

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

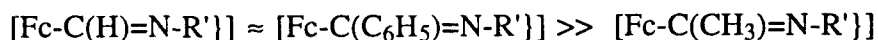
Memoria presentada en el Departament de  
Química Inorgànica de la Universitat de  
Barcelona para aspirar al grado de Doctor en  
Química por Ramón Bosque Pueyo.



1.- Se han propuesto nuevos métodos para la preparación de bases de Schiff derivadas del ferroceno de fórmulas generales:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R}'\}]$  (R= CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) y  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(CH}_2)_n\text{-N=C(R)R}'\}]$  (n= 1, 2), que derivan de ferrocenilcetonas y ferrocenilaminas, respectivamente.

Las iminas:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R}'\}]$ , con R= CH<sub>3</sub> (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**) se obtienen por condensación del acetilferroceno y la amina correspondiente, en presencia de tamices moleculares de 5Å para facilitar la deshidratación de la carbinolamina intermedia. La preparación de los derivados análogos con R= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**2a<sub>L</sub>**-**2h<sub>L</sub>**, **2a<sub>L</sub>**-**2i<sub>L</sub>**) requiere condiciones más enérgicas: tolueno a reflujo, y un gran exceso de alúmina en el medio de reacción para desplazar el equilibrio. No obstante, todos los intentos de condensar el benzoilferroceno y la 2-feniletilamina por este procedimiento han resultado ser infructuosos.

La estabilidad de las bases de Schiff  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R}'\}]$  con R= H, CH<sub>3</sub> o C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> decrece conforme a la secuencia que se muestra a continuación:



La mayor dificultad de condensación de las ferrocenilcetonas (e incluso el aldehído), comparada con la de los substratos análogos puramente orgánicos: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C(O)R, puede interpretarse de acuerdo con el mayor carácter básico de los derivados del ferroceno  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(O)R}\}]$ , que incluso llegan a protonarse en medios ácidos moderados.

La síntesis de las bases de Schiff:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(CH}_2)_n\text{-N=C(R)R}'\}]$  (n= 1,2) (**3j<sub>L</sub>**-**3o<sub>L</sub>** y **4j<sub>L</sub>**-**4k<sub>L</sub>**) se ha llevado a cabo mediante un proceso de condensación entre los aldehídos o cetona y las correspondientes ferrocenilaminas, utilizando condiciones experimentales mucho más suaves, basadas en la separación del azeótropo benceno-agua mediante el uso de un condensador Dean-Stark.

Los intentos encaminados a la preparación de iminas derivadas de compuestos 1,1'-disustituidos:  $[\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R}'\}]$  (con R=H, CH<sub>3</sub> o C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) han resultado infructuosos en la mayor parte de los casos estudiados y únicamente se han logrado aislar las iminas **5a<sub>L</sub>** y **5d<sub>L</sub>**.

2.- Todas las nuevas bases de Schiff utilizadas en este trabajo, se han caracterizado mediante las técnicas habituales. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 permiten afirmar que en disolución existe por lo general un sólo isómero, el *anti*- . Únicamente se han detectado pequeñas cantidades de los isómeros *syn*- para las bases de Schiff derivadas del benzoilferroceno:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-R}'\}]$  con grupos R'= 1-naftilo y 5,6,7,8-tetrahidro-1-naftilo (**2h<sub>L</sub>** y **2i<sub>L</sub>** respectivamente).

3.- Se han determinado las estructuras cristalinas de las tres bases de Schiff de fórmulas generales:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-C}_6\text{H}_5\}]$  con R=H, CH<sub>3</sub> (**1a<sub>L</sub>**) y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**2a<sub>L</sub>**). Los datos obtenidos revelan que:

a) el fenilo unido al nitrógeno imínico y el grupo ferrocenilo se encuentran en una disposición *trans*- y en consecuencia la conformación de estos ligandos es *anti*-.

b) en ninguna de las tres estructuras cristalinas los anillos C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> son coplanares con el grupo imínico, lo que permite descartar la posibilidad de conjugación entre los tres tipos de sustituyentes insaturados: el ferrocenilo, el grupo funcional y los fenilos.

c) además estos estudios han permitido, no sólo clarificar la influencia de la naturaleza del sustituyente en el carbono imínico, R, sobre las características estructurales de estos compuestos, sino también interpretar la diferente facilidad de activación de los enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno-H}})$  frente a sales de paladio, en este tipo de ligandos N- dadores.

4.- Las reacciones de ciclometalación se han llevado a cabo como norma general a partir de Na<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>], NaCH<sub>3</sub>COO·3H<sub>2</sub>O y el ligando en proporciones 1:1:1, en metanol durante tres horas a temperatura ambiente y protegiendo el sistema de la luz. En la mayor parte de los casos se han obtenido los compuestos ciclopaladados dímeros con ligandos puente cloro:  $[\text{Pd}(\overline{\text{C-N}})(\mu\text{-Cl})]_2$  (**1a<sub>D</sub>**-**1d<sub>D</sub>**, **2a<sub>D</sub>**-**2f<sub>D</sub>**, **2h<sub>D</sub>**, **3m<sub>D</sub>** y **3m<sub>D</sub>**), muy poco solubles.

La acción de trifenilfosfina sobre los compuestos:  $[\text{Pd}(\overline{\text{C-N}})(\mu\text{-Cl})]_2$  produce la escisión de las entidades "Pd(μ-Cl)<sub>2</sub>Pd" y la incorporación de un ligando fosfina en la esfera de coordinación del paladio, originándose por tanto los derivados monoméricos:  $[\text{Pd}(\overline{\text{C-N}})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  mucho más solubles. Estos compuestos se han caracterizado principalmente mediante espectroscopías de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>31</sup>P, siendo estas últimas sumamente útiles en la determinación de la posición en la que se ha producido la metalación, la estructura del paladociclo formado y el número de eslabones del anillo formado.

Los resultados obtenidos pueden resumirse en los siguientes puntos.

a) Las reacciones de ciclopaladación de iminas derivadas de ferrocenilcetonas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(R)=N-R'}\}]$  (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**, **2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>**) dan lugar a los compuestos ciclometalados *endocíclicos* de cinco eslabones, con enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno), exclusivamente. La base de Schiff  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C(C}_6\text{H}_5)=\text{N-R'}\}]$  con R'= naftilo, (**2h<sub>L</sub>**) constituye una excepción, ya que en este caso se obtiene también, si bien de forma muy minoritaria, el compuesto ciclometalado *endocíclico* de cinco eslabones con enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , fenilo), en el que la imina está en la conformación *syn*-.

b) En las bases de Schiff resultantes de la condensación de la 2-ferroceniletilamina con el benzaldehído o 2-clorobenzaldehído:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=C(H)(C}_6\text{H}_4\text{-2-X)}\}]$  (**3j<sub>L</sub>** y **3k<sub>L</sub>**, respectivamente) únicamente se obtiene (tras el tratamiento con trifenilfosfina) el compuesto ciclometalado *endocíclico* de cinco eslabones con enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , fenilo). En cambio, cuando las dos posiciones en *orto* del anillo bencénico están bloqueadas por cloros, se obtiene una mezcla de dos compuestos. Uno de ellos, (**3j<sub>2F</sub>**), resulta de la adición oxidante del enlace C-Cl al paladio (0) generado *in situ* por la acción reductora de la imina y, se caracteriza por presentar un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , fenilo) y dos ligandos fosfina coordinados al paladio. Mientras que el otro, (**3j<sub>F'</sub>**), contiene un metalociclo *exocíclico* de seis eslabones en el que el paladio está enlazado a un carbono del grupo ferrocenilo.

c) La reacción de la imina  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N=C(H)(2,4,6-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)\}]$  (**3m<sub>L</sub>**) con  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  y  $\text{NaAcO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (en una relación molar 1:1:1) conduce a una mezcla de dos compuestos dímeros con ligandos puente cloro. Uno de ellos contiene un metalociclo *endocíclico* de seis eslabones y un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^3})$  (**3m<sub>D</sub>**), mientras que en el segundo (**3m<sub>D'</sub>**) el paladio está unido a un carbono del grupo ferrocenilo y posee una estructura *exocíclica*.

d) Las iminas resultantes de la condensación de la 2-ferrocenilamina con formil- o acetilferroceno (**3n<sub>L</sub>** y **3o<sub>L</sub>**) dan lugar únicamente a paladociclos *endocíclicos* de cinco eslabones que contienen un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno).

e) Las bases de Schiff  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N=C(H)(C}_6\text{H}_4\text{-2-X)}\}]$  (**4j<sub>L</sub>** y **4k<sub>L</sub>**) dan origen a resultados diferentes cuando se ciclometalán, dependiendo del sustituyente en el anillo fenílico. Para X= H, se obtiene una mezcla del compuesto ciclopaladado *endocíclico* {de cinco eslabones y enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , fenilo)

(**4j<sub>F</sub>**)} y del *exocíclico* {también de cinco eslabones y con un enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno) (**4j<sub>F'</sub>**)}. En cambio, cuando  $X = \text{Cl}$ , únicamente se obtiene el derivado *endocíclico* (**4k<sub>F</sub>**).

f) Los procesos de ciclopaladación de las azinas  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-}\}]_2$  (**8p<sub>L</sub>** y **8q<sub>L</sub>**) conducen a derivados diferentes dependiendo de la naturaleza del sustituyente R. Cuando  $\text{R} = \text{H}$  (**8p<sub>L</sub>**) únicamente se logra obtener (tras el tratamiento con trifenilfosfina) el derivado monometalado (**8p<sub>F</sub>**), mientras que si es metilo se obtiene el complejo doblemente metalado (**8q<sub>F</sub>**).

g) No ha sido posible obtener los compuestos ciclometalados derivados de 1,1'-diiminas. Estos resultados negativos pueden atribuirse a efectos estéricos derivados de la proximidad de las agrupaciones "Pd(ligandos)" coordinados, en cada uno de los dos anillos pentagonales del grupo ferrocenilo, que podría derivar de una disposición paralela de los sustituyentes de los dos anillos.

5.- La comparación de los resultados obtenidos en los procesos de ciclopaladación de las bases de Schiff permiten establecer las generalidades que se enumeran a continuación:

a) La formación de los compuestos paladocíclicos de cinco eslabones con estructura *endocíclica* y enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno) está mucho más favorecida que la de los derivados análogos en los que el paladio está enlazado a un carbono fenílico, lo que sugiere que en estos casos la activación de los enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno-H) viene determinada por dos factores que actúan en el mismo sentido, el llamado *efecto endo* y la mayor tendencia que poseen los derivados del ferroceno frente a los del benceno a experimentar ataques electrófilos. No obstante, cuando los sustituyentes del grupo imino R y R' son muy voluminosos ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  y  $\text{R}' = 1\text{-C}_{10}\text{H}_7$ , **2h<sub>L</sub>**) se produce también (si bien en menor medida) la metalación del fenilo, para dar también compuestos *endocíclicos* de cinco eslabones, debido a que en disolución una parte de la imina adopta también la conformación *syn*-.

b) La importancia del *efecto endo* se pone también de manifiesto al ciclometalar las iminas derivadas del aminometilferroceno:  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-N}=\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-X})\}]$  (**4j<sub>L</sub>**-**4k<sub>L</sub>**) puesto que en ambos casos se obtienen los derivados *endocíclicos* con enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ , fenilo) (**4j<sub>F</sub>**-**4k<sub>F</sub>**) y únicamente para el ligando derivado del benzaldehído (**4j<sub>L</sub>**) se logra aislar además el compuesto *exocíclico* de cinco eslabones con enlace  $\sigma(\text{Pd}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno). Podemos concluir, por tanto que el *efecto endo* compensa la mayor facilidad que tiene el ferroceno para



sufrir reacciones de sustitución electrófila. Pequeñas interacciones, tales como la postulada entre el cloro unido al anillo fenílico y el hidrógeno imínico en el ligando (**4k<sub>L</sub>**) favorecen la formación del derivado *endocíclico*.

c) Además cuando la reacción de ciclopaladación puede originar metalociclos *endocíclicos* de cinco eslabones o bien *exocíclicos* de seis miembros {via la activación de enlaces  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno-H}}$ ), los resultados muestran que por regla general, siempre se obtienen los paladociclos *endocíclicos*, excepto en el caso de que las posiciones aptas para la metalación (es decir las situadas en *orto* con respecto al grupo imínico) están bloqueadas. En este último caso se obtienen mezclas de los derivados *exocíclicos* y los *endocíclicos* resultantes de la adición oxidante del enlace C-Cl sobre el Pd(0) generado *in situ* (en la imina (**3l<sub>L</sub>**)) o bien de la activación de un enlace  $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3, -\text{H}}$ ), en el ligando **3m<sub>L</sub>**.

d) A pesar de que se había argumentado que la tensión inherente a la formación de sistemas [5,5] bicíclicos podría conllevar una dificultad adicional en los procesos de ciclopaladación de derivados del ferroceno, los resultados resumidos en esta Memoria ponen de manifiesto que este hecho no parece ser excesivamente importante, y no juega un papel decisivo a la hora de determinar qué tipo de metalociclo se forma.

6.- En los metalociclos en los que el paladio está unido a un carbono del grupo ferrocenilo, la acción de excesos de trifenilfosfina no conlleva a la escisión del enlace Pd-N y en consecuencia no se logra obtener los derivados mononucleares con dos fosfinas  $[\text{Pd}(\overline{\text{C-N}})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ . A diferencia de lo que ocurre para los derivados análogos con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{fenilo}})$ ; tal es el caso del compuesto **3l<sub>2F</sub>**.

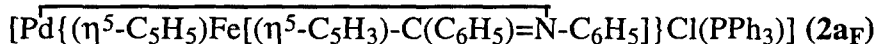
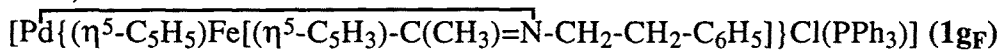
En cuanto a las reacciones con trietilfosfina, más básica y menos voluminosa, si bien no se han estudiado de un modo sistemático, en ningún caso se han encontrado indicios de la existencia de compuestos con dos fosfinas coordinadas al paladio.

Estos resultados indican una menor labilidad del enlace Pd- N en estos metalociclos con respecto a la que poseen los compuestos análogos derivados de N-bencilidenaminas.

7.- También se ha logrado la determinación estructural por difracción de rayos-X de cuatro compuestos ciclopaladados, tres de los cuales poseen enlaces  $\sigma(\text{Pd-}$

$C_{sp^2}$ , ferroceno), mientras que en el otro el paladio está coordinado a un carbono del grupo fenílico.

a) las estructuras cristalinas de:



revelan:

i) la existencia de un paladocíclico con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{sp^2, \text{ ferroceno}})$  que contiene el grupo funcional  $>\text{C}=\text{N-}$  (estructura *endocíclica*) fusionado con el anillo pentagonal del ferroceno.

ii) el metalociclo es plano y prácticamente coplanar con el anillo disustituido del ferrocenilo.

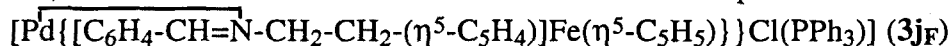
iii) la disposición *trans-* del ligando fosfina y el nitrógeno imínico, corroborando los resultados obtenidos a partir de los estudios de resonancia magnética nuclear de fósforo-31.

iv) En ambos casos los grupos ferrocenilo y el sustituyente del nitrógeno imínico se encuentran en una disposición *trans-* { análoga a la de los ligandos libres }, en consecuencia, puede concluirse inequívocamente que en estos casos, las iminas retienen la conformación *anti-* durante el proceso de ciclometalación.

v) la separación entre los dos centros metálicos (Fe y Pd) es suficientemente grande como para descartar la posibilidad de que exista una interacción directa entre ambos.

vi) La comparación de las estructuras cristalinas de los ligandos libres y de los compuestos ciclopaladados:  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (1gF) y  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N-C}_6\text{H}_5]\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  (2aF) pone de manifiesto que la formación del metalociclo no introduce grandes variaciones en distancias de enlace ni en ángulos de enlace, por lo que puede deducirse que la tensión derivada de la fusión de los dos anillos pentagonales es relativamente pequeña.

b) Se ha resuelto también la estructura cristalina del compuesto:



Los datos obtenidos revelan:

i) la existencia de un sistema [5,6] bicíclico derivado de la fusión de un metalociclo de cinco eslabones, que contiene el grupo funcional  $>\text{C}=\text{N-}$  (estructura *endocíclica*) y un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{sp^2, \text{ fenilo}})$ , con el anillo  $\text{C}_6\text{H}_4$ , confirmando por tanto, que la metalación se ha producido vía la activación de los enlaces  $\sigma(\text{C}_{sp^2, \text{ fenilo-H}})$ .

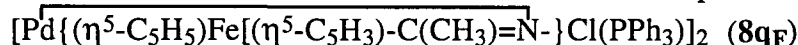
ii) que los grupos fenilo y ferrocenilo se encuentran en una disposición *trans-* corroborando la conformación *anti-* de la base de Schiff.



iii) que el ligando trifenilfosfina y el nitrógeno imínico se encuentran en una disposición *trans*- tal como se había postulado en base a los estudios de RMN de  $^{31}\text{P}$  y,

iv) que no existe una interacción directa entre los dos centros metálicos debido a la gran distancia que los separa.

c) Finalmente, se ha resuelto la estructura cristalina del compuesto:



y los resultados obtenidos, revelan:

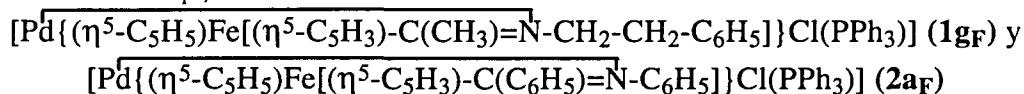
i) la presencia de cuatro átomos metálicos, dos paladios y dos hierros, pero la separación entre dos cualesquiera de ellos es lo suficientemente grande como para descartar la existencia de interacciones directas.

ii) la existencia de dos metalociclos de cinco eslabones con estructuras endocíclicas y que contienen un enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$ , confirmando por tanto que el ligando ha experimentado una doble ciclopaladación.

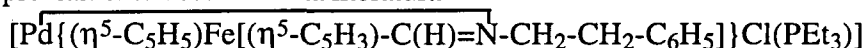
iii) que las dos mitades de la molécula presentan configuraciones absolutas diferentes.

iv) la no-coplanaridad de los dos sistemas bicíclicos. De hecho el ángulo formado por los dos paladociclos es de  $82,9^\circ$ .

v) que los ángulos y distancias de enlace en cada uno de los paladociclos no difiere significativamente de los encontrados para compuestos monometalados con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$ , tales como los de fórmulas:



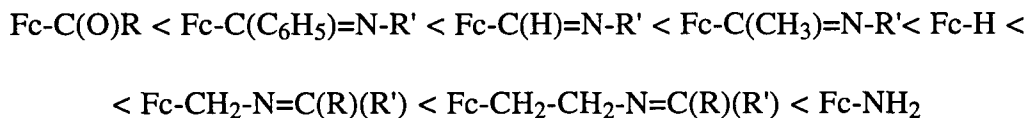
o con el previamente descrito en la literatura



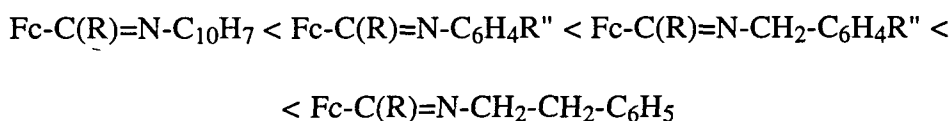
vi) que en este compuesto el ligando adopta una conformación *anti*- tal y como puede deducirse de la disposición *trans*- del grupo ferrocenilo de una mitad de la molécula y el nitrógeno de la otra.

8.- Se ha realizado un estudio electroquímico basado en voltametrías cíclicas para las nuevas bases de Schiff de fórmulas generales  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}'\}]$  con  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  ( $1\mathbf{a}_\mathbf{L}$ - $1\mathbf{h}_\mathbf{L}$ ) y  $\text{C}_6\text{H}_5$  ( $2\mathbf{a}_\mathbf{L}$ - $2\mathbf{f}_\mathbf{L}$  y  $2\mathbf{h}_\mathbf{L}$ - $2\mathbf{k}_\mathbf{L}$ ) y  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(CH}_2)_n\text{-N=C}(\text{R})(\text{R}')\}]$  ( $3\mathbf{j}_\mathbf{L}$ - $3\mathbf{o}_\mathbf{L}$  y  $4\mathbf{j}_\mathbf{L}$ - $4\mathbf{k}_\mathbf{L}$ ). En todos los casos, los datos obtenidos revelan que la oxidación del hierro(II) a hierro(III) es un proceso reversible de un electrón tanto desde el punto de vista químico como electroquímico. La comparación de los potenciales de semionda  $E_{1/2}$  ha permitido

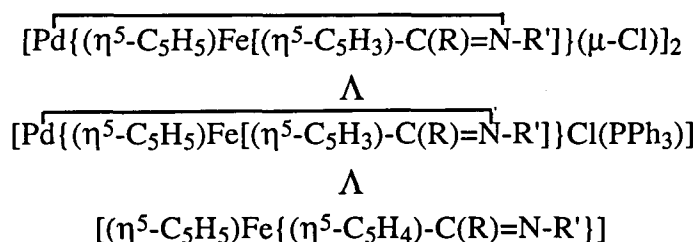
concluir que la facilidad de oxidación de estos ligandos es intermedia entre la de las ferrocenilaminas {Fc-NH<sub>2</sub>,  $E_{1/2} = -400\text{mV}$ } y ferrocenilcetonas {Fc-C(O)R,  $E_{1/2} = +280\text{mV}$ }, conforme a la secuencia:



Por otra parte, la comparación de los potenciales de oxidación para las tres familias de 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= H, CH<sub>3</sub> (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**) y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>** y **2h<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>**) pone de manifiesto que para un mismo grupo R, un aumento en el carácter básico del nitrógeno imínico reduce significativamente el valor del potencial de semionda,  $E_{1/2}$ . Es decir, la facilidad de oxidación de estos ligandos aumenta conforme a la gradación:



Asimismo, se ha realizado un estudio electroquímico basado en voltametrías cíclicas de los compuestos dinucleares con ligandos puente cloro:  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C(R)=N-R'}]\}(\mu\text{-Cl})_2]$  {con R= CH<sub>3</sub> (**1a<sub>D</sub>**-**1h<sub>D</sub>**) y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**2a<sub>D</sub>**-**2f<sub>D</sub>** y **2h<sub>D</sub>**)} y de los correspondientes derivados con ligandos fosfina:  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C(R)=N-R'}]\}\text{Cl(PPh}_3\text{)}]$  {con R=CH<sub>3</sub> (**1a<sub>F</sub>**-**1h<sub>F</sub>** y **1d<sub>E</sub>**) y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**2a<sub>F</sub>**-**2f<sub>F</sub>** y **2e<sub>F</sub>**)}. En todos los casos se ha observado que la formación del derivado con enlace  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2}$ , ferroceno), incrementa la facilidad de oxidación del hierro(II). De hecho la comparación de los potenciales de semionda para los ligandos libres, y estos compuestos aumenta según la secuencia:



Por otra parte, los compuestos  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C(R)=N-R'}]\}\text{Cl(PEt}_3\text{)}]$  con R=CH<sub>3</sub>, R'=CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**1d<sub>E</sub>**) y R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'= CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-Cl (**1e<sub>E</sub>**) tienen potenciales de semionda inferiores a los obtenidos para los compuestos análogos con PPh<sub>3</sub> (**1d<sub>F</sub>** y **2e<sub>F</sub>**), conforme al mayor carácter básico del ligando PEt<sub>3</sub>.

En el caso de las azinas, los estudios electroquímicos, tanto del ligando (**8p<sub>L</sub>**) como del derivado  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N-}\}]_2$  (**8q<sub>L</sub>**) ponen de manifiesto que la oxidación del hierro (II) es un proceso reversible tanto desde el punto de vista químico como electroquímico. Los valores de los potenciales de semionda,  $E_{1/2}$ , obtenidos revelan que el Fe(II) se oxida con más facilidad en el compuesto ciclopaladado que en el ligandos libre. La disminución de los potenciales de semionda en el derivado bis(ciclopaladado) es consistente con resultados obtenidos en los estudios electroquímicos de las ferroceniliminas de fórmulas generales  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}'\}]$  {con R=H, CH<sub>3</sub> (**1a<sub>L</sub>**-**1h<sub>L</sub>**) y C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**2a<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>** y **2h<sub>L</sub>**-**2f<sub>L</sub>**)} y los correspondientes compuestos ciclopaladados:  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PR}''_3)]$  {con R''=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (**1a<sub>F</sub>**-**1h<sub>F</sub>**, **2a<sub>F</sub>**-**2f<sub>F</sub>** y **2h<sub>F</sub>**) ó CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> (**1d<sub>E</sub>**, **1e<sub>E</sub>**)}.

9.- Se han registrado los espectros Mössbauer de las bases de Schiff y de la mayor parte de los compuestos ciclopaladados preparados. Los parámetros obtenidos ponen de manifiesto que:

a) los valores del desplazamientos isoméricos son en todos los casos consistentes con los obtenidos para otros derivados del ferroceno.

b) para las bases de Schiff, el desdoblamiento cuadrupolar obtenido es inferior al del ferroceno, lo que permite atribuir un carácter electroatrayente al grupo imínico en las ferroceniliminas. Este resultado es consistente con las conclusiones extraídas a partir de los estudios electroquímicos.

c) la formación de los paladociclos *endocíclicos* con enlaces  $\sigma(\text{Pd-C}_{\text{sp}^2, \text{ferroceno}})$  de fórmula general:  $[\text{Pd}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3)\text{-C}(\text{R})=\text{N-R}']\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$  produce asimismo una disminución del desdoblamiento cuadrupolar con respecto a los ligandos libres, lo que sugiere que las entidades "PdCl(PR<sub>3</sub>)" tienen un carácter electroatrayente.

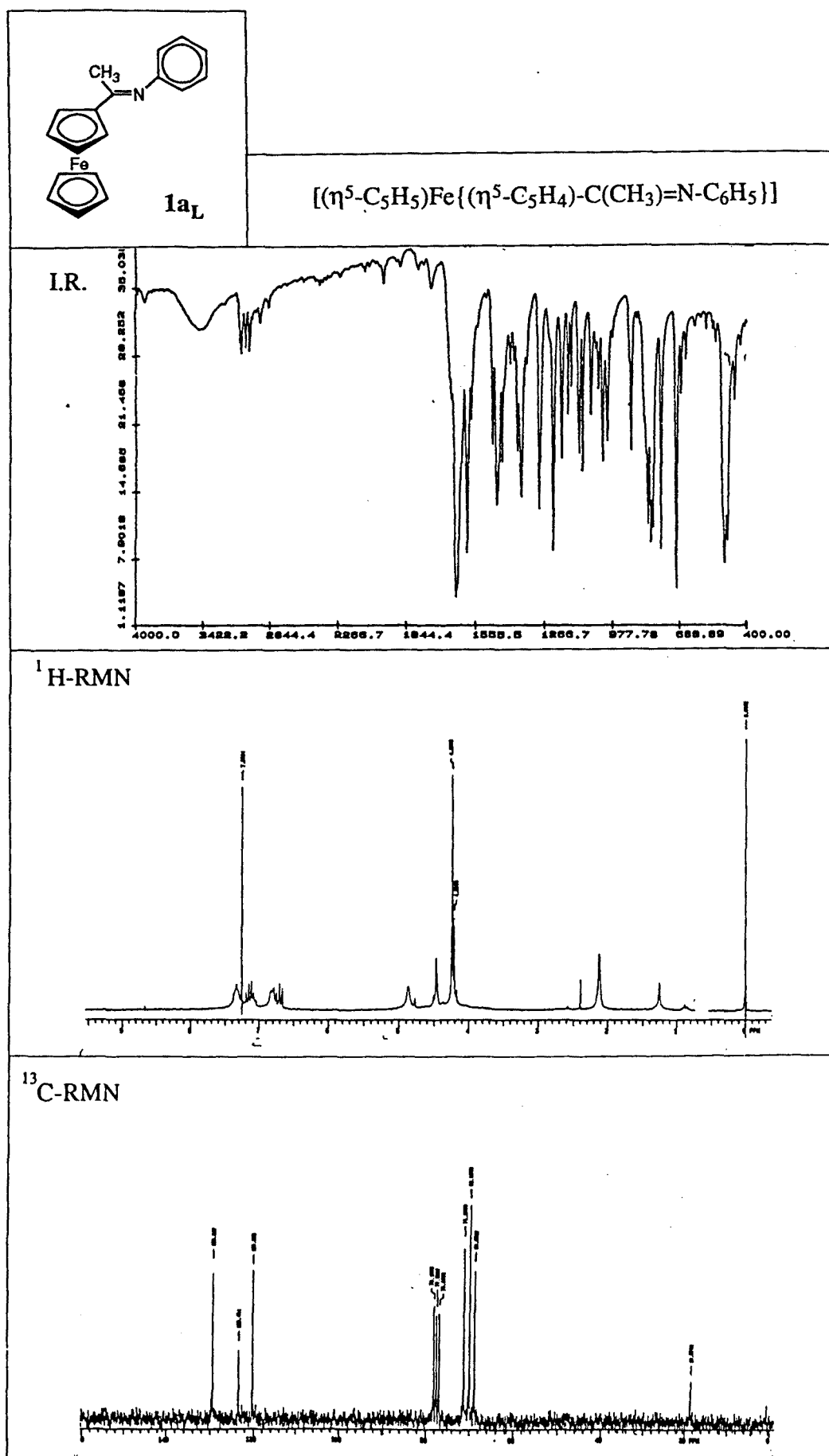
d) la espectroscopía Mossbauer no es lo suficientemente sensible como para detectar las pequeñas diferencias estructurales que hay en el compuesto doblemente ciclometalado.

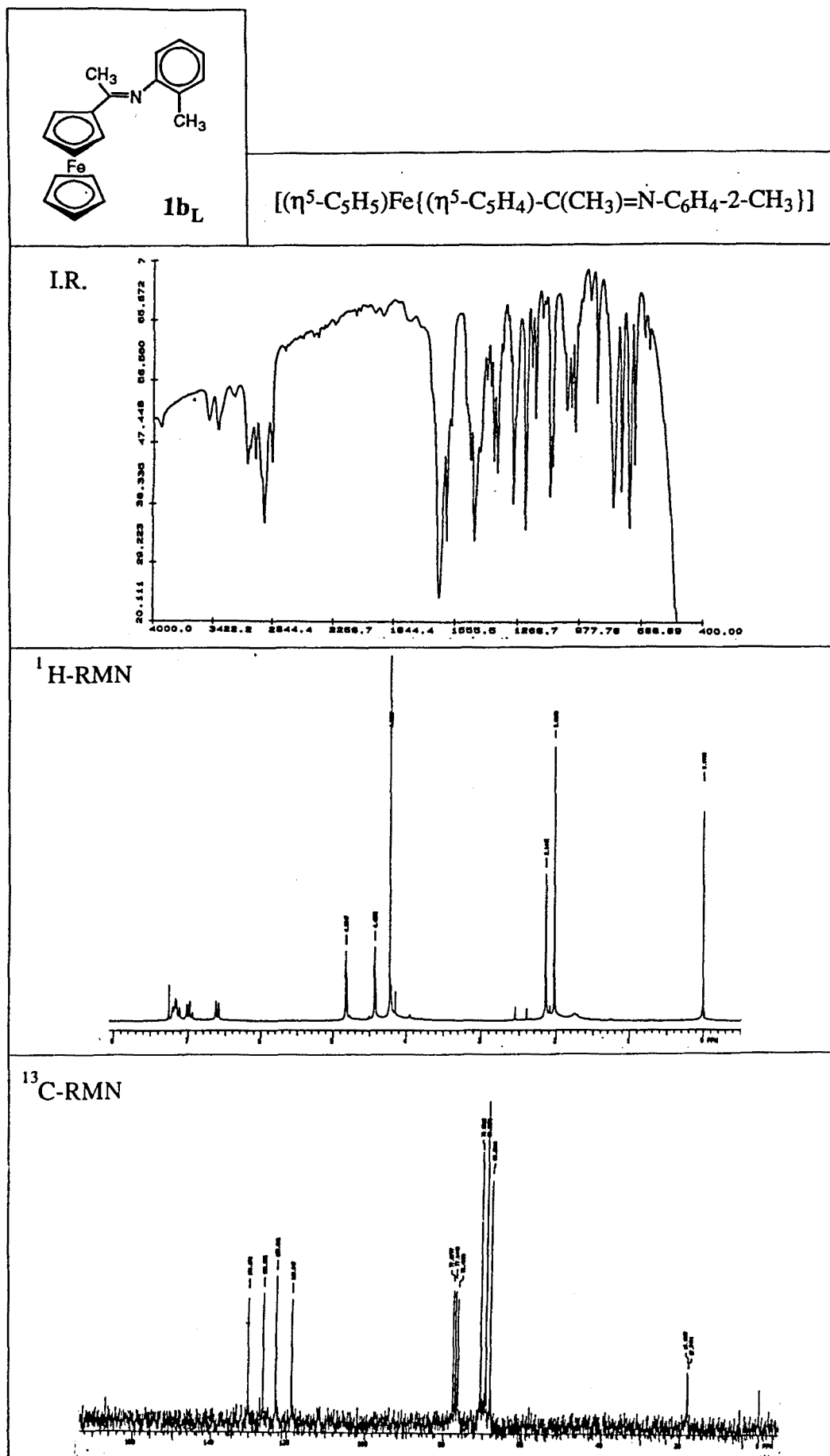


En este capítulo se muestran los espectros infrarrojos y de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13 de los ligandos libres y de los compuestos paladados con ligandos fosfina. La baja solubilidad de los derivados ciclopaladados con ligandos puente cloro ha impedido el uso de técnicas de caracterización en disolución tales como el RMN y es por este motivo que, en estos casos, únicamente se incluyen los espectros infrarrojos.

