



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Químicas

Posgrado en Ciencias Químicas

**“Síntesis y caracterización de nuevos compuestos
metalocénicos (Ru y Fe)”**

Tesis para obtener el grado de Doctorado en Ciencias Químicas

Presenta

M. en C. Bertín René Anzaldo Olivares

Asesores

Dr. Pankaj Sharma

Dr. René Gutiérrez Pérez

Puebla, Puebla

Diciembre 2019



A QUIEN CORRESPONDA:


Por este conducto la Comisión Revisora formada por la Dra. Socorro Meza Reyes, Dr. Jorge R. Juárez Posadas, Dr. Ángel Gabriel Mendoza Martínez, Dr. Francisco Javier Pérez Flores y la Dra. Sandra Cruz Cruz, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada "**Síntesis y caracterización de nuevos compuestos metalocénicos (Ru, Fe)**", que presenta el alumno **M.C. Bertin Rene Anzaldo Olivares** para obtener el grado de Doctorado en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los veinticinco días del mes de noviembre del año dos mil diecinueve.

ATENTAMENTE




Dra. Socorro Meza Reyes



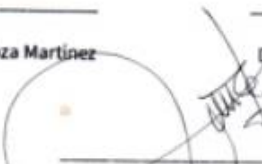
Dr. Jorge R. Juárez Posadas



Dr. Ángel Gabriel Mendoza Martínez



Dr. Francisco Javier Pérez Flores



Dra. Sandra Cruz Cruz

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar un agradecimiento a: Dr Rene Gutierrez y Dr. Pankaj Sharma por su labor como asesores en este proyecto de tesis, sino también por su enorme paciencia que tuvieron conmigo en este tiempo que trabajamos en el laboratorio, además de los momentos que compartimos, tanto satisfactorios como y sin su ayuda no lo hubiera logrado.

A mi familia, en particular a mi madre y hermana que me apoyaron de muchas formas y gracias a eso me permitieron poder terminar este proyecto.

A toda la comisión revisora de tesis, les agradezco hayan formado parte del jurado y tomaran parte de su tiempo para poder revisar mi trabajo de tesis y también dar observaciones que sirvieron para mejorar el trabajo.

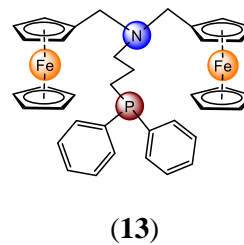
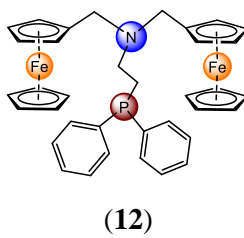
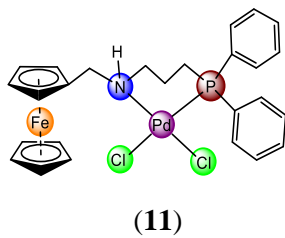
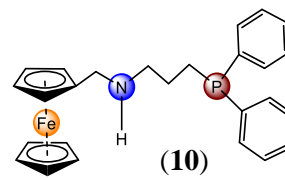
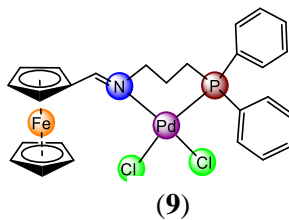
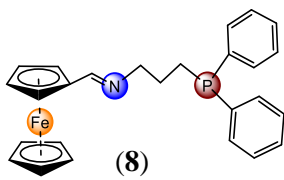
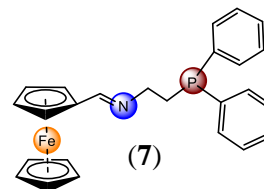
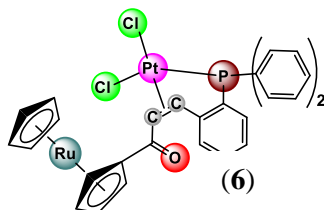
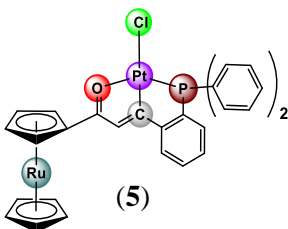
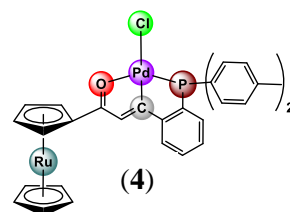
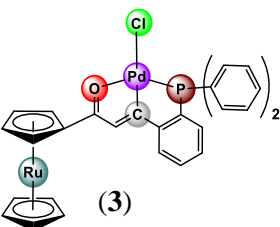
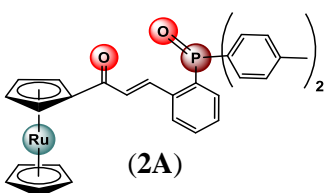
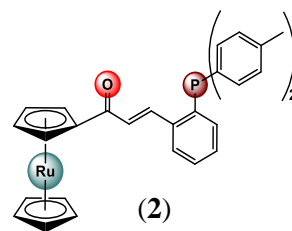
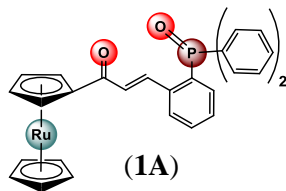
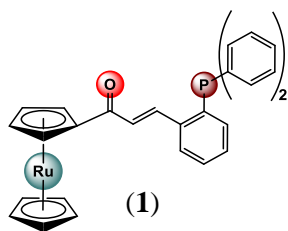
A Claudia que me acompañó en este camino y compartió tiempo conmigo, así como el resto de compañeros del laboratorio: Rodary, Gerson, Eduard, Lina y Olga con las cuales compartir momentos agradables y difíciles, me brindaron su apoyo en muchos momentos.

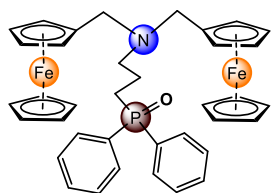
Finalmente, a CONACYT por el apoyo brindado con la beca, con la cual logro brindado para este trabajo de tesis y VIEP por el apoyo en los congresos que participe.

ABREVIATURAS

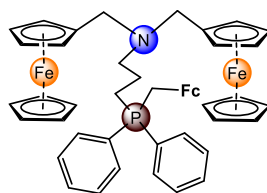
| | |
|-------------------|--|
| Cp | Ciclopentadienilo |
| DMF | <i>N,N</i> -dimetilformamida |
| CDCl ₃ | Cloroformo Deuterado |
| FAB ⁺ | Bombardeo de átomos rápidos |
| IR | Infrarrojo |
| Fc | Ferroceno |
| HOMO | Orbital molecular más Alto Ocupado |
| <i>J</i> | Constante de Acoplamiento |
| K | Kelvin |
| LUMO | Orbital molecular ocupado más Bajo Ocupado |
| <i>m/z</i> | Relación masa/carga |
| MeCN | Acetonitrilo |
| ppm | Partes por millón |
| Rc | Rutenoceno |
| T. A | Temperatura ambiente |
| THF | Tetrahidrofurano |
| UV | Ultravioleta |
| MLCT | Transferencia de carga metal ligante |

LISTA DE NUEVOS COMPUESTOS

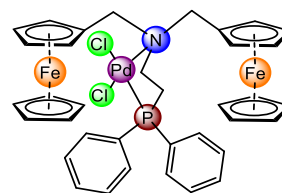




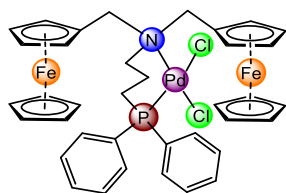
(13A)



(13B)



(14)



(15)

INDICE

| | Pág. |
|--|-----------|
| Agradecimientos | ii |
| Abreviaturas | iii |
| Lista de nuevos compuestos | iv |
| Índice | vi |
| RESUMEN | viii |
| ABSTRACT | ix |
| Objetivo Generales | x |
| Objetivos específicos | x |
| Capítulo 1 | 1 |
| 1.1 Introducción | 2 |
| 1.2 Sección Experimental | 5 |
| 1.2.1 Materiales | 5 |
| 1.2.2 Equipos | 5 |
| 1.2.3 Síntesis General | 6 |
| 1.2.3.1 Síntesis de β -(2'-difenilfosfinofenil)-acrilrutenoceno (1). | 7 |
| 1.2.3.2 Síntesis de óxido de β -(2'-difenilfosfinofenil)-acrilrutenoceno (1A). | 7 |
| 1.2.3.3 Síntesis de β -(2'-tolilfosfinofenil)-acrilrutenoceno (2). | 7 |
| 1.2.3.4 Síntesis de óxido β -(2'-tolilfosfinofenil)-acrilrutenoceno (2A). | 8 |
| 1.2.3.5 Síntesis del complejo PdCl(κ^3 -PCO) (3). | 8 |
| 1.2.3.6 Síntesis del complejo PdCl(κ^3 -PCO) (4). | 9 |
| 1.2.3.7 Síntesis del complejo PtCl(κ^3 -PCO) (5). | 9 |
| 1.2.3.8 Síntesis del complejo PtCl2(κ^2 -PO) (6). | 10 |
| 1.3 Resultados y Discusión | 11 |
| 1.3.1 Análisis de infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear | 11 |
| 1.3.2 Estudios de Rayos-X | 13 |
| 1.3.3 Características supramoleculares | 18 |
| 1.3.4 Química computacional | 19 |
| 1.3.5 Estudios Electroquímicos | 20 |
| 1.3.6 Estudios Cromogénicos | 22 |
| Conclusiones | 24 |
| Anexos A | 25 |

| | |
|---|-----|
| Capítulo 2 | 56 |
| 2.1 Introducción | 57 |
| 2.2 Antecedentes | 59 |
| 2.3 Sección Experimental | 61 |
| 2.3.1 Materiales | 61 |
| 2.3.2 Equipos | 61 |
| 2.3.3 Síntesis General | 62 |
| 2.3.1.1 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}=\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{-PPh}_2)\}]$ (7). | 63 |
| 2.3.1.2 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}=\text{N}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{-PPh}_2)\}]$ (8). | 63 |
| 2.3.1.3 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}=\text{N}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{-PPh}_2)\text{PdCl}_2\}]$ (9). | 64 |
| 2.3.1.4 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{-NH}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{-PPh}_2)\}]$ (10). | 64 |
| 2.3.1.5 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{-NH}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{-PPh}_2)\text{PdCl}_2\}]$ (11). | 64 |
| 2.3.1.6 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2]_2\text{-N}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{-PPh}_2)$ (12). | 66 |
| 2.3.1.7 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2]_2\text{-N}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{-PPh}_2)$ (13). | 65 |
| 2.3.1.8 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2]_2\text{-N}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{-PPh}_2)\text{PdCl}_2$ (14). | 65 |
| 2.3.1.9 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2]_2\text{-N}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{-PPh}_2)$ (15). | 66 |
| 2.3.1.10 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2]_2\text{-N}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{-P}(=\text{O})\text{Ph}_2)$ (13A). | 67 |
| 2.3.1.11 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2]_2\text{-N}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{-P}(\text{CH}_2\text{-Fc})\text{-Ph}_2)$ (13B). | 67 |
| 2.4 Resultados y Discusión. | 69 |
| 2.4.1 Análisis Espectroscópico | 69 |
| 2.4.2 Estudios de Rayos-X | 71 |
| 2.4.3 Reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura | 76 |
| Conclusiones | 78 |
| Anexos B | 79 |
| Referencias | 112 |

RESUMEN

La química de los metallocenos-funcionalizados con ligantes multidentados (*P*, *O*, *N*, etc.) ha atraído la atención en años recientes debido a una amplia variedad de arreglos que permiten nuevas estructuras con distintas propiedades electrónicas y estéricas. Adicionalmente la combinación ligante-metal en dichos complejos ofrecen interesantes propiedades. En el caso de metallocenos funcionalizados con aminas e iminas tienen propiedades como: patrones de enlace hidrogeno que pueden complementar el nucleobase ADN,^[1] procesos electrocatalíticos^[2] y como medicamentos alternativos en la terapia anticancer.^[3] Por otro lado, los metallocenos funcionalizados con chalconas han probado tener acción nematocida,^[4] así como también actividad anti-malaria y anti-inflamatoria.^[5]

En esta tesis se reportan la síntesis de nuevos chalcones fosfinados funcionalizadas con rutenoceno y sus complejos de Pt(II) y Pd(II) teniendo a $[MCl(\kappa^3\text{-PCO})]$ como el producto predominante, donde los chalcones se coordinan en de forma tridentada al centro de metal y presenta una coordinación η^1 inusual en el doble enlace mediante la activación del enlace CH. Adicionalmente, también se aisló un nuevo complejo inestable de platino $[PtCl_2(\kappa^2\text{-PO})]$ como un producto menor. donde el ligante actúa como ligando bidentado y se coordina a través del fósforo y la ligadura de doble enlace η^2 al metal Pt (II). A partir de los cálculos químicos cuánticos de un sistema modelo, se observó que la fuerza de enlace en un complejo coordinado η^1 es más fuerte que en el complejo de enlace doble coordinado η^2 , debido a una mejor Efecto quelante del ligando.

