro días para las restantes iminas.

Una vez finalizada la condensación se separan los tamices moleculares por filtración y se lavan con éter (**1a<sub>L</sub>**-**1c<sub>L</sub>**) o benceno (**1d<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**) hasta que las aguas de lavado sean incoloras. Las soluciones rojizo-naranjas se concentran a sequedad con un evaporador rotatorio. Las muestras oleosas resultantes se tratan con n-hexano para provocar la precipitación de las iminas; los sólidos así obtenidos se filtran y secan al aire. Los rendimientos de estas preparativas se muestran en la tabla 9.1.1.

Tabla 9.1.1.

1a <sub>L</sub>	70%	1e <sub>L</sub>	72%
1b <sub>L</sub>	66%	1f <sub>L</sub>	65%
1c <sub>L</sub>	83%	1g <sub>L</sub>	48%
1d <sub>L</sub>	68%	1h <sub>L</sub>	61%

9.1.2.- Preparación de las iminas derivadas del benzoilferroceno,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}'\}]$ , con  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  (2a<sub>L</sub>),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$  (2b<sub>L</sub>),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$  (2c<sub>L</sub>),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (2d<sub>L</sub>),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$  (2e<sub>L</sub>),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}$  (2f<sub>L</sub>),  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$  (2h<sub>L</sub>) y  $1\text{-C}_{10}\text{H}_{11}$  (2i<sub>L</sub>).

A pesar de que la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_6\text{H}_5\}]$  (2a<sub>L</sub>) puede obtenerse según el método descrito previamente en la bibliografía<sup>2</sup> consistente en llevar a cabo la condensación del benzoilferroceno y la anilina en presencia de  $\text{TiCl}_4$ , ésta puede prepararse además siguiendo la metodología general que se detalla a continuación y que permite obtener todos los ligandos imínicos de esta serie.

A una suspensión formada por 0,4 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  previamente activado\* y 80 ml de tolueno se añaden 1,0 g (3,45 mmol) de benzoilferroceno y la cantidad estequiométrica de la amina correspondiente; la mezcla de reacción se mantiene a reflujo. El avance de la condensación puede controlarse mediante espectroscopía infrarroja de las soluciones sobrenadantes en la región  $4000\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ . La ausencia de absorciones en la zona  $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de tensión del enlace N-H por una parte, y la presencia de dos bandas debidas a las vibraciones de los grupos  $>\text{C}=\text{O}$  y  $>\text{C}=\text{N}$ - por otra, obligan a la adición de pequeñas porciones de amina (ca. 0,5ml.) para contrarrestar las pérdidas debidas a la evaporación y favorecer así el desplazamiento del equilibrio de la reacción de condensación. Este procedimiento se repite hasta que el espectro infrarrojo de la parte alícuota no muestre ninguna banda debida al grupo  $>\text{C}=\text{O}$  del benzoilferroceno ( $1624\text{ cm}^{-1}$ )<sup>1</sup>. El tiempo de reacción es del orden de una semana.

Finalizada la condensación, se separa el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por filtración y se lava abundantemente con tolueno seco hasta que las aguas de lavado no presenten coloración. La solución resultante se concentra a sequedad a presión reducida, y la

\* La activación del óxido de aluminio se lleva a cabo calentándolo durante 24 horas a  $250^\circ\text{C}$ , y manteniéndolo después a  $130^\circ\text{C}$  para evitar su rehidratación.

adición de n-hexano, seguida de una agitación vigorosa produce la precipitación de las iminas. Los rendimientos de estas preparaciones se muestran en la tabla 9.1.2.

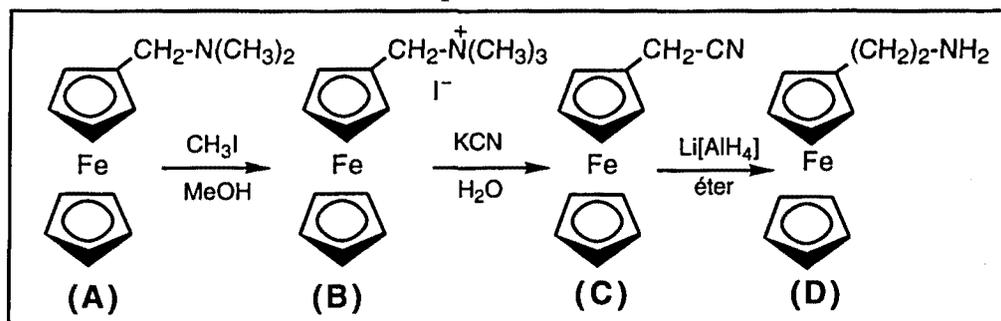
Tabla 9.1.2.

2a <sub>L</sub>	63%	2e <sub>L</sub>	60%
2b <sub>L</sub>	52%	2f <sub>L</sub>	48%
2c <sub>L</sub>	68%	2h <sub>L</sub>	45%
2d <sub>L</sub>	55%	2i <sub>L</sub>	38%

9.1.3.-Preparación de las iminas de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-N=C(R)(R')}\}]$ , con  $\text{R}=\text{H}$  y  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_4$  (3j<sub>L</sub>),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}$  (3k<sub>L</sub>),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Cl}_2$  (3l<sub>L</sub>),  $\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CH}_3)_3$  (3m<sub>L</sub>) y  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$  (3n<sub>L</sub>), y  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]$  (3o<sub>L</sub>).

La síntesis de estos ligandos requiere la preparación previa de la amina primaria  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2\}]$ . Este compuesto se ha sintetizado según la secuencia de reacciones que se muestra en el esquema 9.1.1, siguiendo para cada una de las etapas los métodos descritos en la bibliografía<sup>3-6</sup>. La amina así obtenida se purifica mediante destilación a vacío a 110°C. La conversión de la amina terciaria (A) en la primaria (D) requiere un período de tiempo global de una semana aproximadamente; el rendimiento del proceso es de un 40 %.

Esquema 9.1.1.