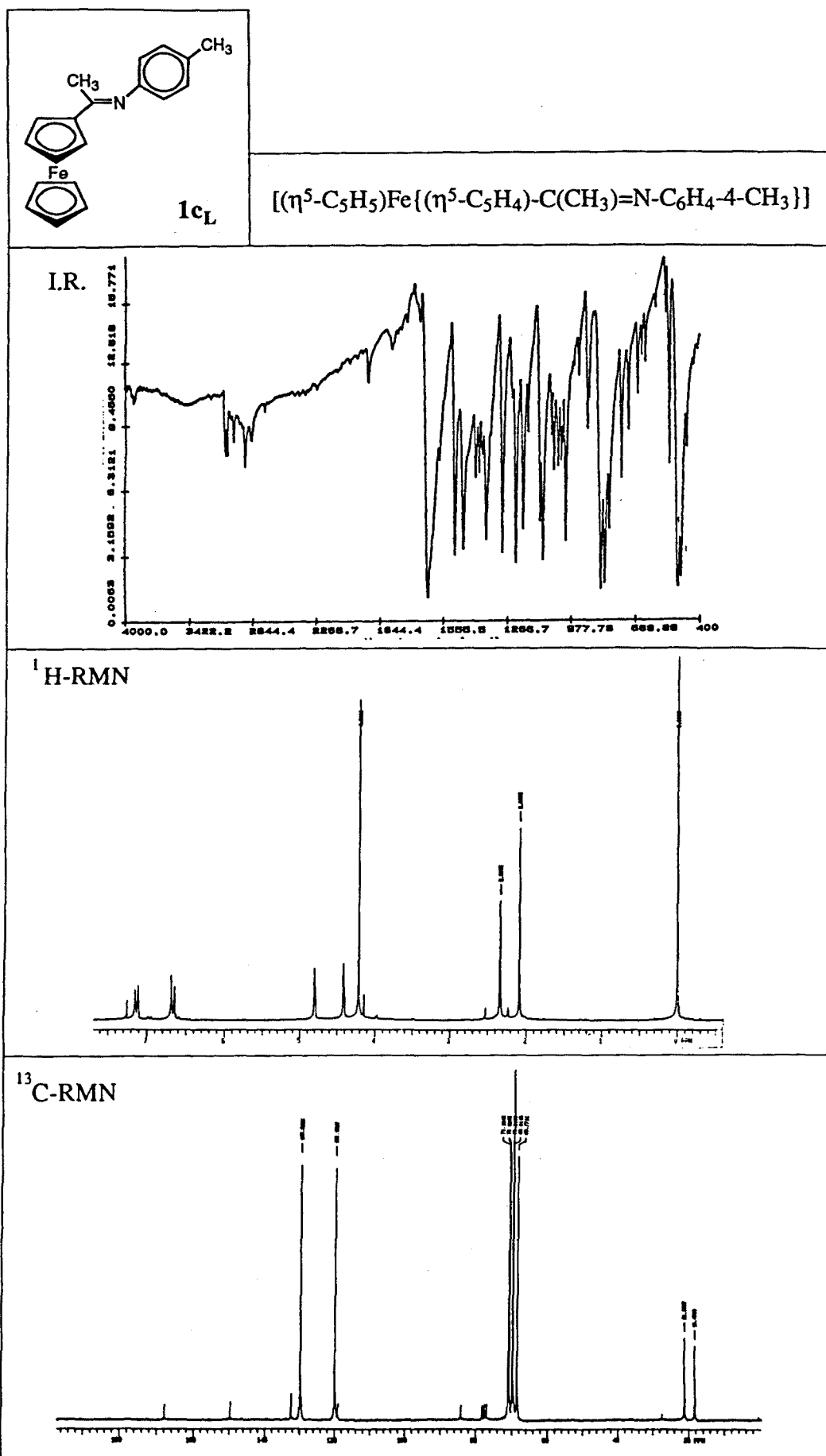
Para facilitar la identificación de los datos de caracterización de los productos preparados, se ha considerado oportuno, subdividir este capítulo en las tres secciones siguientes:

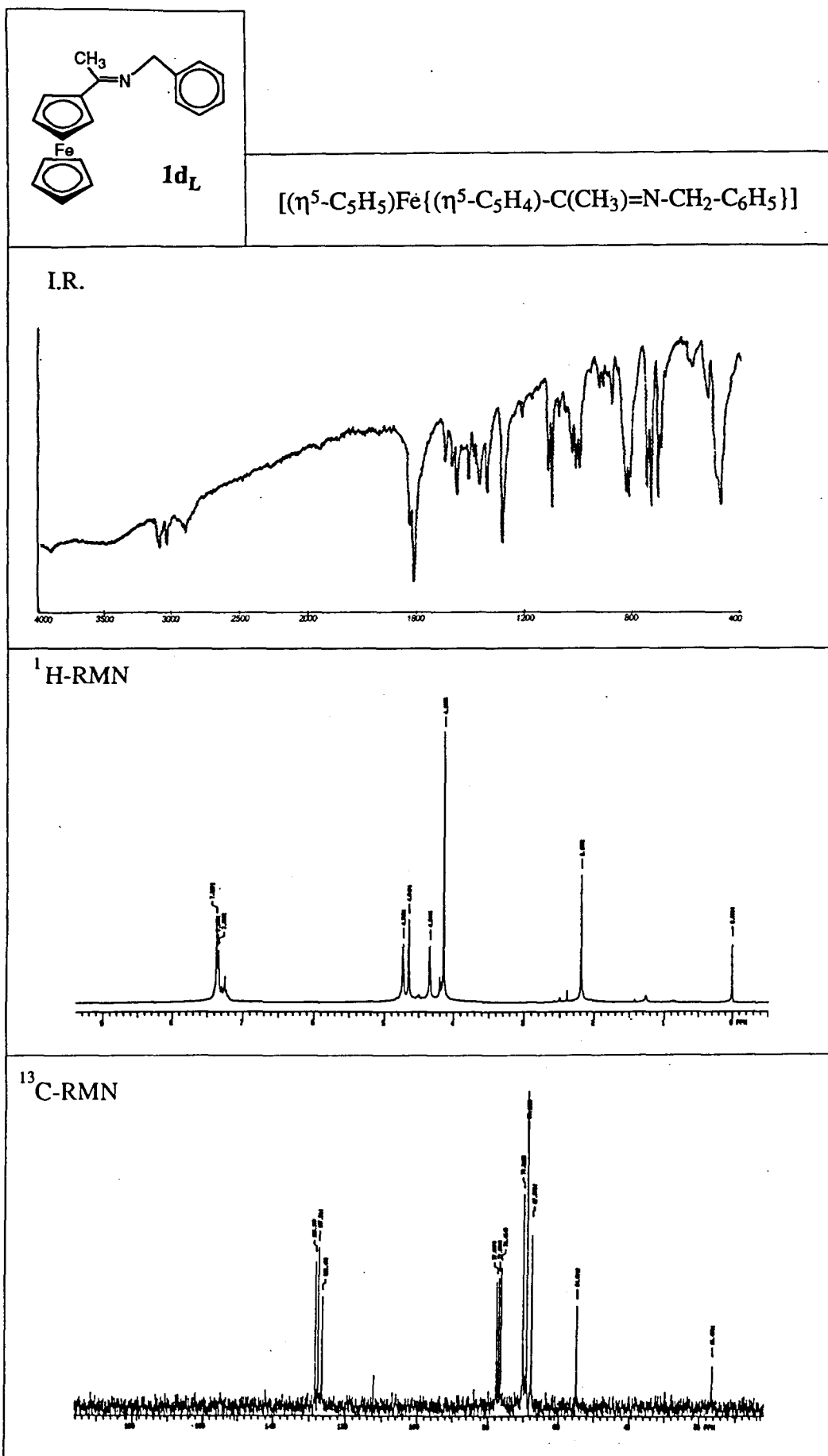
- 11.1.- Espectros infrarrojos y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los ligandos (véanse páginas: 330-357)
- 11.2.- Espectros infrarrojos de los compuestos diméricos con ligandos puente cloro (véanse páginas 358-365), y finalmente,
- 11.3.- Espectros infrarrojos y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los compuestos paladados con ligandos fosfina (véanse páginas: 366-392).

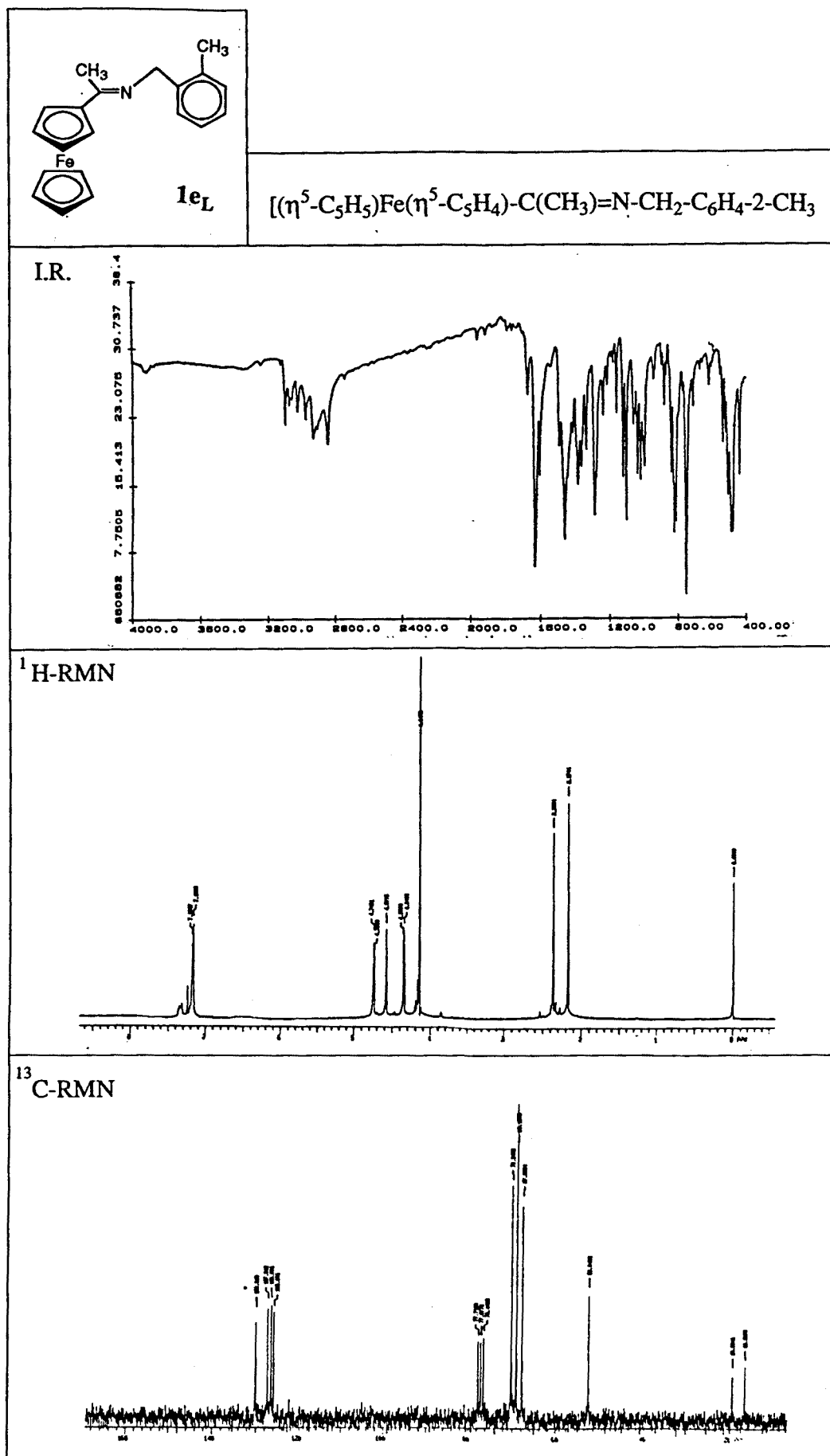


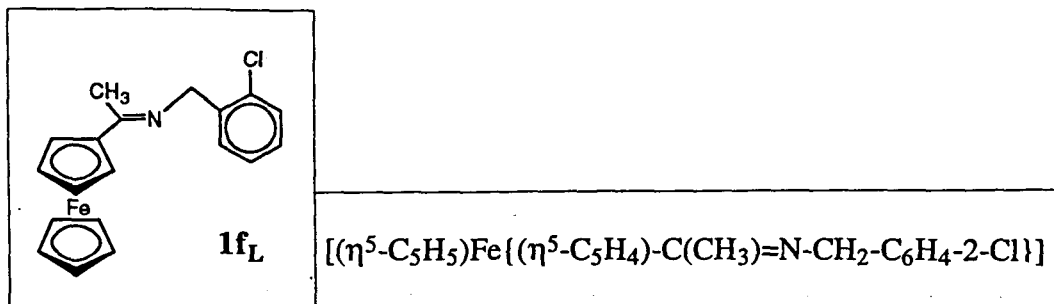




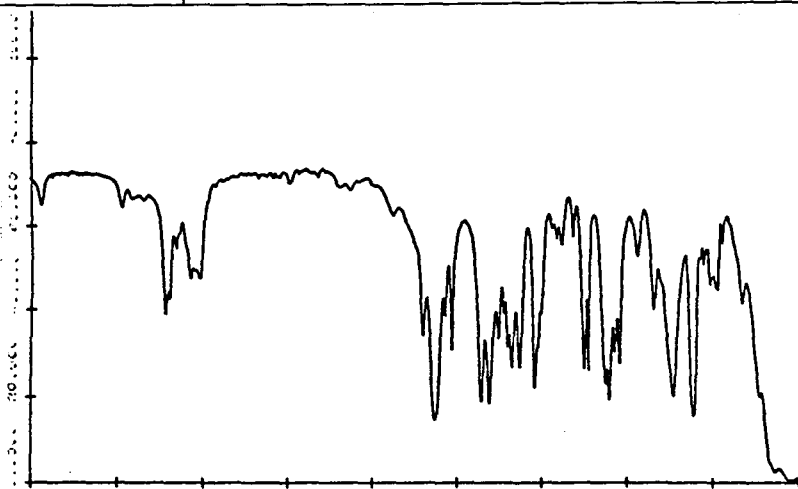
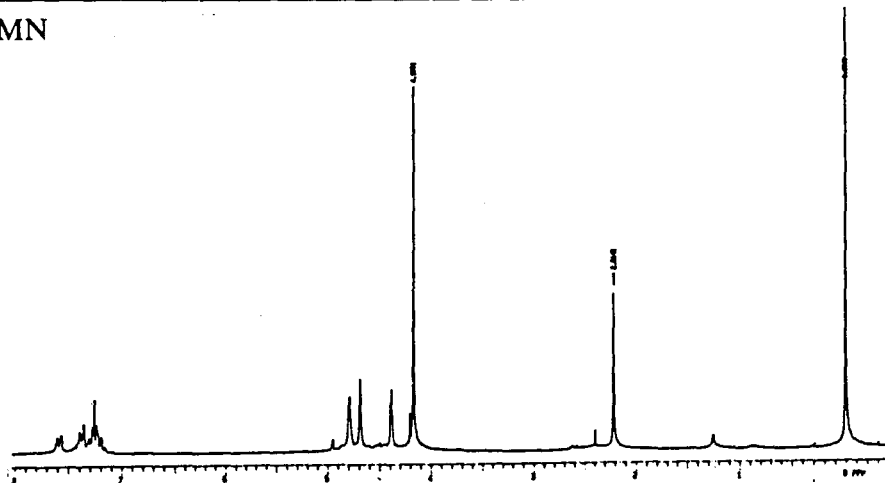
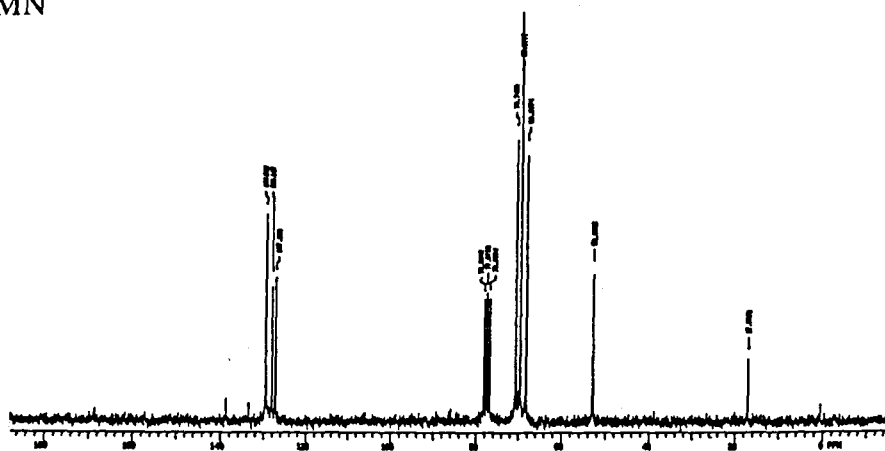


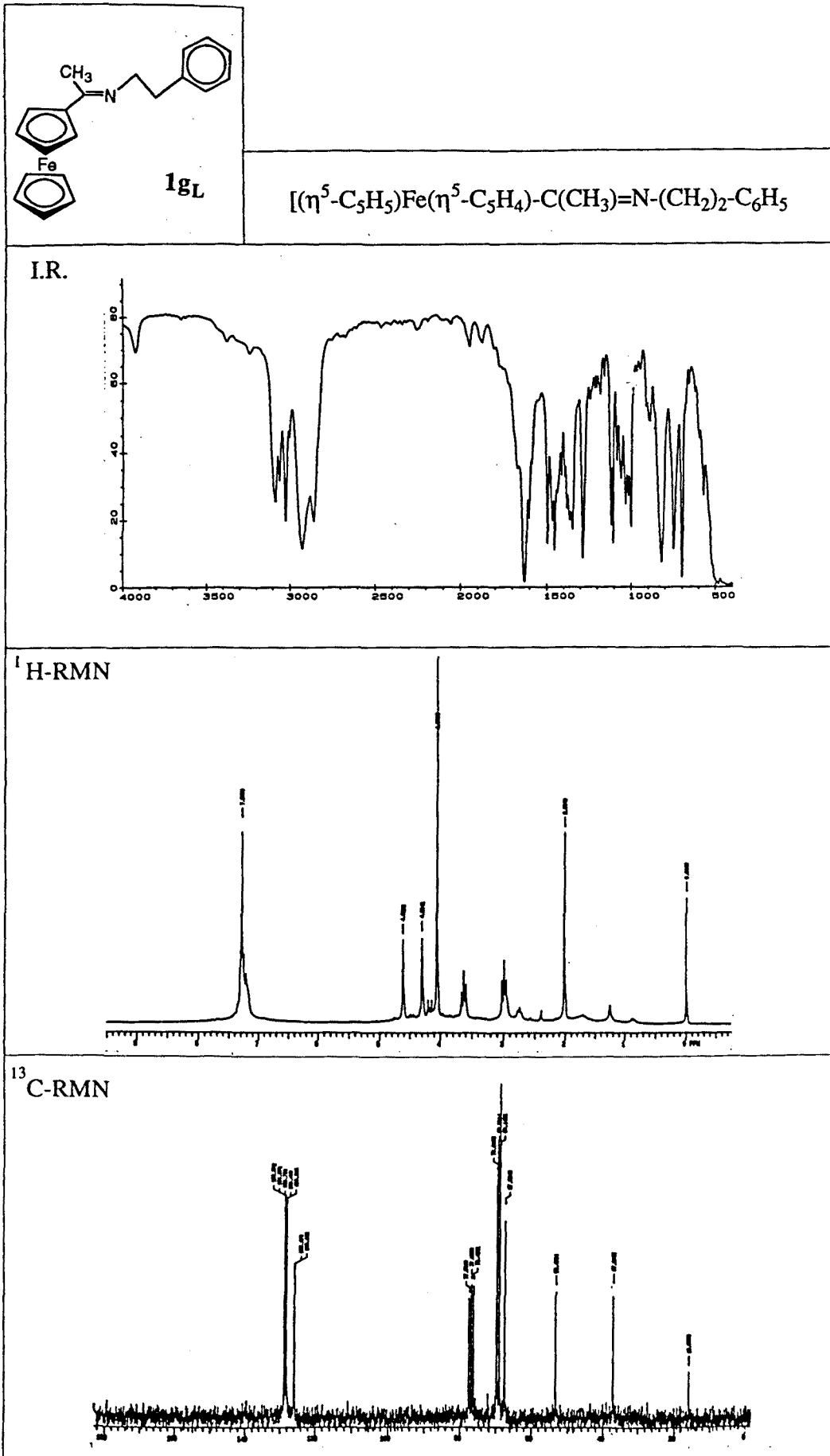


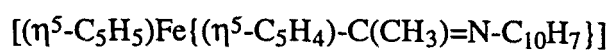
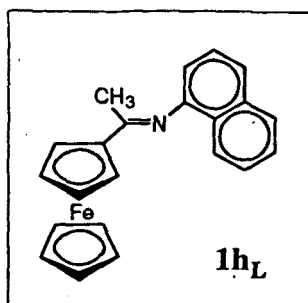




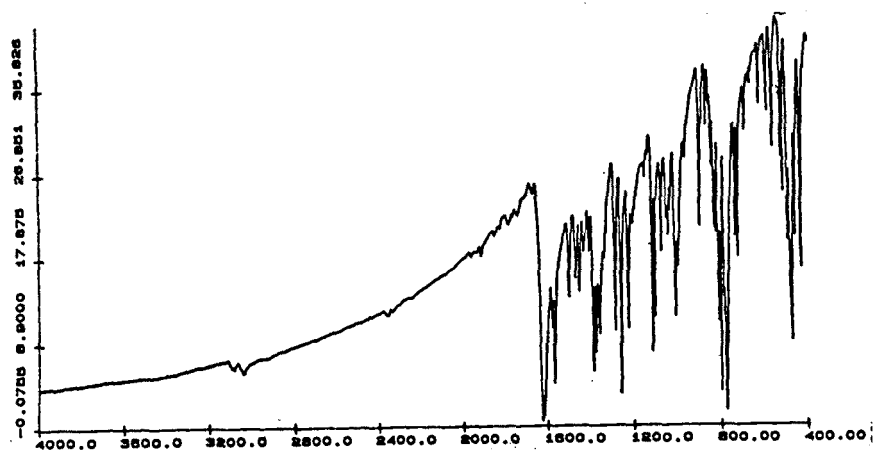
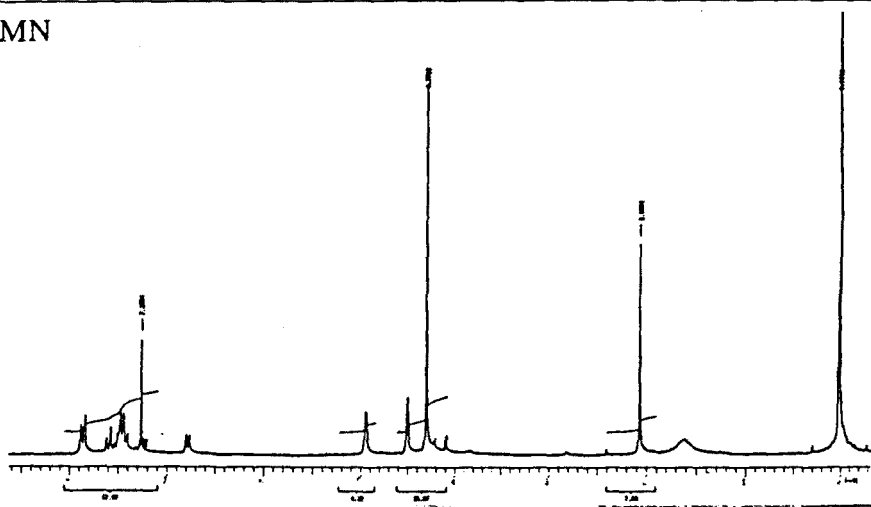
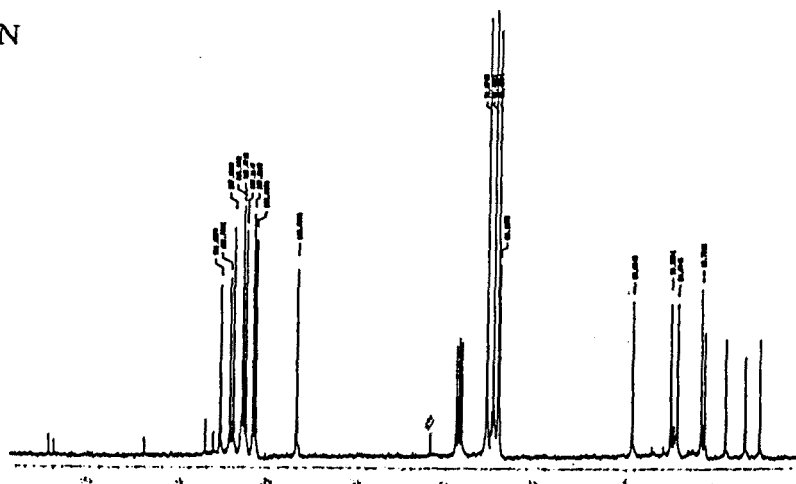
I.R.

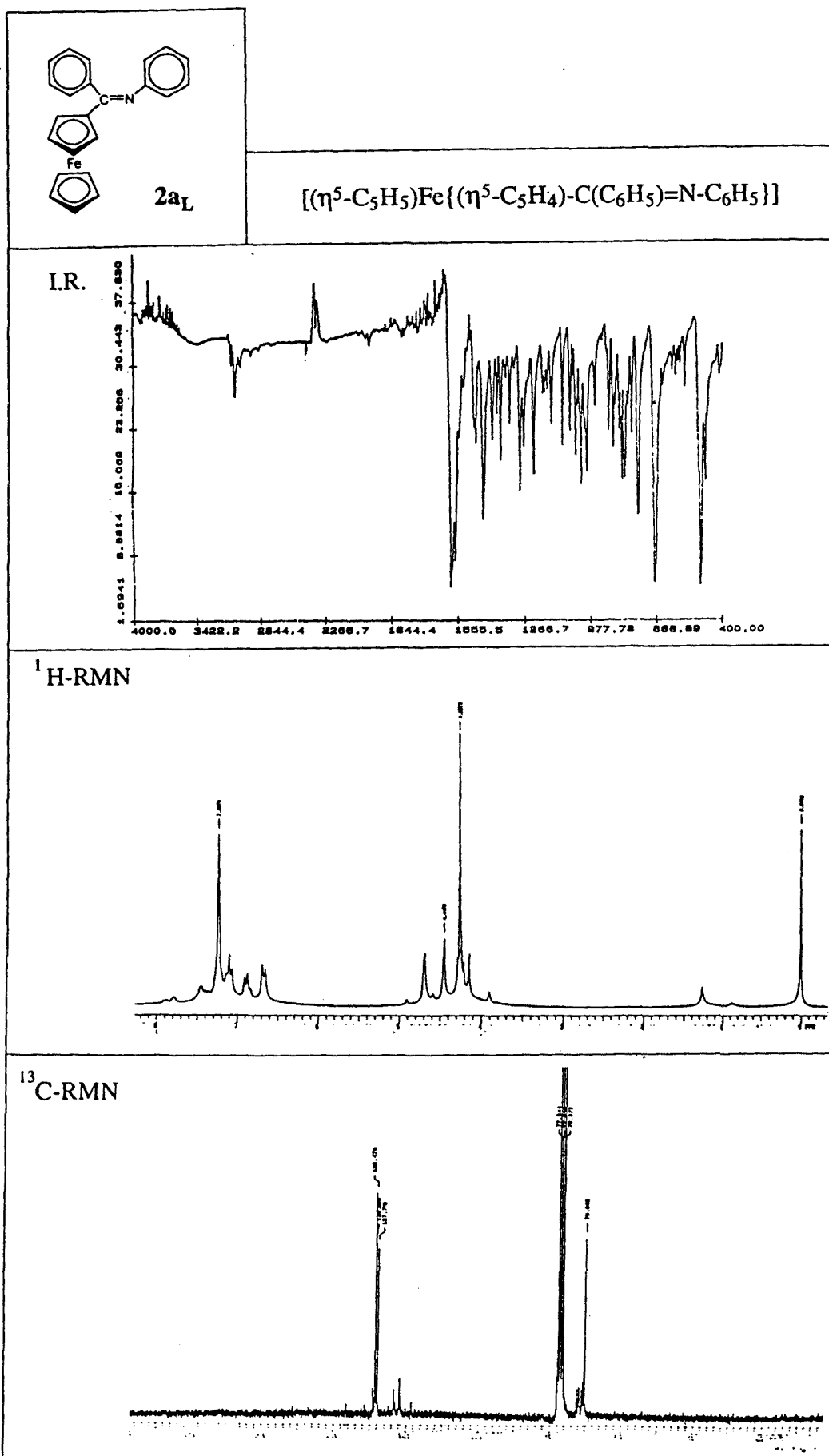
<sup>1</sup>H-RMN<sup>13</sup>C-RMN



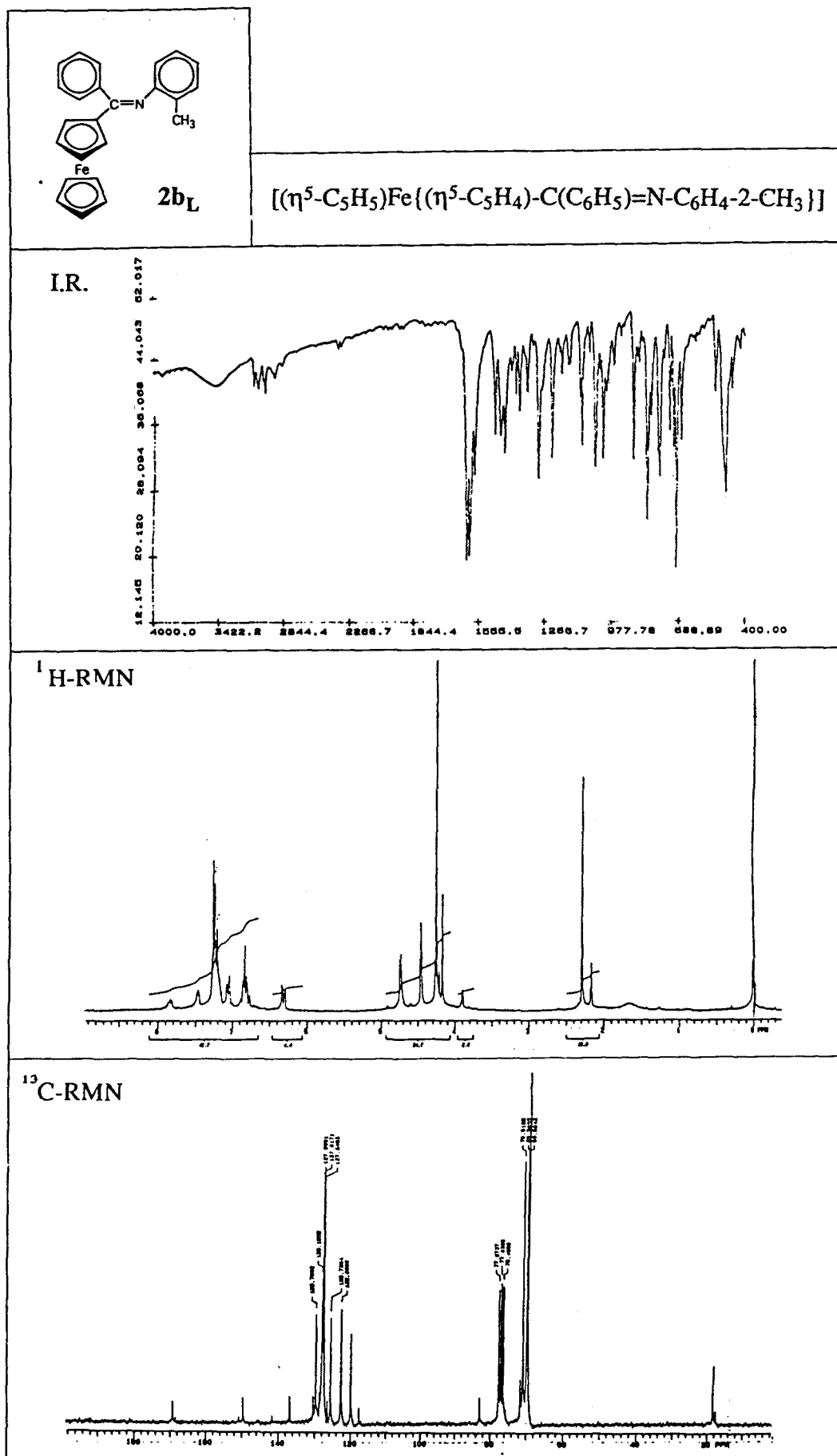


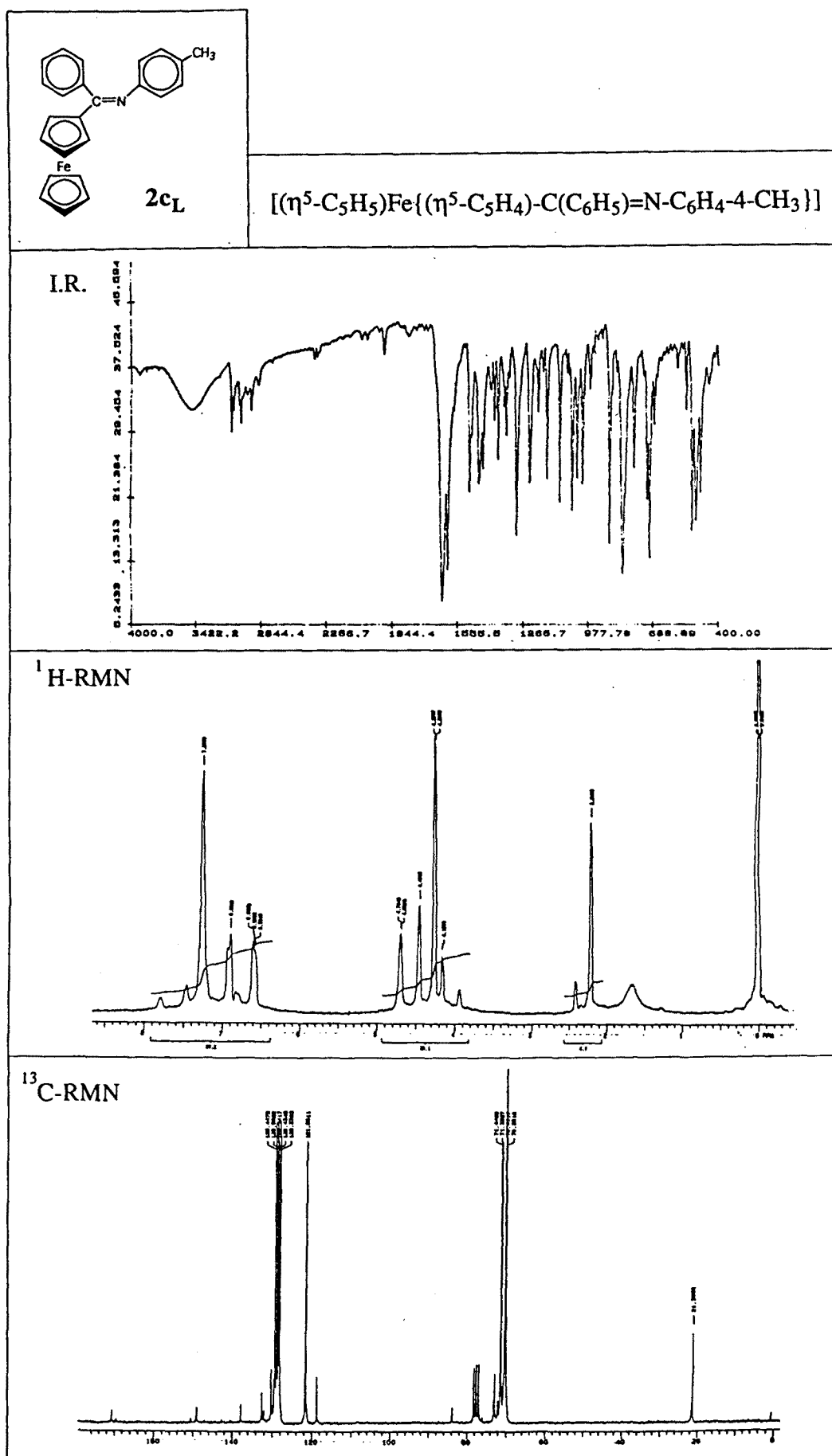
I.R.