Adicionalmente se sintetizó una nueva serie de ligandos que contienen un grupo imina/amina con base en ferroceno-fosfina, los compuestos se sintetizaron por la reacción de condensación, seguida por una reacción de reducción que conduce a la formación de los grupos amino-ferroceno, adicionalmente otra vía involucra la reacción del precursor de amina-fosfina y la sal $FeCH_2NMe_3^- [I]$ para formar una amina terciaria en todos los casos con de ligandos P^N , además se ocupó estos compuestos para la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura de ácido fenilborónico sustituido y bromobenzaldehído sustituido.

ABSTRACT

The chemistry of metallocene-functionalized multidentate ligands (*P*, *O*, *N*, etc.) has attracted attention in recent years due to a wide variety of arrangements that allow new structures with different electronic and steric properties. Additionally, the ligand-metal combination in these complexes offers interesting properties. In the case of functionalized metallocenes with amines and imines they have properties such as: hydrogen bonding patterns that can complement the nucleobase DNA,^[1] electrocatalytic processes^[2] and as alternative medicines in anticancer therapy.^[3] On the other hand, functionalized metallocenes with chalcones have proven to have nematocidal action,^[4] as well as anti-malaria and anti-inflammatory activity.^[5]

In this thesis, the synthesis of new functionalized phosphinated chalcones with rutenocetyl and their Pt (II) and Pd (II) complexes is reported, with $[MCl(\kappa^3\text{-PCO})]$ as the predominant product, where the chalcones coordinate in form tridentate to the metal center and presents an unusual η^1 coordination in the double bond by activating the C-H bond. In addition, a new unstable platinum complex $[PtCl_2(\kappa^2\text{-PO})]$ was also isolated as a minor product. where the ligand acts as bidentate ligand and coordinates through phosphorus and double bond binding η^2 to the metal Pt (II). From the quantum chemical calculations of a model system, it was observed that the bond strength in a coordinated complex η^1 is stronger than η^2 in the coordinated double bond complex, due to a better chelating effect of the ligand.

Additionally, a new series of ligands containing an imine/amine group based on ferrocene phosphine were synthesized, the compounds were synthesized by the condensation reaction, followed by a reduction reaction that leads to the formation of the amino-ferrocenyl groups, additionally another route involves the reaction of the amine-phosphine precursor and the $FeCH_2NMe_3[I]$ salt to form a tertiary amine in all cases with P^N ligands, these compounds were also occupied for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of substituted phenylboronic acid and substituted bromobenzaldehyde.

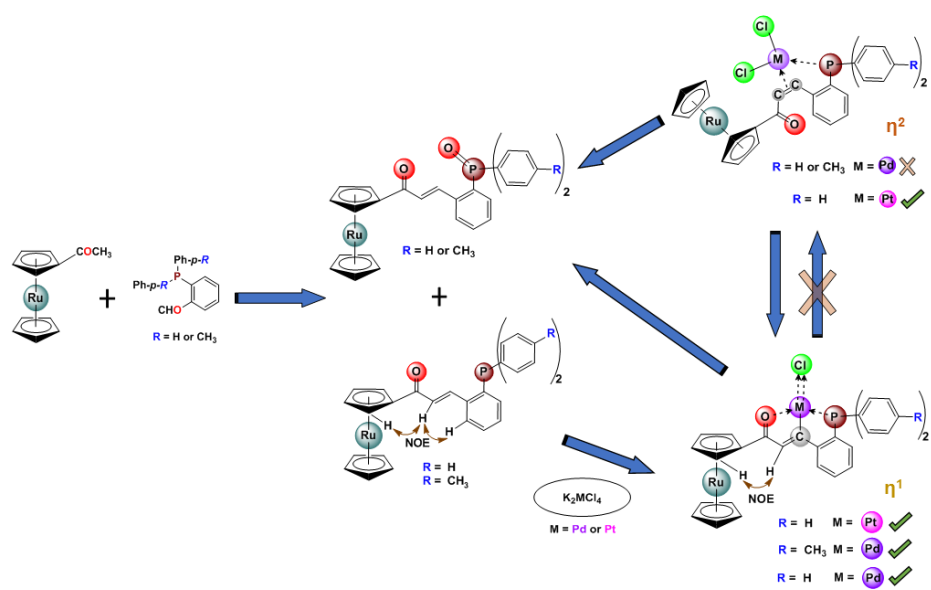
OBJETIVO GENERALES

Sintetizar metallocenos funcionalizados con ligantes multidentados (*P*, *O* y *N*) y obtener nuevos complejos de Pd(II) y Pt(II).

Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar y caracterizar nuevos ligandos ferrocenil imíno-fosforados.
- ✓ Sintetizar y caracterizar nuevos ligandos ferrocenil amino-fosforados.
- ✓ Probar reactividad de los ligandos aminas e iminas frente precursores metálicos de Paladio y Platino.
- ✓ Realizar estudios biológicos de los ligandos sintetizados así como lo de los productos formados con los precursores de Pd y Pt.
- ✓ Sintetizar y caracterizar nuevos ligandos Chalconas fosforados.
- ✓ Reducir los ligandos imínicos fosforados para lograr nuevos ligandos amino.
- ✓ Reducir los ligandos imínicos fosforados para lograr una serie de nuevos ligandos aminas.
- ✓ Probar reactividad de los ligandos aminas e iminas frente precursores metálicos de Paladio y Platino.
- ✓ Realizar estudios biológicos tanto de los ligandos sintetizados así también como lo de los productos formados con los precursores de Pd y Pt.

Capítulo 1



1.1 Introducción

Una característica ampliamente explotada de la química del metal de transición es la formación de nuevos compuestos con distintos estados de oxidación, que se puede lograr con una amplia variedad de ligandos y combinaciones de metales. Esto permite que la reactividad de un complejo se pueda modular para su uso en por ejemplo: procesos catalíticos o aplicaciones de materiales. Los factores estéricos y electrónicos de los ligandos tienen una profunda influencia sobre la naturaleza de las especies metálicas reactivas y por lo tanto, pueden afectar la reactividad del complejo metálico formado. Además, el carácter electrónico del ligando se puede variar en un amplio rango para suministrar diferentes tipos de catalizadores para aplicaciones específicas. Otros factores que afectan la reactividad son la inclusión de aditivos exógenos, solventes y sales, etc. Los metales ocupados para obtener estos nuevos compuestos se clasifican como metales *B* o blandos (Pd, Pt, Rh, Au y Cu) de acuerdo con el principio Pearson Hard-Soft Acid Base (HSAB) y, por lo tanto, prefieren unirse a *P* y *S*; metales de clase *A* o duros (H, Li, Na, K, Ca, Co, Fe) los cuales prefieren y prefieren átomos donadores como *N* y *O*.

Por otra parte en 1857, Hofmann describió el primer complejo de fósforo y metal, la trietilfosfina. tricloruro de platino. Desde entonces, las fosfinas (PR_3) se han convertido en una clase de ligando tradicional y versátil para reacciones catalizadas por metales de transición, especialmente desde finales de los años sesenta. Los ligandos bidentados de tipo fosfino-alqueno son considerablemente prometedores, debido a la presencia de dos átomos donadores (C y P) en un arreglo único donde la fosfina tiene un enlace fuerte al metal de transición, mientras que el alqueno proporciona una variación en las propiedades electrónicas y la posibilidad de crear un ambiente quirral muy cerca del metal de transición.^[6] Los ligandos de fosfino-alqueno se han utilizado en una amplia gama de reacciones catalíticas y en muchos casos, son mejores que las fosfinas o los ligandos de tipo alqueno únicamente. Lei y colaboradores han reportado la síntesis de ligandos fosfino-alqueno con base chalcona, “*ligando de Lei*” (Figura 1) y sus complejos, además de su uso en reacciones de acoplamiento de Negishi.^[7]

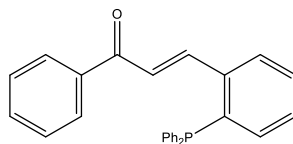


Figura 1. Ligando de *Lei*.

Las chalconas pertenecen a la familia de los flavonoides e isoflavonoides y representan un motivo estructural clave en las moléculas biológicamente activas; las fuentes naturales donde se pueden encontrar incluyen frutas, vegetales, especias, té y soya, etc. Las chalconas también nombradas: 1,3-diaril-2-propen-1-onas, consiste en una cadena abierta tipo cetona α,β -insaturada, estos compuestos son coloridos debido a la presencia del grupo cromóforo: ceto-etilénico (-COCH=CH-), además tienen la presencia dos anillos aromáticos, los cuales pueden ser sustituidos para producir un cambio de las propiedades de este tipo de compuestos, los anillos están unidos por el sistema α,β -insaturado de tres átomos.

El descubrimiento de la chalcona oxigenada *Licochalcone A*, la cual presenta propiedades biológicas importantes, ha hecho que se estudie más sobre ellas, algunas de sus propiedades farmacológicas son: antiobesidad,^[8] antioxidante,^[9] contra el cáncer,^[10] antimaláricos,^[11] antifúngicos^[12] e interacción con el ADN.^[13] Además, las chalcones son intermediarios importantes para sintetizar varios compuestos heterocíclicos: isoxazoles, pirazoles, tetrahidro-2-cromenos, etc.

Los chalcones también presentan dos posibles sitios de coordinación al metal, como el grupo alqueno y carbonilo (C=C y C=O).^[14] Los grupos funcionales ubicados en los anillos aromáticos (Ar-COCH=CH-Ar) específicamente en la posición orto facilitan aún más la posible quelación y de hecho, las 2-hidroxichalconas son las chalconas más estudiadas como agentes quelantes, con un sitio donante de oxígeno.^[15] Se han informado diferentes modos de coordinación de chalconas: (i) el átomo de oxígeno ceto en forma monodentada^[14, 16] (ii) sistema carbonilo α,β -insaturado en modo de coordinación η^4 ^[14,17] y (iii) Bidentate ceto-enol resto en el modo de coordinación η^2 ^[14, 18] (Figura 2).

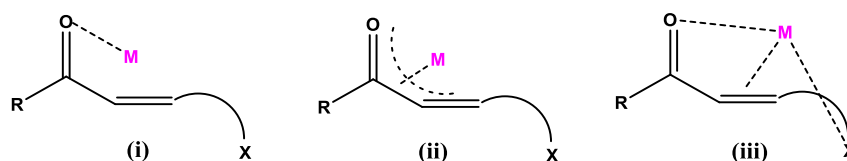


Figura 2. Diferentes modos de coordinación de cetona α, β -insaturada.

La incorporación de un grupo metallocenilo tridimensional en lugar de un grupo arilo plano en la chalcona, ha hecho que recientemente también se empiecen a explorar las metallocenil-chalconas, las cuales pueden inducir cambios favorables en las propiedades electroquímicas^[19] y farmacológicas.^[20] En comparación con las chalconas sustituidas con ferrocenilo,^[21] se ha prestado menos atención a los

análogos de rutenocetil-chalcona debido a la baja reactividad de estas chalconas, la derivación del rutenoceno es sintéticamente más desafiante y el acet

il rutenoceno es más costoso que su análogo de ferroceno.^[21] Específicamente, se anticipó que la introducción del marco de rutenoceno y la presencia de fosfina en el anillo de arilo conectado directamente al sistema enona π de los ligandos de chalcona podría ser útil para comprender la interacción con los metales de platino y paladio, además de estudiar las propiedades esteroelectrónicas únicas.

1.2 Sección Experimental

1.2.1 Materiales

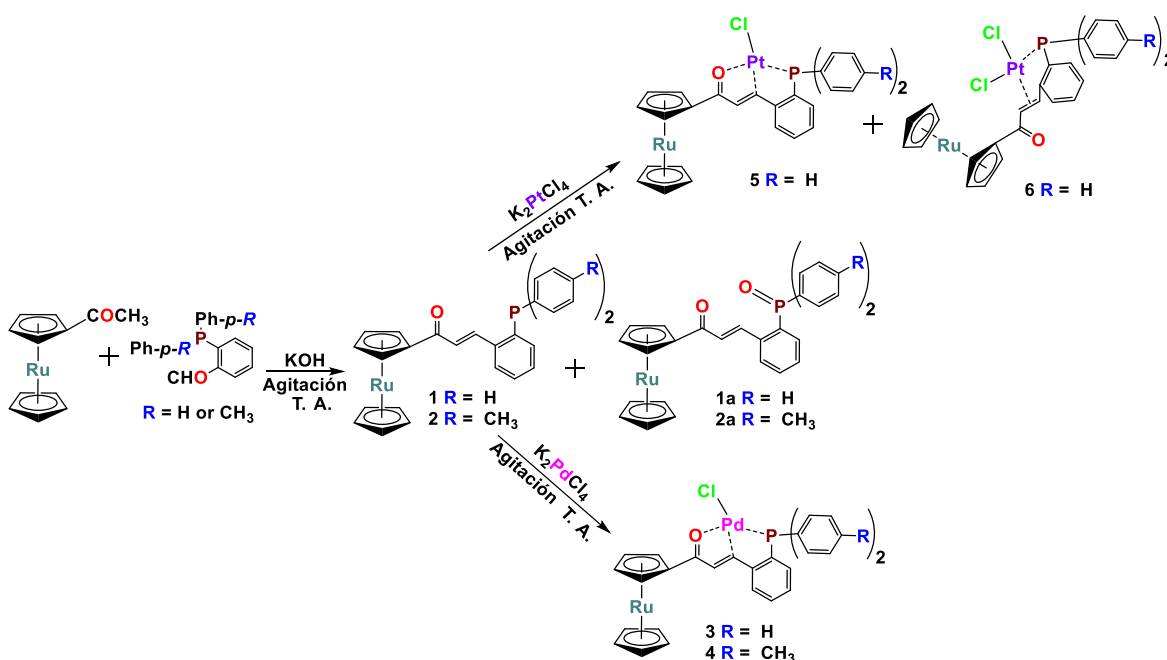
Los reactivos empleados en las diferentes reacciones fueron de grado síntesis, el cual se adquirió de Sigma-Aldrich y Strem Chemicals y se empleó sin ninguna purificación adicional. Los disolventes utilizados para las reacciones como: metanol, acetato de etilo, diclorometano; se secaron previos al uso, lo cual se hizo en aquellos que no se tuviera anhidro, siguiendo las metodologías descritas en literatura previamente reportada.