*Síntesis de las iminas:* en un erlenmeyer esmerilado de 100 ml se disuelven 0,45 g (2,0 mmol) de la amina primaria  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2\}]$  recién preparada y 2,0 mmol del aldehído o la cetona correspondiente en 15 ml de benceno. El erlenmeyer se conecta a un refrigerante provisto de un Dean-Stark, y la

disolución se lleva a reflujo en un baño de etilenglicol, hasta que el volumen del líquido condensado en el Dean-Stark sea de unos 10 ml. A continuación, la solución residual del erlenmeyer se concentra a sequedad a presión reducida y el aceite formado se trata con n-hexano para conseguir la precipitación de las iminas. Los rendimientos de estas reacciones se muestran en la tabla 9.1.3.

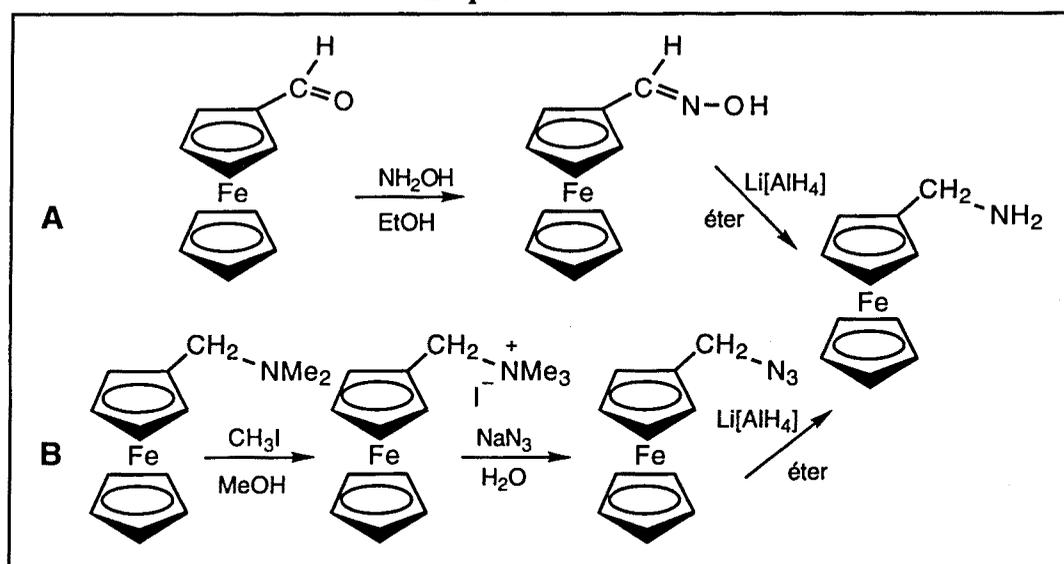
Tabla 9.1.3.

3j <sub>L</sub>	56%	3m <sub>L</sub>	40%
3k <sub>L</sub>	46%	3n <sub>L</sub>	47%
3l <sub>L</sub>	52%	3o <sub>L</sub>	30%

9.1.4.- Preparación de las iminas de fórmula general  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})(\text{R}')\}]$  con  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ , (4j<sub>L</sub>)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}$  (4k<sub>L</sub>).

La síntesis de estos ligandos requiere la preparación previa de la amina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-NH}_2\}]$  que se obtiene partir del formilferroceno o de ferroceno (Esquema 9.1.2., secuencias A y B, respectivamente).

Esquema 9.1.2.



En el primer caso, A, la oxima preparada se reduce con  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  según los métodos descritos en la bibliografía<sup>7</sup>, y se purifica mediante destilación a vacío a  $110^\circ\text{C}$ . Con el procedimiento B no es necesaria la destilación al vacío, pero tiene el

inconveniente de su mayor peligrosidad (las azidas organometálicas explotan con suma facilidad<sup>1</sup>). En ambos casos la secuencia completa de reacciones requiere entre cuatro y cinco días; los rendimientos son del 20% para el método A y del 40% para el procedimiento B..

La preparación de las iminas (**4j<sub>L</sub>**, **4k<sub>L</sub>**) se ha llevado a cabo mediante una reacción de condensación entre la amina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-NH}_2\}]$  recién preparada y purificada- y la cantidad estequiométrica de benzaldehído o el 2-clorobenzaldehído, tal como se describe a continuación:

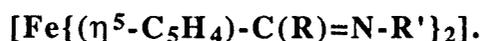
*9.1.4.1.- Síntesis de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)\}]$ , (**4j<sub>L</sub>**).*

A una solución formada por 0,661 g (3,08 mmol) de 1-aminometilferroceno recién preparado, se le añaden 0,326 g (3,08 mmol) de benzaldehído. La mezcla de reacción se conecta a un dispositivo Dean-Stark y se mantiene a reflujo hasta que hayan condensado 5 ml del azeótropo benceno/agua; a continuación se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra. La solución resultante, de color amarillo, se concentra a sequedad en un evaporador rotatorio. El tratamiento posterior del residuo oleoso con n-hexano, seguido de una agitación constante a temperatura ambiente produce la precipitación de la imina. El producto formado se separa por filtración y se seca al aire. (Rendimiento: 38%).

*9.1.4.2.- Síntesis de  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl})\}]$ , (**4k<sub>L</sub>**).*

Este ligando se ha preparado siguiendo una metodología análoga a la descrita en el párrafo precedente, pero utilizando 2-clorobenzaldehído (0,520 g, 3,7 mmol) y la ferrocenilamina recién preparada en proporción 1:1. (Rendimiento: 37%).