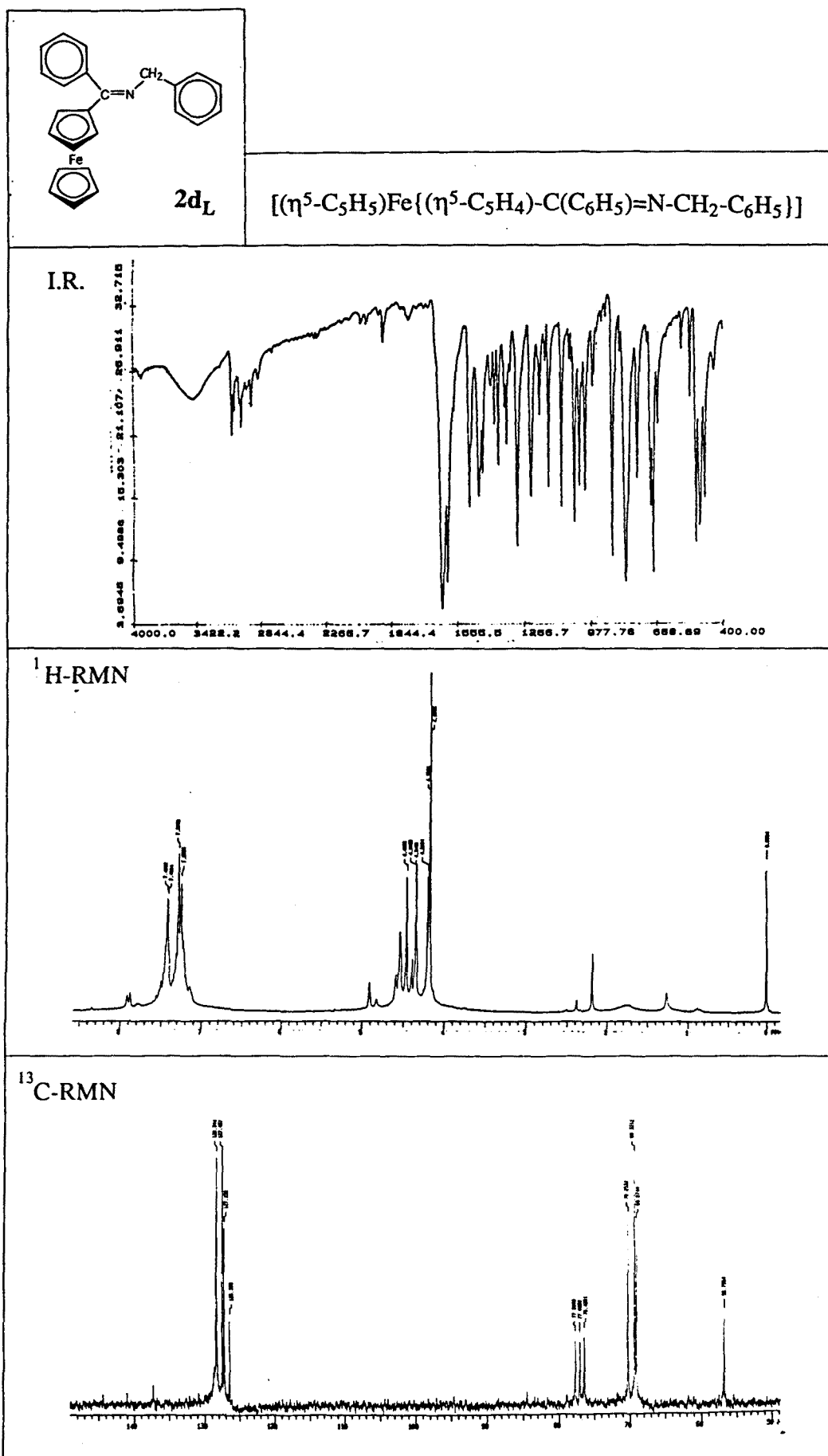
<sup>1</sup>H-RMN<sup>13</sup>C-RMN

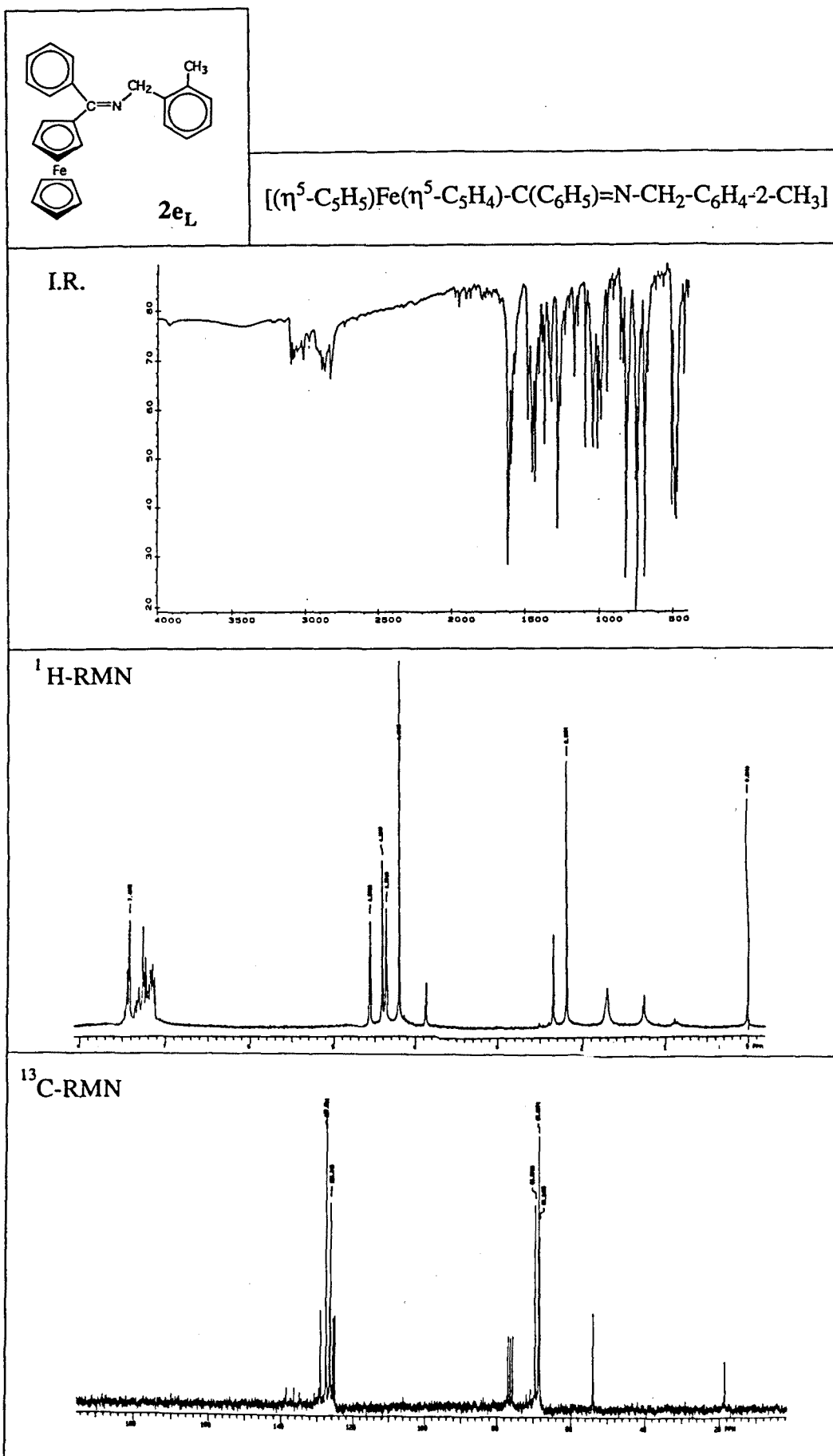


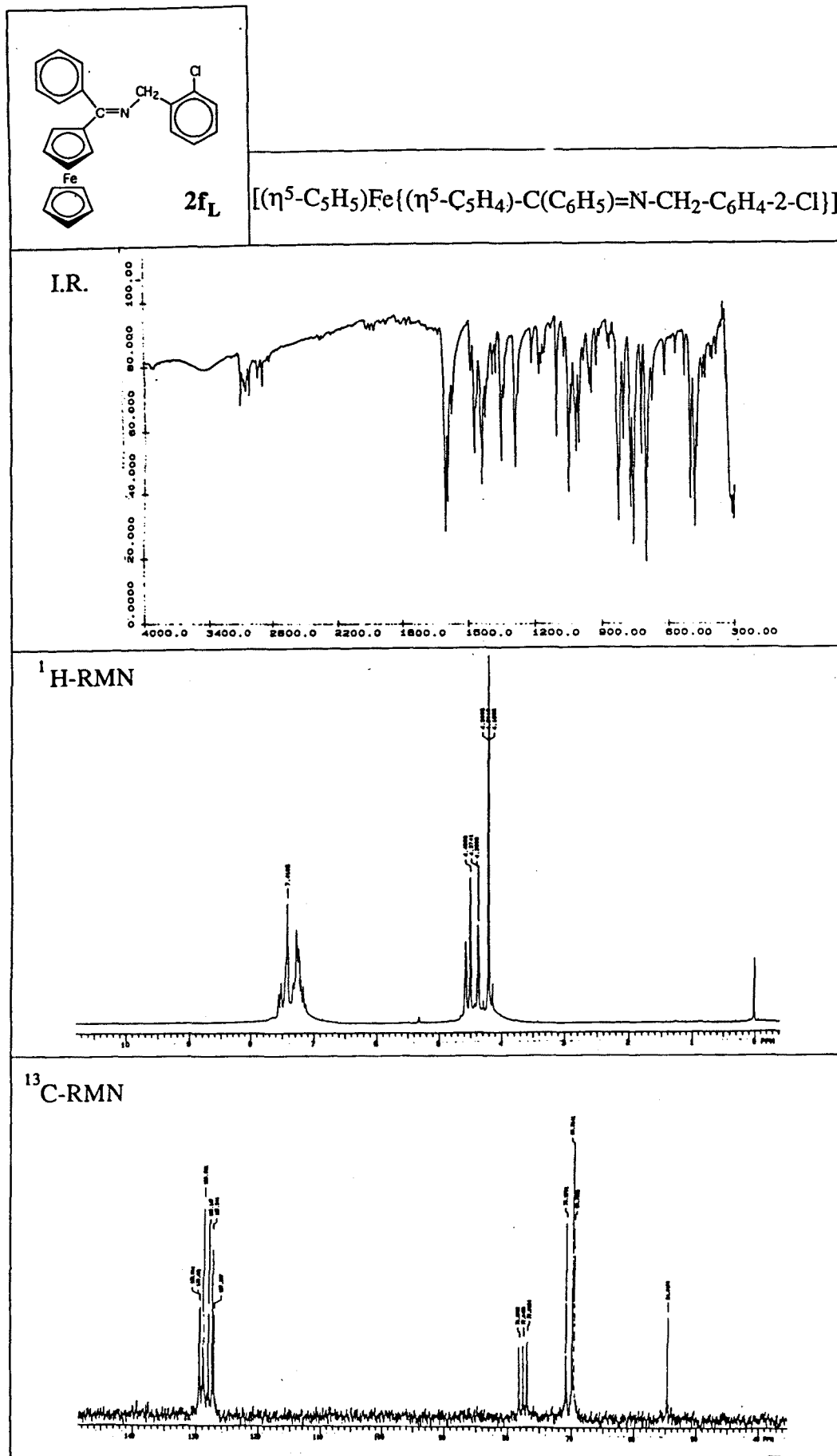


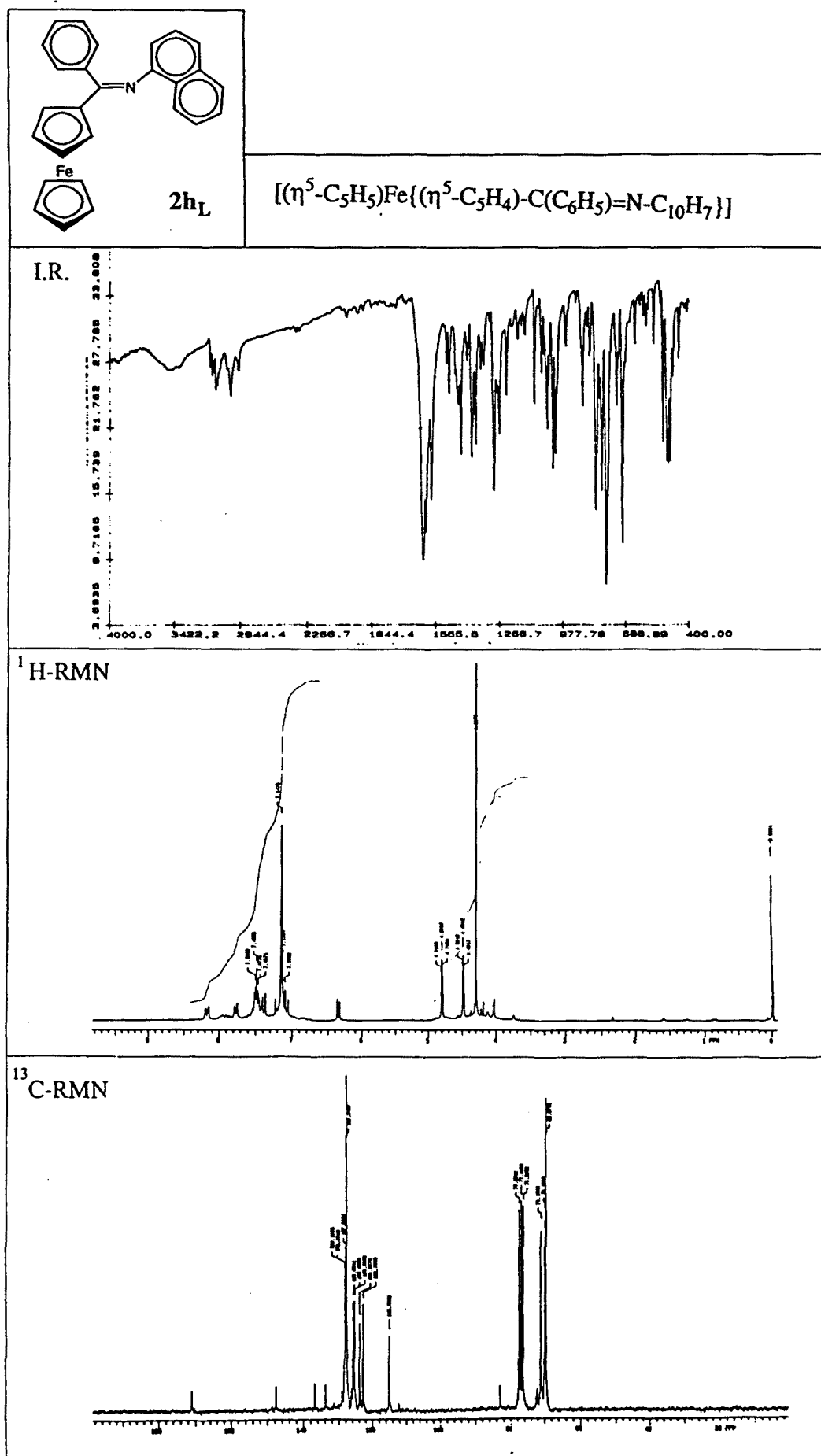


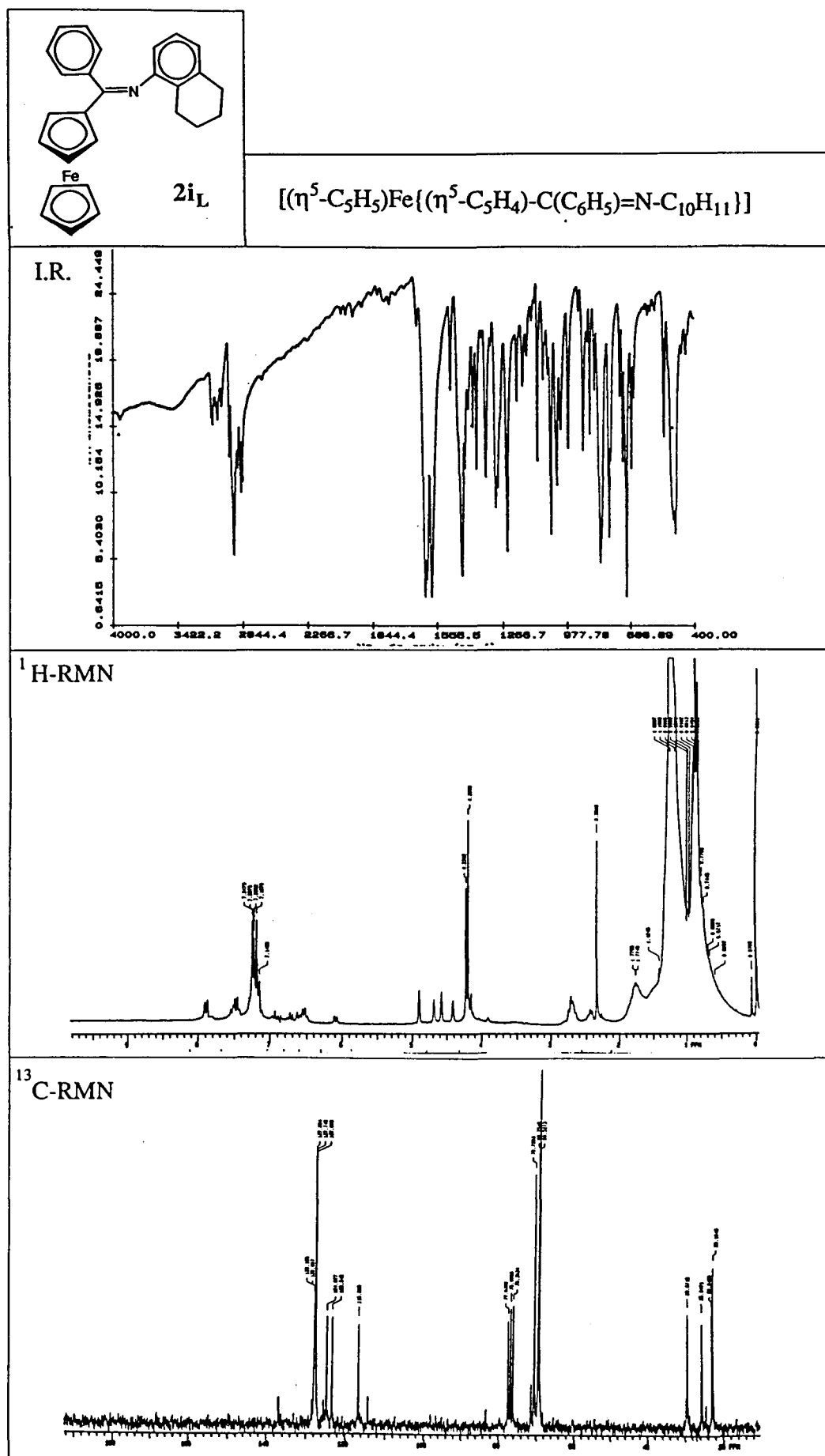




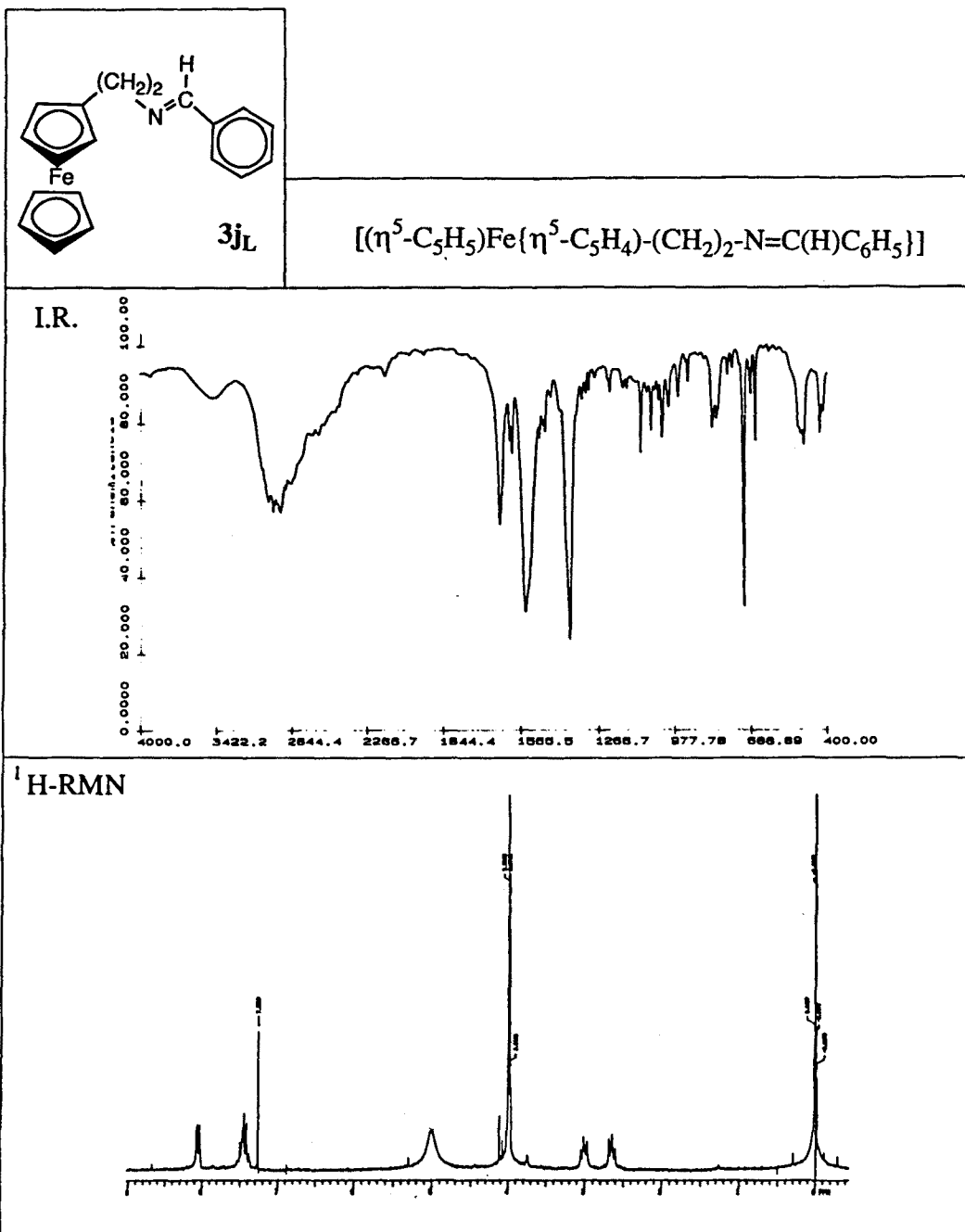


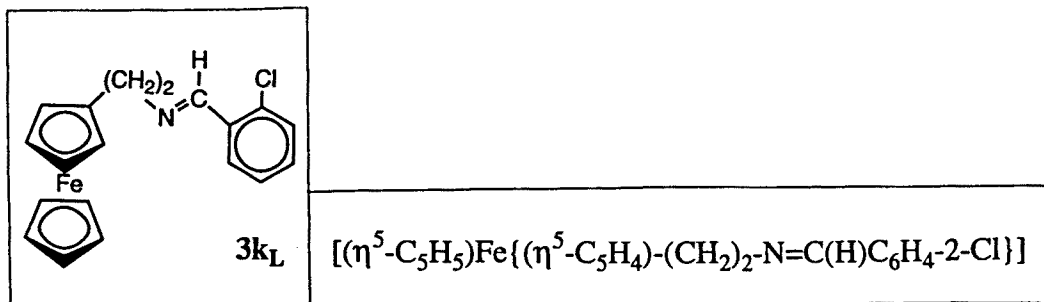




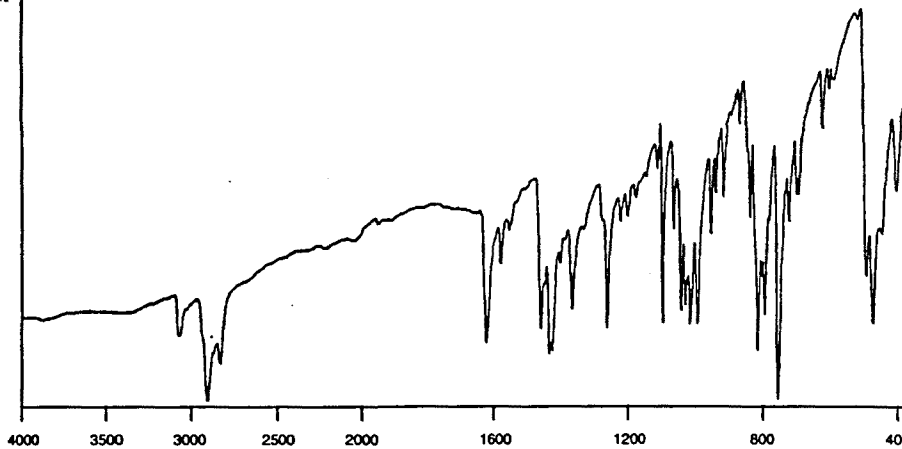




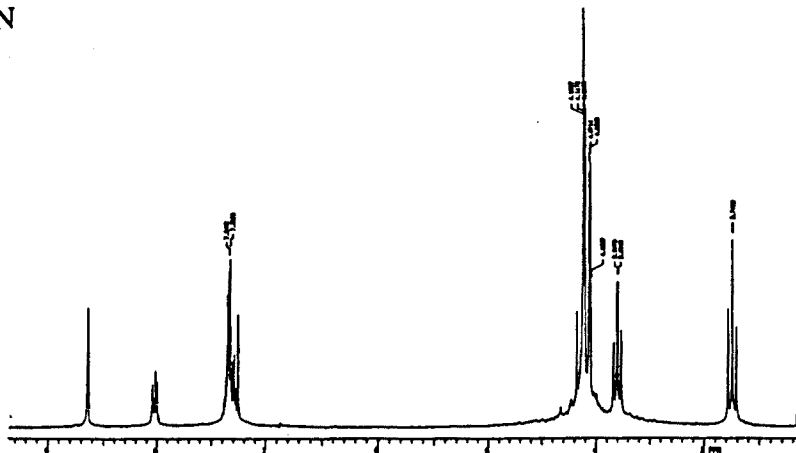




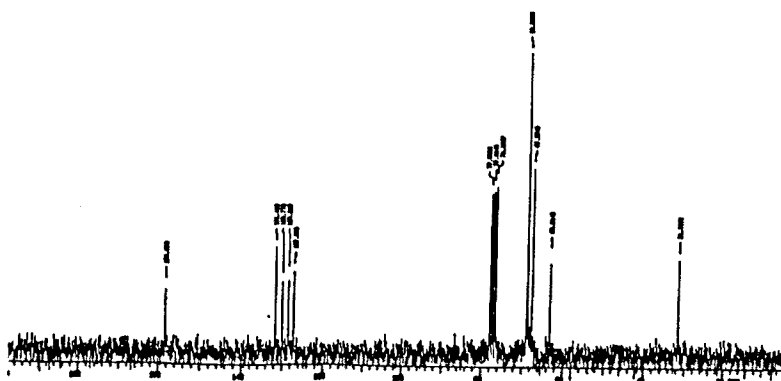
I.R.

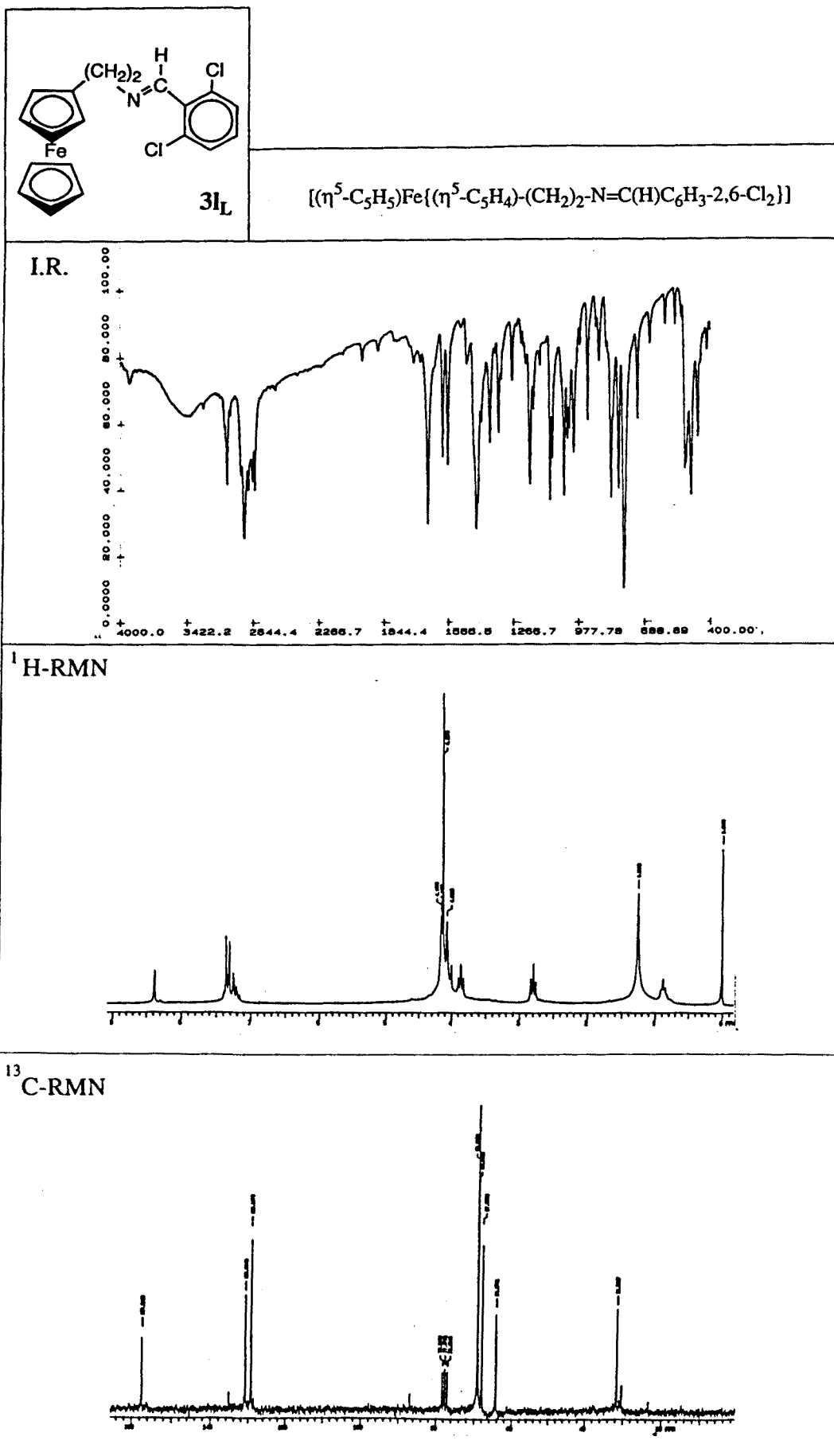


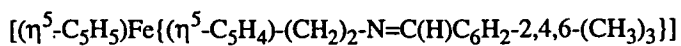
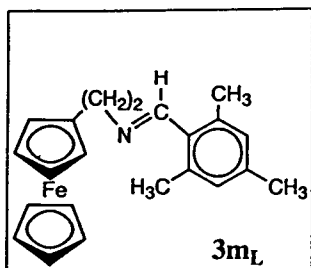
<sup>1</sup>H-RMN



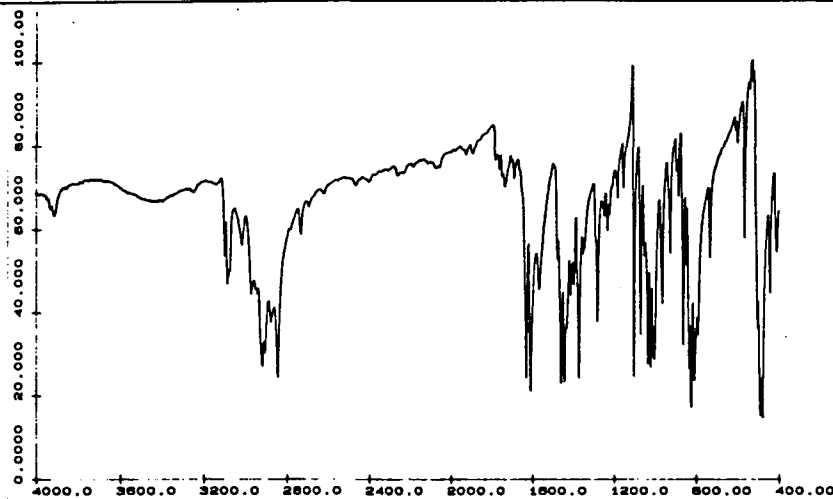
<sup>13</sup>C-RMN



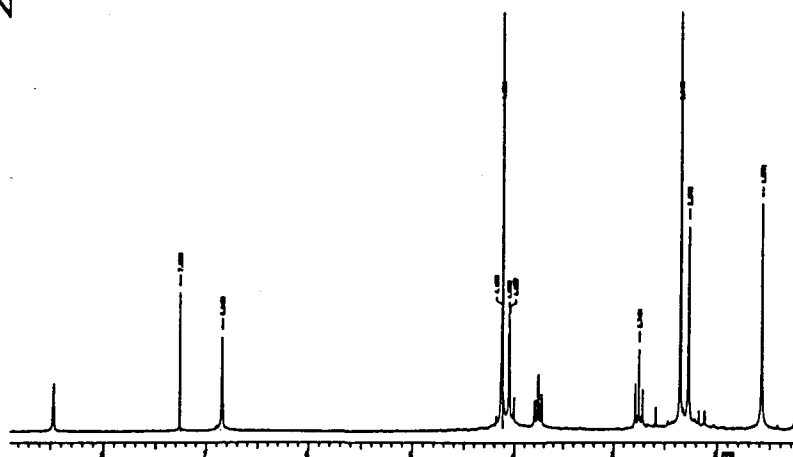




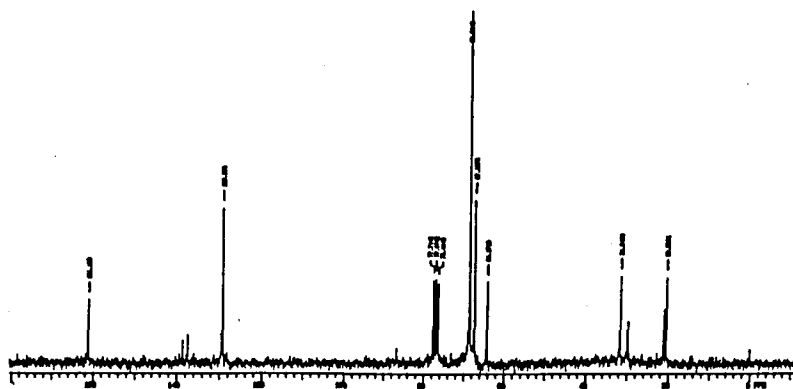
I.R.