1.2.2 Equipos

Los puntos de fusión (pf) se determinaron usando un capilar en un aparato electrotérmico con punto de fusión Mel-Temp sin corregir. El control de avance de las reacciones se realizó por cromatografía de capa fina (TLC) usando placas de gel de sílice (60GF₂₅₄). Los compuestos se purificaron mediante cromatografía en columna con gel de sílice: malla 70-230 y malla 230-400. Los espectros infrarrojos (IR) se registraron utilizando un espectrofotómetro Bruker Alpha-P FTIR con una técnica de reflectancia total atenuada (ATR). Se reportan las bandas de características de absorción de los compuestos en cm⁻¹ con sus respectivas intensidades específicas: muy débil (vw, 0-20%) débil (w, 21-40%), media (m, 41-60%), fuerte (s, 61-80%). Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN): Protón (¹H), Carbono (¹³C) y Fósforo (³¹P) se registraron en un espectrómetro Bruker AvanceTM a una frecuencia de 300 MHz, en metanol deuterado (Metanol-d₄) o cloroformo deuterado (CDCl₃) usando TMS como estándar interno. Los valores de desplazamiento químico se informan en partes por millón δ (ppm) y los valores de J están en hercios. Los patrones de división se indican de la siguiente manera: abreviatura (s), doblete (d), doblete de doblete (dd), triplete (t), cuarteto (q) y multiplete (m). Espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2700 logró el análisis Ultravioleta-Visible. Los análisis DART y la espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) se registraron en un espectrómetro de masas Jeol AccuTOF JMS-T100LC. Autolab PGSTAT12 Potentiostat / Galvanostat Electrochemical System se utiliza para el análisis electroquímico. La cristalización de los compuestos se hizo por evaporación lenta o por difusión, en una mezcla de solventes diclorometano/hexano o cloroformo/hexano; para seleccionar los cristales adecuados se hizo usando un microscopio de luz polarizada.

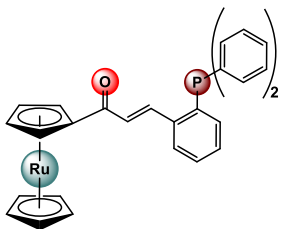
1.2.3 Síntesis General

Ocupando al rutenoceno (Rc) se obtiene obtener el acetil rutenoceno, el cual se obtiene mediante la reacción de Rc y anhídrido acético en presencia del ácido fosfórico el cual se agrega poco a poco, gota a gota. Todas las manipulaciones sensibles se llevaron a cabo bajo técnicas estándar de Schlenk utilizando atmósfera de nitrógeno. Se sintetizaron nuevos ligandos de chalcona fosfinados con rutenoceno mediante condensación "Claisen-Schmidt" catalizada por base (KOH) de acetil rutenoceno y (di-p-tolilfosfino) benzaldehído o 2-(di-fenilfosfino) benzaldehído. Se hicieron reaccionar ligandos de rutenoceno-chalcona con K_2PtCl_4 o K_2PdCl_4 en cloroformo seco para obtener una nueva serie de complejos heterobimetálicos Pt (II) y Pd (II) (**Esquema 1**). Se realizara la caracterización química y estructural de los compuestos resultantes por medio de diversas técnicas analíticas y espectroscópicas y de ser posible, por estudios de difracción de rayos-X de monocristal.



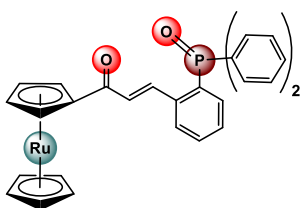
Esquema 1. Síntesis general.

1.2.3.1 Síntesis de β -(2'-difenilfosfinofenil)-acrilrutenoceno (1).



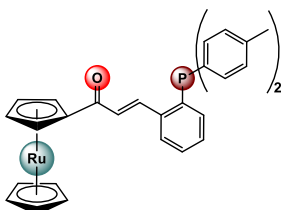
Se disolvió acetil ferroceno (0.400 g 1.5 mmol) en metanol anhidro (2 ml) y se añadió solución de KOH (5 mmol) en metanol (2 ml) con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Más tarde, se añadió 2-(difenilfosfino)benzaldehído (0.424 g 1.5 mmol) en metanol anhidro (3 ml) a la mezcla con agitación. Se formó un precipitado naranja después de algún tiempo, que se purificó mediante reprecipitación. Sólido cristalino amarillo claro (37%). pf: 173 °C; $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ =ppm, J = Hz): 8.31 1(*dd*, $J_{\text{H-H}} = 4.1$, 15.57, ^1H , H_g), 7.58 (*dd*, $J_{\text{H-H}} = 4.27$, 7.58, 1H, H_m), 7.56-7.19 (*m*, 12H, $\text{H}_{k, l, o, p, q}$), 6.86 (*dd*, $J_{\text{H-H}} = 4.13$, 7.26, 1H, H_j), 6.65 (*d*, $J_{\text{H-H}} = 15.58$, 1H, H_f), 4.98-4.97 (*m*, 2H, H_b), 4.70-4.69 (*m*, 2H, H_c), 4.40 (*s*, 5H, H_d); $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ = ppm): 191.15 C_e , 140.49 ($^1J_{\text{C-P}} = 36.43$) C_i , 139.43 ($^2J_{\text{C-P}} = 37.47$) C_g , 138.23 ($^2J_{\text{C-P}} = 26.72$) C_h , 136.33 ($^1J_{\text{C-P}} = 15.79$) C_n , 134, 34, 134.07 C_o , 133.87 C_j , 129.55, 128.04 C_q , 129.04 C_k , 128.80, 128.71 C_p , 127.23 ($^2J_{\text{C-P}} = 6.67$) C_m , 126.14 ($^3J_{\text{C-P}} = 6.67$) C_f , 84.97 C_a , 73.88 C_c , 72.43 C_b , 71.37 C_d ; $^{31}\text{P-RMN}$ (121.442 MHz, CDCl_3 , δ = ppm): -14.22 (*s*, 1P); $\text{FAB}^+ [\text{M}]^+$: 547; IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): $\nu_{(\text{C-H})}$ 3099-3052 (*w*), $\nu_{(\text{C=O})}$ 1653 (*s*), $\nu_{(\text{C=C})}$ 1602 (*s*), $\delta_{(\text{C-H})}$ 972 (*s*), $\delta_{(\text{C-H})}$ 794, 694 (*s*).

1.2.3.2 Síntesis de óxido de β -(2'-difenilfosfinofenil)-acrilrutenoceno (1A).



Se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente para (1) y se obtuvo el compuesto (1A) como un subproducto. Sólido cristalino naranja claro (23%). $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ =ppm, J = Hz): 8.06 (*d*, $J_{\text{H-H}} = 15.58$, 1H, H_g), 7.55-6.93 (*m*, 14H, H_{m-q}), 6.63 (*d*, $J_{\text{H-H}} = 15.7$, 1H, H_f), 5.04 (*m*, 2H, H_b), 4.70 (*m*, 2H, H_c), 4.21 (*s*, 5H, H_d); $^{31}\text{P-RMN}$ (121.442 MHz, CDCl_3 , δ = ppm): 30.51 (*s*, 1P); $\text{FAB}^+ [\text{M}]^+$: 563.

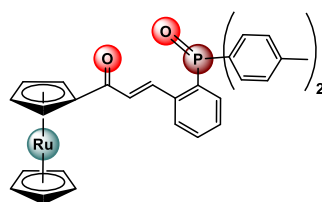
1.2.3.3 Síntesis de β -(2'-tolilfosfinofenil)-acrilrutenoceno (2).



A la solución de acetil ferroceno (0.51 g 2 mmoles) en metanol anhidro (2 ml), se añadió KOH (6 mmoles) disuelto en metanol anhidro (2 ml) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. Una solución de 2-(p-tolilfosfina) benzaldehído (0.43 g 2 mmol) en metanol (3 ml) se

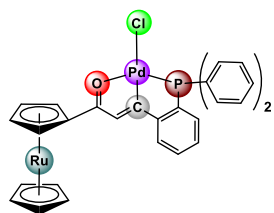
añadió con agitación. Apareció un precipitado naranja y el producto se purificó con una cromatografía en columna y **(2)** se aisló como un sólido cristalino amarillo claro con rendimiento (52%), pf: 159 °C; Rto: 52 %, ¹H- RMN (300 MHz, CDCl₃, δ=ppm, J= Hz): 8.27 (*dd*, $J_{H-H} = 4.1, 15.6$, 1H, H_g), 7.56 (*dd*, $J_{H-H} = 4.1, 7.5$, 1H, H_m), 7.29 (*t*, $J_{H-H} = 7.5$, 1H, H_i), 7.21-7.16 (*m*, 1H, H_k), 7.09-7.07 (*m*, 8H, H_{o,p}), 6.86 (*dd*, $J_{H-H} = 4.2, 7.5$, 1H, H_j), 6.63 (*d*, $J_{H-H} = 15.6$, 1H, H_f), 4.98-4.97 (*m*, 2H, H_b), 4.70-4.69 (*m*, 2H, H_c), 4.39 (*s*, 5H, H_d) 2.25 (*s*, 6H, H_r); ¹³C- RMN (75.432 MHz, CDCl₃, δ = ppm): 191.23 C_e, 140.23 (¹ $J_{C-P} = 21.9$) C_n, 139.57(² $J_{C-P} = 22.6$) C_h, 139.06 C_q, 138.99 C_g, 138.83 C_q, 134.37 C_o, 133.74 C_o, 133.61 C_j, 132.89 (¹ $J_{C-P} = 9.1$) C_i, 129.63 C_p, 129.53 C_p, 129.45 C_k, 128.89 C_i, 127.16 (² $J_{C-P} = 3.8$) C_m, 126.15 (³ $J_{C-P} = 7.8$) C_f, 84.95 C_a, 73.85 C_c, 72.41 C_d, 71.39 C_b, 21.49 C_r; ³¹P- RMN (121.442 MHz, CDCl₃, δ=ppm): -15.74 (*s*, 1P); FAB⁺ [M]⁺: 575; IR (ν cm⁻¹): ν_(C-H) 3045-2861 (*w*), ν_(C=O) 1654 (*s*), ν_(C=C) 1629 (*s*), δ_(C-H) 1020 (*s*), δ_(C-H) 803,758, 733 (*s*).

1.2.3.4 Síntesis de óxido β-(2'-tolilfosfinofenil)-acrilrutenoceno (**2A**).



Se usó el mismo procedimiento descrito anteriormente para **(2)** y se obtuvo el compuesto **(2A)** como subproducto. Sólido cristalino naranja claro; Rto: 32 %, ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, δ=ppm, J= Hz): 8.08 (*d*, $J_{H-H} = 15.64$, 1H, H_g), 7.63 (*dd*, $J_{H-H} = 4.1, 7.8$, 1H, H_m), 7.59-7.42 (*m*, 6H, H_{o,l,k}), 7.35-7.025 (*m*, 1H, H_j), 7.29-7.010 (*m*, 4H, H_p), 6.61 (*d*, $J_{H-H} = 15.71$, 1H, H_f), 5.04 (*m*, 2H, H_b), 4.70 (*m*, 2H, H_c), 4.41 (*s*, 5H, H_d) 2.31 (*s*, 6H, H_r); ³¹P-RMN (121.442 MHz, CDCl₃, δ=ppm): 30.96 (*s*, 1P); FAB⁺ [M]⁺: 591.

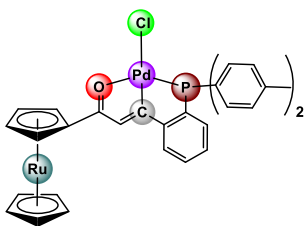
1.2.3.5 Síntesis del complejo PdCl(κ³-PCO) (**3**).