**9.1.5.- Síntesis de ferrocenildiiminas de fórmula general**

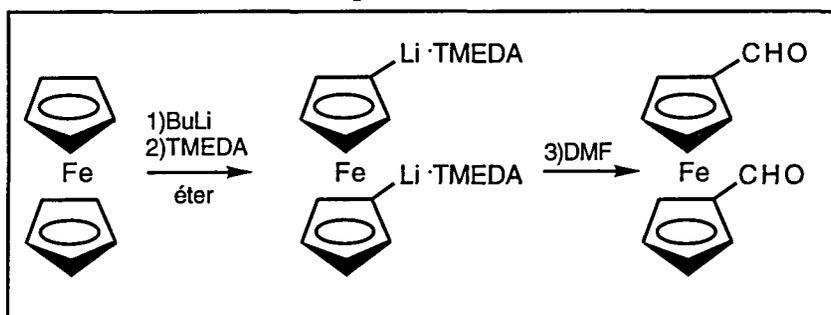


*9.1.5.1.- Preparación de las ferrocenildiiminas derivadas del 1,1'-diformilferroceno,  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{H})=\text{N-R}'\}_2]$ , con  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$  (**5a<sub>L</sub>**),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (**5d<sub>L</sub>**).*

Para llevar a cabo la síntesis de estas bases de Schiff es necesario la preparación del 1,1'-diformilferroceno previamente descrita en la bibliografía <sup>8</sup>, tal y como se

muestra en el esquema 9.1.3. Dado que el compuesto litiado es extremadamente sensible al aire y explosivo en disolución es necesario hacer toda la manipulación bajo atmósfera de nitrógeno, y a bajas temperaturas ( $-78^{\circ}\text{C}$ ). Por otra parte, debido a que este dialdehído es altamente sensible a la luz, en todas las reacciones que se realizan, tanto durante su preparación como en las síntesis de las ferrocenildiiminas debe mantenerse en la oscuridad. El rendimiento de la preparación es de un 20%, aproximadamente.

Esquema 9.1.3.



Las diiminas se han preparado siguiendo el método publicado para las correspondientes monoiminas<sup>9</sup>, utilizando una proporción dialdehído:amina de 1:2.

9.1.5.2.- *Intento de preparación de las ferrocenildiiminas derivadas del 1,1'-diacetilferroceno,  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}'\}_2]$   $\{\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  (**6a<sub>L</sub>**),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$  (**6b<sub>L</sub>**),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (**6d<sub>L</sub>**)}*.

En 15 ml de benceno se suspenden 1,0 g (3,7 mmol) de 1,1'-diacetilferroceno, 3,7 mmol de la amina y 3,0 g de tamices moleculares de  $5\text{\AA}$ . La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 5 días, y el progreso de la reacción se controla mediante espectroscopía infrarroja de la solución sobrenadante, de modo análogo a lo descrito en las secciones 9.1.1. y 9.1.2. En la síntesis de estos compuestos deben compensarse las pérdidas debidas a la volatilidad de las aminas en las condiciones de reacción mediante adiciones diarias de 0,5ml. Cuando la conversión de la dicetona de partida en diimina deja de progresar se separan los tamices moleculares por filtración y se lavan abundantemente con benceno hasta que las aguas de lavado no presenten coloración. La diimina se aísla -parcialmente impurificada- por concentración de la solución a sequedad y posterior tratamiento con n-hexano. El sólido obtenido se filtra y seca al aire. La cantidad obtenida es de 0,28 g para el compuesto **6a<sub>L</sub>**, estando la diimina impurificada por la dicetona. En los otros dos casos los rendimientos son inferiores, la dicetona es el componente mayoritario, y no se han conseguido purificar.

9.1.5.3.- *Intento de preparación de la ferrocenildiimina derivada del 1,1'-dibenzoilferroceno*  $[Fe\{\{\eta^5-C_5H_4\}-C(C_6H_5)=N-R'\}_2]$   $\{R = C_6H_5$  (**7a<sub>L</sub>**),  $C_6H_4-2-CH_3$  (**7b<sub>L</sub>**),  $CH_2-C_6H_5$  (**7d<sub>L</sub>**)}.

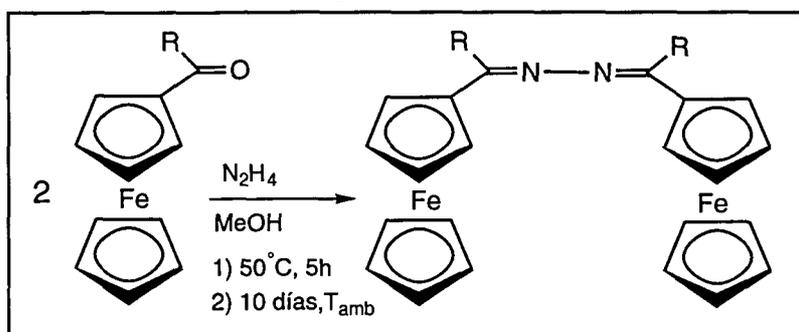
El compuesto **7a<sub>L</sub>** se ha intentado sintetizar según el método previamente descrito en la literatura<sup>2</sup>: una solución de 6,04 ml de TiCl<sub>4</sub> en 30 ml de benceno se añade poco a poco a una solución fría de 1 g de 1,1'-dibenzoilferroceno (2,5 mmol) y 30 ml de anilina en 30 ml de benceno; la mezcla se deja durante cuatro horas a temperatura ambiente (durante las cuales se han añadido 10 ml más de benceno, ya que se forma una gran cantidad de sólido que impide la agitación). Una vez transcurrido el tiempo de reacción se adicionan 100 ml de agua y se extrae con benceno. La fase orgánica se lava con agua, se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se evapora a sequedad. Se obtiene así un aceite compuesto básicamente por anilina; un intento de separación por columna proporciona la imina parcialmente hidrolizada. Mediante esta reacción se han obtenido 0,5 g de producto final impuro.

Las iminas **7b<sub>L</sub>**, **7d<sub>L</sub>**, así como nuevamente **7a<sub>L</sub>** se han intentado preparar siguiendo el método de Damrauer y Rutledge<sup>10</sup>: se prepara una suspensión formada por 1,0 g (2,5 mmol) de 1,1'-dibenzoilferroceno, 2,0 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (previamente activada) y 5 mmol de la correspondiente amina en 80 ml de tolueno, y se deja a reflujo, controlando el avance de la reacción mediante espectroscopía IR de las soluciones sobrenadantes extraídas, y con adición de pequeñas cantidades de amina a medida que ésta no se detecta en el medio de reacción. Una vez transcurridos diez días (momento en que aparentemente se llega a un equilibrio entre la dicetona y la diimina) se filtra, y la disolución se concentra a sequedad en un evaporador rotatorio. Se obtienen así aceites formados por una mezcla de dicetona, diimina y amina, que no se han podido separar por ningún método: ni por cromatografía en columna de sílice (ya que la diimina se hidroliza), ni por recristalización en hexano, ya que se producen procesos de descomposición con formación de aceites de color prácticamente negro.