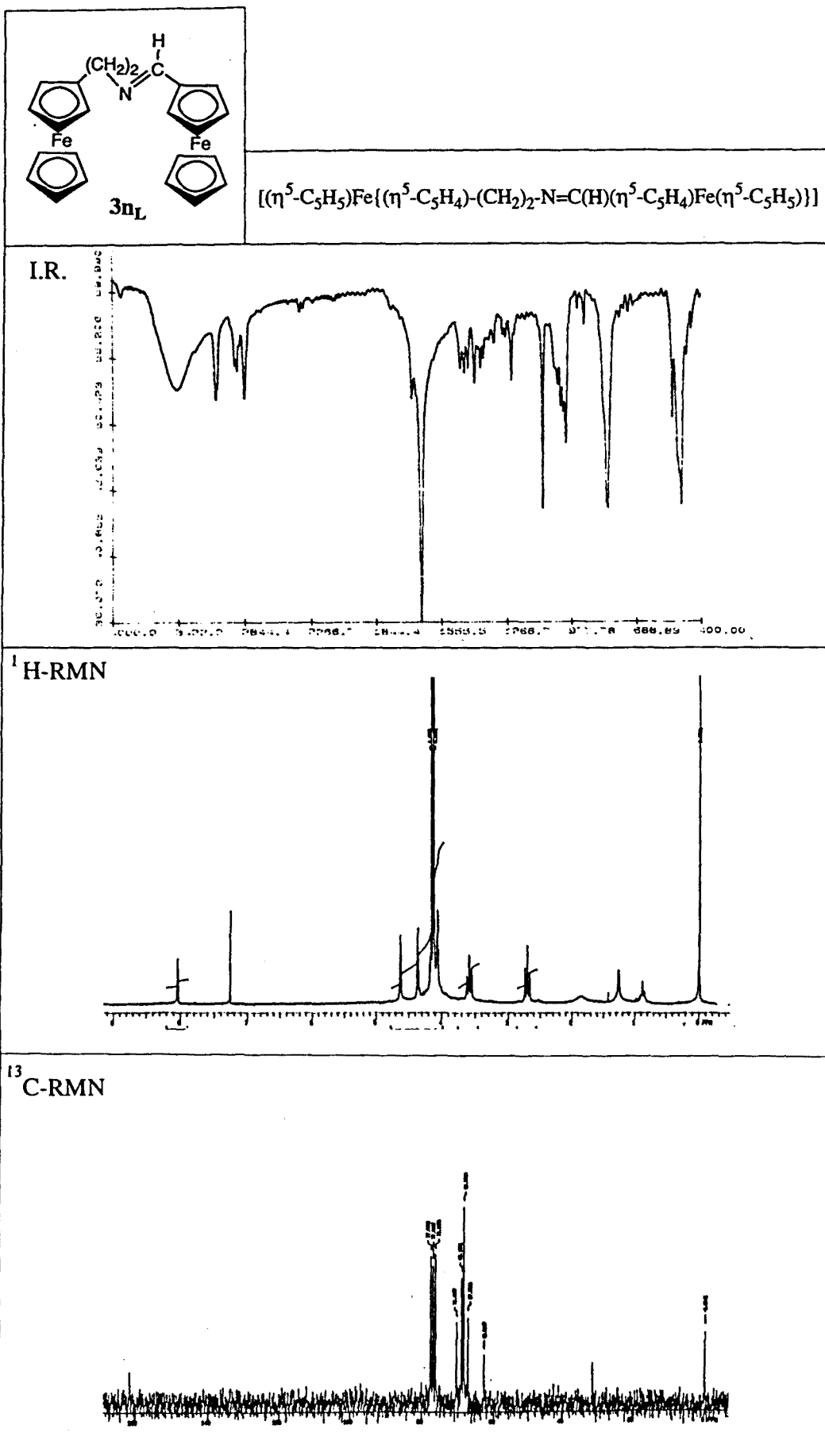


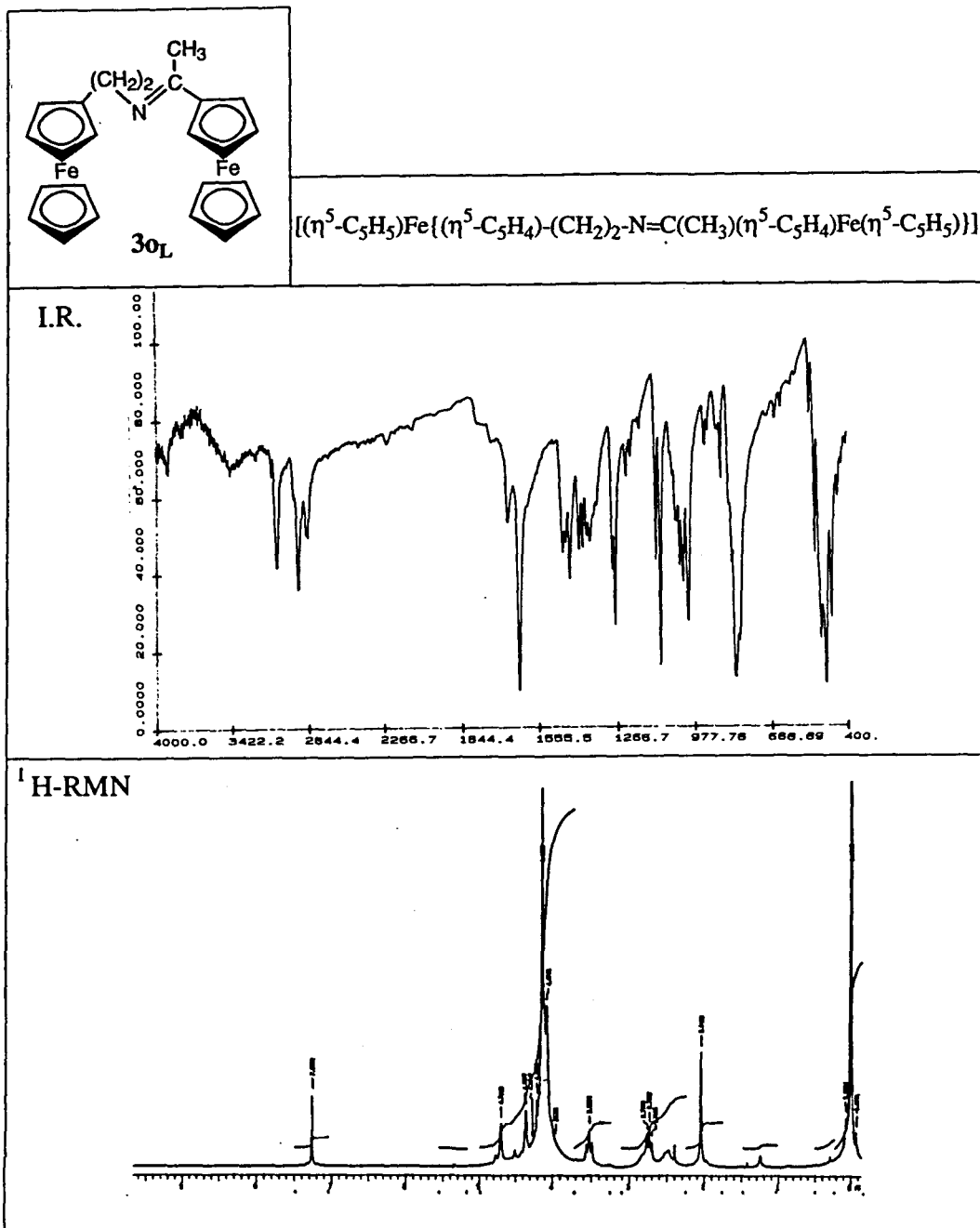
<sup>1</sup>H-RMN

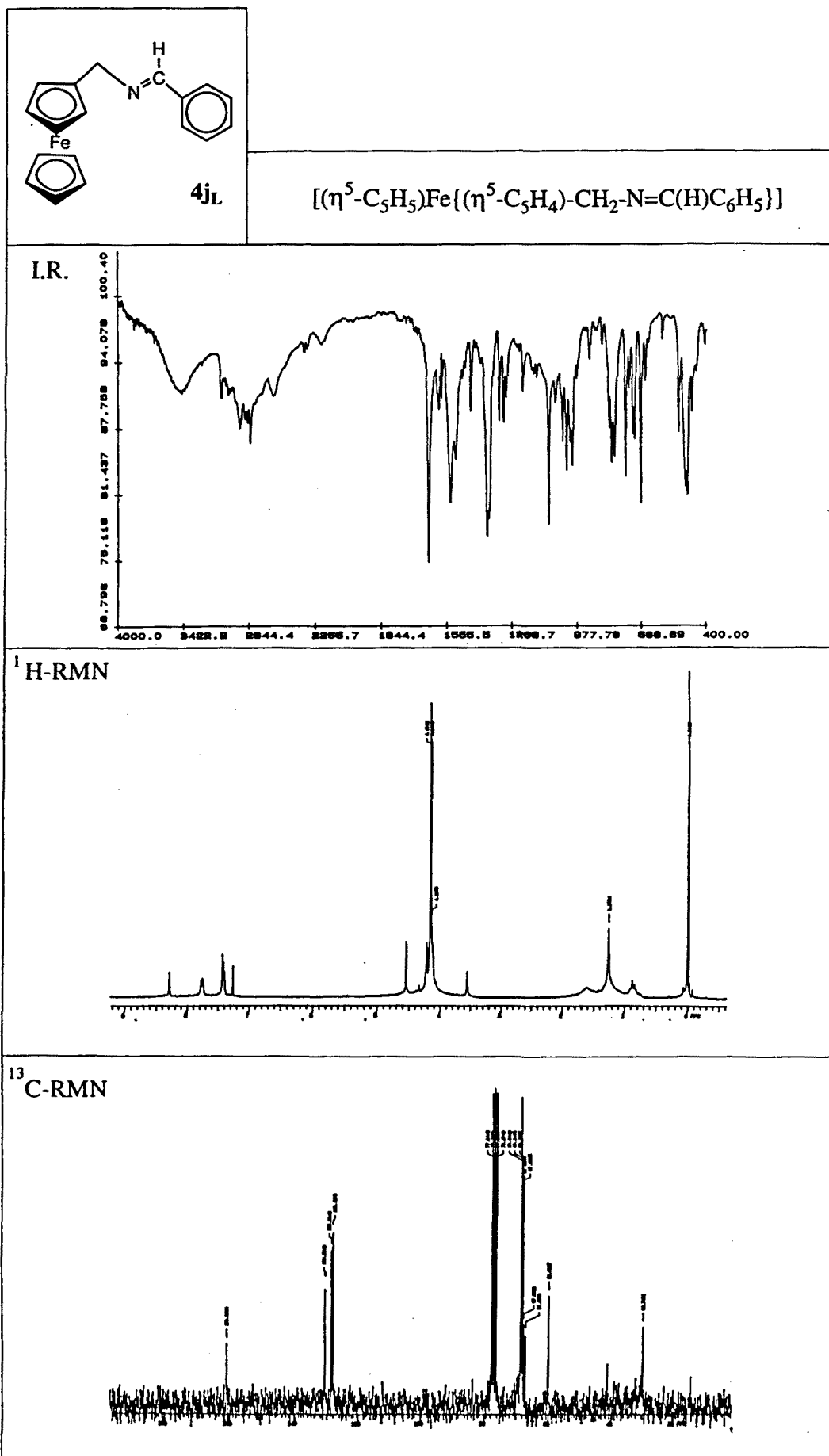


<sup>13</sup>C-RMN

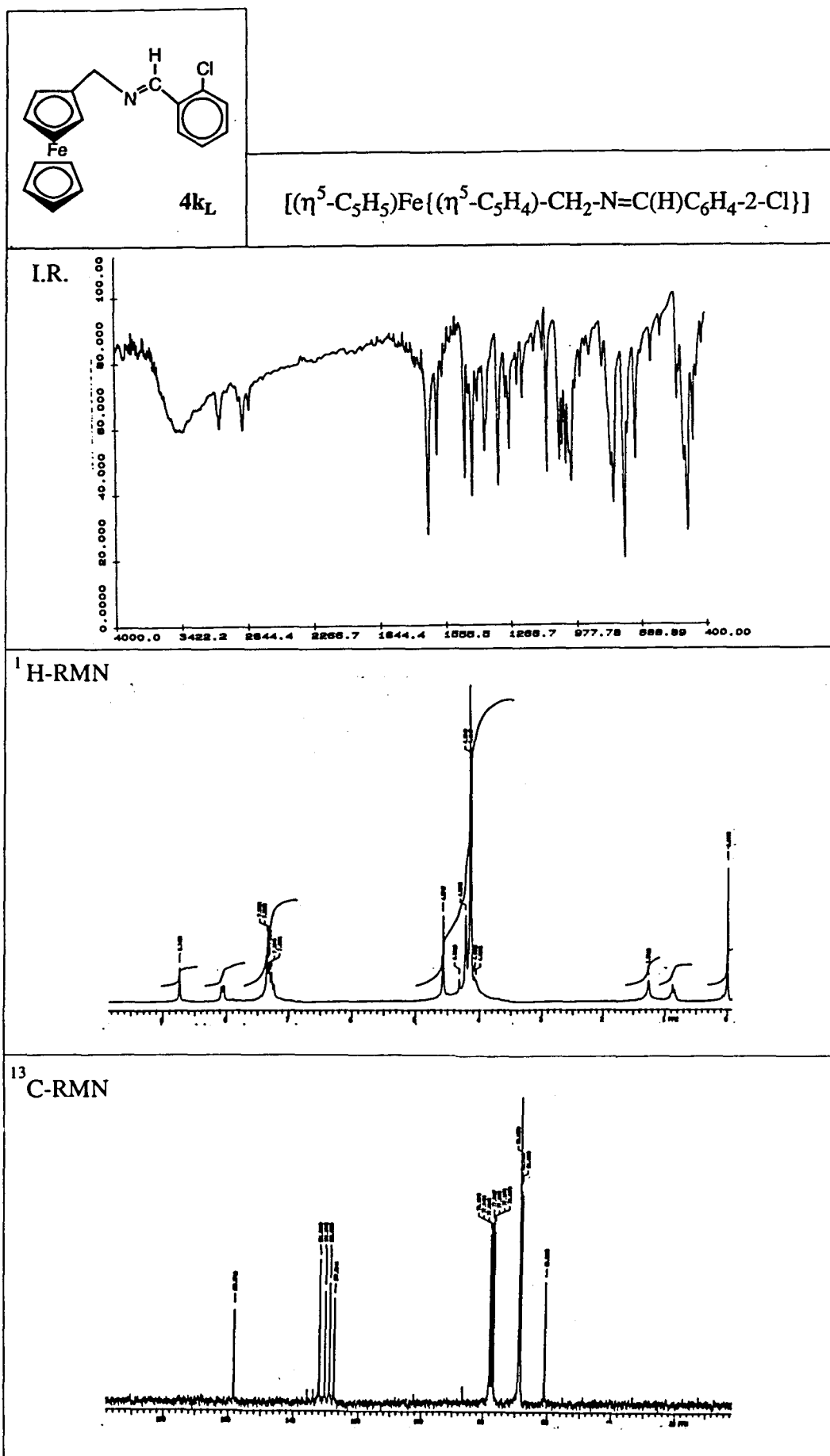


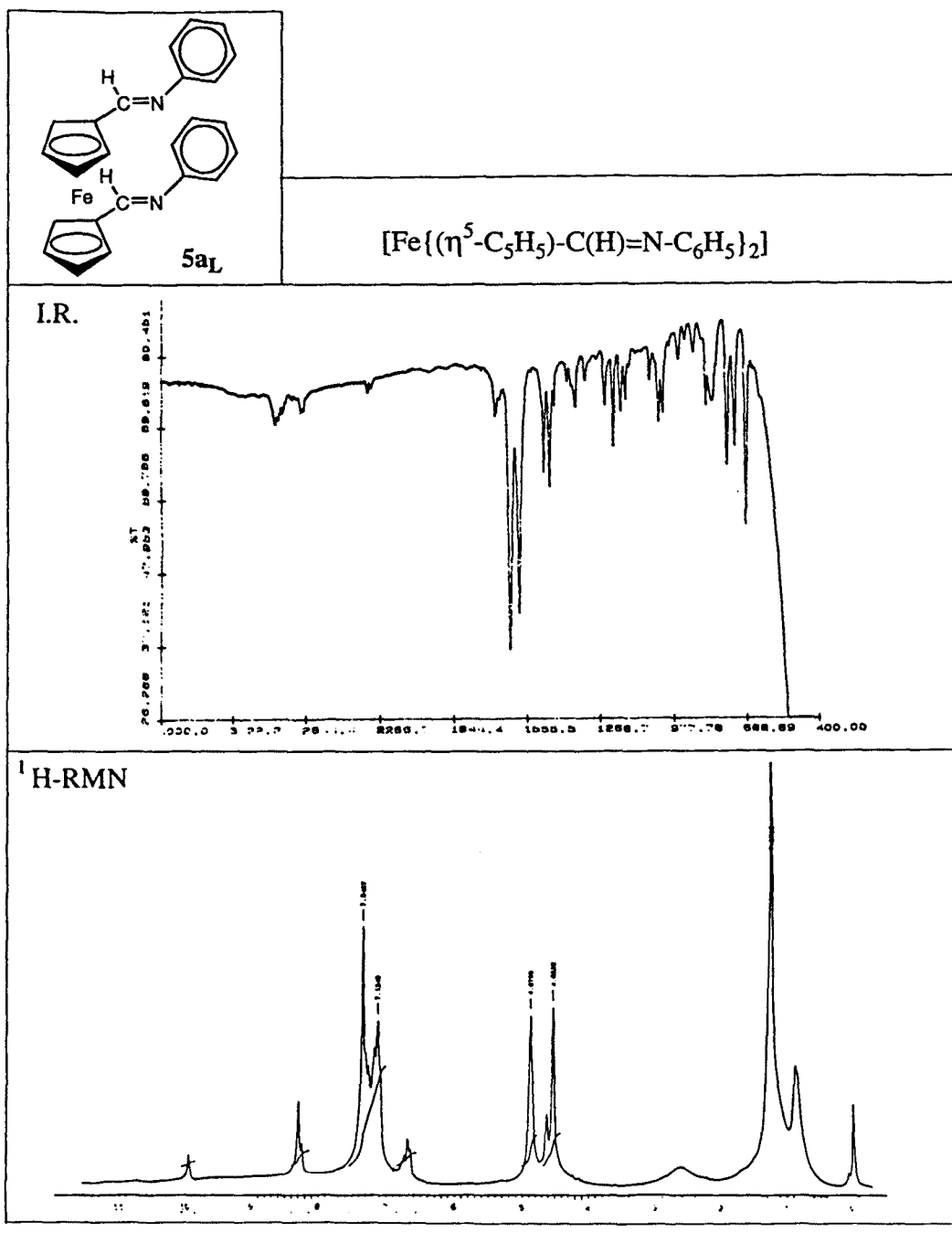


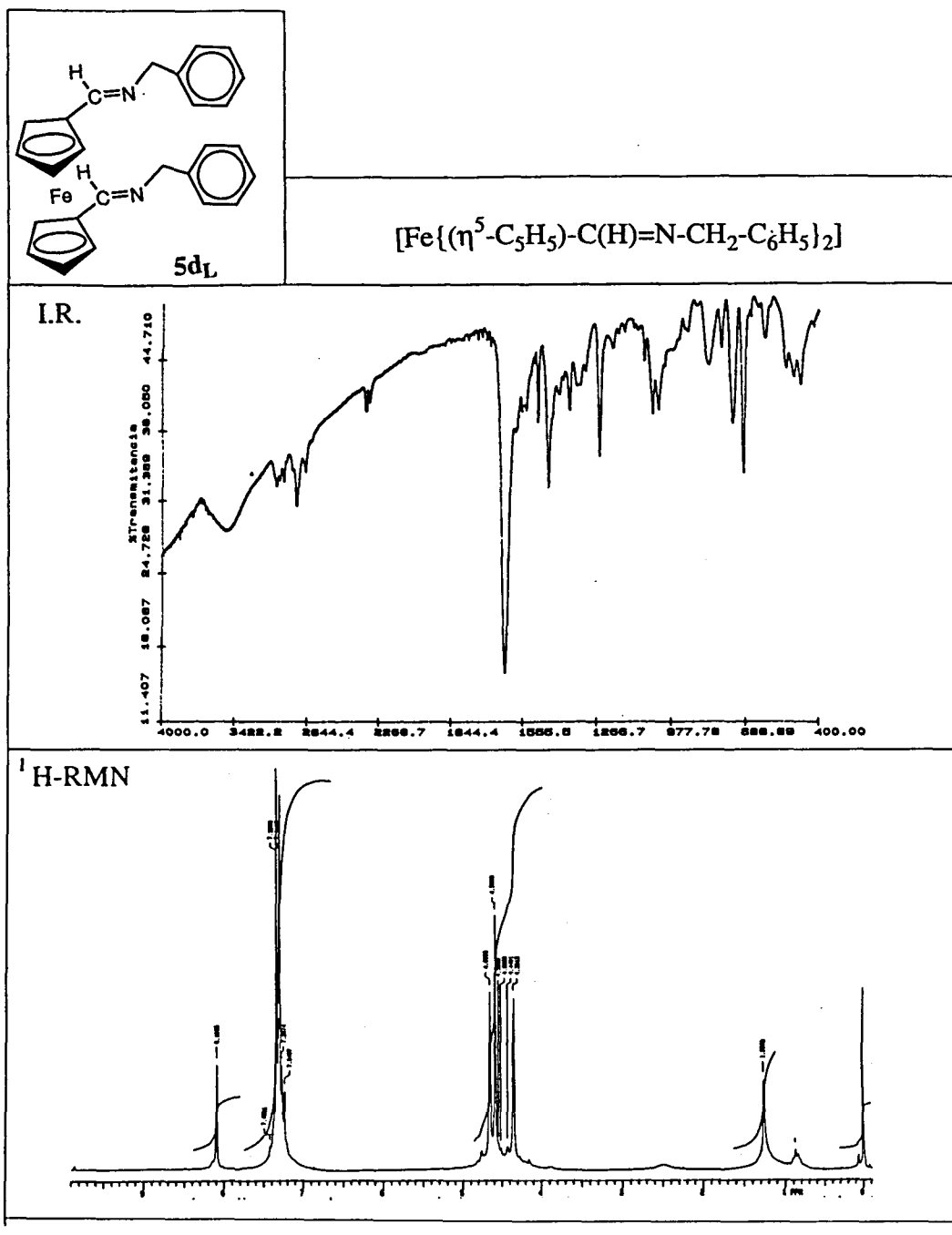


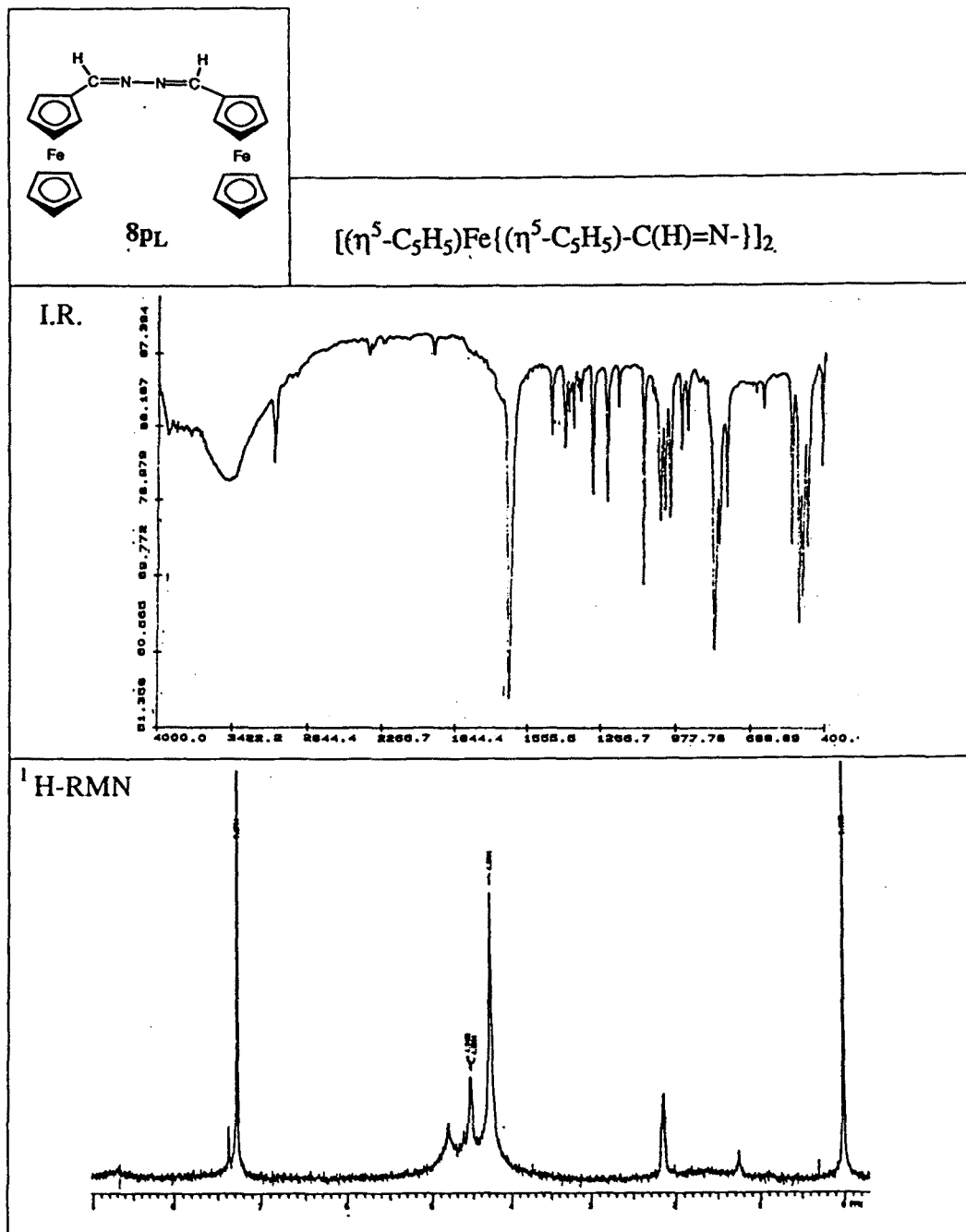


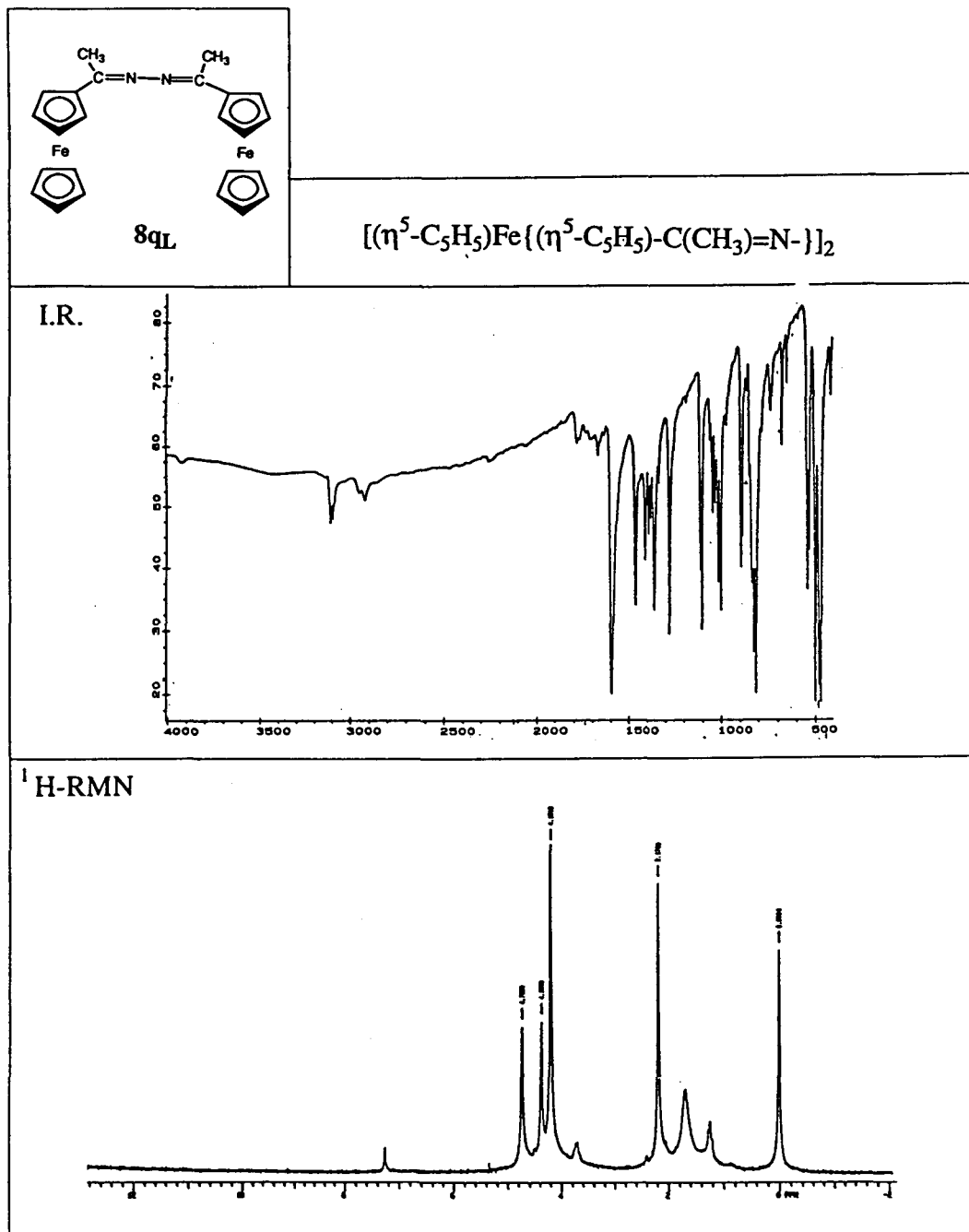


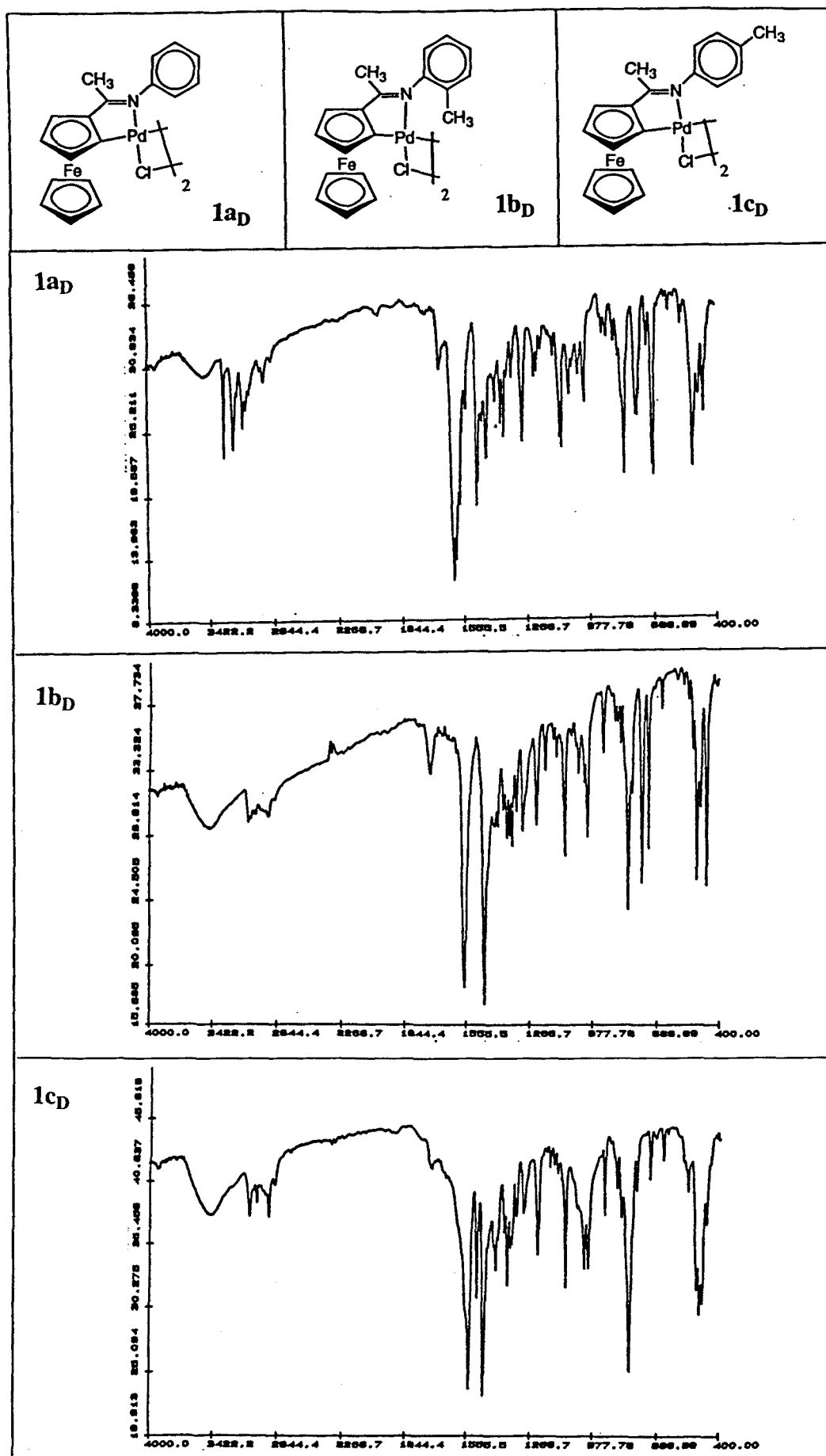


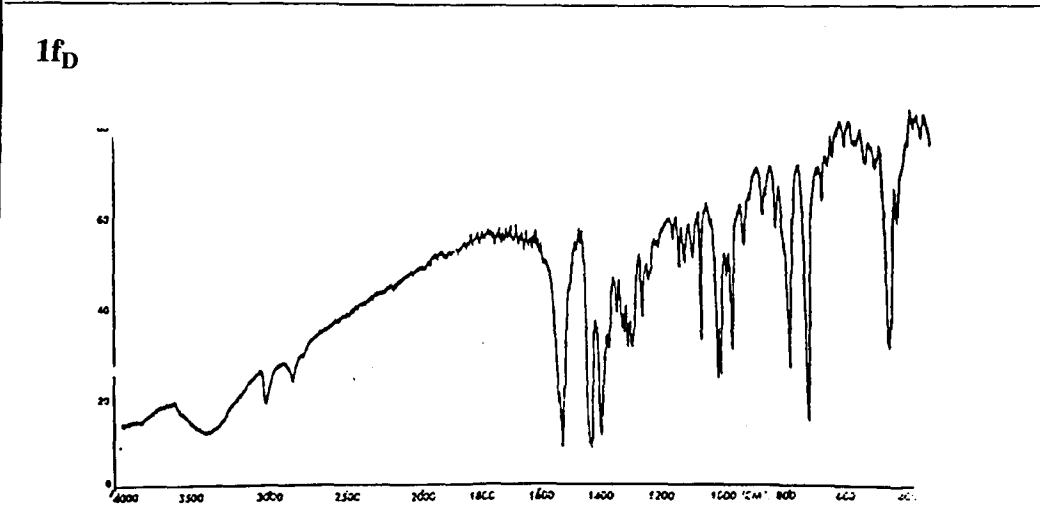
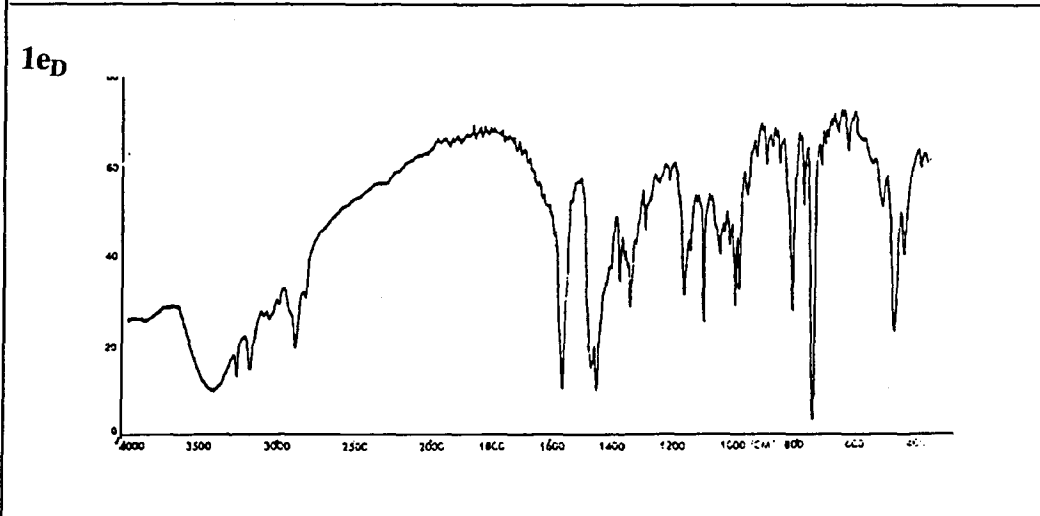
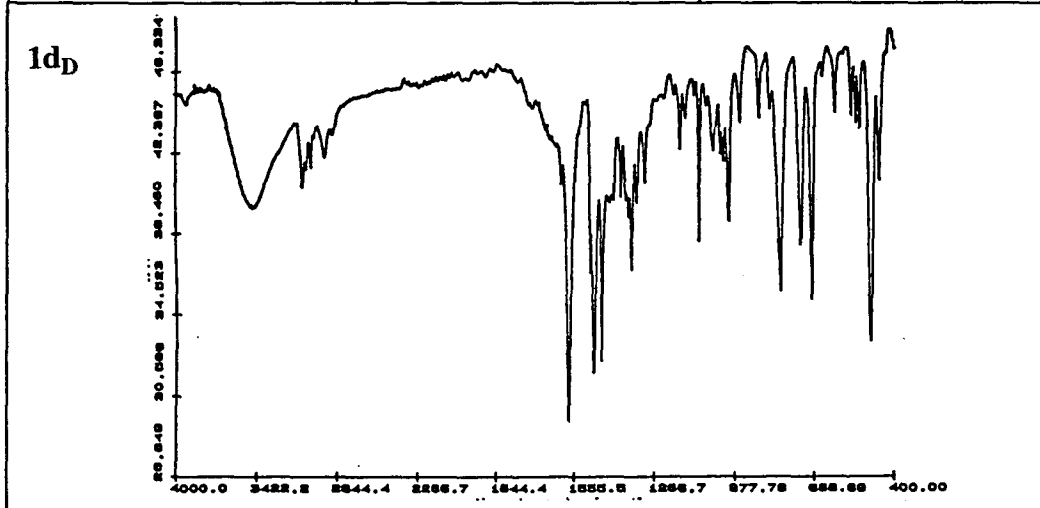
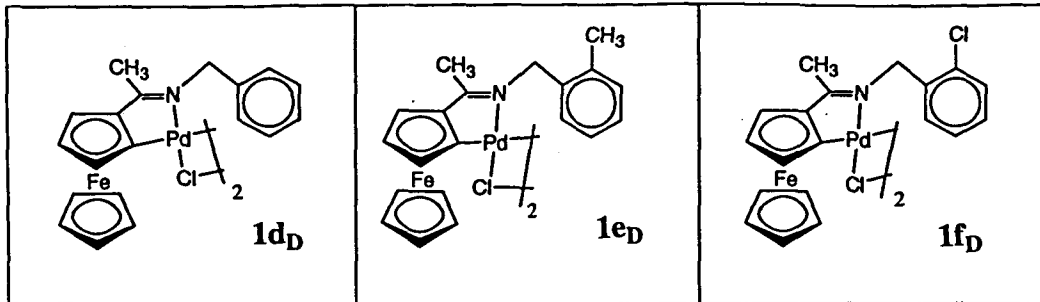