Se coloca en agitación a temperatura ambiente, β-(2'-difenilfosfinofenil)-acrilrutenoceno (**1**) con K₂PdCl₄ en una relación 1:1 en CHCl₃ seco dio como resultado una solución naranja oscuro. El producto se obtuvo concentrando la solución al vacío, luego se purificó con gel de sílice y se caracterizó por diferentes técnicas. ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃, δ= ppm, J= Hz): 7.88 (*d*, $J_{H-H} = 7.06$ Hz, 1H, H_m), 7.82 (*dd*, $J_{H-H} = 12.87, 7.33$ Hz, 4H, H_p), 7.58-7.45 (*m*, 5H, H_{q,l,k,j}), 7.45-4.40 (*m*, 4H, H_o), 7.13 (*s*, 1H, H_g), 5.48-5.22 (*m*, 2H, H_b), 5.01-4.87 (*m*, 2H, H_c), 4.65 (*s*, 5H, H_d);

^{13}C -RMN (125.721 MHz, CDCl_3 , δ =ppm, J =Hz): 207.80 C_e , 196.08 C_g , 150.36 ($^2J_{\text{C-P}} = 50.60$) C_j , 141.91 C_i , 133.85, 133.76 C_o , 133.13 C_l , 132.16 C_k , 131.99 ($^1J_{\text{C-P}} = 14.17$) C_i , 131.49, 131.51 C_q , 129.96, 130.39 C_n , 128.97, 129.06 C_p , 127.72 ($^3J_{\text{C-P}} = 2.02$) C_g , 123.84 ($^1J_{\text{C-P}} = 32.38$) C_m , 82.13 ($^4J_{\text{C-P}} = 4.05$) C_a , 75.17 C_c , 73.19 C_h , 72.56 C_b ; ^{31}P - RMN (121.442 MHz, CDCl_3 , δ =ppm): 53.45 (s, 1P); FAB^+ $[\text{M-Cl}]^+$: 679; IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): $\nu_{(\text{C-H})}$, 3045-2861 (w), 1552 (s) $\nu_{(\text{C=C})}$, 1093 (s) $\delta_{(\text{C-H})}$, 691 (s).

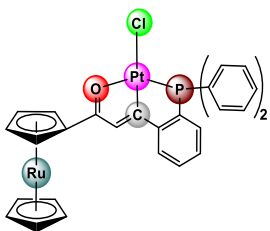
1.2.3.6 Síntesis del complejo $\text{PdCl}(\kappa^3\text{-PCO})$ (4).



Se coloca en agitación a temperatura ambiente, β -(2'-tolilfosfinofenil)-acriluteneno (**2**) con $[\text{K}_2\text{PdCl}_4]$ en una relación metal-ligando de 1:1 en CHCl_3 seco dio como resultado una solución naranja oscuro. Finalmente, se filtró para eliminar el material insoluble. El producto se purificó con gel de sílice y se caracterizó por diferentes técnicas. ^1H -RMN (300 MHz,

CDCl_3 , δ = ppm, J = Hz): 7.80 (*d*, $J_{\text{H-H}} = 6.83$ Hz, 1H, H_m), 7.63-7.44 (*m*, 4H, H_o), 7.52-7.57 (*m*, 3H, $\text{H}_{l, k, j}$), 7.19-7.12 (*m*, 4H, H_p), 7.06 (*d*, $J_{\text{H-H}} = 1.60$ Hz, 1H, H_f), 5.28-5.19 (*m*, 2H, H_b), 4.92-4.81 (*m*, 2H, H_c), 4.58 (*s*, 5H, H_d), 2.29 (*s*, 6H, H_r); ^{13}C - RMN (100 MHz, CDCl_3 , δ =ppm, J =Hz): 207.56 C_e , 195.85 C_g , 149.10 C_n , 141.85 C_q , 141.82 C_q , 133.70 C_o , 133.54 C_o , 132.85 C_l , 132.06 ($^2J_{\text{C-P}} = 34$) C_i , 131.82 C_k , 131.71 C_j , 129.70 C_p , 129.54 C_p , 127.37 ($^2J_{\text{C-P}} = 4.8$) C_f , 126.43 C_n , 126.40 C_n , 123.58 ($^2J_{\text{C-P}} = 32.7$) C_m , 82.07 $J_{\text{C-P}} = 4.56$ C_a , 74.94 C_b , 73.01 C_d , 72.41 C_c , 21.53 C_r ; ^{31}P - RMN (121.442 MHz, CDCl_3 , δ =ppm): 52.81 (s, 1P); FAB^+ $[\text{M}]^+ - \text{Cl}$: 679; IR ($\nu \text{ cm}^{-1}$): $\nu_{(\text{C-H})}$, 2921-2852 (w), 1732, 1664(s) $\nu_{(\text{C=O})}$, 1551 (s) $\nu_{(\text{C=C})}$, 1096 (s) $\delta_{(\text{C-H})}$, 782, 767 (s) $\delta_{(\text{C-H})}$.

1.2.3.7 Síntesis del complejo $\text{PtCl}(\kappa^3\text{-PCO})$ (5).

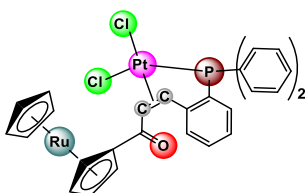


Se coloca en agitación a temperatura ambiente, β -(2'-difenilfosfinofenil)-acrilutenoceno (**1**) con $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$ en una relación metal-ligando de 1:1 en CHCl_3 dio como resultado una solución naranja oscuro. Finalmente, se filtró para eliminar el material insoluble. El producto obtenido al eliminar el disolvente al vacío más tarde se purificó con gel de sílice y se caracterizó

por diferentes técnicas. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , δ = ppm; J = Hz): 7.93 (*m*, 1H, H_f), 7.80-7.32 (*m*, 14H, $\text{H}_{j-m, o-q}$), 5.34-5.27 (*m*, 2H, H_b), 4.90-4.85 (*m*, 2H, H_c), 4.57 (*s*, 5H, H_d); ^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3 , δ = ppm): 209.53 C_e , 186.26 C_i , 141.39 C_g , 132.67 C_m , 132.57 C_o , 131.57 C_j , 132..47 C_o ,

131.22 C_n, 131.22 C_n, 130.63 C_k, 130.32 C_q, 130.52 C_q, 127.78 C_p, 127.68 C_p, 123.48 C_f, 122.58 C_l, 95.44 C_a, 73.96 C_b, 72.04 C_d, 71.01 C_c; ³¹P-RMN (121.442 MHz, CDCl₃, δ=ppm): 23.03 [*J*_{Pt-P} 4811 Hz]; FAB⁺ [M]⁺- Cl: Observed:740; IR (ν cm⁻¹): ν_(C-H): 1649 (s) ν_(C=O): 1536 (s) ν_(C=C), 1098 (s) δ_(C-H), 997 (s) δ_(C-H), 789 (s) δ_(C-H), 690 (s) δ_(C-H).

1.2.3.8 Síntesis del complejo PtCl₂(κ²-PO) (6).



Se aplicó el mismo procedimiento descrito anteriormente para (5). ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, δ= ppm; J= Hz): 8.07-7.96 (*m*, 2H, H_q), 7.84-7.68 (*m*, 4H, H_p), 7.58-7.47 (*m*, 2H, H_{j, k}), 7.45-7.39 (*m*, 4H, H_o), 7.39-7.33 (*m*, 1H, H_i), 7.26-7.20 (*m*, 1H, H_m), 6.40 (*d*, *J*_{H-H} = 11.74 Hz, 1H, H_g), 5.05 (*dd*, *J*_{H-H} = 11.79 Hz, 3.4, 1H, H_f), 4.91 (*dd*, *J*_{H-H} = 2.5, 1.2 Hz, 1H, H_b), 4.80 (*dd*, *J*_{H-H} = 2.6, 1.2 Hz, 1H, H_{b'}), 4.70 (*dt*, *J*_{H-H} = 2.5, 1.2 Hz, 1H, H_c), 4.67 (*dt*, *J*_{H-H} = 2.5, 1.2 Hz, 1H, H_{c'}), 4.35 (*s*, 5H, H_d); ¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃, δ= ppm): 189.64 C_e, 150.16 C_h (²*J*_{c-p} = 27.93), 134.78 (²*J*_{c-p} = 3.64) C_m, 133.79, 133.94 C_q, 132.98 (²*J*_{c-p} = 15.78) C_k, 130.17, 130.02 C_p, 130.02 (²*J*_{c-p} = 14.57) C_l, 128.96, 128.79 C_o, 126.16, 125.69 C_n, 125.03 (²*J*_{c-p} = 36.04) C_i, 85.3 (²*J*_{c-p} = 7.28) C_a, 85.3 C_g, 80.53 C_f, 74.29 C_c, 73.69 C_{c'}, 72.70 C_b, 72.54 C_b, 72.70 C_d, 70.65 C_b; ³¹P-RMN (121.442 MHz, CDCl₃, δ=ppm): δ22.88 [*J*_{Pt-P} = 2322 Hz].

1.3 Resultados y Discusión

Los ligandos **(1)** y **(2)** con los precursores metálicos (K_2MCl_4 donde $M = Pd$ o Pt), pueden generar una serie de compuestos con distintos modos de coordinación posibles debido a la naturaleza de los átomos donadores en ligando chalcona, entre los que pueden estar: el átomo de fósforo se une a un metal y el átomo de oxígeno del grupo $C=O$ se une también al centro metálico (**A**), puede producirse solo la coordinación con solo el centro metálico solo por el grupo fosfina (**B**), la coordinación puede ser con el átomo de fósforo y el sistema de carbonilo insaturado (**C**), otra opción podría ser el enlace a través del $C=C$ del sistema de carbonilo insaturado y el grupo fosfina (**D**). Todos estos nuevos complejos de platino(II) y paladio(II) tienen la tendencia de exhibir una geometría plana cuadrada (Figura 3).

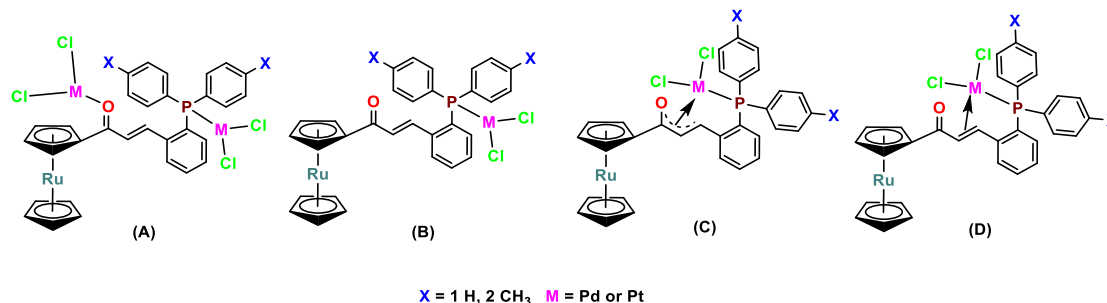


Figura 3. Diferentes formas de complejación de chalconas

1.3.1 Análisis de infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de $^{31}P\{^1H\}$ RMN de los ligandos **(1)** y **(2)** en $CDCl_3$, en resonancia muestran un singlete a δ_p -14.22ppm y δ_p -15.74ppm respectivamente confirman la formación y pureza de los ligandos de rutenoceníl-chalcona. En los espectros 1H -RMN de los ligandos **(1)** y **(2)**, se pudieron identificar dos conjuntos distintos de señales de protones que representan el fragmento R_c , el esqueleto α,β insaturado y los protones del anillo de fenilo. Estos espectros muestran que H_α y H_β aparecieron como dobletes y desprotegidos por el grupo $R_c-C=O$, el cual mueve la señal de protones H_β a un campo más bajo que el de H_α y el valor de $^3J(H_\alpha, H_\beta) \sim 15.5$ Hz. El valor de la constante de acoplamiento y la observación de las interacciones NOE para el protón H_α en el enlace $C=C$ con el anillo H-ciclopentadienilo y H del grupo fenil sugieren que ambos ligandos son isómeros tipo *E*. En los espectros de RMN de ^{13}C , para estos ligandos el grupo carbonilo aparecen a $\sim \delta_c$ 191 ppm. Los ligandos de chalcona fosfinados con rutenoceníl **(1)** y **(2)** en solución de cloroformo, muestran

descomposición y el análisis $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN confirma la formación del óxido de fosfina (**1A**) y (**2A**) tras la oxidación y muestra las señales en resonancia: a δ 30.51 ppm y δ 30.96 ppm respectivamente. También se observaron picos de iones moleculares correspondientes al óxido de fosfina (**1A**) y (**2A**) en el espectro de masas.

Los ligandos (**1**) y (**2**) condujeron a la formación selectiva de los complejos (**3**)-(**5**) al reaccionar con K_2MCl_4 ($\text{M} = \text{Pd}$ o Pt). Se observó que los ligandos son más sensibles a la oxidación en solución que sus respectivos complejos metálicos. En el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de la mezcla de reacción cruda, se observaron dos señales de resonancia como singuletes a δ 23.03 ppm y δ 22.88 ppm que indican la presencia de una mezcla de dos complejos (**5**) y (**6**) respectivamente con distintos tipos de coordinación de el fósforo al metal en ambos complejos se observa un cambio con respecto a la señal del ligante de partida ($\Delta\delta = 38$ ppm con respecto al ligando libre). Esta mezcla se purificó por cromatografía en columna y los dos complejos se separaron en una proporción de 3:1. Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C del complejo (**6**) dan una clara evidencia de la coordinación del alqueno ya que tanto los protones del alqueno como los carbonos muestran cambios en el campo. El espectro IR muestra un gran cambio en la frecuencia $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ del ligando (**1**) (1602 cm^{-1}) al complejo (**6**) (1434 cm^{-1}) que indica la coordinación del doble enlace al metal platino. Las interacciones NOE observadas para los protones H_α y H_β en los espectros NOESY de (**6**) confirman la configuración isomérica *Z* en el enlace $\text{C}=\text{C}$ en el complejo, lo que contrasta con la configuración *E* observada en el ligando. En este complejo, el ligando se comporta de forma bidentada y se descartó la participación de la coordinación de oxígeno carbonílico ya que no se observa un cambio significativo en la frecuencia de carbonilo en el espectro de IR. El espectro ^1H -RMN de (**5**) el cual es un producto principal estable en el aire presenta que el protón de alqueno H_α aparece como un singlete y se ha desplazado campo abajo en coordinación al centro metálico de $\text{Pt}(\text{II})$ con una constante de acoplamiento $J_{\text{P-Pt}}$ 4811 Hz.^[22] En el espectro ^{13}C , el complejo (**5**) muestra cambios en el campo para C_β y en el carbono carbonílico en la complejación. El espectro IR del complejo (**6**) también confirma la coordinación de estos sitios de ligadura, ya que las vibraciones $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ y $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ muestran un cambio significativo a frecuencias más bajas en comparación con el ligando.