9.1.6.- *Síntesis de*  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{\{\eta^5-C_5H_4\}-C(R)=N-N=C(R)-(\eta^5-C_5H_4)\}Fe(\eta^5-C_5H_5)]$  con  $R=H$  (**8a<sub>L</sub>**) y  $CH_3$  (**8b<sub>L</sub>**).

Estos compuestos se han preparado según los métodos previamente descritos en la bibliografía<sup>11</sup>, conforme a la reacción que se muestra en el esquema 9.1.4.

Esquema 9.1.4.



Para realizar esta preparativa se ha partido de cantidades relativamente elevadas (20 mmol) de formil- o acetilferroceno. Tras dejarlo reaccionar con hidrazina (en proporción 1:1) en metanol a  $50^\circ C$  se mantiene durante diez días a temperatura ambiente en la oscuridad, después de lo cual el sólido formado se filtra, se lava con etanol y éter y se deja secar al aire. Los rendimientos son del orden de un 65 % en ambos casos.

## 9.2- PREPARACION DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDOS PUENTE CLORO.

9.2.1.- Síntesis de los compuestos ciclopaladados de fórmula general  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}']}\}(\mu\text{-Cl})]_2$ , con R' =  $\text{C}_6\text{H}_5$  (1a<sub>D</sub>),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$  (1b<sub>D</sub>),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$  (1c<sub>D</sub>),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (1d<sub>D</sub>),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}$  (1e<sub>D</sub>),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$  (1f<sub>D</sub>),  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (1g<sub>D</sub>) y  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$  (1h<sub>D</sub>).

Se prepara una suspensión formada por 0,294 g (1 mmol) de  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ , 0,130 g (1 mmol) de  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y 1 mmol de la imina correspondiente recién preparada (1a<sub>L</sub>-1h<sub>L</sub>, véase sección 9.1.1.) en 30 ml de metanol. La mezcla de reacción se mantiene a temperatura ambiente y con agitación constante durante tres horas, protegiendo el sistema de la luz. Los sólidos obtenidos, de color rojizo, se separan por filtración y se secan al aire.

La purificación de los dímeros se lleva a cabo suspendiendo los sólidos en 40ml de benceno, y separando por filtración los materiales no disueltos. Los precipitados obtenidos al concentrar se separan por filtración y se secan al aire. Los rendimientos de estas síntesis se muestran en la tabla 9.2.1.

Tabla 9.2.1.

1a <sub>D</sub>	62%	1e <sub>D</sub>	75%
1b <sub>D</sub>	55%	1f <sub>D</sub>	72%
1c <sub>D</sub>	65%	1g <sub>D</sub>	51%
1d <sub>D</sub>	70%	1h <sub>D</sub>	48%

9.2.2.- Síntesis de los compuestos ciclopaladados de fórmula general  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}']\}(\mu\text{-Cl})]_2$ , con  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  (2a<sub>D</sub>),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$  (2b<sub>D</sub>),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$  (2c<sub>D</sub>),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (2d<sub>D</sub>),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}$  (2e<sub>D</sub>),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$  (2f<sub>D</sub>) y  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$  (2h<sub>D</sub>).

Estos compuestos se sintetizan utilizando el método general descrito en el apartado anterior para la preparación de los complejos dinucleares  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}']\}(\mu\text{-Cl})]_2$  (1a<sub>D</sub>-1h<sub>D</sub>). Cuando la reacción se lleva a cabo utilizando la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_{10}\text{H}_7\}]$  (2h<sub>L</sub>) es necesario purificar el sólido obtenido, mediante cromatografía en columna de SiO<sub>2</sub> utilizando CHCl<sub>3</sub> como eluyente. El producto (2h<sub>D</sub>) se aísla por concentración a vacío de la primera fracción eluida, seguida de la adición de n-hexano. Los rendimientos se muestran en la tabla 9.2.2.

Tabla 9.2.2.

2a <sub>D</sub>	55%	2e <sub>D</sub>	74%
2b <sub>D</sub>	52%	2f <sub>D</sub>	76%
2c <sub>D</sub>	67%	2h <sub>D</sub>	66%
2d <sub>D</sub>	51%		

9.2.3.- Síntesis de  $[\text{Pd}\{[2\text{-CH}_2\text{-4,6-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-C(H)=N-(CH}_2)_2\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (3m<sub>D</sub>) y  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-N=C(H)-C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CH}_3)_3]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (3m<sub>D</sub>).

Se disuelven 0,90 g (2,5 mmol) de la imina 3m<sub>L</sub>, 0,735 g (2,5 mmol) de Na<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] y 0,325 g (2,5 mmol) de NaCH<sub>3</sub>COO·3H<sub>2</sub>O en 30 ml de metanol. La mezcla de reacción, protegida de la luz, se deja con agitación constante a temperatura ambiente durante tres horas. El sólido formado, consistente en una mezcla de los isómeros *endocíclico* (3m<sub>D</sub>), *exocíclico* (3m<sub>D</sub>), y paladio metálico, se filtra y lava con metanol, y se deja secar al aire. El paladio se separa mediante una cromatografía en columna de sílice, utilizando cloroformo como eluyente; la fracción eluida se evapora a sequedad en un evaporador rotatorio y se recristaliza en diclorometano / hexano. El rendimiento global es de un 22 %.