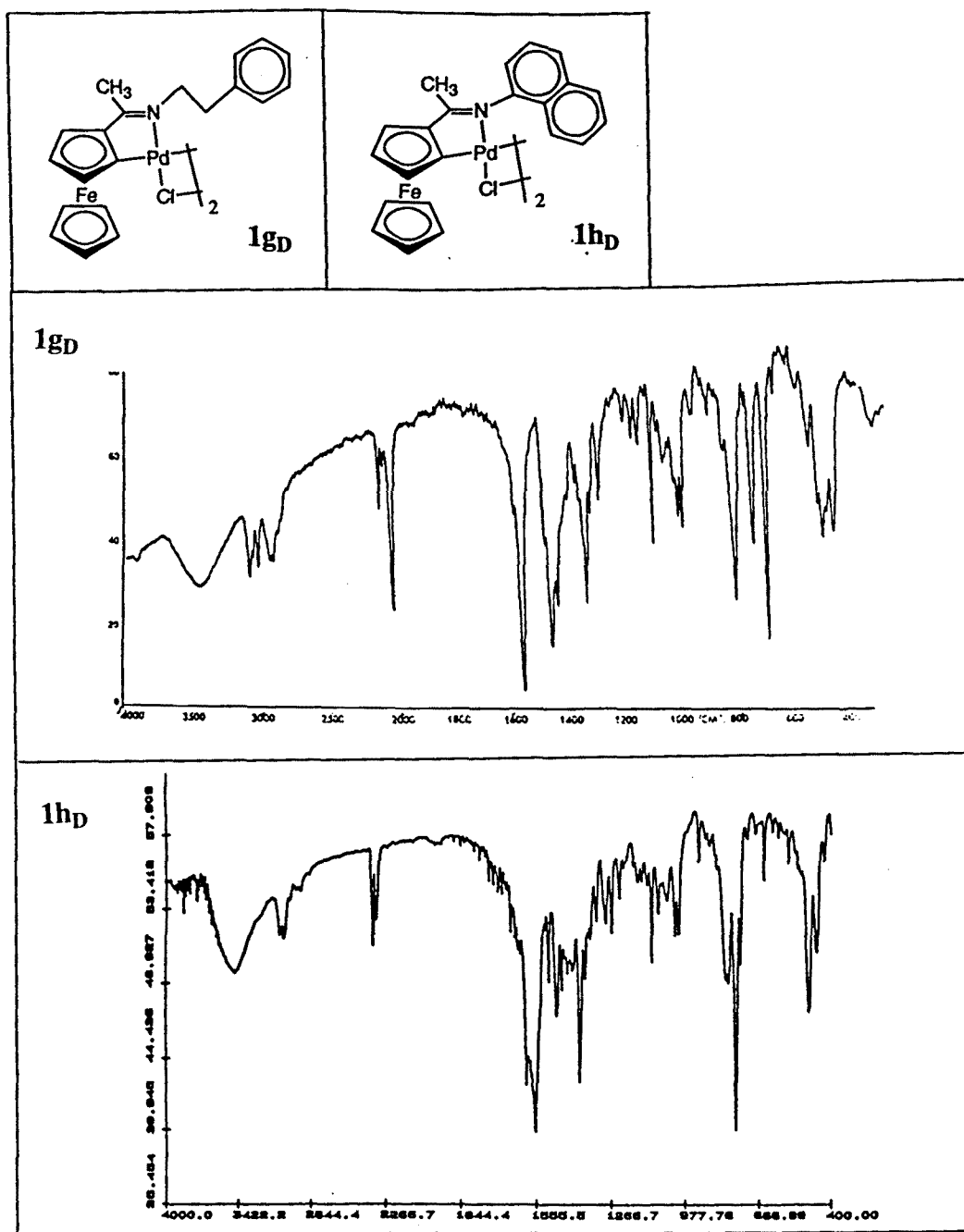




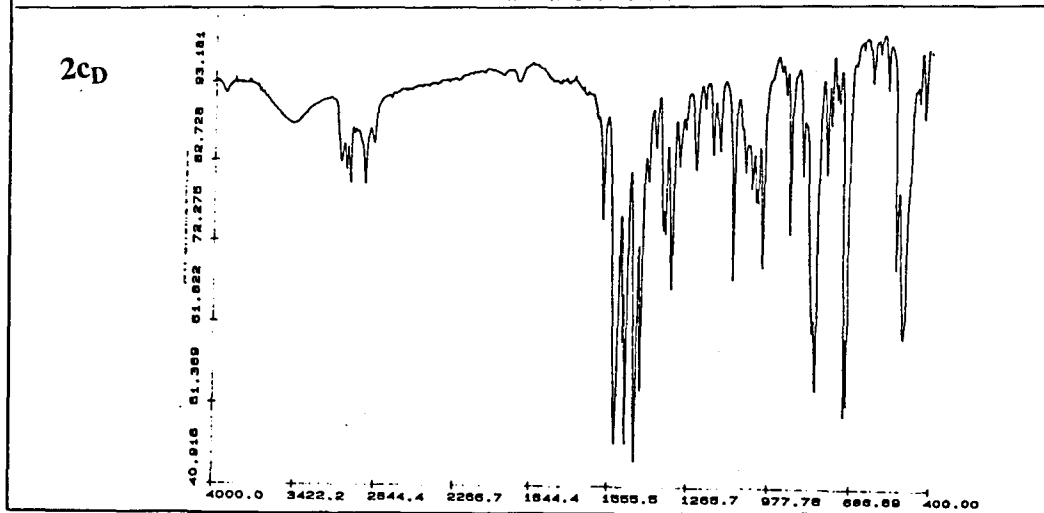
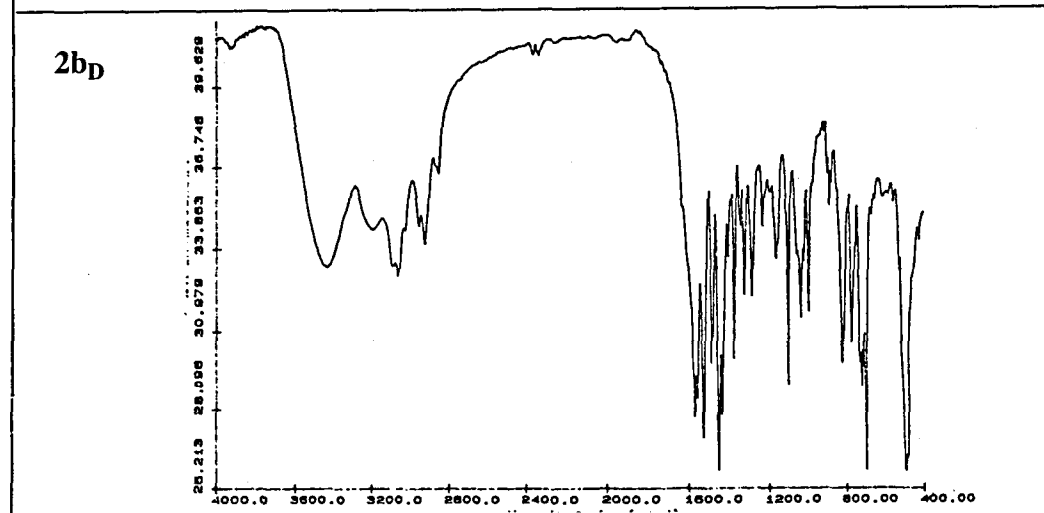
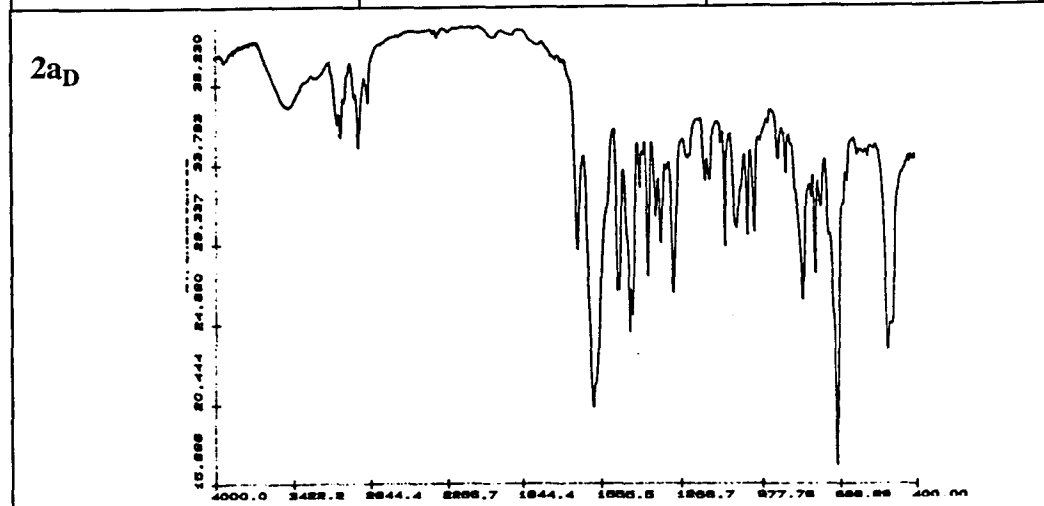
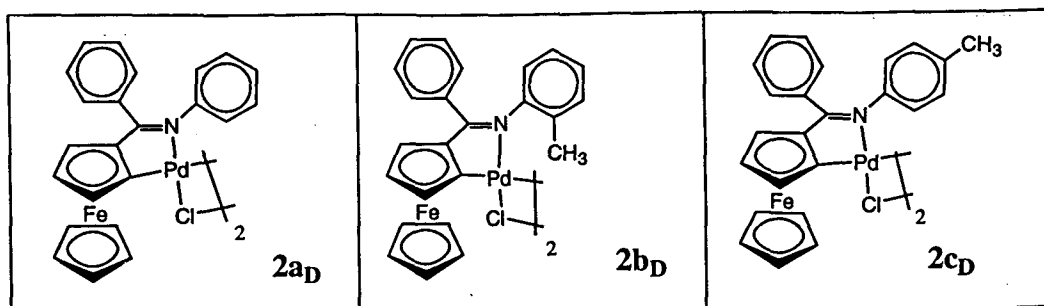


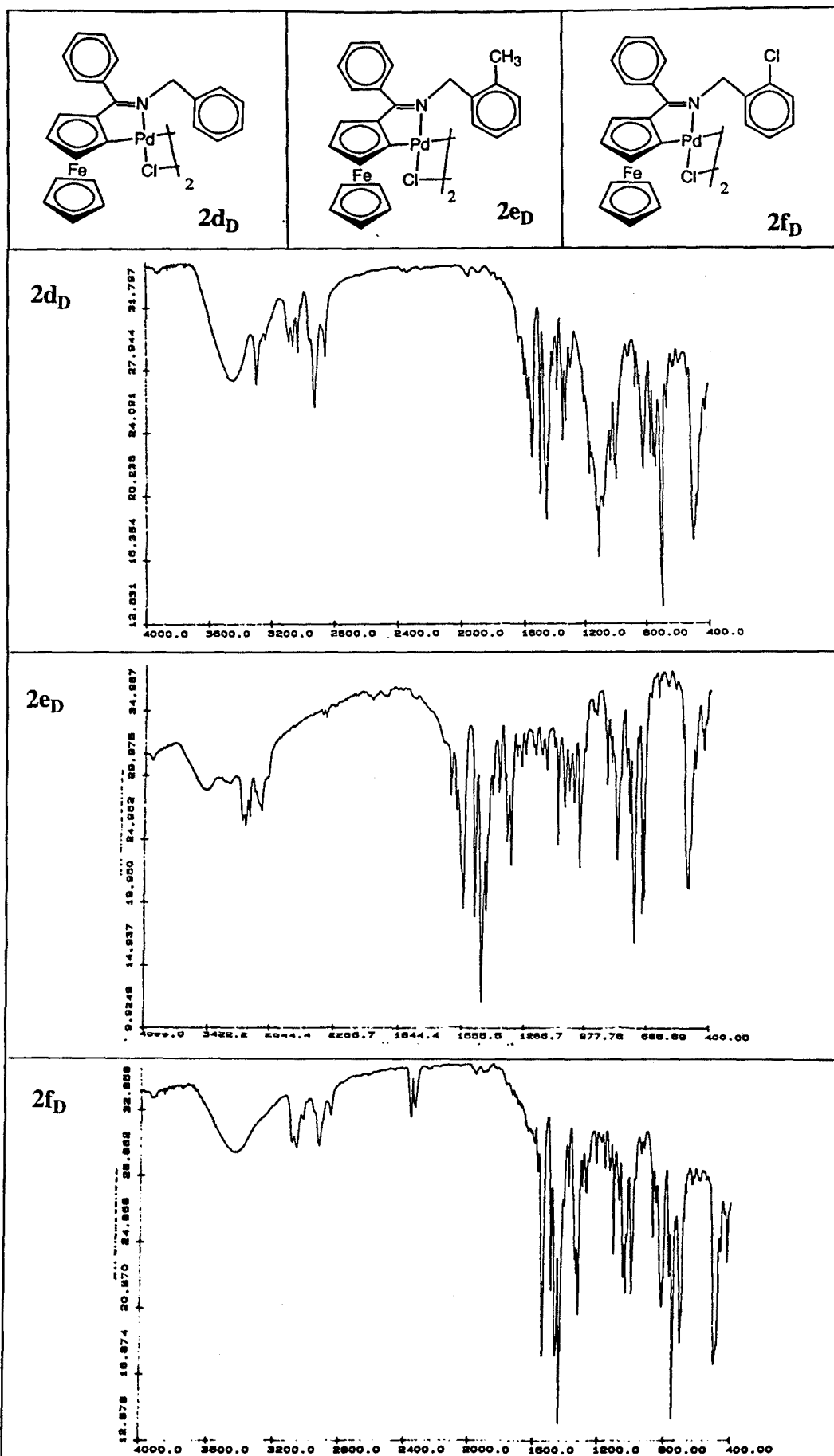


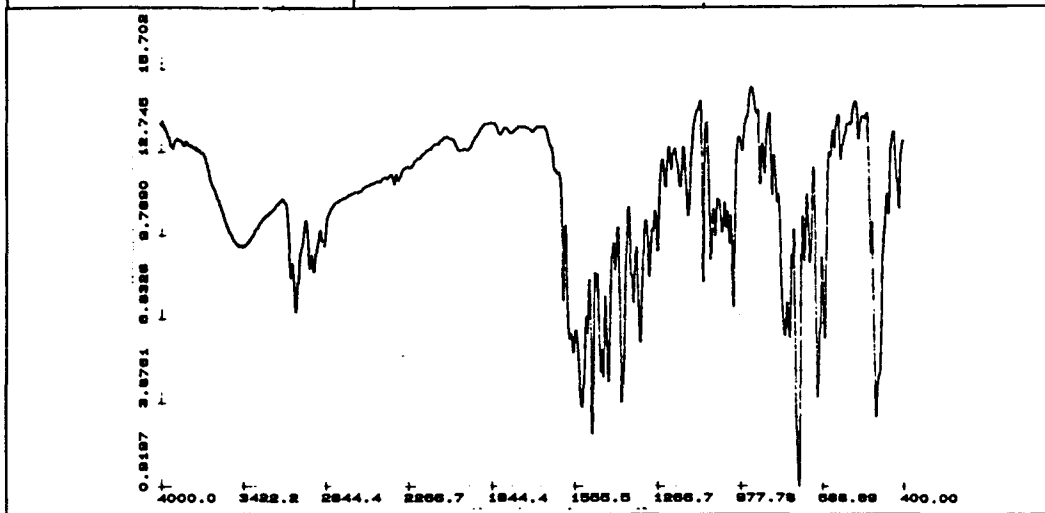
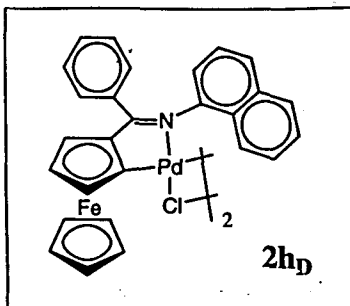


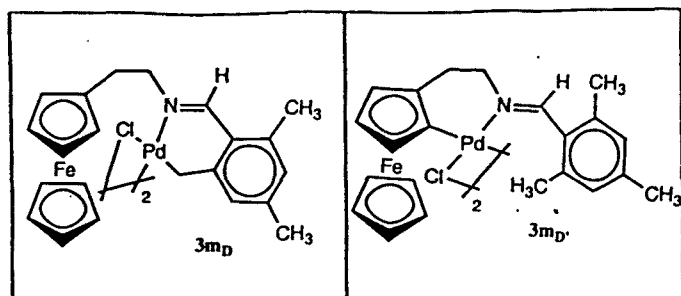




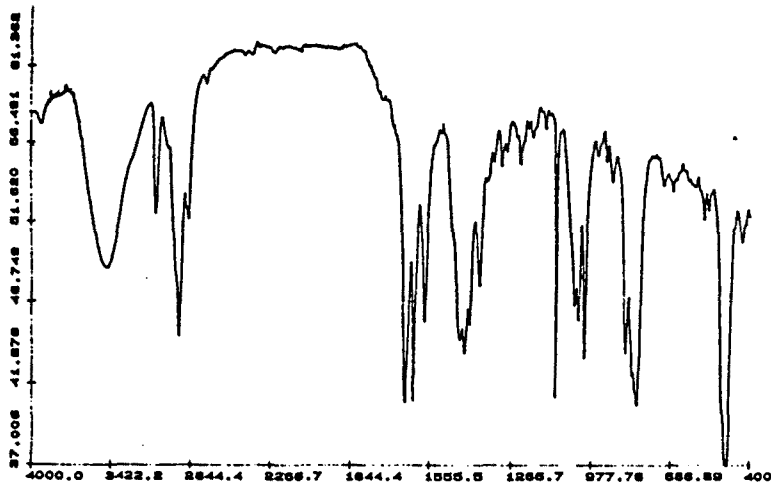
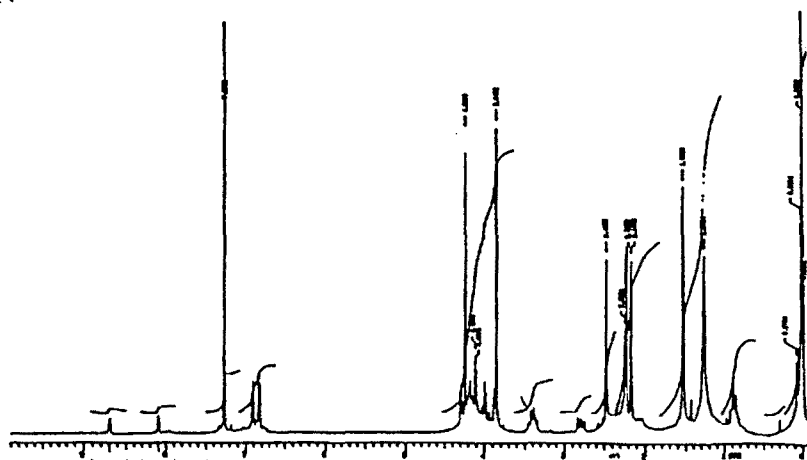


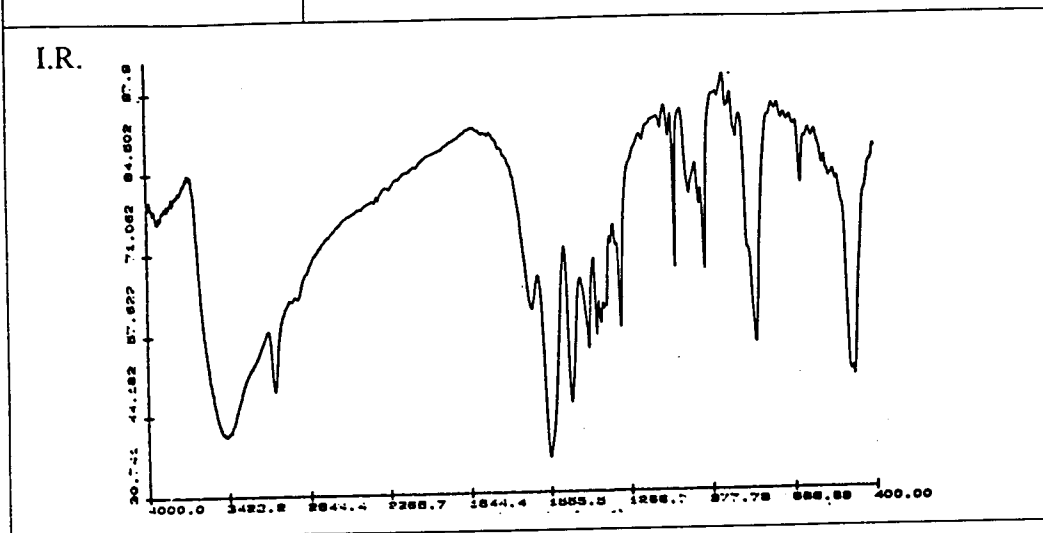
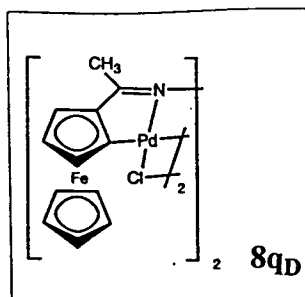