El compuesto análogo de paladio del complejo (**6**) no pudo aislarse con los ligandos (**1**) y (**2**) en las condiciones en que se obtuvo los compuestos. Los complejos de paladio (**3**) y (**4**) presentan una señal en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a 53.45 ppm y 52.81 ppm respectivamente que confirma la coordinación del grupo $-\text{PPh}_2$ al metal de paladio. En los espectros de RMN ^1H y ^{13}C se observa la presencia de una señal simple para H_α , cambios en el campo para C_β y carbono carbonílico en los complejos (**3**) y (**4**), en comparación con sus ligando libre correspondiente, además existe un cambio en vibraciones $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ y

$\nu_{(C=C)}$ en espectros IR, sugieren estructuras similares para estos complejos con respecto al complejo de platino (**5**). Cabe señalar que la formación inesperada de un complejo estable (**5**) en comparación con un producto bastante inestable (**6**) sugiere que la coordinación del oxígeno del carbonilo ayuda la activación del enlace C-H. El complejo (**5**) y el óxido de fosfina (**2A**) (δ_P 30.51) se observaron en la descomposición del complejo (**6**), lo que sugiere que el complejo (**5**) es térmicamente más estable que el complejo (**6**). Aunque el desplazamiento del grupo Cl procede lentamente a temperatura ambiente, y el complejo (**6**) podría aislarse, y se supone que se podría formar en una etapa temprana de la reacción. Debe observarse que, en general, en muchas reacciones catalizadas por metales de transición, el complejo del tipo η^2 olefina (**6**) se forma como un intermedio que finalmente proporciona un complejo quelado más estable del tipo (**5**) mediante la activación intramolecular C-H.

1.3.2 Estudios de Rayos-X

La reducción de datos se realizó con el software APEX2.^[23] SHEXS resolvió las estructuras y se refinó con SHELX-2018.^[24a] Los átomos que no son de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de H se posicionaron geoméricamente y se refinaron con parámetros de desplazamiento isotrópico según el modelo rígido. Los datos cristalográficos se presentan en la Tabla S1. El archivo CIF que contiene información completa sobre la estructura estudiada se depositó en el número de deposición del Centro de datos cristalográficos de Cambridge: 1864397, 1846395, 1545399, 1937035 y 1546533 (correo electrónico: deposit@ccdc.cam.ac.uk), y está disponible gratuitamente a solicitud del siguiente sitio web: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Los cristales de (**1**), (**2**), (**4**), (**5**) y (**6**) fueron pequeños y se dispersaron débilmente, y desafortunadamente los intentos de hacer crecer mejores cristales no tuvieron éxito. La estructura molecular del complejo (**5**) tiene una molécula de cloroformo solvente y muestra que uno de los anillos de fenilo y uno de los anillos Cp hay desorden. En el Compuesto (**4**), la densidad de electrones residual de una molécula de CHCl₃ en posición especial (0.000 0.500 0.000) fue difícil de modelar y, por lo tanto, se usó la rutina SQUEEZE en PLATON^[24b] para eliminar la contribución de los datos de intensidad y modelo libre de solventes fue empleado para el refinamiento final. La masa de fórmula solvente no se consideró durante el refinamiento. Para (**6**) la molécula de diclorometano disolvente fue desordenada en dos posiciones. No fue posible obtener cristales de ligando (**1**) de calidad suficientemente buena; aunque se obtuvo una solución estructural, no fue posible un refinamiento satisfactorio.

Los estudios de difracción de rayos X para la estructura de **(1)** la cual tiene un sistema cristal ortorrómbico con el grupo espacial $P2_12_12_1$ con solo una molécula en la unidad asimétrica. El diagrama de **(1)** ilustra una geometría de tipo *E* alrededor del doble enlace para el sistema de conjugación del grupo carbonilo-alqueno, además el anillo de ciclopentadienilo (Cp) mostro estar resultó desordenado. La estructura cristalina de **(2)** también se resuelve en el sistema de cristal ortorrómbico con el grupo espacial $P2_12_12_1$ en su estructura la presencia del grupo ruteneceno afecta a la planaridad, además tiene una geometría tipo *E* sobre.

Las estructuras moleculares del ligando **(2)** y los complejos **(4)**, **(5)** y **(6)** se determinaron sin ambigüedades mediante análisis de difracción de rayos X de cristal único. El ligando **(2)** muestra la conformación *s-cis* de la porción enona que resulta de la rotación libre alrededor del enlace C(11)-C(12). El ángulo de torsión para C(13)-C(12)-C(11)-O(1) es $15.1(6)^\circ$, exhibiendo una conformación *syn* periplanar (conformación *cis*) mientras que el ángulo de torsión para O(1)-C(11)-C(1)-C(5) es $171.8(5)^\circ$, exhibiendo anti-periplanar conformación (conformación *trans*). La estructura geométrica obtenida por cálculo químico cuántico es muy similar. Curiosamente, la distancia del enlace C(13)-H (1.090 \AA) es ligeramente más larga que el enlace C(12)-H (1.085 \AA) y los órdenes de enlace son 0.89 y 0.93, respectivamente, lo que indica que el enlace $C_\beta\text{-H}$ es ligeramente más débil que el enlace $C_\alpha\text{-H}$.

Ambos complejos Pd(II) **(4)** y Pt(II) **(5)** presentan geometrías planas cuadradas y los ligandos se coordinan con Pd(II) y Pt(II) en forma tridentada (P,C,O). En el complejo **(4)**, la distancia de enlace $C_\alpha=C_\beta$ es $1.346(6) \text{ \AA}$, y la distancia de enlace doble de CO es $1.261(6) \text{ \AA}$, las cuales son ligeramente más largas que las correspondientes $C_\alpha\text{-C}_\beta$ y CO, para ligandos chalconas similares^[14,25] $C_\alpha\text{-C}_{(C=O)}$. Las estructuras cristalinas de **(4)** y **(5)** muestran que los enlaces M-C son asimétricos. Los enlaces M-C(13) son más cortos que los enlaces M-C(12) o M-C(11) y permite la donación σ como la interacción principal que indica que la coordinación η^1 del grupo alilo se mantiene en solución y en estado sólido tanto en los complejos **(4)** como en **(5)**.

En el complejo **(4)** el átomo de Pd está coordinado a P(1)-Cl(1)-O(1)-C(13), con un ángulo de torsión de $7.6(2)^\circ$ y Pd está a 0.016 \AA por encima del plano O(1)-C(13)-P(1)-Cl(1). Los anillos ciclopaladados tienen ángulos de torsión O(1)-C(11)-C(12)-C(13) y C(13)-C(14)-C(15)-P(1) $4.8(7)^\circ$ y $2.2(5)^\circ$ respectivamente. Para el complejo **(5)**, la distancia entre el plano O(1)-C(13)-P(1)-Cl(1) y Pt es 0.054 \AA , y los ángulos de torsión en O(1)-C(11)-C(12)-C(13) y C(13)-C(14)-C(15)-P(1) son de $3(1)^\circ$ y $-4.7(8)^\circ$ respectivamente, por lo tanto se puede concluir que para el sistema conjugado, la conformación cetónica α,β -insaturada predomina en el ligando chalcona **(2)** y los complejos **(4)** y **(5)**.

La estructura molecular del complejo **(6)** también muestra una geometría plana cuadrada alrededor del metal platino y el ligando de rutenoceno fosforado actúa como ligando bidentado que se une a través del fósforo y el alqueno. El doble enlace alqueno complejoado C(12)-C(13) comparado con el de un doble enlace no complejoado en el ligando de chalcona proporciona un indicio de pérdida de densidad de electrones en la coordinación con Pt(II). En este complejo, la longitud del enlace Pt-Cl es más corta *trans* al doble enlace complejoado que Pt-Cl *trans* a la fracción difenilfosfina.

Tanto en los complejos **(4)** como en **(5)** la longitud del enlace M-Cl es más larga que la encontrada en el complejo **(6)** u otros complejos previamente reportados donde el átomo de Cl^[26] es *trans* al doble enlace. El enlace Pd-Cl calculado va de 2.373 Å a 2.327 Å en **I** y **II**, respectivamente, en los sistemas de modelos teóricos calculados y confirma el modo de coordinación η^1 en el sistema **I** y este enlace es más corto en el complejo η^2 .

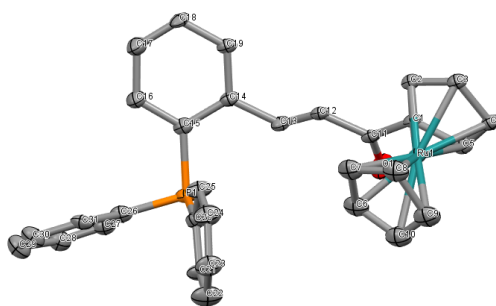


Figura 4. Estructura elipsoide térmica se muestra al 30% **(1)**. Distancias de enlace seleccionadas (Å); C(11)-C(1), 1.46(4); C(12)-C(11), 1.46(4); C(13)-C(12), 1.31(4); C(14)-C(13), 1.47(4); C(11)-O(1), 1.25(4); C(26)-P(1), 1.78(3); P(1)-C(20), 1.85(3); P(1)-C(15), 1.80(3); ángulos de enlace (°); C(15)-P(1)-C(20), 104(1); C(20)-P(1)-C(26), 102(1); C(26)-P(1)-C(15), 104(1); C(14)-C(13)-C(12), 125(3); C(13)-C(12)-C(11), 123(2); C(12)-C(11)-C(1), 118(2); O(1)-C(11)-C(1), 117(3); O(1)-C(11)-C(12), 124(3).

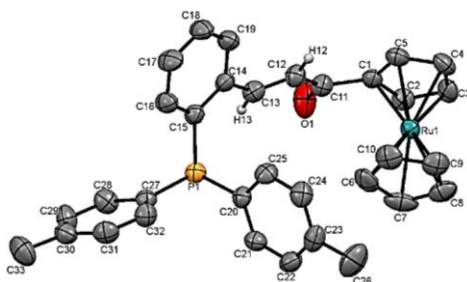


Figura 5. Estructura elipsoide térmica se muestra al 30% para **(2)**. Distancias de enlace seleccionadas (Å); P(1)-C(15), 1.845(5); O(1)-C(11), 1.215(7); P(1)-C(20), 1.835(4); C(12)-C(13), 1.326(6); P(1)-C(27), 1.836(5); C(11)-C(12), 1.474(7); C(1)-C(11), 1.492(6); C(13)-C(14), 1.477(7); ángulos de

enlace (°); O(1)-C(11)-C(1), 119.8(4); O(1)-C(11)-C(12), 122.3(4); C(12)-C(13)-C(14), 124.8(4); C(15)-P(1)-C(27), 102.4(2); C(15)-P(1)-C(20), 100.5(2); C(20)-P(1)-C(27), 100.9(2); C(1)-C(11)-C(12), 117.8(4); C(11)-C(12)-C(13), 122.3(4); C(12)-C(13)-C(14), 124.8(4); C(1)-C(5)-C(4), 107.5(4).

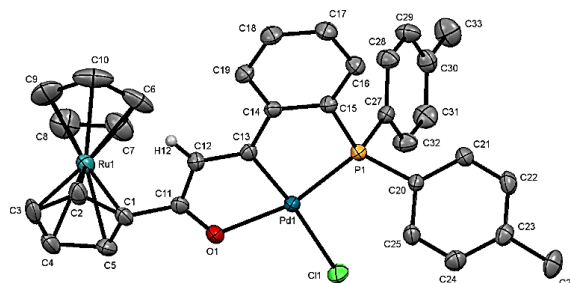


Figura 6. Estructura elipsoide térmica se muestra al 30% (**4**). Distancias de enlace seleccionadas (Å); Pd(1)-Cl(1) 2.380(1), C(12)-C(13), 1.346(6); Pd(1)-P(1), 2.192(1); C(13)-C(14), 1.468(7); Pd(1)-O(1), 2.131(4); C(11)-C(12), 1.449(7); Pd(1)-C(13), 1.972(5); O(1)-C(11), 1.261(6); P(1)-C(15), 1.818(5); C(1)-C(11), 1.455(7); P(1)-C(20), 1.807(5); P(1)-C(27), 1.812(4); ángulos de enlace (°); Cl(1)-Pd(1)-P(1), 101.08(5); O(1)-C(11)-C(1), 118.4(4); Cl(1)-Pd(1)-O(1), 94.2(1); O(1)-C(11)-C(12), 119.1(4); Cl(1)-Pd(1)-C(13), 173.9(1); C(1)-C(11)-C(12), 122.5(4); P(1)-Pd(1)-O(1), 163.9(1); C(11)-C(12)-C(13), 116.7(4); P(1)-Pd(1)-C(13), 84.0(1); Pd(1)-C(13)-C(12), 113.1(3); O(1)-Pd(1)-C(13), 81.1(2); Pd(1)-C(13)-C(14), 121.8(3); Pd(1)-P(1)-C(15), 104.1(2); P(1)-C(15)-C(14), 112.6(3); Pd(1)-P(1)-C(20), 118.6(2); C(15)-P(1)-C(27), 107.3(2); Pd(1)-P(1)-C(27), 112.8(2); C(12)-C(13)-C(14), 125.1(4); C(15)-P(1)-C(20), 109.4(2); C(13)-C(14)-C(15), 116.9(4); C(20)-P(1)-C(27), 104.2(2); Pd(1)-O(1)-C(11), 109.8(3).