**9.2.4.- Síntesis de  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-}]}\}(\mu\text{-Cl})]_4$  (**8b<sub>D</sub>**).**

Se suspenden 1,58g (3,73 mmol) de la azina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-}\}]_2$  (**8b<sub>L</sub>**), 2,06 g (7 mmol) de  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y 0,956g (7 mmol) de acetato de sodio trihidratado en 140 ml de metanol. La mezcla resultante se mantiene con agitación vigorosa durante 3,0 horas a temperatura ambiente, procurando que el sistema quede en la oscuridad. Transcurrido este período el sólido de color rojo muy oscuro se separa por filtración, se lava con metanol hasta que las aguas de lavado sean incoloras y se seca al aire. (Rendimiento: 42 %).

### 9.3- PREPARACION DE LOS COMPUESTOS CICLOMETALADOS CON LIGANDOS TRIFENILFOSFINA.

**9.3.1.- Síntesis de los compuestos ciclopaladados de fórmula general**  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  con  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  (**1a<sub>F</sub>**),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$  (**1b<sub>F</sub>**),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$  (**1c<sub>F</sub>**),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (**1d<sub>F</sub>**),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}$  (**1e<sub>F</sub>**),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$  (**1f<sub>F</sub>**),  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (**1g<sub>F</sub>**) y  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$  (**1h<sub>F</sub>**).

Se suspende 1 mmol del compuesto dimérico correspondiente  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}']\}(\mu\text{-Cl})_2]$  (**1a<sub>D</sub>**-**1h<sub>D</sub>**, sección 9.2.1.) en 10 ml de benceno, y se añaden 2,0 mmol de trifetilfosfina. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 2 horas; transcurrido este período se filtra, y la solución rojiza obtenida se concentra a sequedad. Los compuestos se aíslan tratando los residuos oleosos obtenidos con n-hexano (ca. 15ml). Los sólidos formados se filtran y secan al aire, y pueden recrystalizarse en mezclas diclorometano/hexano. Los rendimientos de estas síntesis se muestran en la tabla 9.3.1.

**Tabla 9.3.1.**

<b>1a<sub>F</sub></b>	74%	<b>1e<sub>F</sub></b>	66%
<b>1b<sub>F</sub></b>	68%	<b>1f<sub>F</sub></b>	63%
<b>1c<sub>F</sub></b>	79%	<b>1g<sub>F</sub></b>	77%
<b>1d<sub>F</sub></b>	75%	<b>1h<sub>F</sub></b>	56%

**9.3.2.- Síntesis de los compuestos ciclopaladados de fórmula general**  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  con  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$  (**2a<sub>F</sub>**),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$  (**2b<sub>F</sub>**),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$  (**2c<sub>F</sub>**),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (**2d<sub>F</sub>**),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}$  (**2e<sub>F</sub>**),  $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3$  (**2f<sub>F</sub>**), y  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$  (**2h<sub>F</sub>**).

Estos compuestos se preparan siguiendo el método general descrito para los compuestos análogos que contienen ferroceniliminas derivadas del acetilferroceno  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**1a<sub>F</sub>**-**1h<sub>F</sub>**, véase el apartado anterior), pero utilizando en cada caso el compuesto dimérico con ligandos puente cloro correspondiente  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}']\}(\mu\text{-Cl})_2]$

(**2a<sub>D</sub>**-**2f<sub>D</sub>**, **2h<sub>D</sub>**, véase sección 9.1.2.). Los rendimientos se muestran en la tabla 9.3.2.

Tabla 9.3.2.

<b>2a<sub>F</sub></b>	72%	<b>2e<sub>F</sub></b>	72%
<b>2b<sub>F</sub></b>	67%	<b>2f<sub>F</sub></b>	75%
<b>2c<sub>F</sub></b>	75%	<b>2h<sub>F</sub></b>	82%
<b>2d<sub>F</sub></b>	78%		

**9.3.3.- Síntesis de los compuestos ciclopaladados de fórmula general:**  $[\text{Pd}\{[(2\text{-R-C}_6\text{H}_3)\text{-C(H)=N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  con R=H (**3j<sub>F</sub>**), Cl (**3k<sub>F</sub>**).

Se disuelve 1 mmol de la imina correspondiente (**3j<sub>L</sub>**, **3k<sub>L</sub>**), 1 mmol de  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  (0,294 g) y 1 mmol de  $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,136 g) en 20 ml de metanol, se aísla de la luz y se deja a temperatura ambiente durante tres horas con agitación constante; el sólido resultante se filtra y se lava con metanol. A continuación se trata con trifenilfosfina (en proporción molar 1:1), en 10 ml de benceno, durante 30 minutos a temperatura ambiente. Los materiales no disueltos se separan por filtración, y la solución resultante se concentra a sequedad en un evaporador rotatorio; el aceite obtenido se recrystaliza en diclorometano / hexano. El rendimiento es del 40 % para **3j<sub>F</sub>** y 15 % para **3k<sub>F</sub>**.

**9.3.4.- Síntesis de los compuestos**  $[\text{Pd}\{[(2\text{-Cl-C}_6\text{H}_3\text{-C(H)=N-}(\text{CH}_2)_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$  (**3l<sub>2F</sub>**) y  $[\text{Pd}\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-(CH}_2)_2\text{-N=C(H)(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Cl}_2)]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (**3l<sub>F</sub>**).

Estos compuestos se han preparado según el método descrito en el apartado anterior, partiendo de la imina  $[(2,6\text{-Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-C(H)=N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  (**3l<sub>L</sub>**). Se obtiene de esta manera una mezcla de compuestos, uno de ellos con dos fosfinas y sin enlace Pd-N (**3l<sub>2F</sub>**), y el otro con el doble enlace  $>\text{C=N-}$  *exocíclico* (**3l<sub>F</sub>**), que se pueden separar mediante cromatografía en columna de sílice, empleando cloroformo como eluyente; cada banda eluida se ha concentrado a sequedad en un evaporador rotatorio, y posteriormente se le ha añadido diclorometano. La primera fracción, insoluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , está constituida por  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , según muestra el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$ . Al tratar la segunda

fracción con n-hexano precipita el compuesto  $3l_{2F}$ , y al repetir el procedimiento con la tercera, minoritaria, se obtiene el derivado ciclometalado  $3l_{F'}$ . Los sólidos obtenidos a partir de cada una de las fracciones se filtran y se secan al aire (Rendimiento de  $3l_{2F}$ : 14 %).