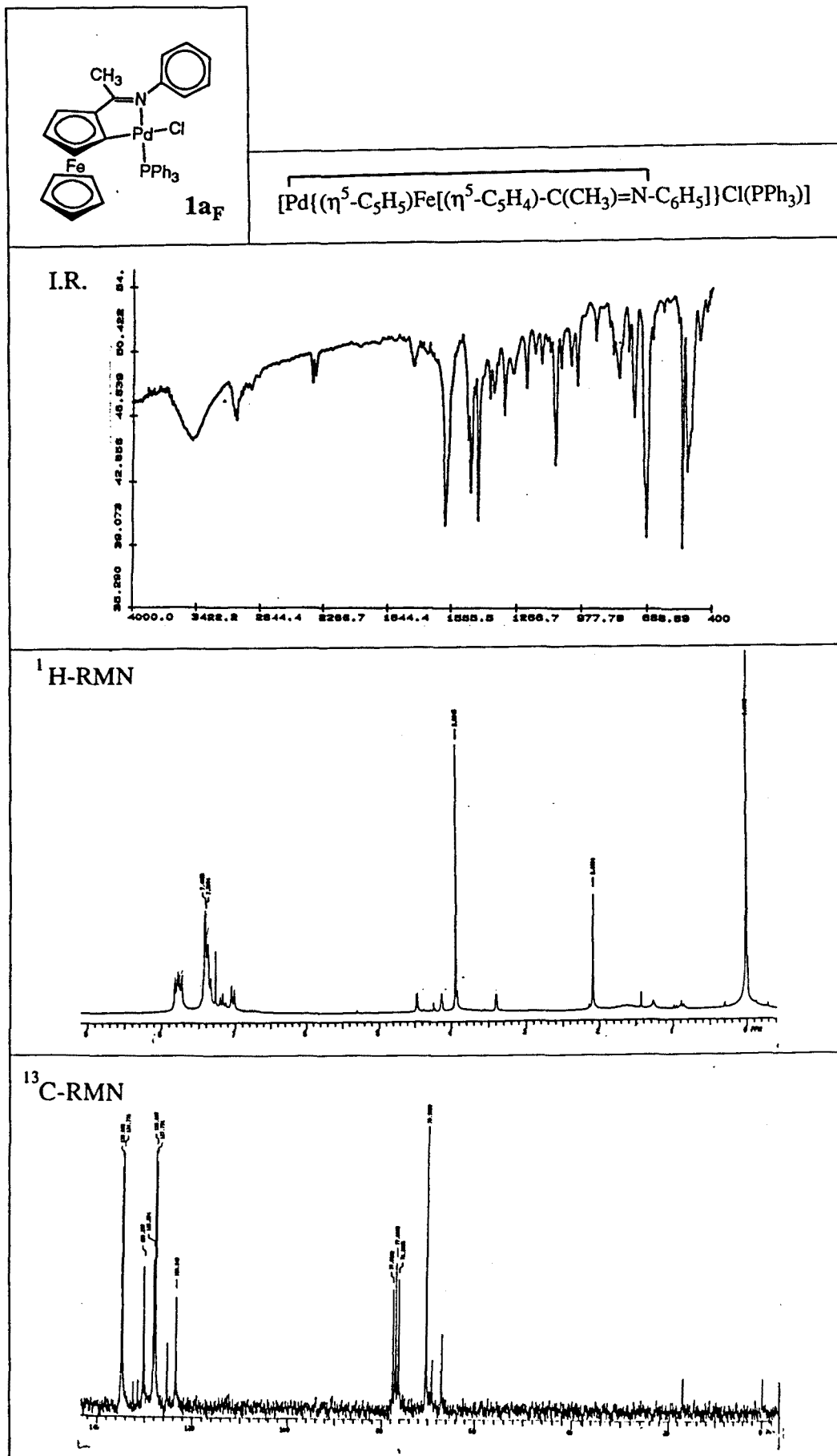


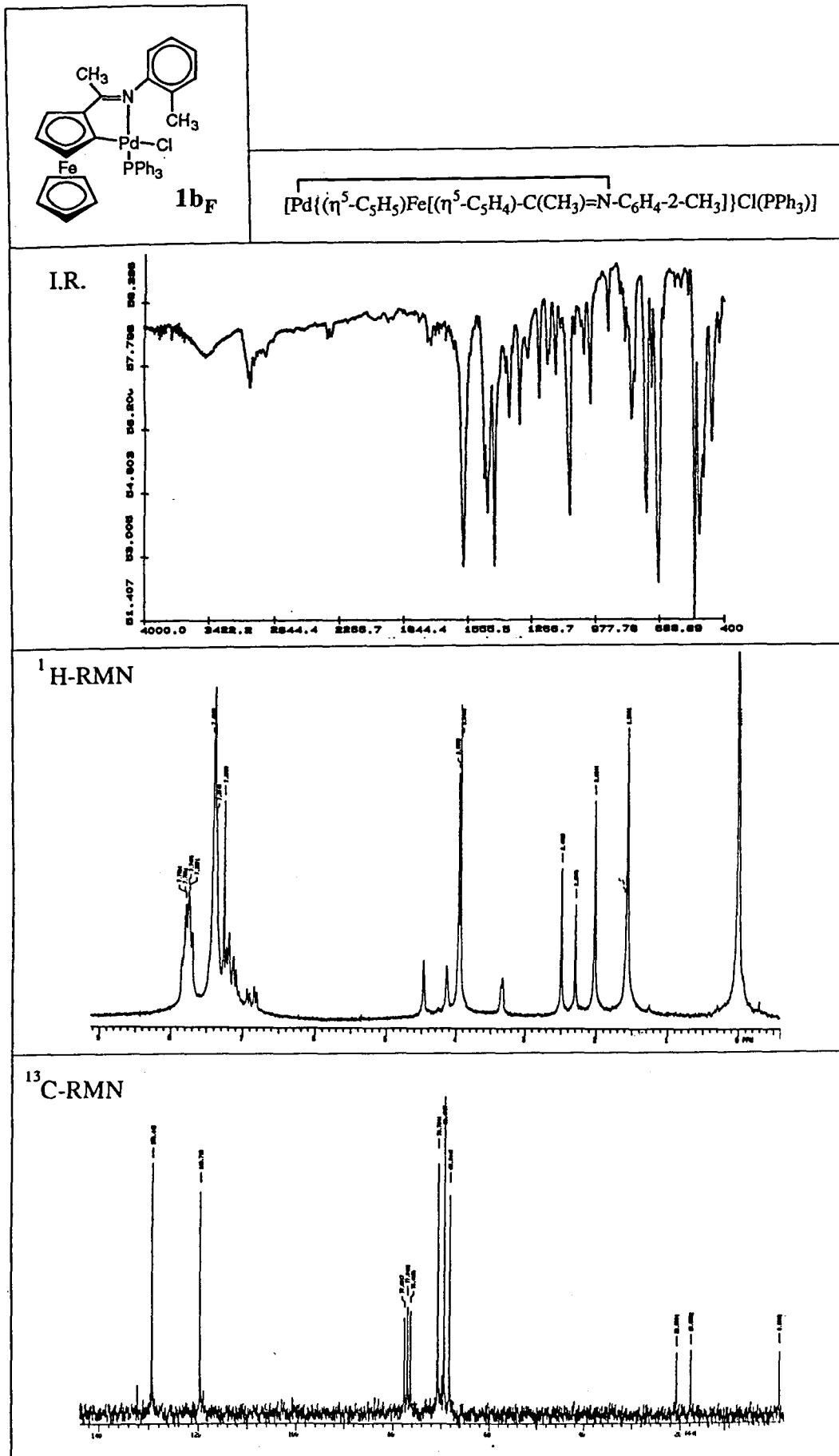


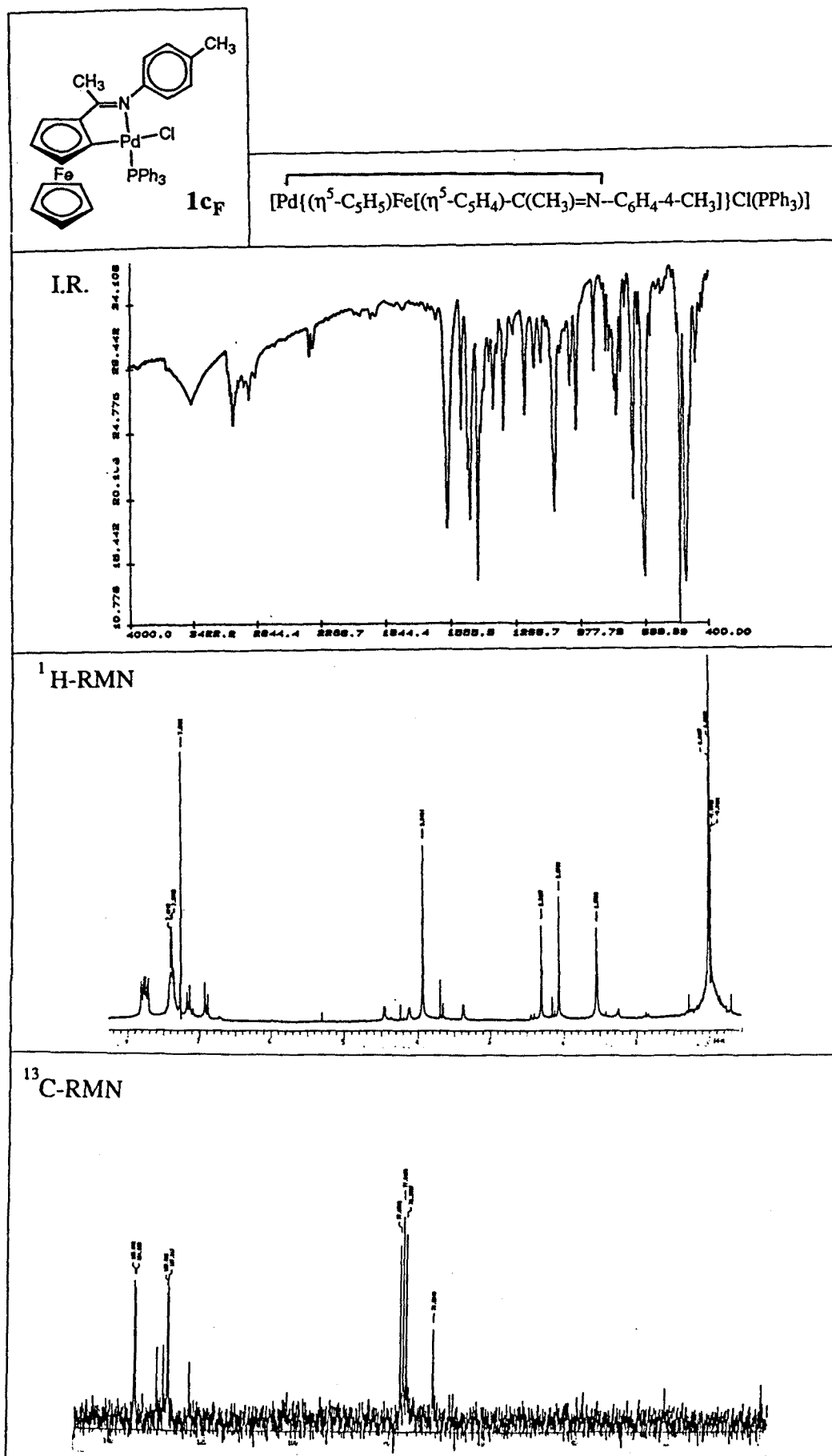
I.R.

<sup>1</sup>H-RMN

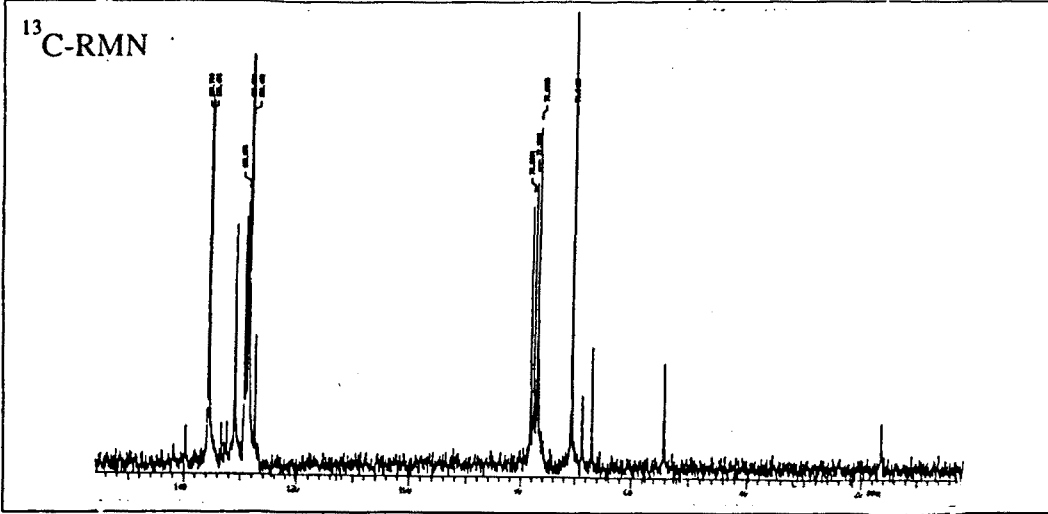
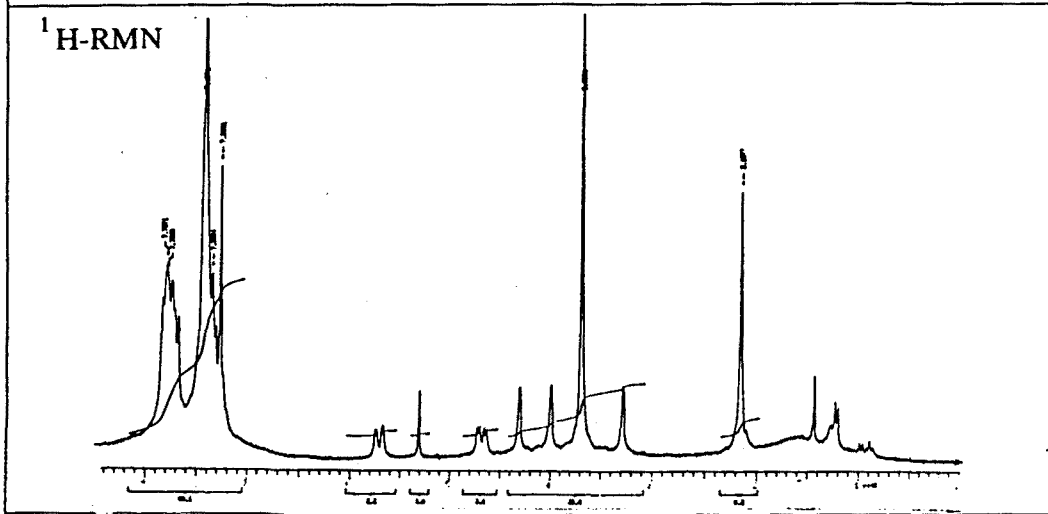
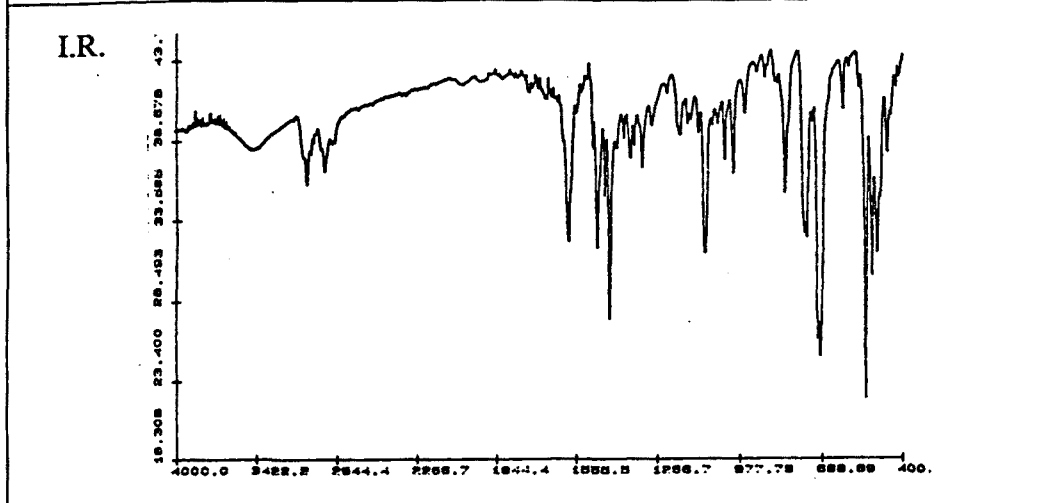
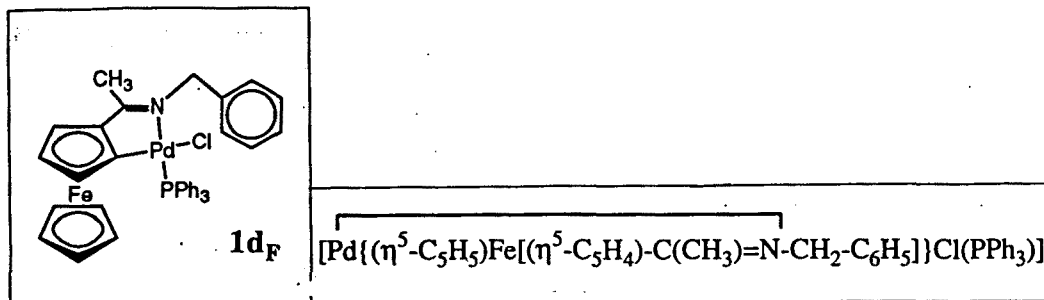


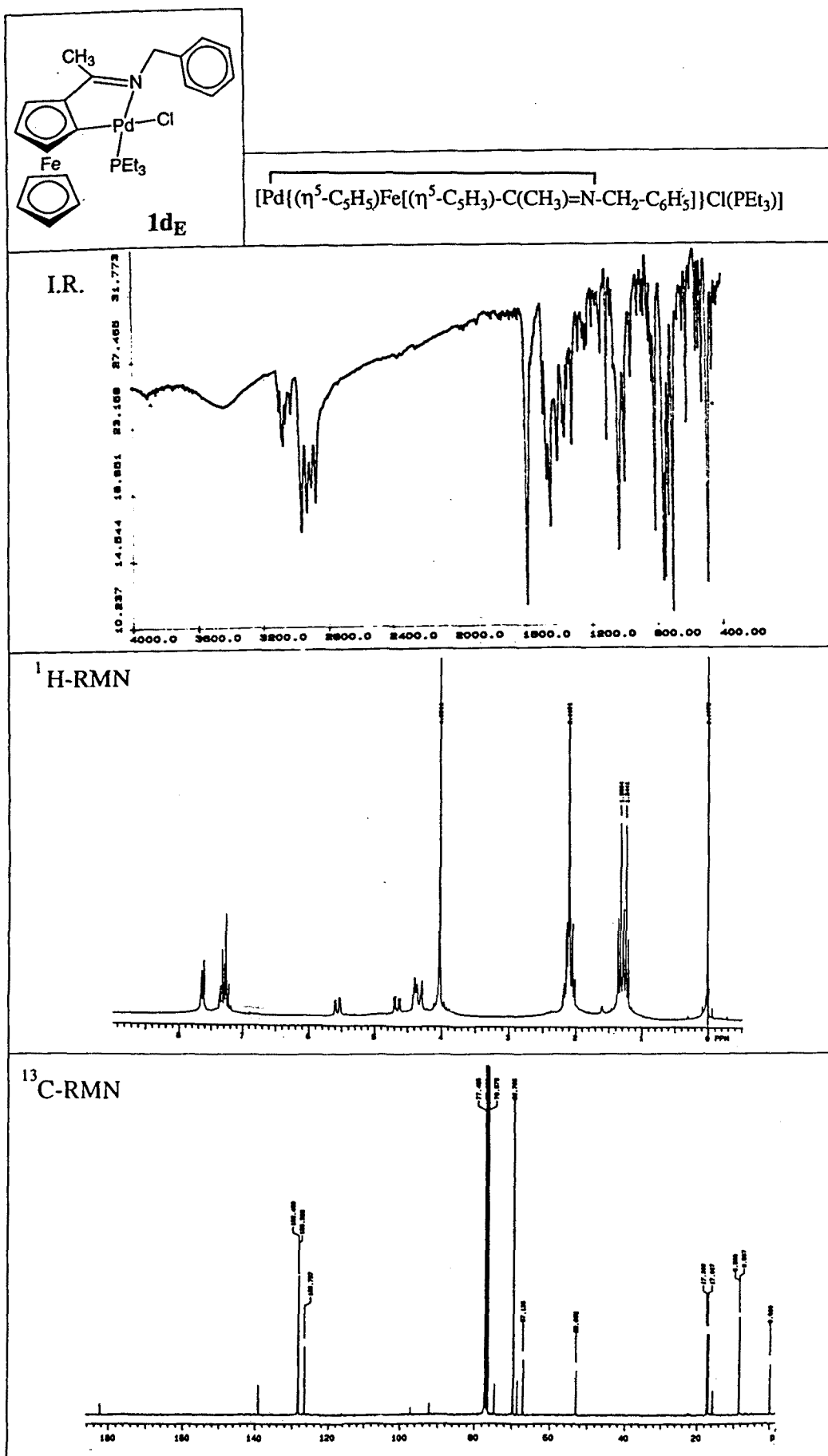


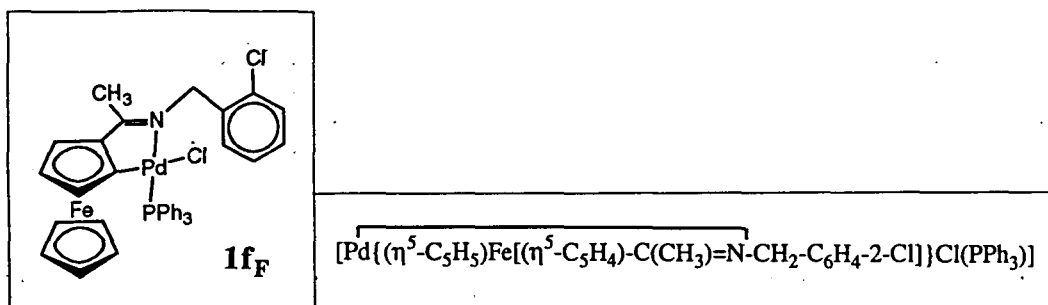




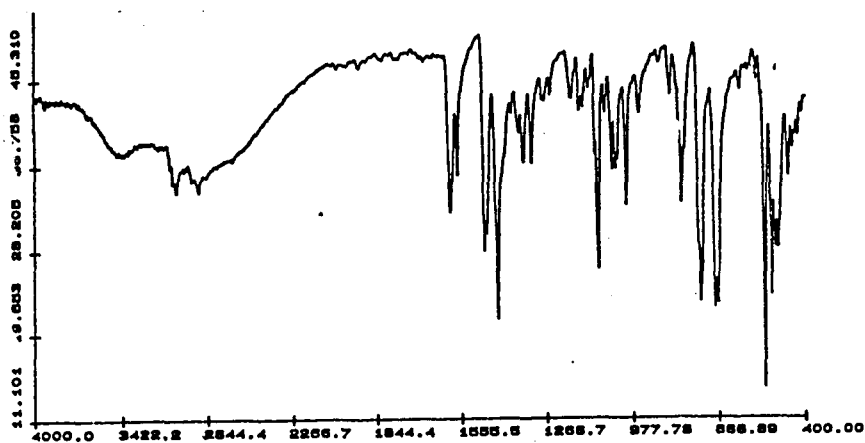
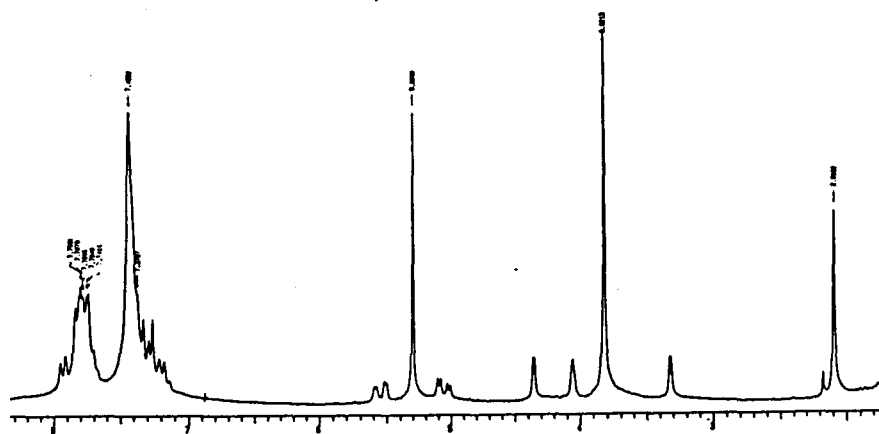
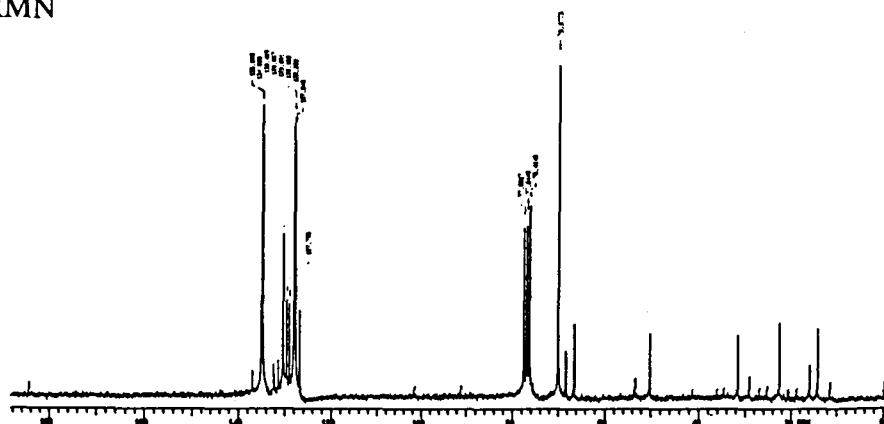