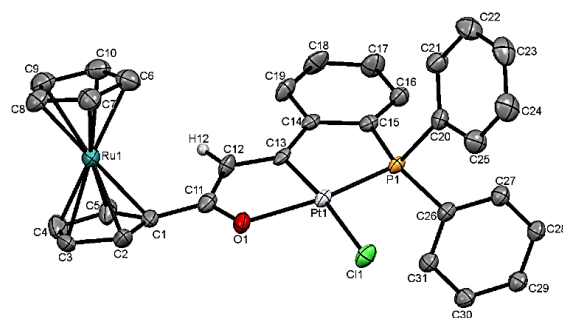


Figura 7 Estructura elipsoide térmica se muestra al 30% (**5**). Distancias de enlace seleccionadas (Å); Pt(1)-P(1), 2.174(2); C(12)-C(13), 1.36(1); Pt(1)-Cl(1), 2.375(2); C(13)-C(14), 1.460(9), Pt(1)-O(1), 2.127(5); C(14)-C(15), 1.41(1); Pt(1)-C(13), 1.965(6); C(11)-C(12), 1.43(1); P(1)-C(15), 1.819(6); C(1)-C(11), 1.45(1); P(1)-C(20), 1.814(6); O(1)-C(11), 1.279(9); P(1)-C(26), 1.82(3); ángulos de enlace (°); C(1)-C(11)-C(12), 122.9(7); C(12)-C(13)-Pt(1), 113.6(5); O(1)-C(11)-C(12), 118.6(7);

C(14)-C(13)-Pt(1), 120.4(5); C(11)-O(1)-Pt(1) 110.2(4); O(1)-Pt(1)-Cl(1), 94.2(1); C(11)-C(12)-C(13), 116.7(7); P(1)-Pt(1)-Cl(1), 99.03(7); C(15)-C(14)-C(13), 117.3(6); O(1)-Pt(1)-C(13), 80.7(2); Cl(1)-Pt(1)-C(13), 174.1(2); C(1)-C(11)-O(1), 118.6(6); Pt(1)-P(1)-C(26), 119.5(7); Pt(1)-P(1)-C(20), 117.7(2); C(13)-Pt(1)-P(1), 85.8(2); Pt(1)-P(1)-C(15), 103.1(2); C(15)-P(1)-C(20), 106.6(3); C(20)-P(1)-C(26), 102.4(8); C(26)-P(1)-C(15), 106.7(8); C(14)-C(13)-C(12), 125.9(6).

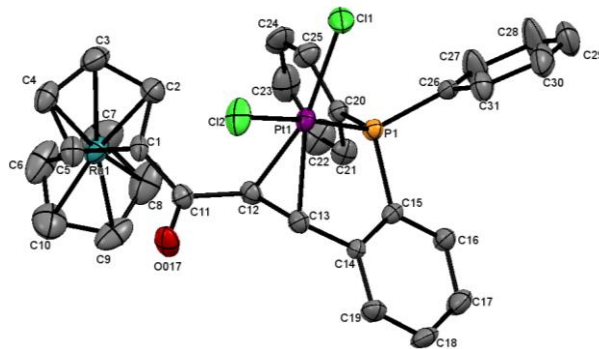


Figura 8 Estructura elipsoide térmica se muestra al 30% (6). Distancias de enlace seleccionadas (Å); C(1)-C(11), 1.44(1); Pt(1)-Cl(2), 2.338(2); P(1)-C(20), 1.797(9); Pt(1)-Cl(1), 2.288(2); P(1)-C(26), 1.798(8); P(1)-C(15), 1.810(7); C(12)-C(13), 1.39(1); C(11)-C(12), 1.52(1); C(11)-O(17), 1.21(1); C(12)-C(13), 1.39(1); Pt(1)-P(1), 2.240(2); C(13)-Pt(1), 2.156(6); C(12)-Pt(1), 2.120(6); C(13)-C(14), 1.48(1); ángulos de enlace (°); C(25)-C(20)-P(1), 119.6(6); P(1)-C(26)-C(27), 120.3(7); C(16)-C(15)-P(1), 123.2(6); C(1)-C(11)-O(17), 123.9(8); O(17)-C(11)-C(12), 117.8(7); Cl(1)-Pt(1)-P(1), 92.91(9); C(14)-C(13)-C(12), 123.1(7); C(11)-C(12)-C(13), 120.6(7); Pt(1)-C(13)-C(14), 110.9(5); P(1)-C(20)-C(21), 120.9(6); P(1)-C(26)-C(31), 120.5(7); C(14)-C(15)-P(1), 115.3(6); C(1)-C(11)-C(12), 118.3(7); C(13)-Pt(1)-Cl(1), 161.8(2); Cl(1)-Pt(1)-Cl(2), 89.68(9); C(11)-C(12)-Pt(1), 115.6(5); P(1)-Pt(1)-Cl(2) 175.55(8).

| Compuesto | (1) | (2) | (4) | (5) | (6) |
|----------------------------|---|---|--|--|---|
| Numero CCDC | 1546533 | 1545399 | 1864397 | 1846395 | 1937035 |
| Precisión de enlace | C-C = 0.0441 Å | C-C = 0.0074 Å | C-C = 0.0083 Å | C-C = 0.0106 Å | C-C = 0.0145 Å |
| Longitud de Onda | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Celda | a=5.7154(8) b=17.291(2) c=25.187(3) α=90 β=90 γ=90 | a = 5.7893(2) b = 20.6679(6) c = 22.2186(6) α = 90 β = 90 γ = 90 | a = 13.8409(9) b = 16.5198(12) c = 26.778(2) α = 90 β = 90 γ = 90 | a = 9.1928(4) b = 37.8059(19) c = 9.1571(5) α = 90 β = 99.633(2) γ = 90 | a = 9.4563(5) b = 12.8530(7) c = 14.1807(8) α = β = 105.9693(14) γ = 101.6818(14) γ = 99.2886(14) |

| | | | | | |
|------------------------------|---|---|--|---|---|
| Temperatura | 298 K | 298 K | 298 K | 298 K | 298 K |
| Volumen | 2489.1(6) | 2658.51(14) | 6122.9(8) | 3137.6(3) | 1578.98(15) |
| Grupo espacial | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | Pbca | P2 ₁ /c | P-1 |
| Hall group | P2ac2ab | P2ac2ab | -P2ac2ab | -P 2ybc | -P1 |
| Formula Molecular | C ₃₁ H ₂₅ OPRu | C ₃₃ H ₂₉ OPRu | C ₃₃ H ₂₈ ClOPP <u>R</u> <u>u</u> | C ₃₂ H ₂₅ Cl ₄ OPPt <u>Ru</u> | C ₃₁ H ₂₅ Cl ₂ OPPt <u>Ru,CCl₂</u> |
| Mr | 545.55 | 573.60 | 714.44 | 894.45 | 828.04 |
| Dx, g cm⁻¹ | 31.456 | 1.433 | 1.550 | 1.894 | 1.742 |
| Z | 4 | 4 | 8 | 4 | 2 |
| μ (mm⁻¹) | 0.716 | 0.674 | 1.244 | 5.352 | 5.148 |
| h,k,lmax | 7,22,32 | 7,27,29 | 18,22,35 | 11,48,11 | 11,15,17 |
| Nref | 5497 | 6579 | 7586 | 6904 | 6210 |
| Tmin,Tmax | 0.799,0.974 | 0.721,0.941 | 0.682,0.746 | 0.528,0.746 | 0.000,1.000 |
| R(reflexiones) | 0.1540(2861) | 0.0421(5927) | 0.0543(4516) | 0.0523(4565) | 0.0537(4028) |
| wR2(reflexiones) | 0.3609(5497) | 0.0903(6579) | 0.1337(7586) | 0.0802(6904) | 0.0832(6210) |
| S | 1.070 | 1.120 | 1.029 | 1.063 | 1.024 |
| Npar | 307 | 327 | 346 | 462 | 380 |

Tabla 1

1.3.3 Características supramoleculares

El empaquetamiento cristalino muestra que el compuesto de (**1**) tiene un par de contactos débiles de hidrógeno entre O(1) y H(12). Además, el arreglo en la red cristalina muestra los contactos que involucran: H(4)⋯H(7), H(10)⋯C(18), H(18)⋯C(7) y H(5)⋯C(2), todos estos contactos involucran los sistemas fenilo y Cp π dan como resultado un estructura supramolecular tridimensional general, para el caso de (**2**) tienen una formación estructural similar a (**1**) debido a interacciones débiles CH⋯π y π⋯π, en particular las que involucran: H9⋯C29, H21⋯H33, H16⋯C8 y H18⋯C4, resultando en una en el arreglo tridimensional.

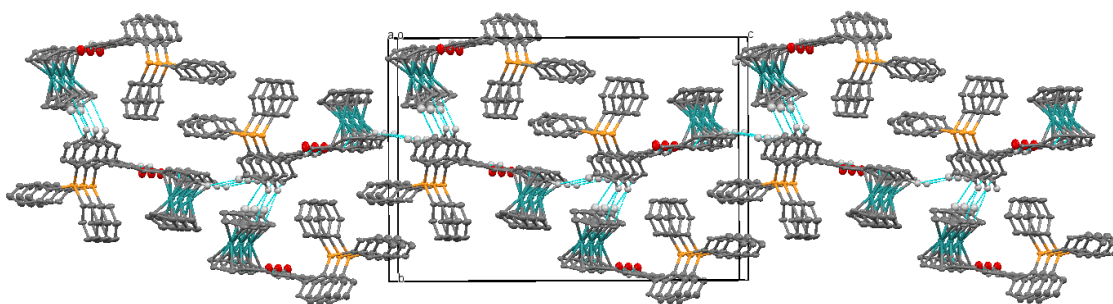


Figura 9. La estructura molecular de (1) vista hacia abajo del eje c con elipsoides de desplazamiento dibujados a una probabilidad del 30%. Las interacciones de contactos cortos se muestran como líneas punteadas.

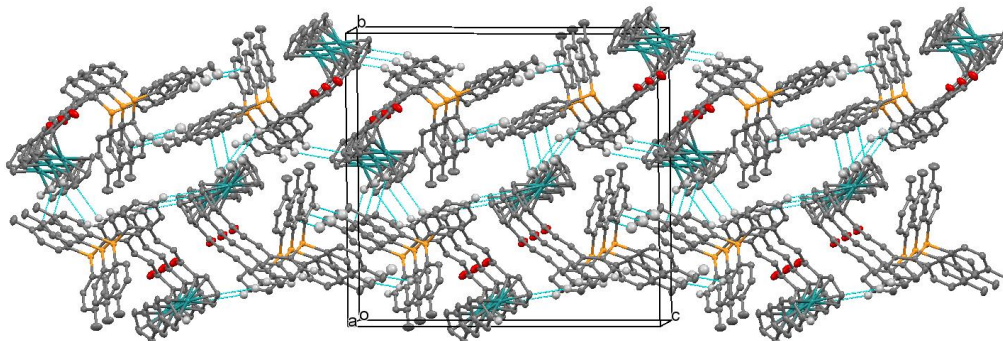


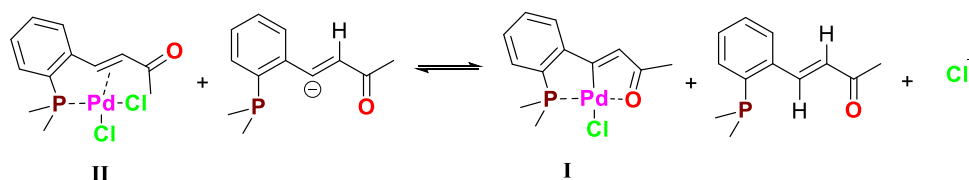
Figura 10. La estructura molecular de (2) vista hacia abajo del eje c con elipsoides de desplazamiento dibujados a una probabilidad del 30%. Las interacciones de contactos cortos se muestran como líneas punteadas.