**9.3.5.- Síntesis de los compuestos ciclopaladados de fórmula general:**  $[Pd\{\overline{(\eta^5-C_5H_5)Fe[(\eta^5-C_5H_3)-C(R)=N-CH_2-CH_2-(\eta^5-C_5H_4)]Fe(\eta^5-C_5H_5)}\}Cl(PPh_3)]$  con  $R=H$  ( $3n_F$ ),  $CH_3$  ( $3o_F$ ).

Se tratan 0,442 g (1,05 mmol) de la imina  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(H)=N-CH_2-CH_2-(\eta^5-C_5H_4)\}Fe(\eta^5-C_5H_5)]$  ( $3n_L$ ) con 0,306 g (1,05 mmol) de  $Na_2[PdCl_4]$  y 0,136 g (1,05 mmol) de  $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$  en 20ml de metanol. La mezcla de reacción se mantiene a temperatura ambiente con agitación constante durante tres horas. El sólido formado se filtra y lava con metanol y se seca al aire. A continuación se suspenden 0,210 g de dicho sólido en 15 ml de benceno y se adicionan 1,05 mmol de  $PPh_3$ ; la mezcla de reacción se mantiene con agitación constante a temperatura ambiente durante una hora. Finalmente se separan los materiales no disueltos por filtración y se descartan. El filtrado de color naranja se concentra a sequedad en un evaporador rotatorio y el residuo se trata con n-hexano para facilitar la precipitación del compuesto  $3n_F$ . El sólido formado se filtra y seca al aire (rendimiento a partir de la imina: 46%).

El complejo  $[Pd\{\overline{(\eta^5-C_5H_5)Fe[(\eta^5-C_5H_3)-C(CH_3)=N-CH_2-CH_2-(\eta^5-C_5H_4)]Fe(\eta^5-C_5H_5)}\}Cl(PPh_3)]$  ( $3o_F$ ) se prepara siguiendo esta misma metodología pero utilizando la cantidad estequiométrica de la imina  $[(\eta^5-C_5H_5)Fe\{(\eta^5-C_5H_4)-C(CH_3)=N-CH_2-CH_2-(\eta^5-C_5H_4)\}Fe(\eta^5-C_5H_5)]$  ( $3o_L$ ; véase sección 9.1.3.) como reactivo inicial. El rendimiento de esta síntesis, a partir de la imina, es del 38%.

**9.3.6.- Síntesis de los compuestos ciclopaladados de fórmula**  $[Pd\{\overline{[(2-R-C_6H_3)-CH=N-CH_2-CH_2-(\eta^5-C_5H_4)]Fe(\eta^5-C_5H_3)}\}Cl(PPh_3)]$  con  $R=H$  ( $4j_F$ ),  $Cl$  ( $4k_F$ ), y  $[Pd\{\overline{[(\eta^5-C_5H_5)Fe[(\eta^5-C_5H_3)-CH_2-CH_2-\overline{N=CH-(C_6H_4)}]}]\}Cl(PPh_3)]$  ( $4j_{F'}$ ).

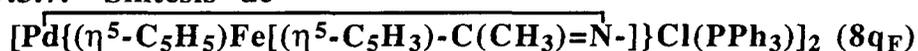
Se hacen reaccionar 0,5 mmol de imina ( $4j_L$  o  $4k_L$ ) con 0,5 mmol de  $Na_2[PdCl_4]$  y 0,5 mmol de  $NaAcO \cdot 3H_2O$  en 20ml de metanol a temperatura ambiente durante tres horas, protegido de la luz. Los sólidos formados se filtran, lavan con

metanol y se secan al aire. Posteriormente se suspenden en 10ml de benceno y se tratan con 0,5 mmol de trifenilfosfina, manteniendo la mezcla resultante con agitación constante durante 3 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este período, los materiales no disueltos se separan por filtración, y la solución de color amarillo se concentra en un evaporador rotatorio hasta sequedad. El residuo oleoso resultante se trata con n- hexano para lograr la precipitación de los compuestos. Los sólidos policristalinos obtenidos se filtran y secan al aire, con un rendimiento del 37% para **4k<sub>F</sub>**.

En el caso de la imina **4j<sub>L</sub>** se obtiene una mezcla del compuesto *endocíclico* **4j<sub>F</sub>** y del derivado *exocíclico* **4j<sub>F'</sub>**, que se separan mediante cromatografía en columna, utilizando cloroformo como eluyente. De la primera fracción, una vez concentrada a sequedad en un evaporador rotatorio y recristalizada en diclorometano / n-hexano se recoge el complejo **4j<sub>F</sub>**, de color amarillo. Al someter la segunda banda eluida al mismo tratamiento se obtiene el derivado **4j<sub>F'</sub>**, de color naranja intenso. El rendimiento con respecto al ligando libre es del 21 % (**4j<sub>F</sub>**) y del 17 % (**4k<sub>F'</sub>**).

### 9.3.6.- Síntesis de $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{H})=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{H})-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (**8p<sub>F</sub>**).

Se prepara una suspensión de la azina **8p<sub>L</sub>** (1,50 g, 3,5 mmol), Na<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] (2,09 g, 7 mmol) y NaAcO·3H<sub>2</sub>O (0,96 g, 7 mmol) en metanol (40 ml), y se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas en ausencia de luz. El sólido se filtra, lava con metanol y se deja secar al aire. Este material (0,5 g) se trata con trifenilfosfina (0,185 g, 0,7 mmol) en benceno (20 ml), a temperatura ambiente durante 30 minutos, tras lo cual los materiales no disueltos se separan por filtración, y la solución resultante se concentra a sequedad en un evaporador rotatorio. El residuo oleoso se trata con n-hexano para provocar su precipitación y a continuación se recristaliza en diclorometano / hexano, para separar el componente mayoritario, [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (insoluble en diclorometano). El rendimiento obtenido es de aproximadamente el 5 % con respecto al ligando libre.