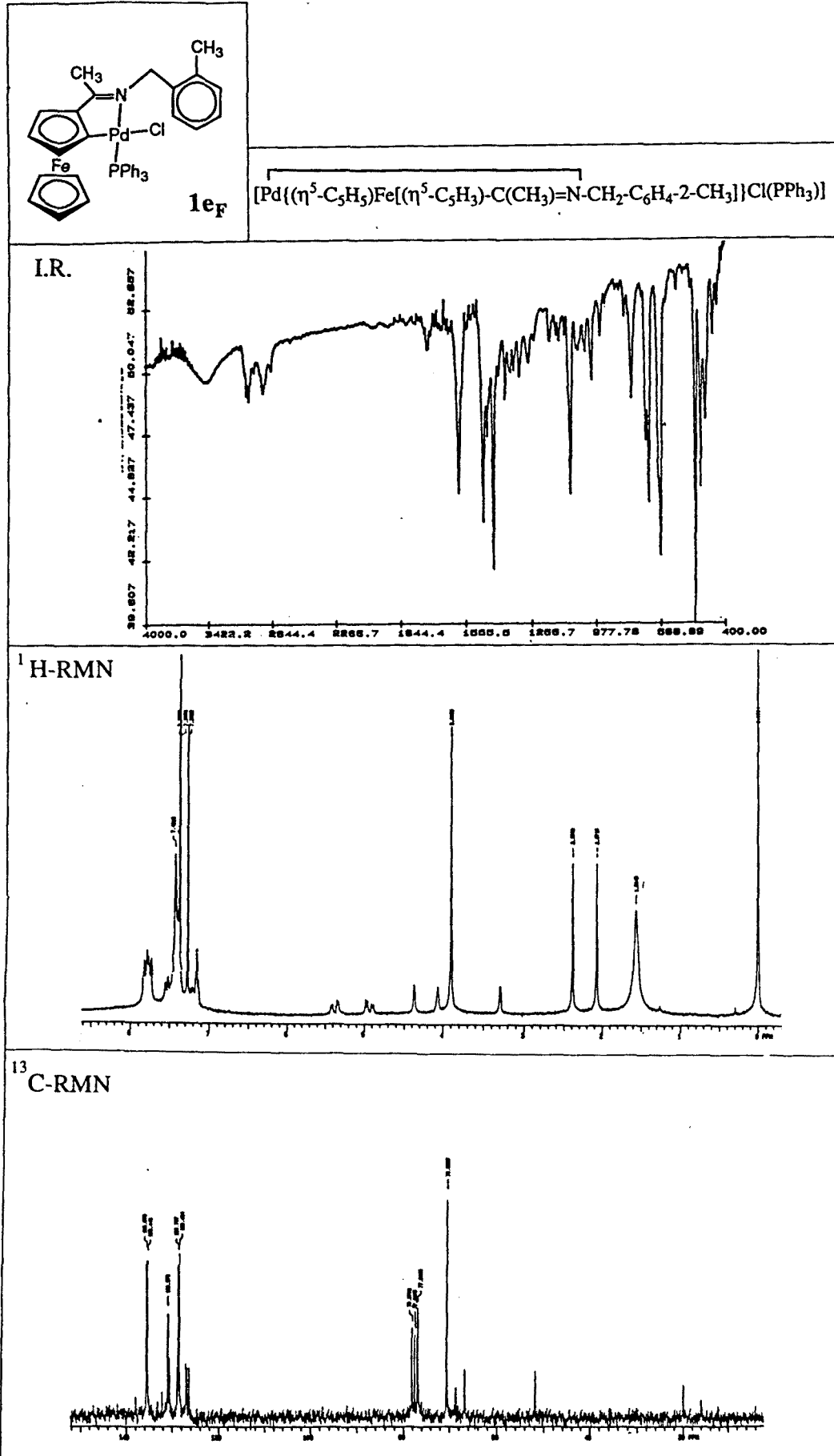


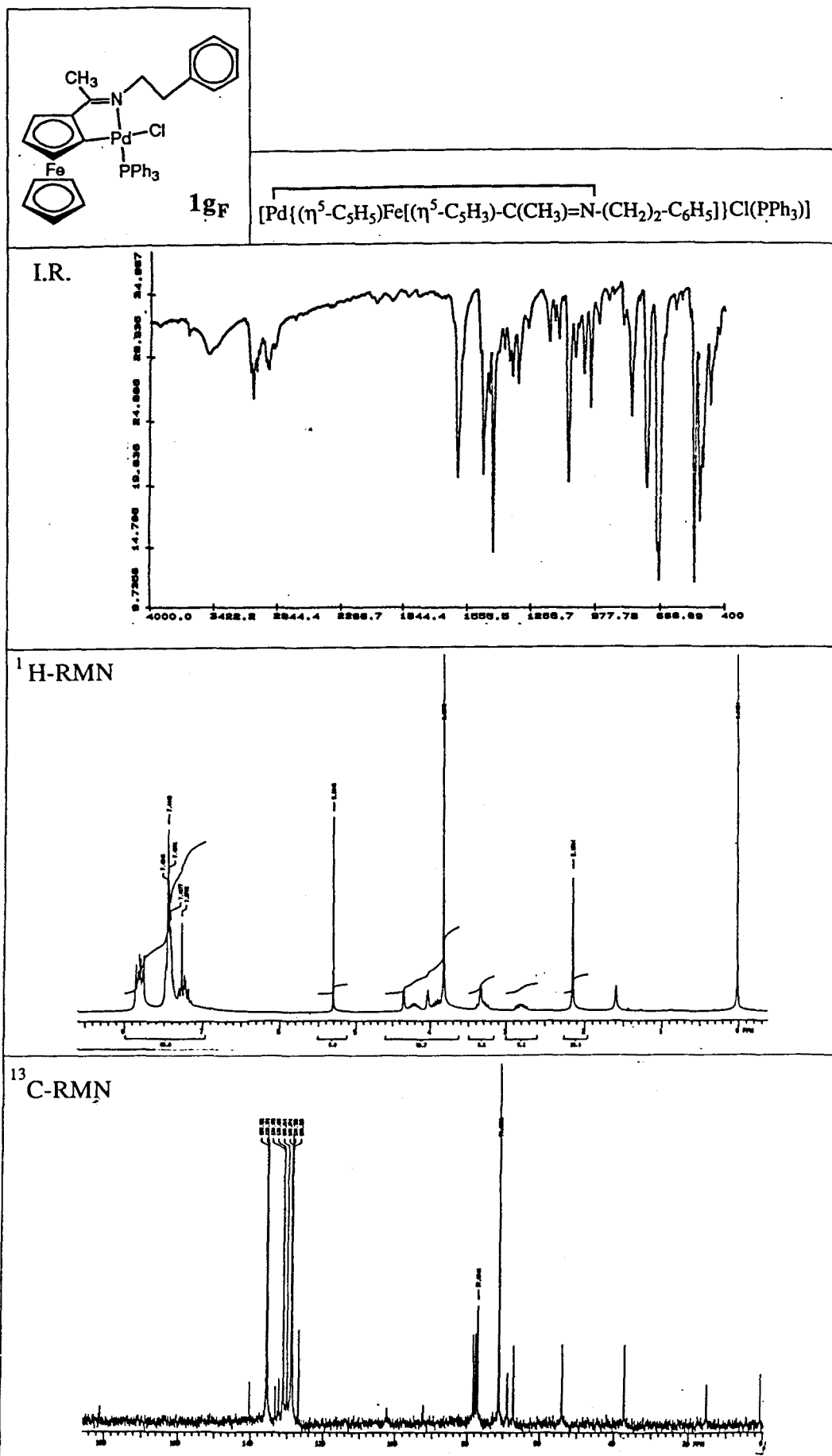


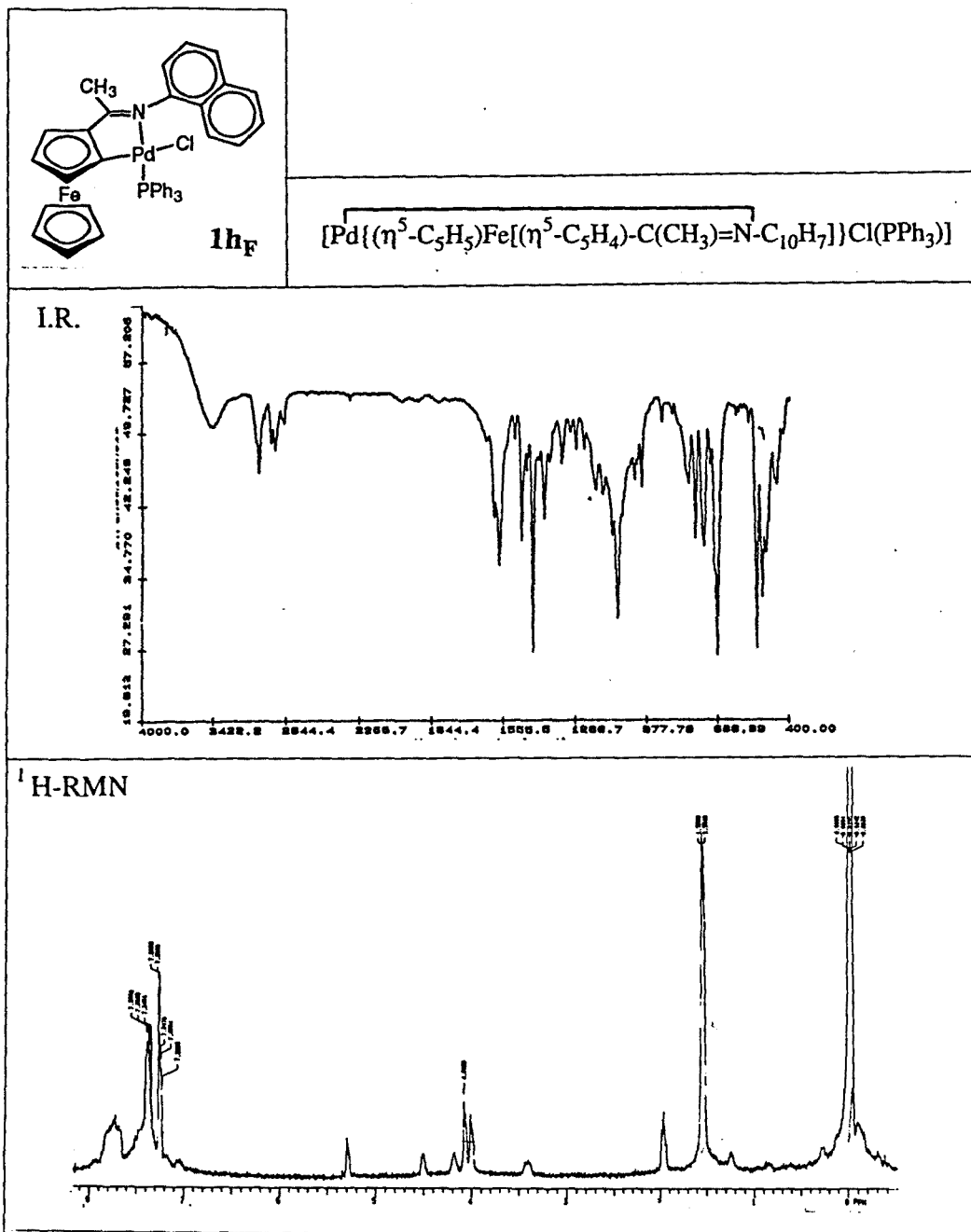


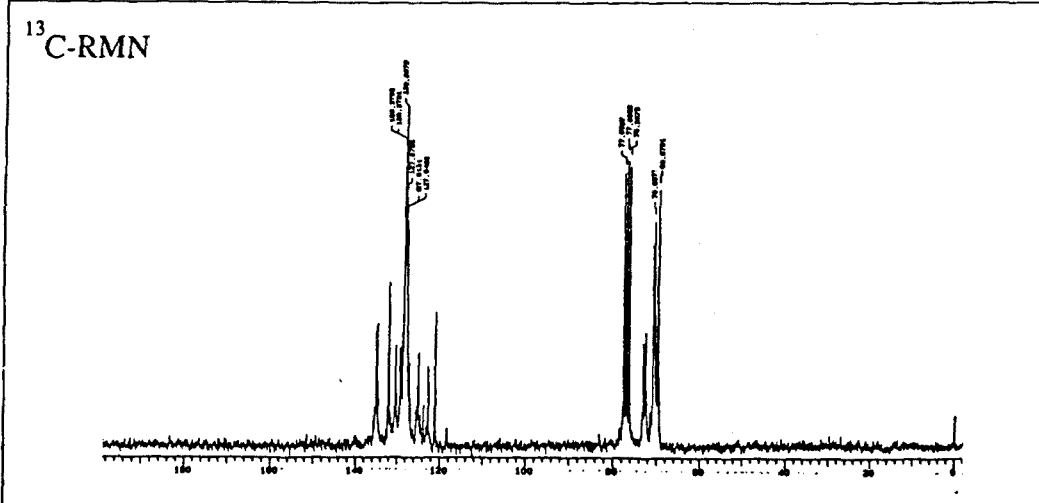
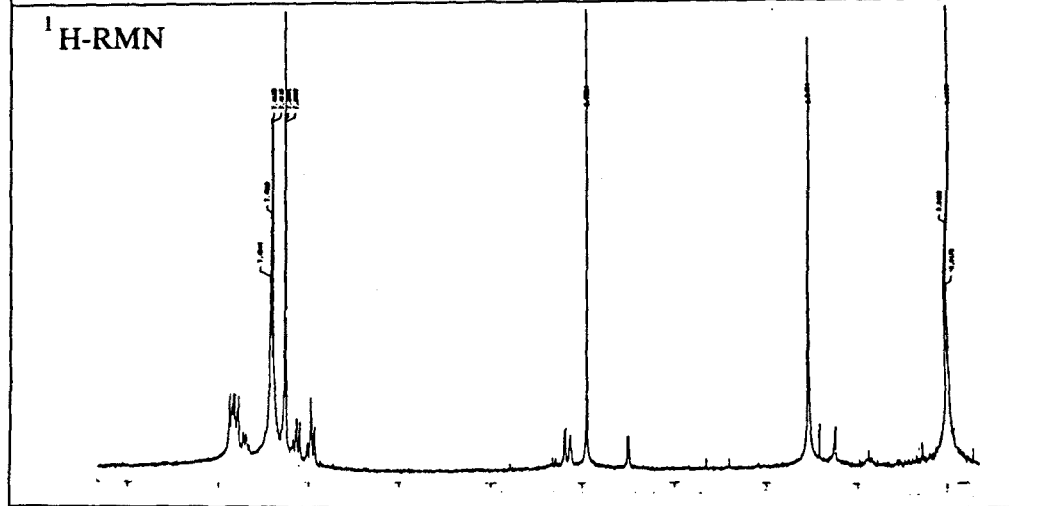
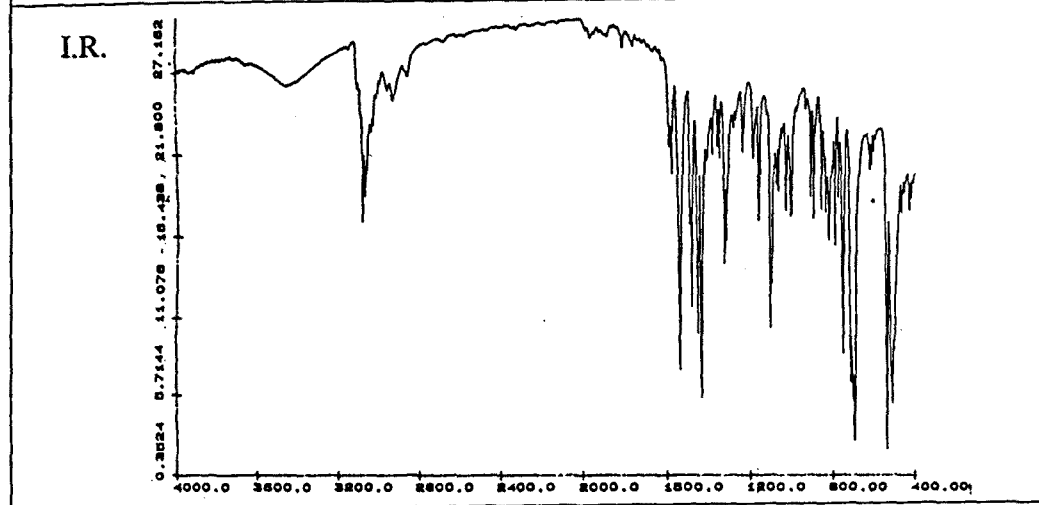
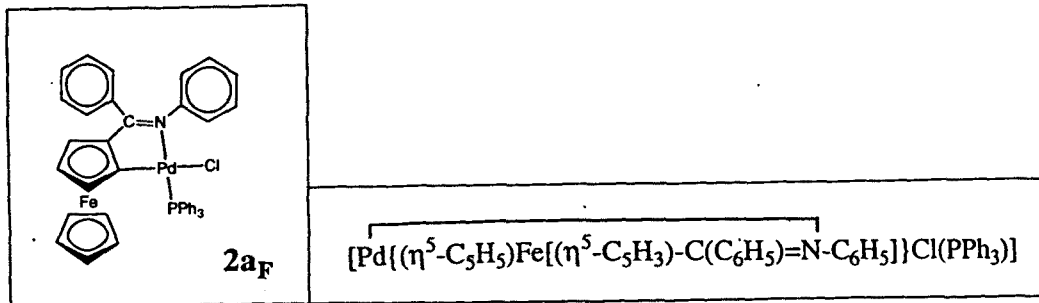
I.R.

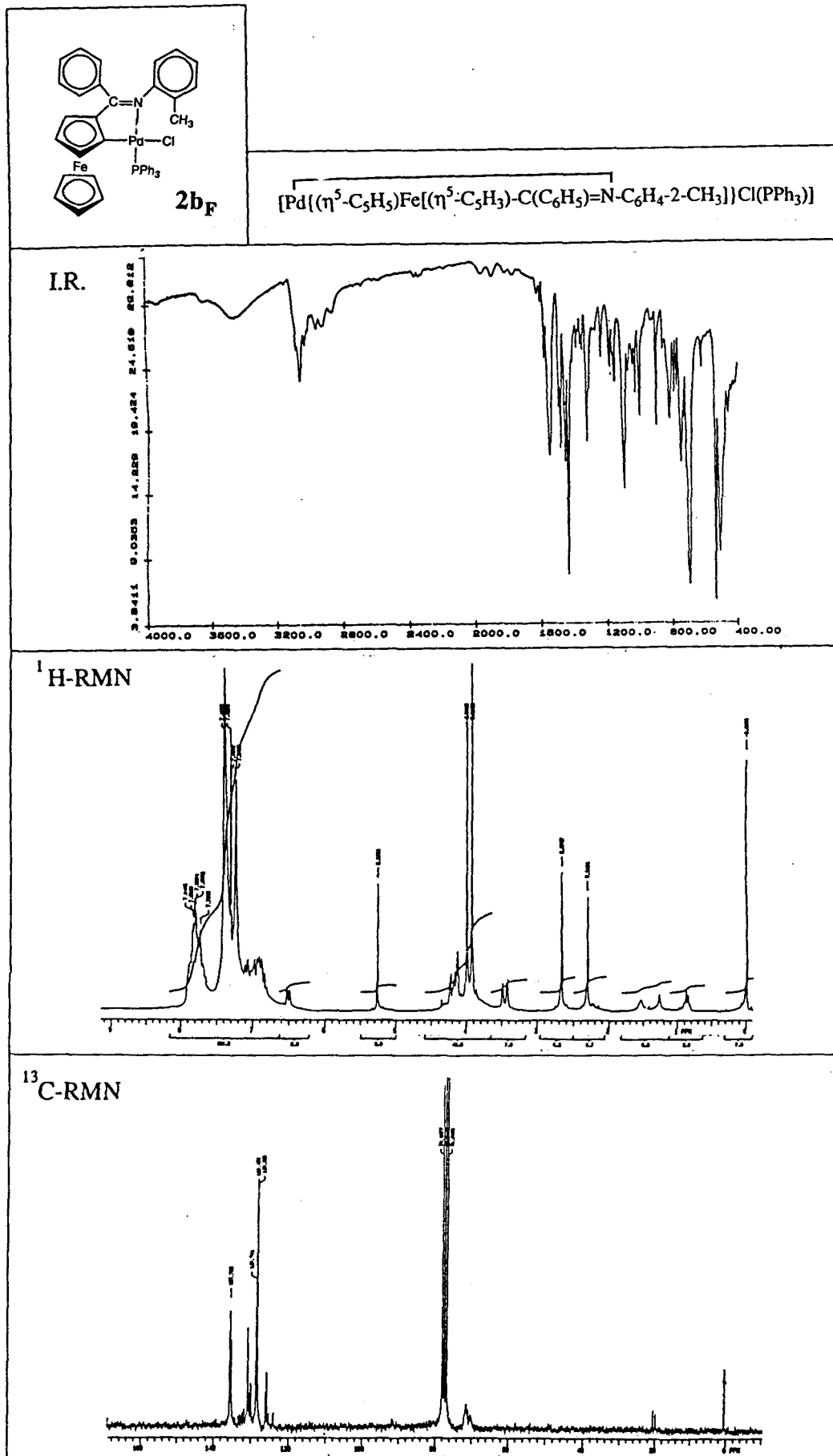
<sup>1</sup>H-RMN<sup>13</sup>C-RMN



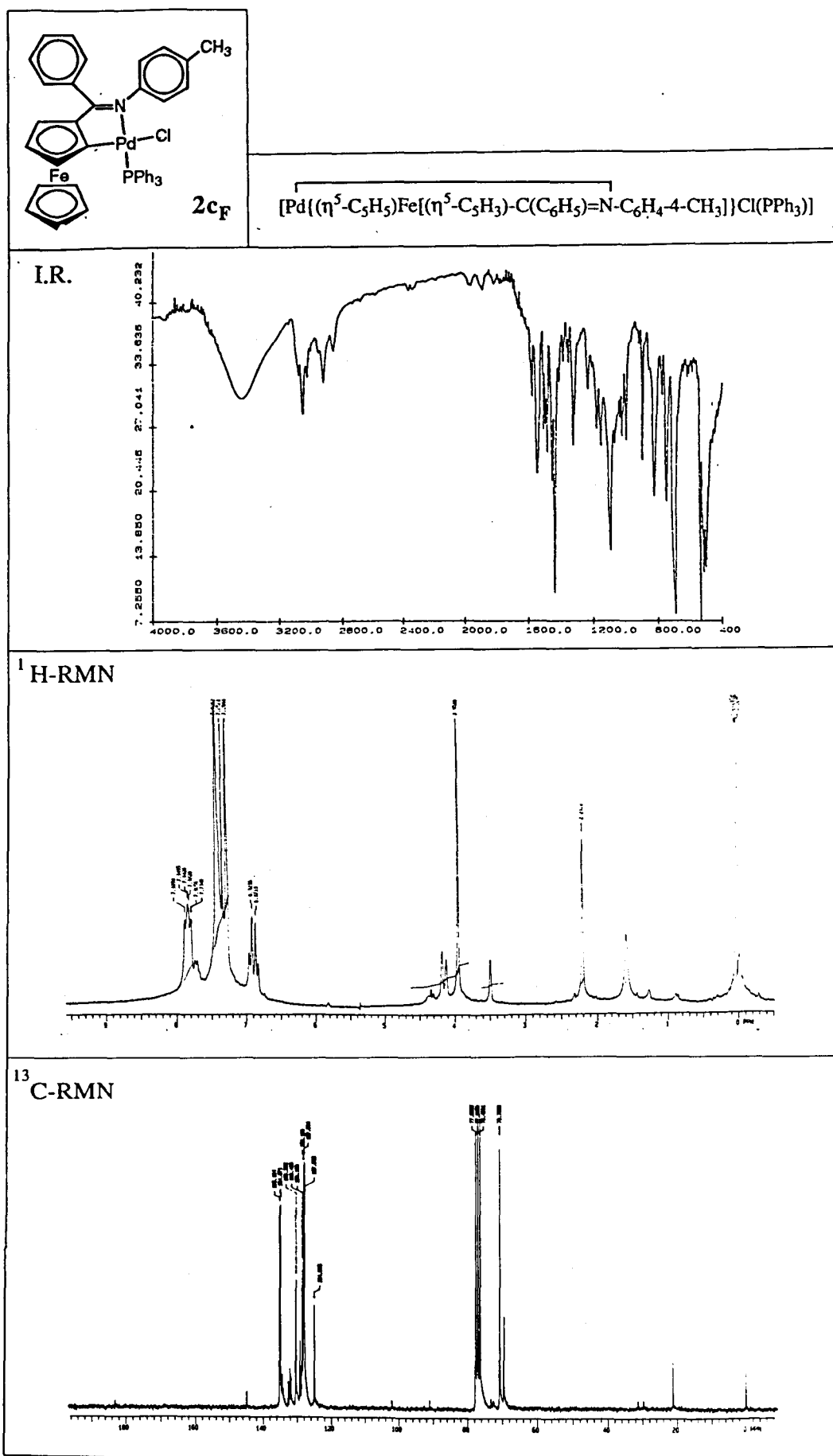


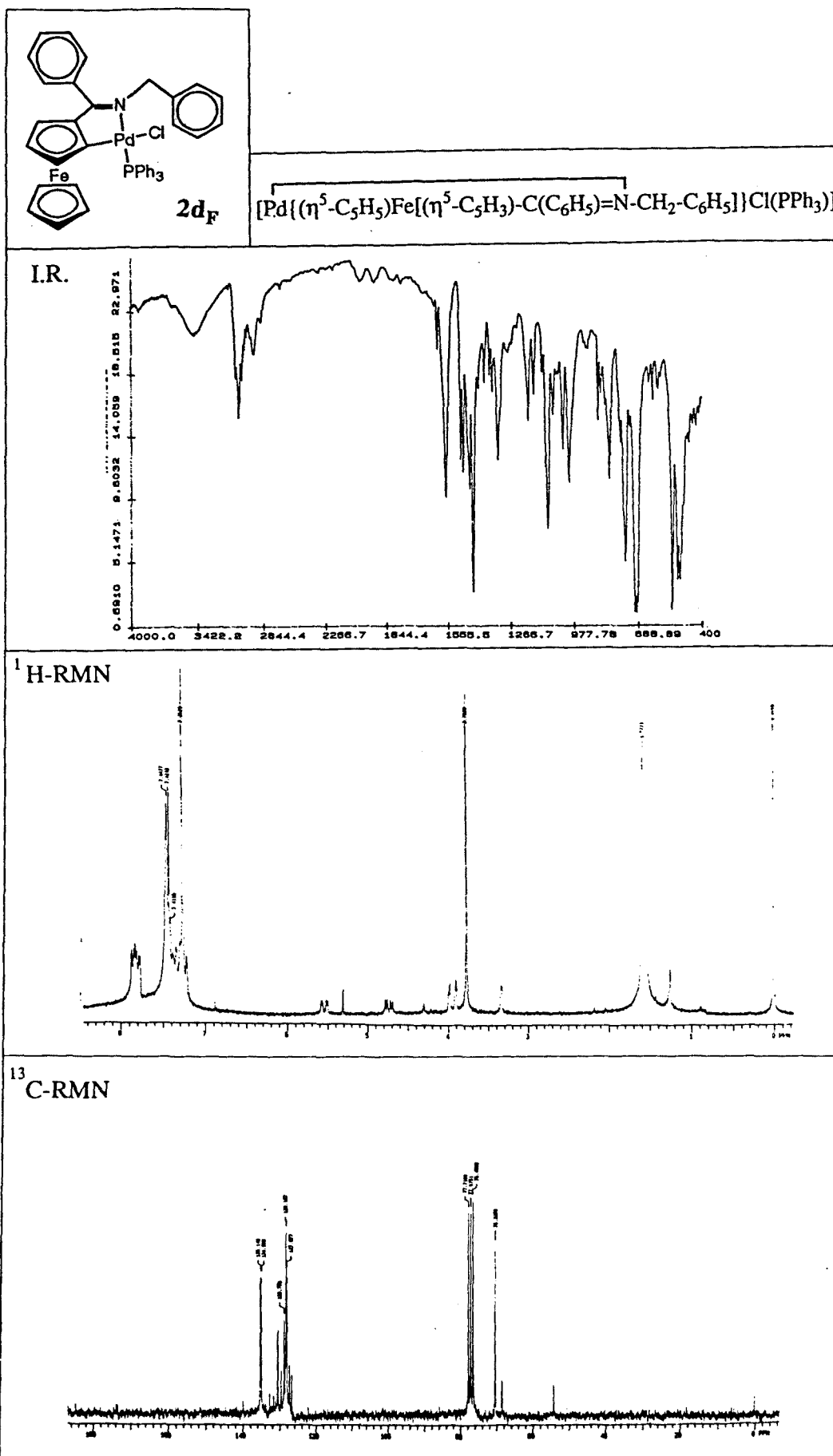


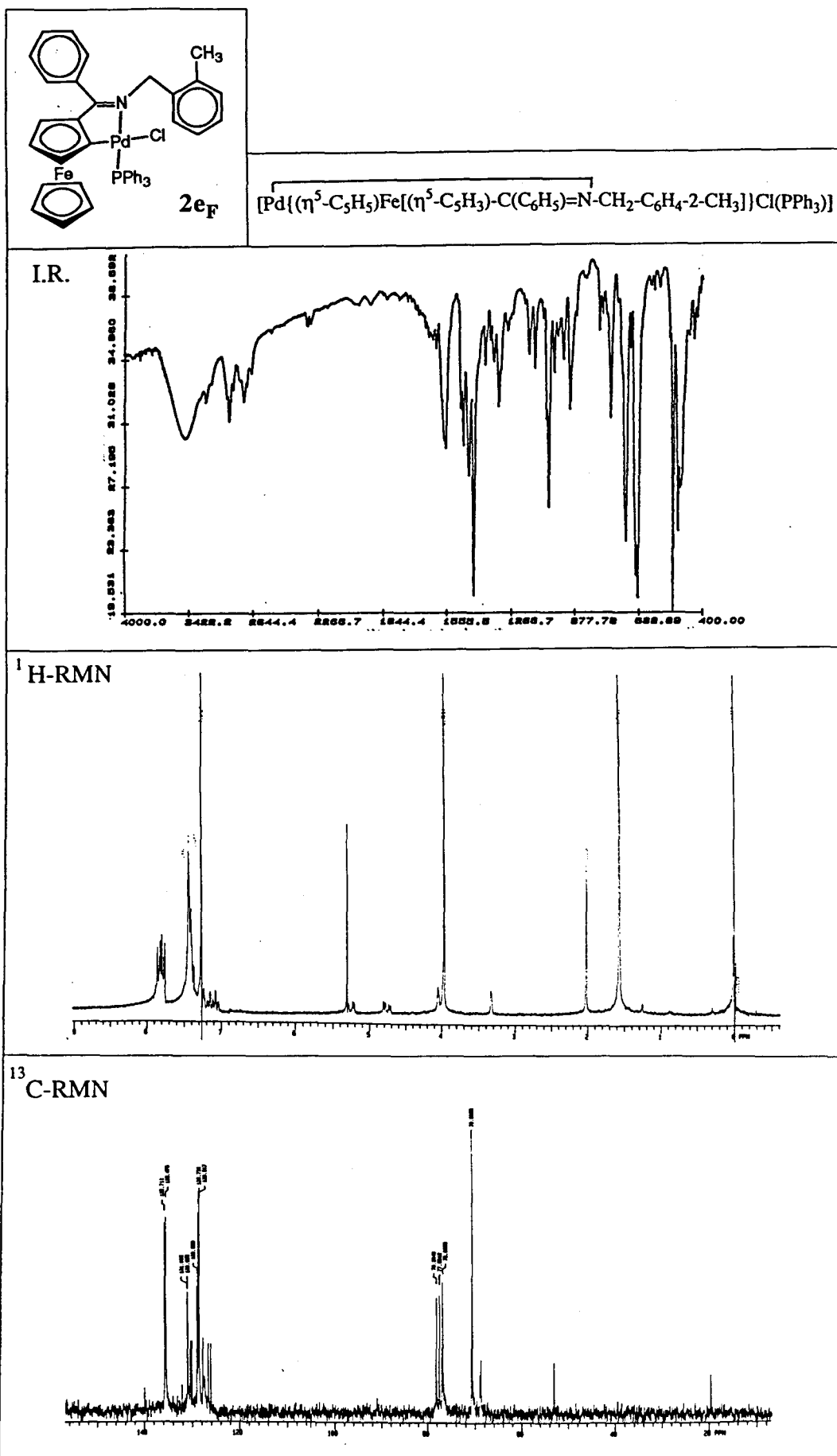


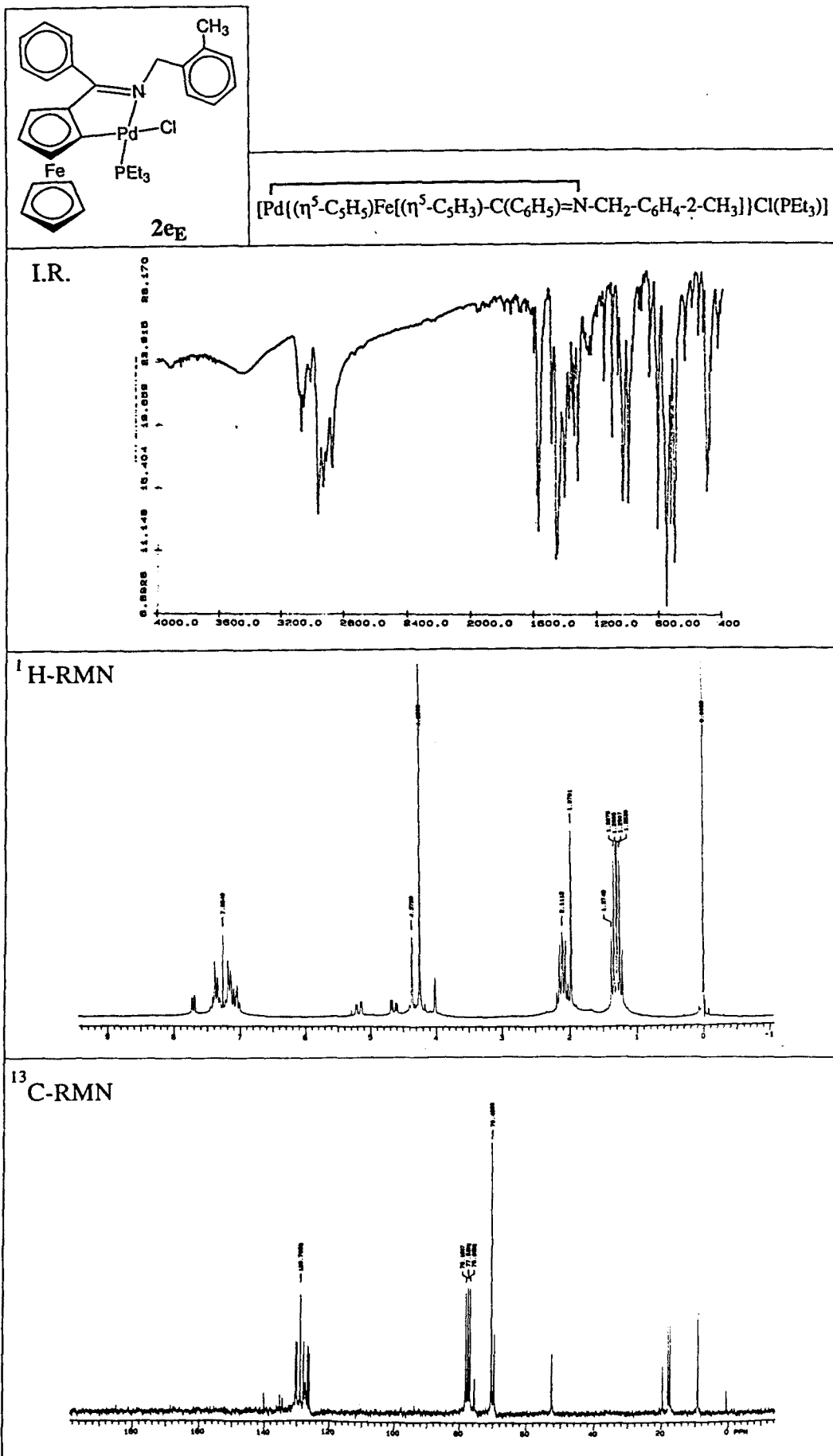


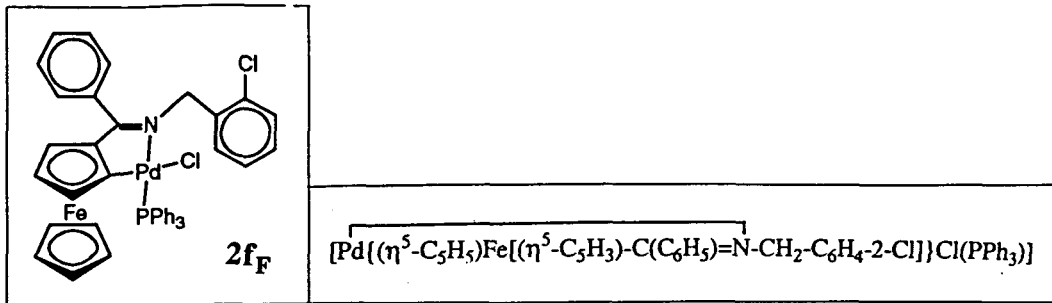




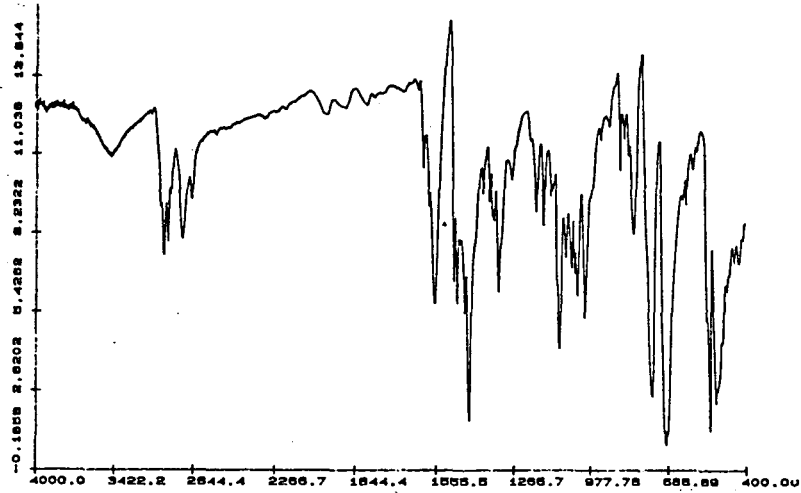




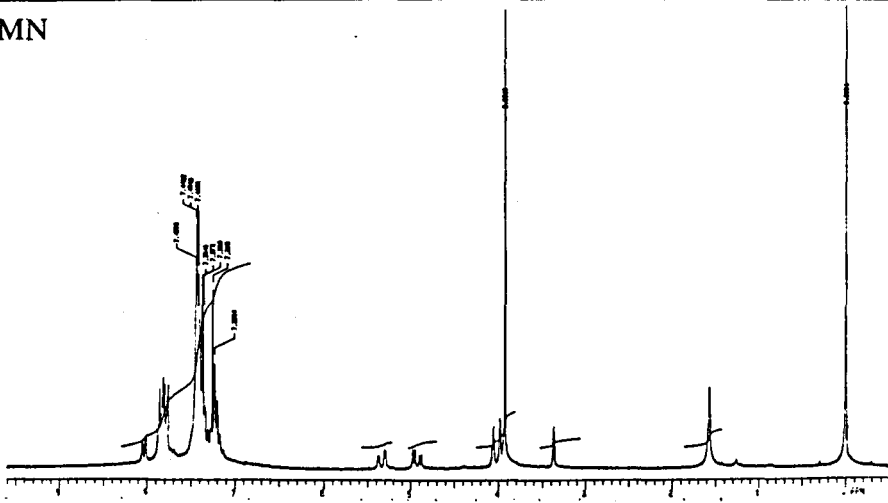




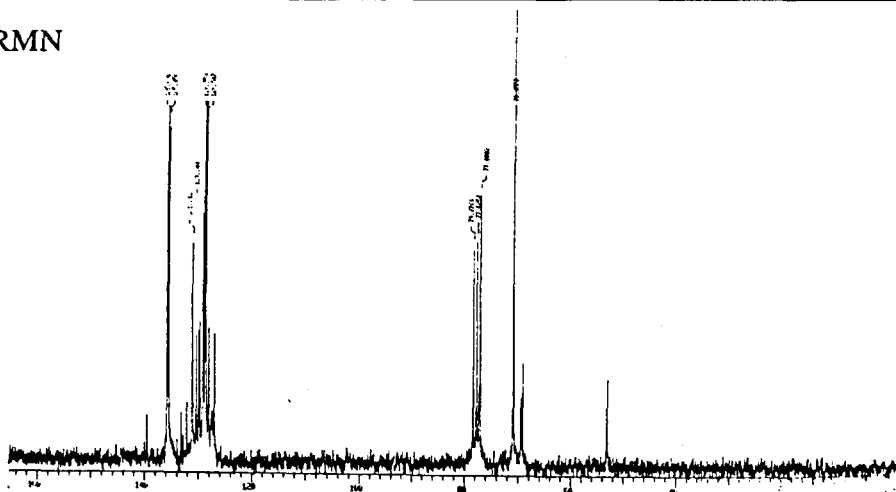
I.R.