1.3.4 Química computacional

Todos los cálculos se realizaron con el programa Gaussian 16.^[27] Todas las geometrías fueron optimizadas en fase gaseosa con el método M06/Def2TZVP.^[28] El cálculo de ΔG de reacción se realizó con un modelo de solvente implícito (modelo continuo polarizable, PCM) usando cloroformo como solvente.^[29] Las geometrías para este cálculo también se optimizaron con el modelo solvente. Para todas las geometrías optimizadas, se realizó un cálculo de frecuencia para garantizar que todos fueran mínimos reales en la superficie de energía potencial. Para el análisis del átomo en las moléculas (QTAIM) y los átomos cuánticos interactuantes (IQA), se realizó un cálculo de un solo punto con las geometrías optimizadas, el método B3LYP, el método relativista Douglas-Kroll-Hess (DKH) y el conjunto de bases de todos los electrones TZP- DKH.^[30] El análisis QTAIM e IQA se realizó con el conjunto AIMALL.^[31]

Los cálculos químicos cuánticos de los sistemas modelo de (5) y (6) donde el átomo de platino se reemplaza por un átomo de Pd (**I** y **II**, respectivamente) también muestran que el complejo **I** es más estable que **II**. Primero, se realizó el cálculo químico cuántico del complejo (3) y casi no se observó ninguna diferencia en la fuerza de unión cuando el grupo Rc se intercambió por un grupo fenilo o metilo (Pd-C 1.990 ± 0.003 Å; Pd-P 1.996 ± 0.003 Å). Por lo tanto, los sistemas modelo **I** y **II** se usaron para las moléculas originales. Se usó una reacción de intercambio de ligando que se muestra

en el **Esquema 2** para evaluar el efecto quelante del ligando principal en los complejos **I** y **II**. El valor de ΔG (cal) para esta reacción es -51.2 kcal/mol, indica la reacción es favorable considerablemente al lado derecho en el **Esquema 2**. Como se esperaba, en el sistema modelo **I**, el efecto quelante del ligando parece ser mejor que en el sistema **II** y el ligando está más fuertemente unido en **I** que en **II**, es decir, la distancia Pd-P es significativamente más corta para el primero (2.191 Å y 2.274 Å), respectivamente. Para confirmar esto, se utilizó el cálculo de la teoría cuántica de los átomos en las moléculas (QTAIM) y se descubrió que el valor de densidad en el punto crítico de enlace de Pd-P es mayor para **I** que **II** (0.850 y 0.737 eÅ⁻³ para **I** y **II**, respectivamente). El índice de deslocalización, que se ha utilizado en el pasado como índice de orden de enlace,^[32] muestra la misma tendencia (1.05 y 0.90, respectivamente). Además, utilizando la teoría de la interacción de los átomos cuánticos (IQA), que divide la energía molecular total en contribuciones atómicas individuales,^[33] encontramos que en el complejo **I** el átomo de Pd es 16.3 kcal / mol más estable que en **II**. Todos estos datos confirman que la fuerza de unión en el complejo (**5**) es más fuerte que en el complejo (**6**), debido al mejor efecto quelante del ligando en (**5**).



Esquema 2. Reacción de intercambio de ligando.

1.3.5 Estudios Electroquímicos

Las mediciones electroquímicas fueron realizadas por PGSTAT12 con Autolab Potentiostat/Galvanostat Electrochemical System, en una celda convencional de tres electrodos, que consiste en un disco redondo de vidrio de carbono como electrodo de trabajo, un alambre delgado de plata (Au) como electrodo auxiliar, contador electrodo y cloruro de plata (I) (Ag/AgCl_(sat)) como electrodo de referencia, se utilizó para mediciones electroquímicas. Los estudios de voltametría cíclica (CV) se realizaron en la solución de ligando de chalcona y sus complejos (1.00×10⁻³M), la solución se purgó con nitrógeno antes de cada experimento con un rango de exploración potencial de -2 a 2 V en una exploración velocidad de 100 mV/s, la superficie del electrodo de trabajo se pulió y se usó hexafluorofosfato de tetrabutilamonio seco como electrolito de soporte en todos los

experimentos de voltamperometría. El disolvente para la preparación de las muestras fue acetonitrilo para todos los compuestos de prueba.

Los datos de voltametría cíclica de estos nuevos derivados de rutenoceníl-calcona fueron muy complejos y se encontró electroquímica cuasi-reversible para los centros de rutenoceníl en acetonitrilo como disolvente. Los valores de ΔE_p oscilan entre 73 y 88 mV, que es más alto que el valor Nernstiano esperado de 59 mV por electrón,^[34] lo que indica que el proceso redox es electroquímicamente cuasi reversible. Los valores más bajos de E_{pa} indican que estas chalcones son difíciles de oxidar en comparación con el rutenoceníl calcona con anillo fenilo no sustituido donde estos chalcones muestran electroquímica irreversible^[35,36] en comparación con el ligando (2), el complejo de paladio correspondiente (4) es más fácil de oxidar en el centro de rutenoceníl, lo que puede explicarse por el mayor efecto mesomérico debido a la estructura plana y al efecto de enlace π de la coordinación de la PPh₂ al paladio. El complejo de platino (5) muestra una reversibilidad ligeramente mejor en el centro de rutenoceníl y es más fácil de oxidar que el complejo (4). Los valores de E_{pa} y E_{pc} son proporcionales a la velocidad de corrientes, lo que indica un proceso controlado por difusión, pero la cuasi-reversibilidad del proceso redox se mantiene en el centro de rutenoceníl.

| Comp. | E_{pa} (V) | E_{pc} (V) | ΔE_p (mV) ^[a] | E° (V) ^[b] |
|-------|--------------|---------------------|----------------------------------|------------------------------|
| (1) | -1.133 | -1.206 | 73 | -1.1695 |
| (2) | -1.164 | -1.237 ¹ | 73 | -1.2005 |
| (4) | -0.753 | -0.844 | 88 | -0.7985 |
| (5) | -0.736 | -0.813 | 77 | -0.7745 |

[a] $\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc})$. [b] $E^\circ = (E_{pa} + E_{pc})/2$ at T = 25 °C and v = 100 mV/s.

Tabla 2. Resumen de la medición de CV en el centro Rc. Voltametría cíclica de los compuestos (1), (2), (4) y (5), que muestran potenciales anódicos o catódicos máximos, E_{pa} o E_{pc} (vs. Ag/AgCl_(sat) como patrón interno).

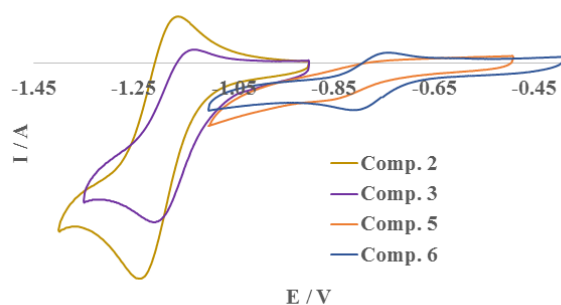


Figura 11. Voltammograma cíclico de (1), (2), (3) y (5) a velocidades de corriente de 100 mV en un rango de -2 a 2 V Ag / AgCl_(sat).

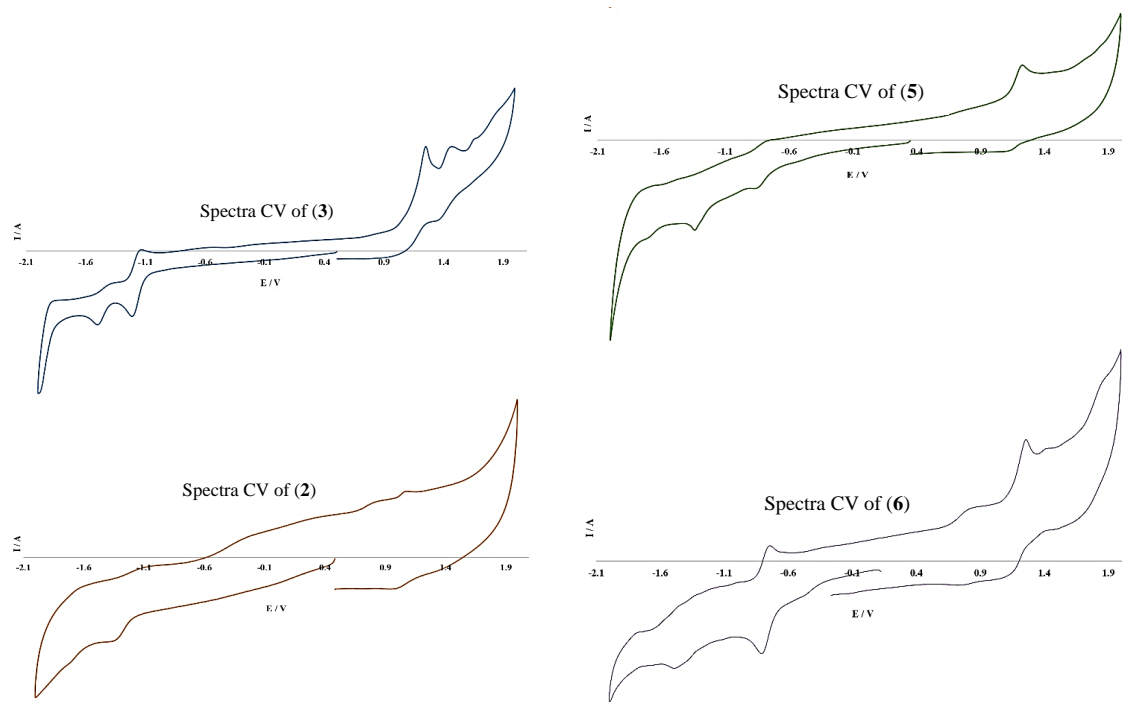


Figura 12. Voltagrama cíclico de (1), (2), (4) y (5) a 100 mV/s con un rango de -2 a 2 V Ag/AgCl_(sat).

1.3.6 Estudios Cromogénicos.

Los espectros UV-vis de (1), (2), (4) y (5) se midieron en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2700 con solución de acetonitrilo (35 ppm) en una celda de cuarzo y se escanearon en la región 200-700 nm. Los espectros UV-vis de estos compuestos sintetizados (1), (2), (4) y (5) se registraron en acetonitrilo. Los ligandos (1) y (2) muestran un pico característico de alta intensidad: a $\sim \lambda_{222}$ que puede asignarse a la transición $n-\sigma^*$, las absorbancias adicionales observadas en λ_{312} , λ_{305} y λ_{398} se deben a las transiciones $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ y se muestran en la Figura 3. En comparación con los rutenocencilchalconas informados,^[19-21] (1) y (2) presentan una mayor deslocalización de un par solitario de átomos del átomo de fósforo, presente en la posición *orto* con α,β -sistema cetónico insaturado y, por lo tanto, un cambio a la longitud de onda más alta. Los espectros de absorción de los complejos (4) y (5) muestran desplazamiento batocromático con múltiples picos en comparación con sus respectivos ligandos. Para las absorbancias complejas de Pd(II) (4) y Pt(II) (5) en λ_{245} , λ_{310} y λ_{237} , se puede asignar λ_{318} respectivamente a las transiciones $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$. Además, las bandas en λ_{423} y λ_{469} para los complejos (4) y (5) se asignaron como banda $d-\pi^*$ tipo MLCT.