**9.3.7.- Síntesis de**

Se prepara una suspensión del compuesto ciclotmetalado **8qD** (0,460 g, 0,31 mmol) y trifenilfosfina (0,328 g, 1,25 mmol) en 20 ml de benceno, que se mantiene con agitación constante y a temperatura ambiente durante 30 minutos, en ausencia de luz. El sólido formado se filtra y recristaliza en diclorometano/hexano, para obtener la mezcla de diastereómeros (véase el capítulo 4), con un rendimiento del 80 %.

**9.3.8.- Intento de ciclotmetalación de la imina**

Una suspensión formada por 0,285 g (0,68 mmol) de la imina **5dL**, 0,195 g (0,65 mmol) de  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y 0,090 g (0,65 mmol) de acetato de sodio en 30 ml de metanol se deja en agitación a temperatura ambiente durante 4,5 horas (el tiempo se ha prolongado en ocasiones hasta 6 horas); el sólido formado se filtra, se lava con metanol y se deja secar al aire, para posteriormente hacerlo reaccionar (0,212 g) con trifenilfosfina (0,127 g) en 10 ml de benceno, a temperatura ambiente durante 1,5 horas; la solución se filtra (con lo que separa el compuesto de coordinación  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ) y se concentra a sequedad en un evaporador rotatorio, obteniéndose un aceite granate que se ha recristalizado en diclorometano / hexano. El sólido rojizo resultante ha resultado ser una mezcla de compuestos, según la espectroscopía de RMN de protón. El bajo rendimiento de la preparativa ha impedido intentar una purificación por cromatografía en columna.

#### 9.4.- PREPARACION DE LOS COMPUESTOS CICLOMETA- LADOS CON LIGANDOS TRIETILFOSFINA, $[\text{Pd}(\text{C} \text{---} \text{N})\text{Cl}(\text{PEt}_3)]$ .

##### 9.4.1- Síntesis de $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]}\}\text{Cl}(\text{PEt}_3)]$ (**1d<sub>E</sub>**).

A una suspensión formada por 0,500 g (0,54 mmol) de  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]}\}(\mu\text{-Cl})_2]$  (**1d<sub>D</sub>**, véase sección 9.2.1.) y 10 ml de benceno, se le adicionan 161  $\mu\text{l}$  (1,08 mmol) de trietilfosfina. La mezcla de reacción se mantiene a temperatura ambiente con agitación constante durante media hora; a continuación se filtra y la disolución de color rojizo intenso se concentra cuidadosamente en un evaporador rotatorio hasta casi sequedad (1-2 ml). El residuo obtenido se trata con 10ml de diclorometano y se adiciona n-hexano hasta lograr la precipitación. El sólido formado se filtra y seca al aire, pudiendo recrystalizarse utilizando mezclas  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /metanol (1:1). El rendimiento de esta preparación es del 82%.

##### 9.4.2.- Preparación de $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}]}\}\text{Cl}(\text{PEt}_3)]$ (**2e<sub>E</sub>**).

Este compuesto se prepara de modo análogo al anterior pero utilizando la cantidad estequiométrica del dímero  $[\text{Pd}\{\overline{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-Cl}]}\}(\mu\text{-Cl})_2]$  (**2e<sub>D</sub>**, véase sección 9.2.2.). El rendimiento del proceso es del 76%.

## 9.5.-METODOS Y TECNICAS DE CARACTERIZACION

### 9.5.1.- Análisis elementales y determinación de puntos de fusión o descomposición.

La determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno se han realizado en el *Institut de Química Bio-Orgànica* del Centro Superior de Investigación y Desarrollo del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.) de Barcelona y en los *Serveis Científico-Tècnics* de la Universitat de Barcelona, utilizando respectivamente un Microanalizador elemental Carlo Erba, modelo 1106 y Eager 1108.

Los puntos de fusión o descomposición de los nuevos compuestos se han determinado con un aparato de punto de fusión Buchi 510.

### 9.5.2- Espectros infrarrojos.

Para el estudio de los espectros infrarrojos se han utilizado los espectrofotómetros Perkin-Elmer 1330 y Nicolet 520-FTIR, que recorren los intervalos comprendidos entre  $4000-200\text{ cm}^{-1}$  y  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Los espectros infrarrojos de los sólidos policristalinos se han registrado utilizando KBr como medio de dispersión, mientras que para las muestras líquidas se han empleado películas de las mismas sobre discos de NaCl.

### 9.5.3.- Espectros de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se han registrado a temperatura ambiente (ca.  $20^\circ\text{C}$ ) con un espectrofotómetro GEMINI-200, utilizándose en todos los casos  $\text{CDCl}_3$  (99,8%) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. En casos excepcionales se ha utilizado un espectrofotómetro VARIAN-300MHz. Para los compuestos **2h<sub>F</sub>**, **4j<sub>F</sub>** y **4j<sub>F'</sub>** se han realizado espectros de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable, de  $-50$  a  $+40^\circ\text{C}$ .

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  se han obtenido acumulando entre 10 y 48 horas; en algunos casos, además, ha sido necesario reducir el tiempo de relajación a la mitad para facilitar la detección de las señales debidas a los carbonos cuaternarios, sobre todo el imínico y el metalado, que presentan muy poca intensidad.

Para los compuestos con ligandos fosfinas, los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se han obtenido con un espectrofotómetro Bruker WP-80SY, utilizándose en todos los casos  $\text{CHCl}_3$  como disolvente y  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  como referencia [ $\delta\ ^{31}\text{P}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\} = 140,18\text{ppm}$ ].

#### 9.5.4.- Estudios electroquímicos.

Los estudios electroquímicos de los compuestos que se detallan en esta Memoria se han realizado mediante voltametrías cíclicas bajo nitrógeno a  $25^\circ\text{C}$  utilizando acetonitrilo (calidad HPLC) como disolvente y  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{PF}_6]$  como electrolito soporte, a una concentración  $10^{-1}\text{M}$ . En todos los casos se han empleado disoluciones  $10^{-3}\text{M}$  tanto de los ligandos como de los compuestos ciclometalados.