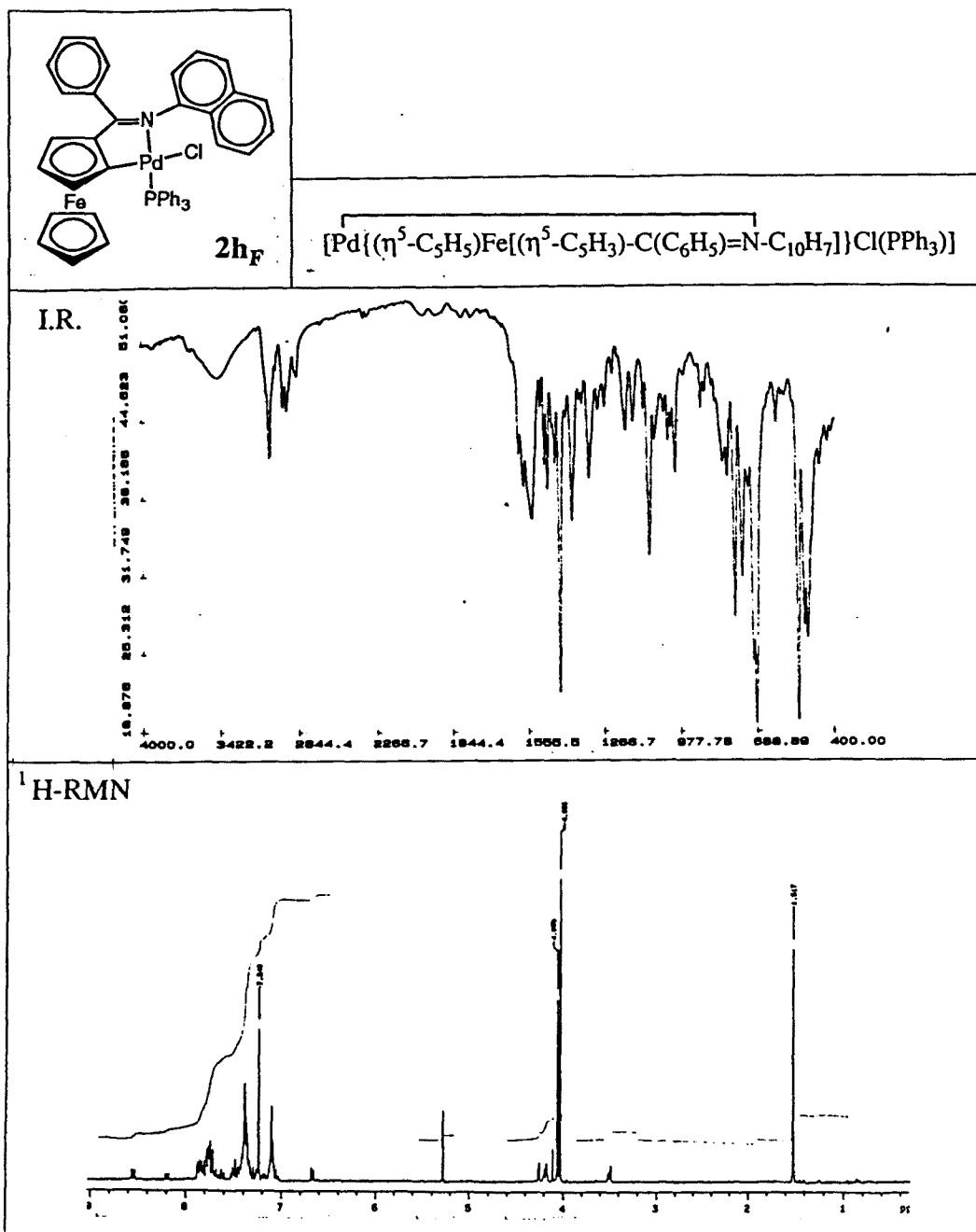


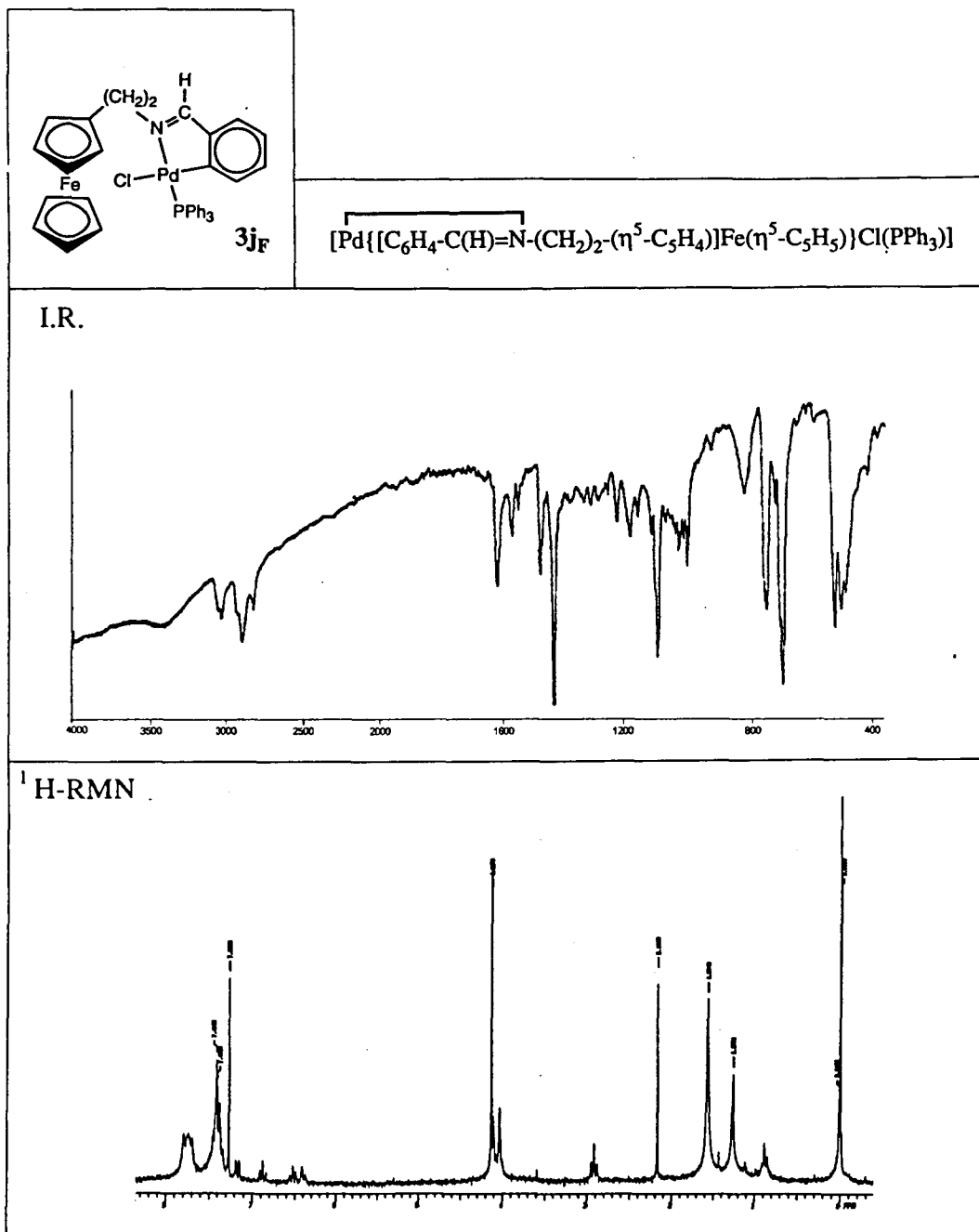
<sup>1</sup>H-RMN

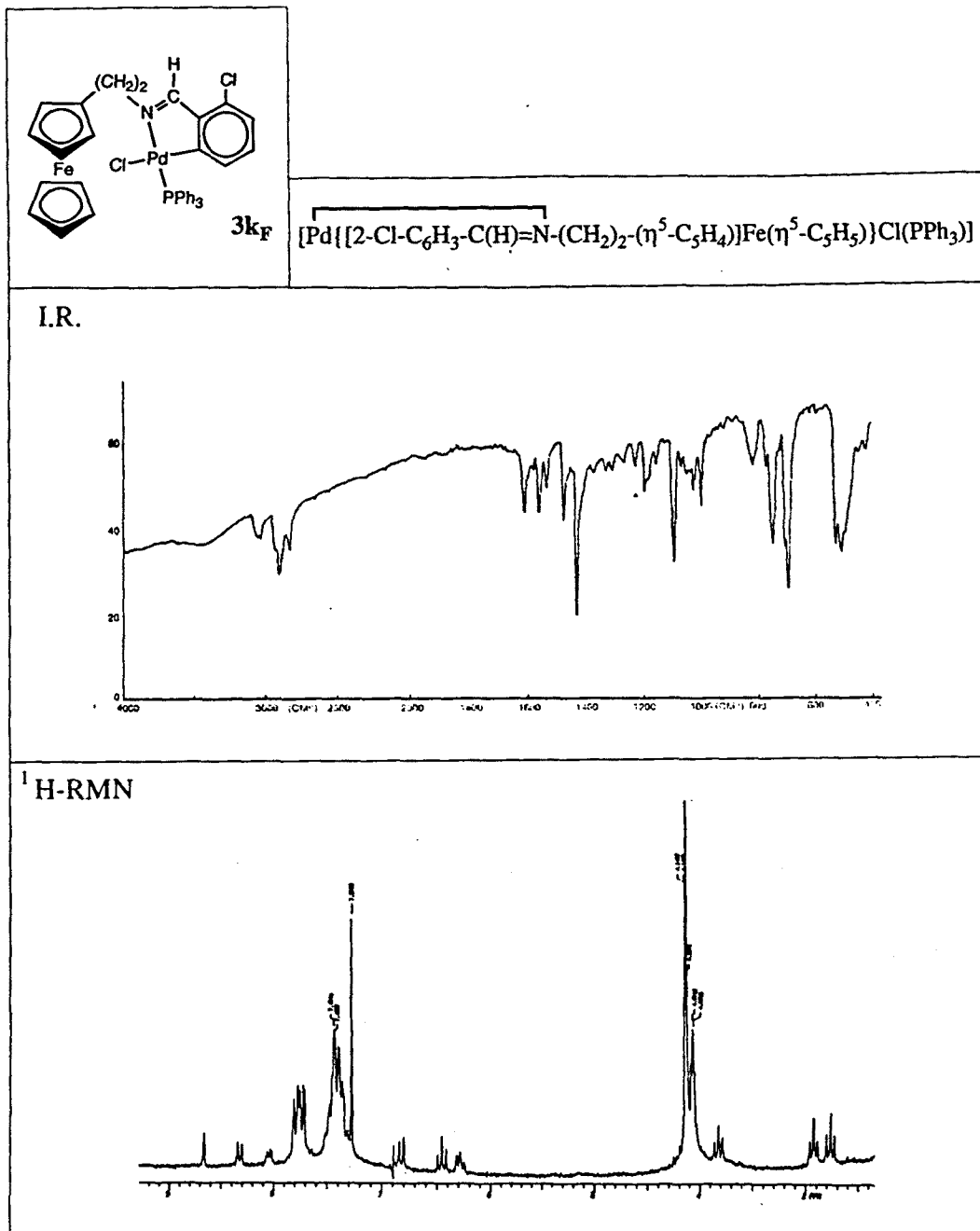


<sup>13</sup>C-RMN

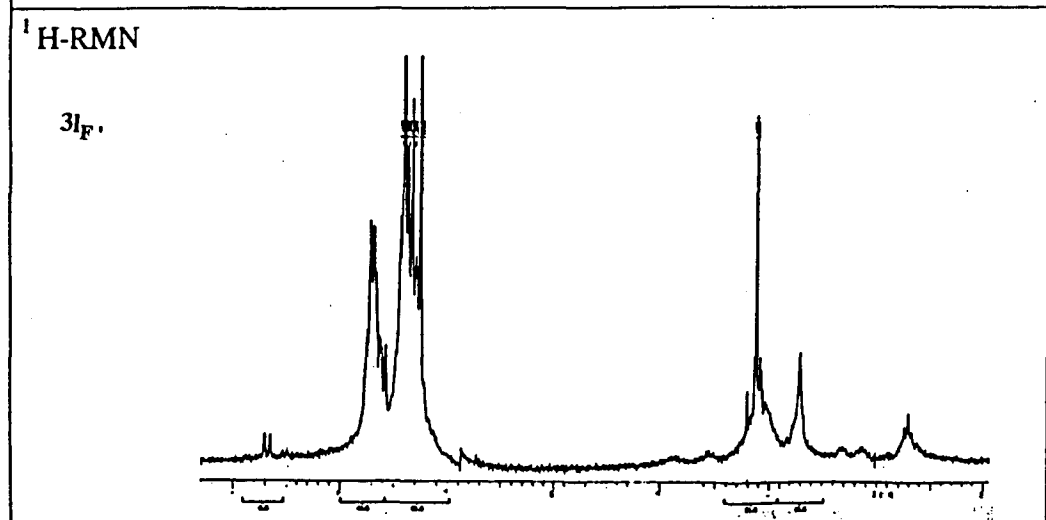
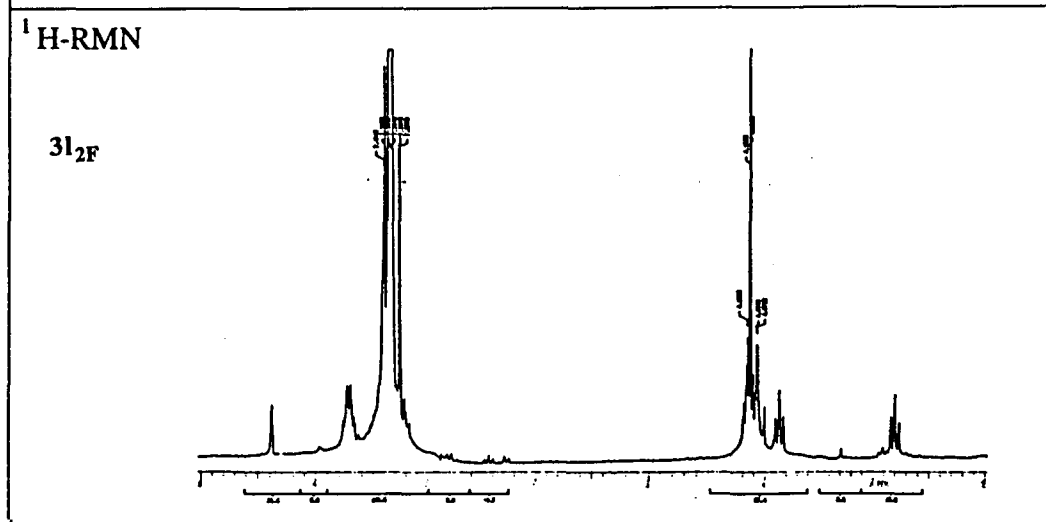
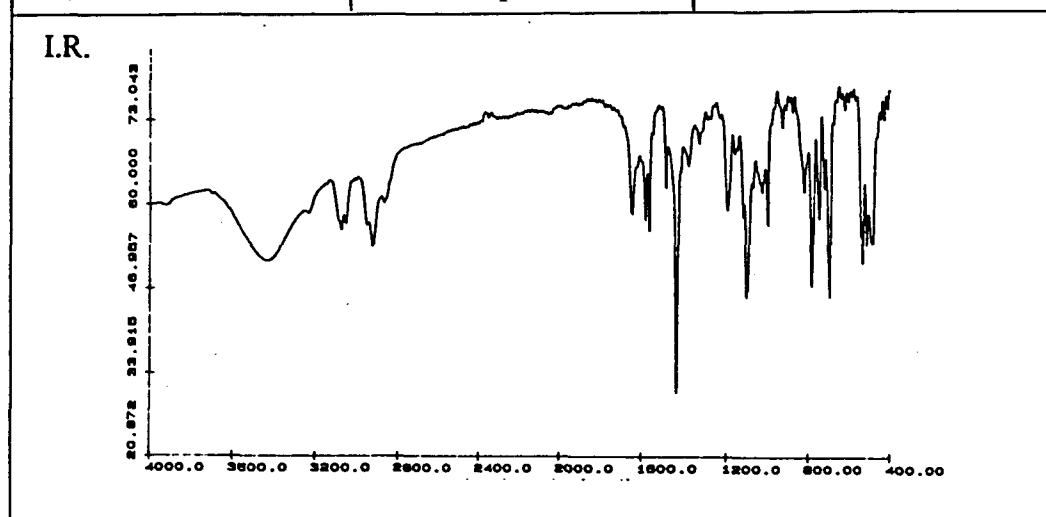
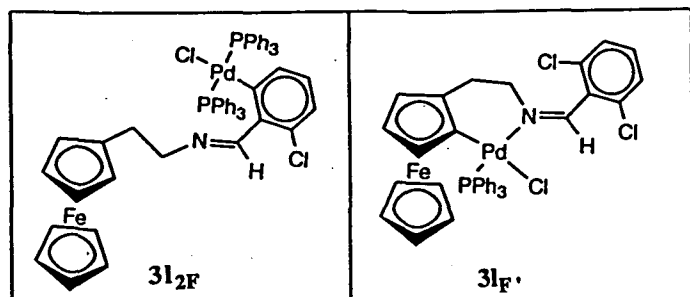


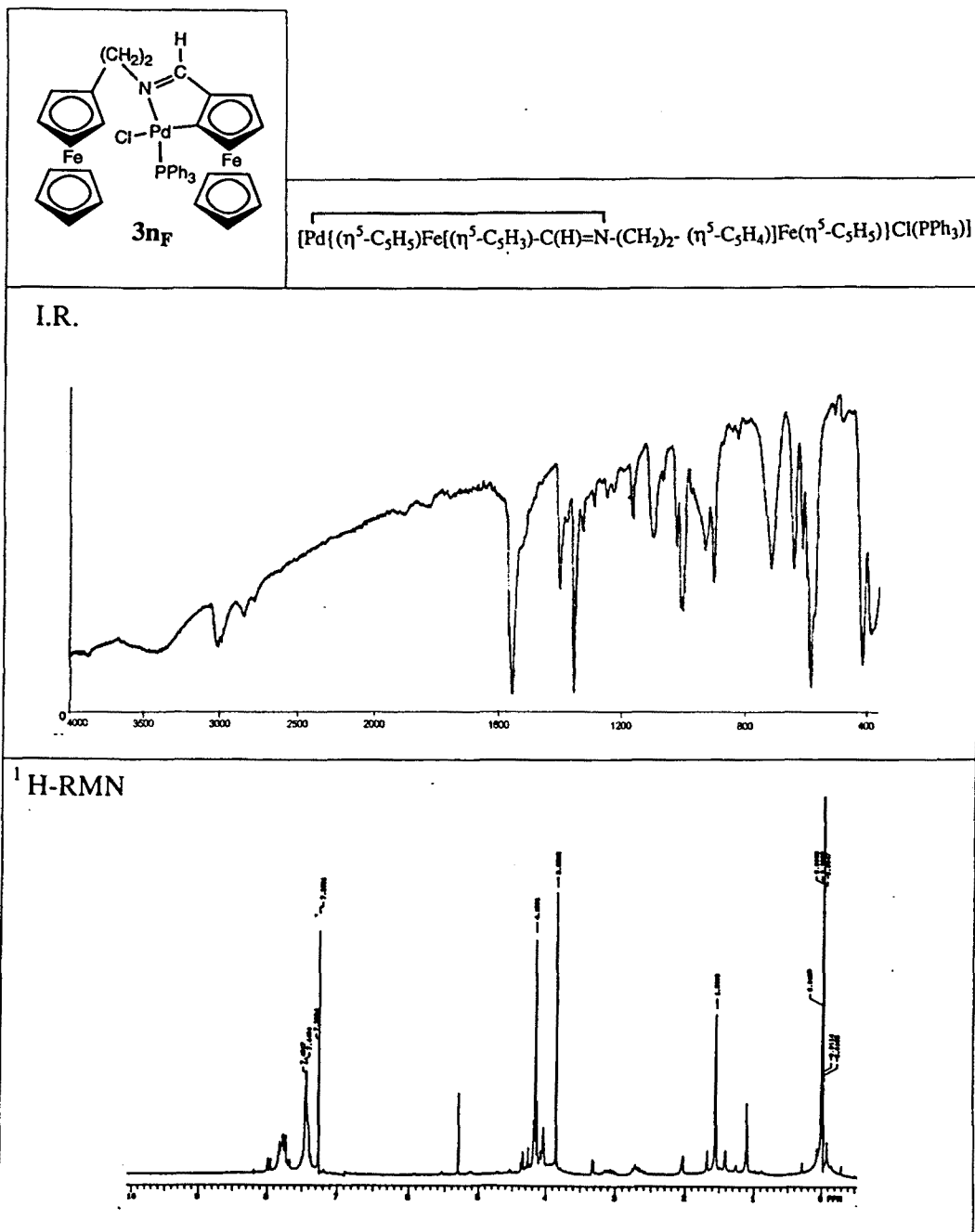


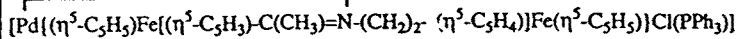
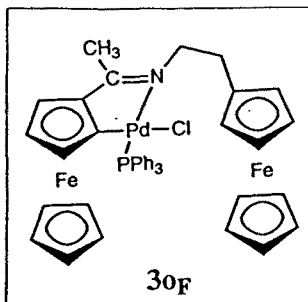




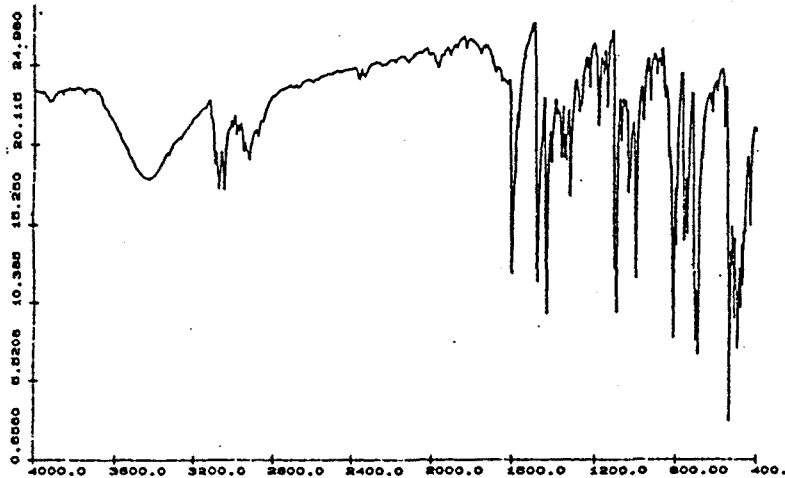




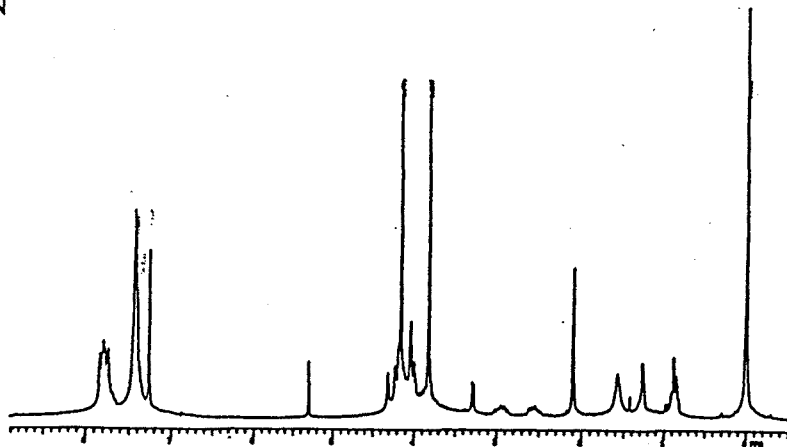


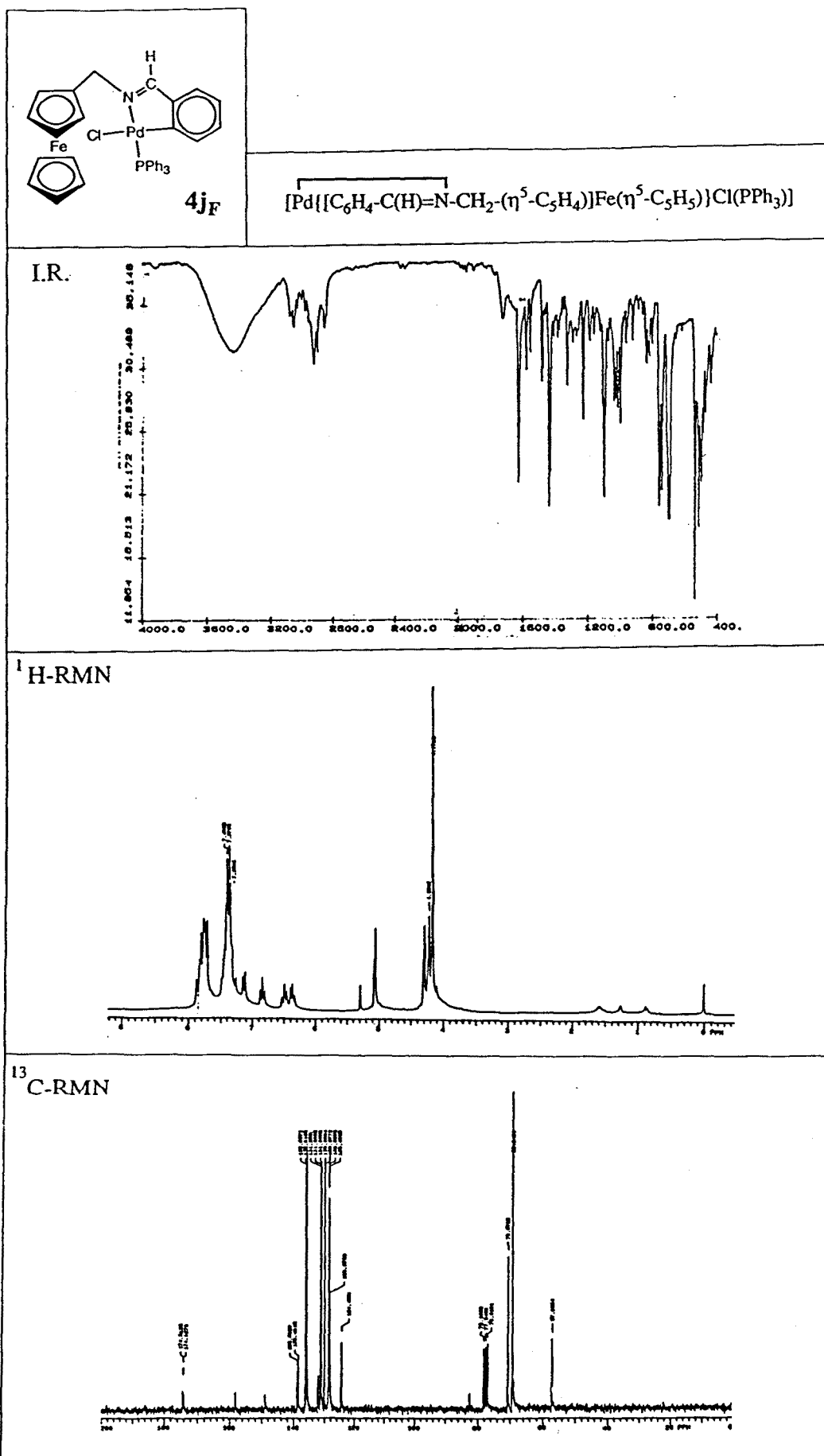


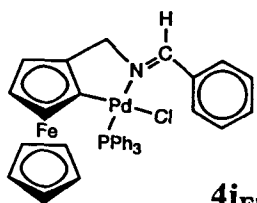
I.R.



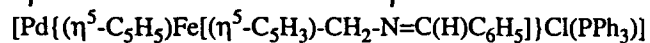
<sup>1</sup>H-RMN



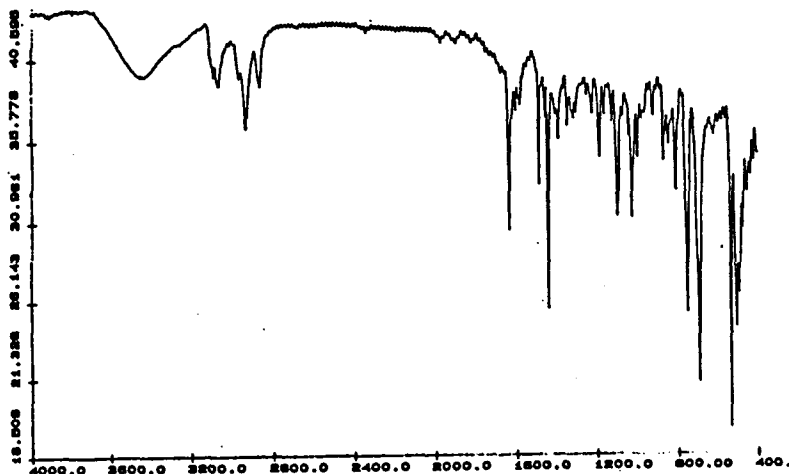




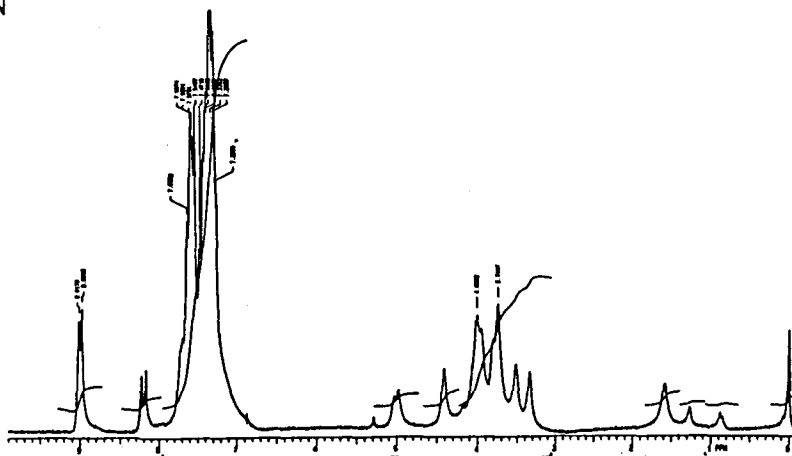
4jF'



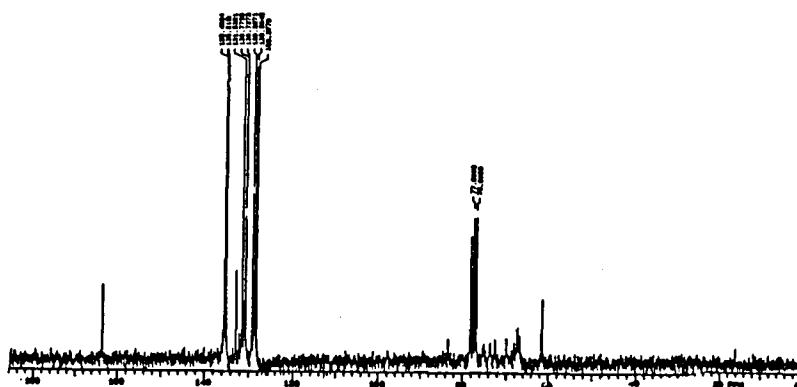
I.R.

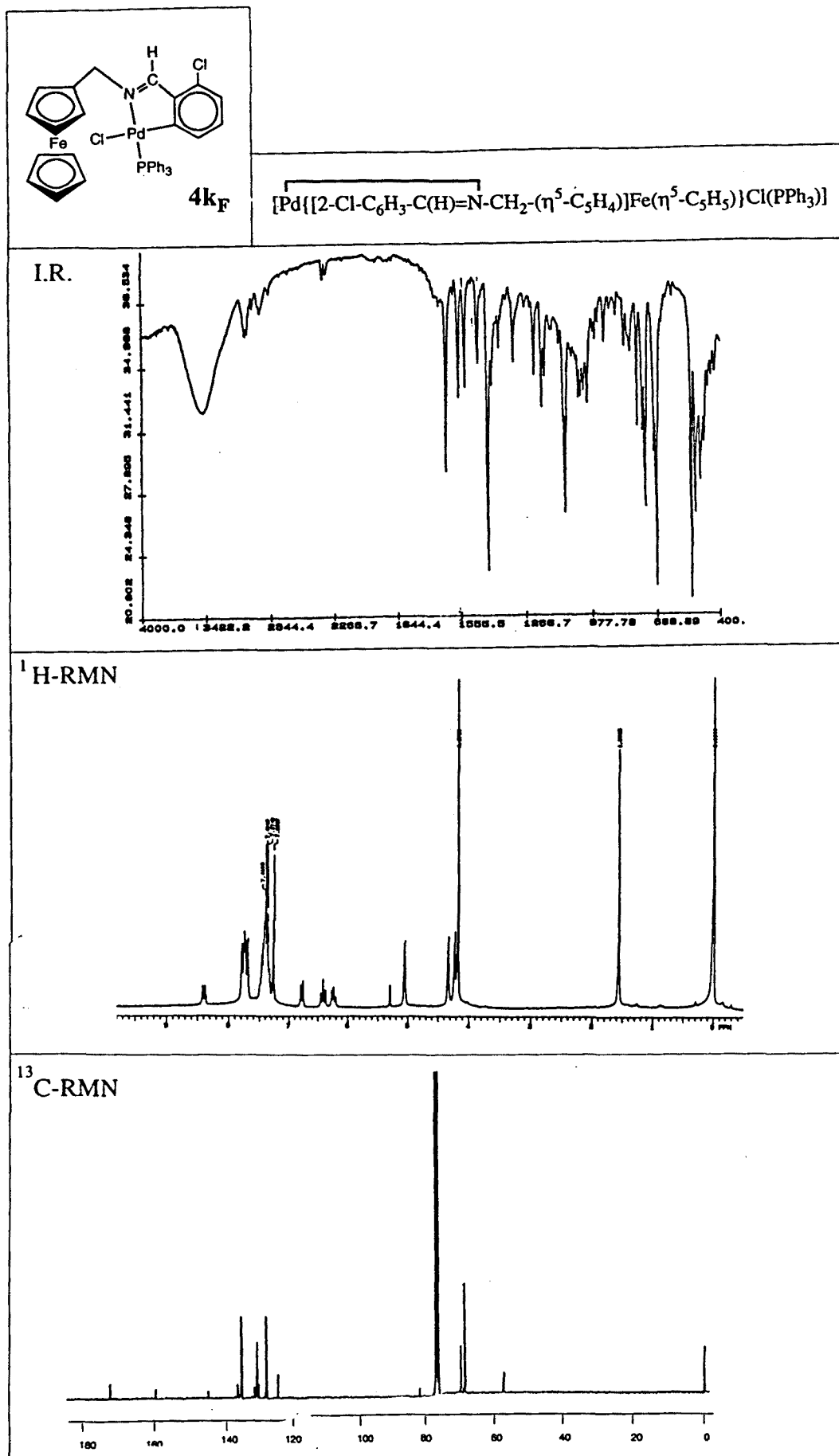


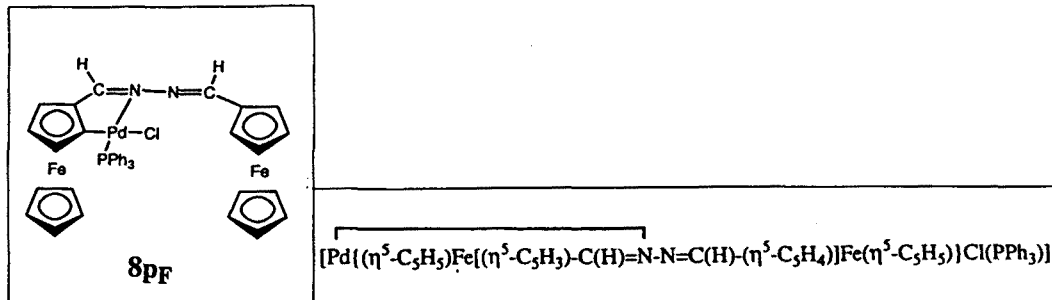
<sup>1</sup>H-RMN



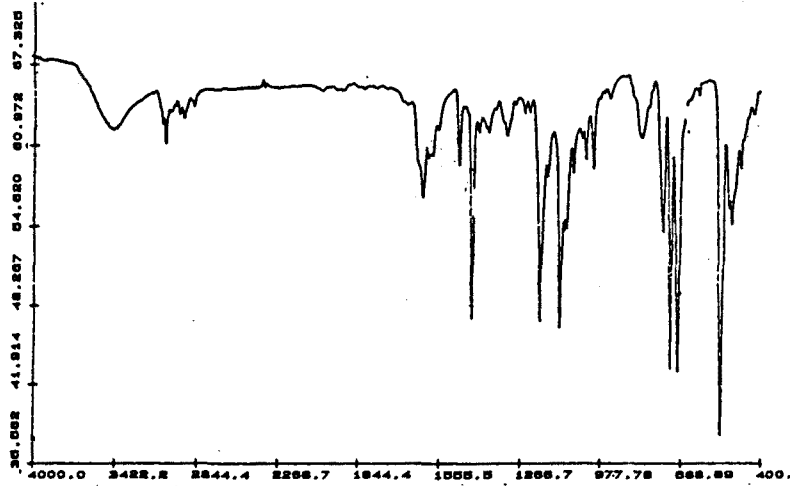
<sup>13</sup>C-RMN







I.R.

 $^1H$ -RMN