Los potenciales de semionda se han referido a un electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  (en acetonitrilo) separado de la disolución por un medio de vidrio fritado de porosidad media (*electrodo de Pleskov*<sup>12,13</sup>). Como electrodo de trabajo se ha utilizado un disco de platino (de  $3,14\ \text{mm}^2$  de superficie) acoplado a un sistema rotatorio TACUSSEL-EDI, y un filamento de platino como electrodo auxiliar. El potencióstato, DACFAMOV 05.13 controlado por un microordenador que realiza automáticamente la compensación de la caída óhmica, ha sido descrito en la bibliografía<sup>13</sup>.

Para asegurar la fiabilidad y reproducibilidad de los resultados obtenidos se realizó una voltametría cíclica del ferroceno antes y después de cada muestra<sup>14</sup>, para corregir cualquier variación en el electrodo de referencia, que no es tan estable como el de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  o el de calomelanos<sup>12</sup>. En todos los casos se han registrado tres voltamogramas cíclicos para cada una de las disoluciones de los ligandos y compuestos, y los valores promedios obtenidos  $E_{1/2}$  se referenciaron con respecto al ferroceno  $E_{1/2}(\text{Fc})$  con el fin de facilitar la interpretación de las variaciones observadas. La diferencias entre picos  $\Delta E (= E_{pa} - E_{pc})$  y la relación  $R_{ip} (= I_{pa}/I_{pc})$  fueron siempre similares a las obtenidas para el ferroceno en las mismas condiciones experimentales.

En algunos casos (véase el capítulo 6), para elucidar el tipo de proceso electroquímico que tiene lugar, se han realizado voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido ( $v$ ) comprendidas entre  $0,05$  y  $1,00\ \text{Vs}^{-1}$ . En todos los casos estudiados se ha obtenido una línea recta al representar  $I_{pa}$  en función de  $v^{1/2}$ , comportamiento propio de las transferencias electrónicas reversibles.

### 9.5.5.- Espectros Mössbauer.

Los espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  se han registrado en el *Department of Chemistry and Biological Chemistry* de la Universidad de Essex (Gran Bretaña), bajo la supervisión y colaboración del Profesor Jack Silver.

En todos los casos el registro de los espectros Mössbauer se ha llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno utilizando muestras sólidas mantenidas sobre soportes de aluminio, enfriadas a 78K, y posteriormente transferidas al criostato. El espectrómetro Harwell (generador de onda MWG 200, servoamplificador MSA 200, contador proporcional MPC 200, vibrador MV 200; analizador multicanal Canberra serie 30, amplificador 2012, preamplificador 200 BE<sup>15</sup>) se calibró con hierro natural de 25  $\mu\text{m}$  de espesor, que se ha utilizado como cero para la determinación de los valores de los desplazamiento isoméricos (*i.s.*). Como fuente se utilizó cobalto 57 (5 mCi) en rodio (Radiochemical Centre, Amersham). El ajuste de los datos espectrales se realizó mediante un método de mínimos cuadrados asumiendo en todos los casos que las dos curvas lorentzianas del doblete cuadrupolar presentaban la misma intensidad.

### 9.5.6.- Determinación de las estructuras cristalinas.

La difracción de rayos-X de las muestras monocristalinas se ha llevado a cabo en el *Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals* de la Universitat de Barcelona, utilizándose difractómetros automáticos de monocristal ENRAF-CAD-4 o Phillips PW-110 (véase *Capítulo 8*). Los monocristales se han obtenido mediante difusión lenta/evaporación de los disolventes utilizados en la recristalización (véanse secciones 9.1 y 9.3).

Las estructuras cristalinas que se describen en esta Memoria han sido resueltas por el Profesor Xavier Solans y colaboradores.

### 9.6.- BIBLIOGRAFIA

- (1) *Gmelin Handbusch der Anorganische Chemie, Eisen Organische Verbindunge*; Ferrocen 1-10, Teil A, Springer-Verlag, Heidelberg (Alemania), 1974-1991 .
- (2) Cais, M.; Ashkenazi, P.; Dani, S.; Gottlieb, J. *J. Organomet. Chem.* (1977), **124**, 49.
- (3) Osgerby, J. M.; Parson, P. L. *J. Chem. Soc.* (1958), 656.
- (4) Osgerby, J. M.; Pauson, P. L. *J. Chem. Soc.* (1961), 4600.
- (5) Lednicer, D.; Lindsay, J. K.; Hauser, C. R. *J. Org. Chem.* (1958), **23**, 653.
- (6) Lindsay, J. K.; Hauser, R. C. *J. Org. Chem.* (1957), **22**, 355.
- (7) Yamakawa, K.; Hitasome, M. *Tetrahedron* (1970), **26**, 4483.
- (8) Balavoine, G. G. A.; Doisneau, G.; Fillebeen-Khan, T. *J. Organomet. Chem.* (1991), **412**, 381.
- (9) López, C.; Sales, J.; Solans, X.; Zquiak, R. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* (1992), 2321.
- (10) Damrauer, R.; Rutledge, T. E. *J. Org. Chem.* (1973), **88**, 3330.
- (11) Gol'din, G. S.; Balabina, T. A.; Tynkina, T. V.; Ushakova, A. N. *J. General. Chem. USSR*, (1971), **43**, 1262.
- (12) Coetze, J. F.; Padmanabhan, G. R. *J. Phys. Chem.* (1962), **66**, 1708.
- (13) Pleskov, V. A. *Zh. Fiz. Khim.* (1948), **22**, 351.
- (14) Gritzner, G.; Kuta, J. *Pure & Appl. Chem.* (1984), **56**, 461.
- (15) Hamed, M. Y.; Hider, R. C.; Silver, J. *Inorg. Chim. Acta* (1982), **66**, 13.