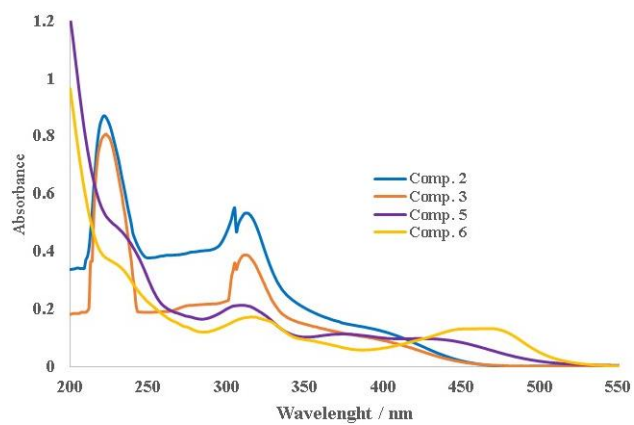
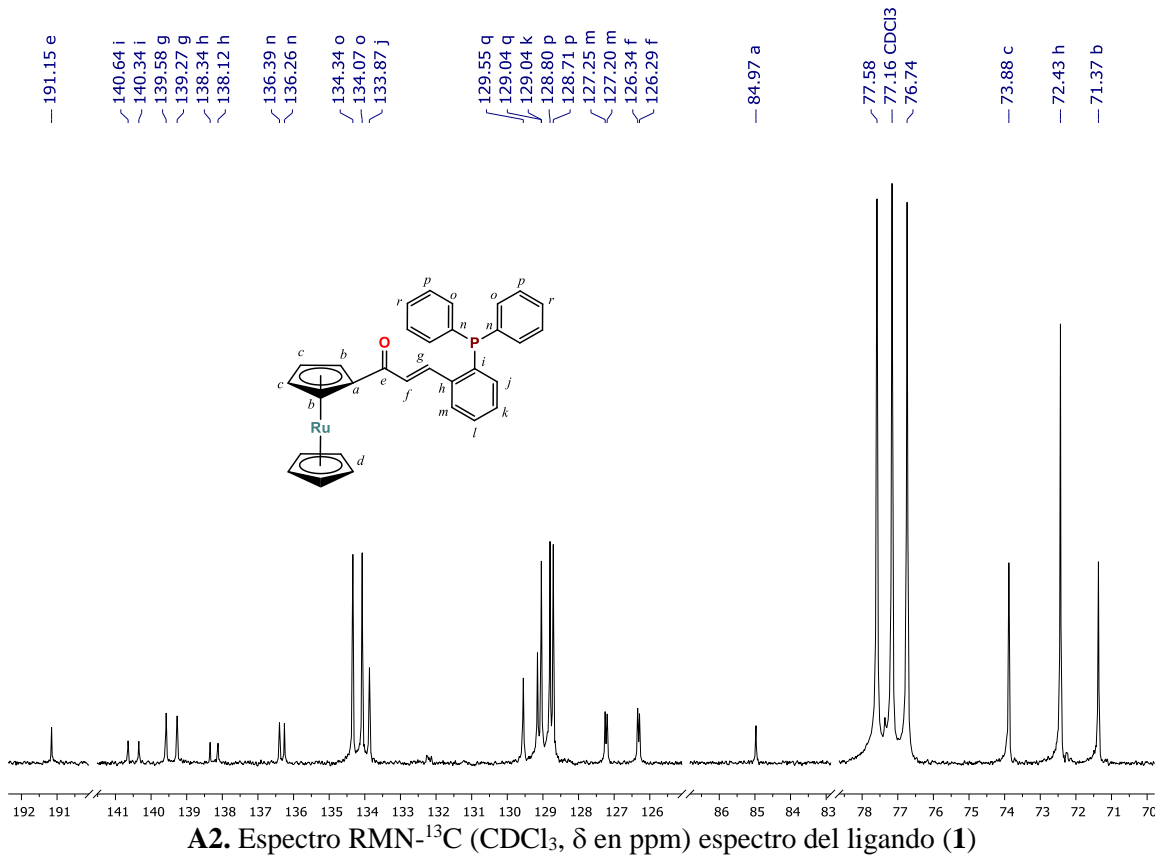
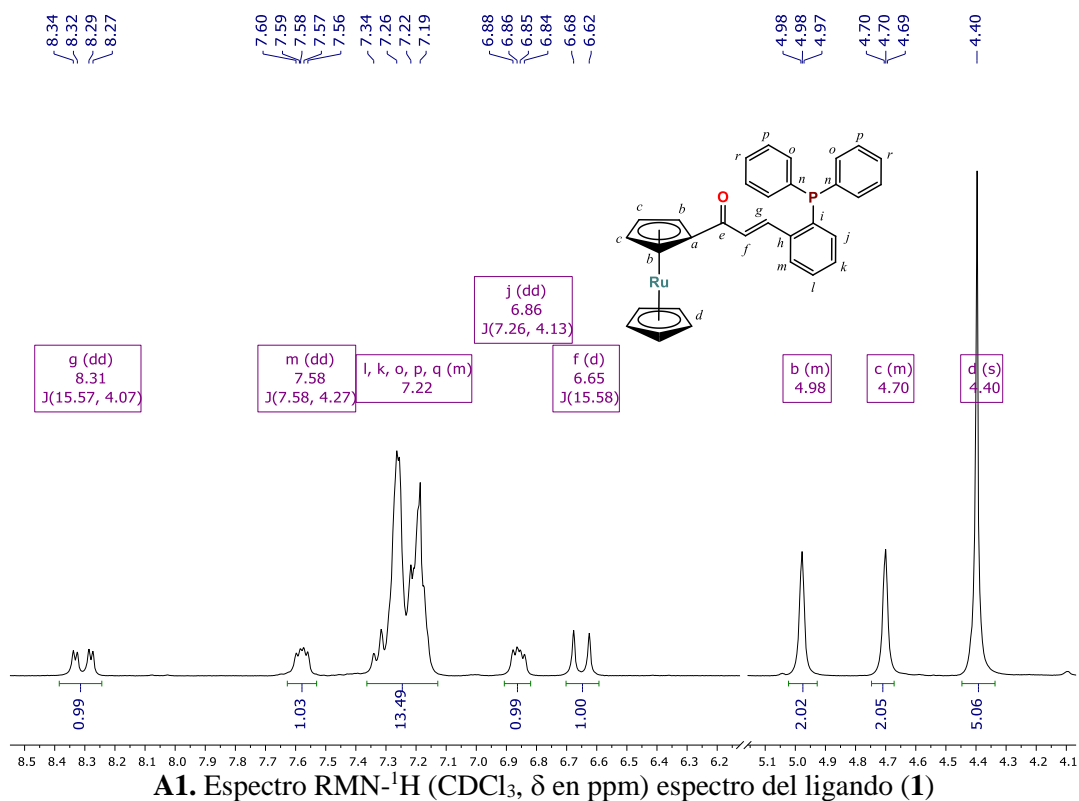


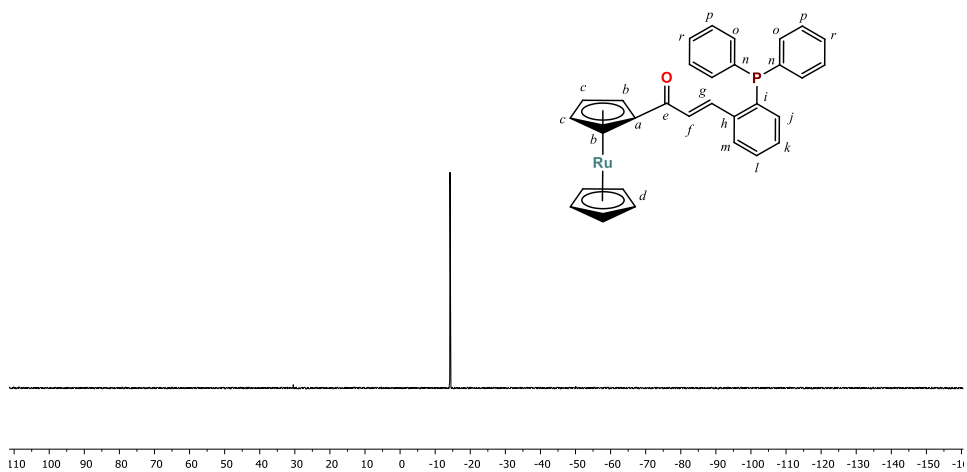
Figura 13. Los espectros de UV-Vis de (1), (2), (4) y (5) en CH_3CN con una concentración de 35 ppm.

Conclusiones

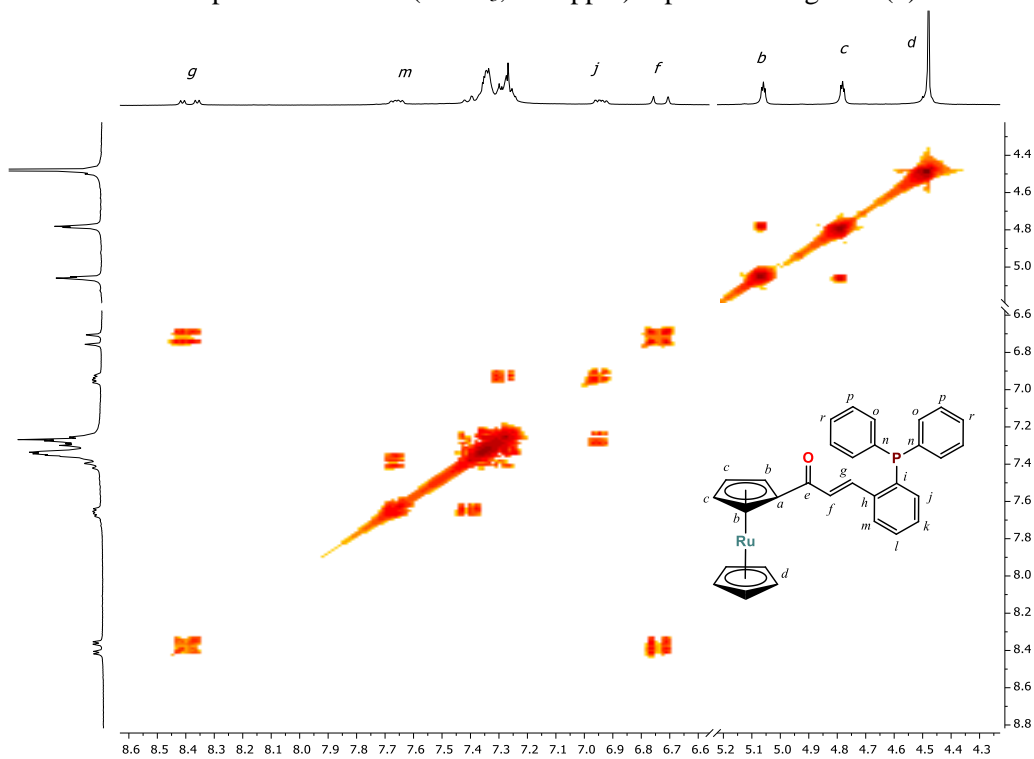
Se logró la síntesis y caracterización de dos nuevos ligandos rutenocilfosfinados tipo chalcona: *E*-3-(2-(difenilfosfino)fenil)acrilrutenoceno (**1**) y *E*-3-(2-(di-*p*-tolifosfino)fenil) acrilrutenoceno (**2**) fueron sintetizados por condensación catalizada por base "Claisen-Schmidt" junto con sus complejos Pd(II) (**3**), Pd(II) (**4**) y Pt(II) (**5**). En los ligandos de chalcona, la presencia de estereoquímica (*E*) en el doble enlace y la conformación *s-cis* de la parte enona se confirmaron mediante espectros de RMN y cristalografía de rayos X. Estos ligandos forman complejos planos cuadrados con Pd(II) y Pt(II). En estos complejos metálicos, los ligandos se comportan como un ligando tridentado [PCO] monoaniónico y presentan una coordinación η^1 inusual en el doble enlace tras la activación del enlace C $_{\beta}$ -H del ligando. Los cálculos químicos cuánticos también indican que el enlace C $_{\beta}$ -H es ligeramente más débil y podría activarse primero. Se observó que los ligandos son más sensibles a la oxidación en solución que sus respectivos complejos. En estos complejos, la coordinación η^1 del grupo alilo se mantiene en solución y en estado sólido. Durante el aislamiento del complejo Pt(II) coordinado η^1 , también se aisló un nuevo complejo inestable donde el ligando de chalcona se comporta como un ligando bidentado neutro con un rendimiento menor. La estructura cristalina de rayos X de este complejo corrobora que se enlaza a través del C=C de chalcona y a través del fósforo, con una coordinación η^2 al metal Pt (II). Además, los ligandos oxidados de rutenocil-fosfinado también se caracterizaron. A partir de cálculos teóricos, se observó que la fuerza de unión en el complejo (**5**) es mayor que en el complejo (**6**), debido al mejor efecto quelante del ligando en el complejo (**5**), se observó una mayor longitud de unión M-Cl en ambos complejos (**4**) y (**5**) que los complejos de platino y paladio previamente reportados con el átomo de Cl^[37] en posición *trans* al doble enlace, confirman el modo de coordinación η^1 .

Anexos A

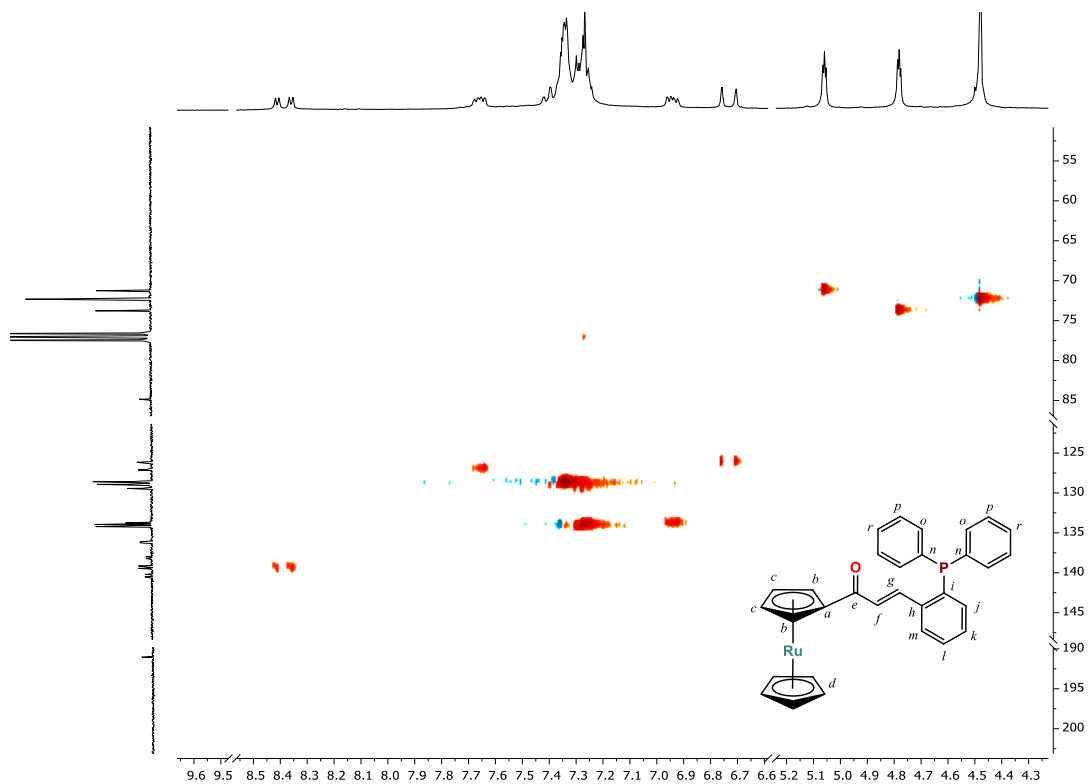




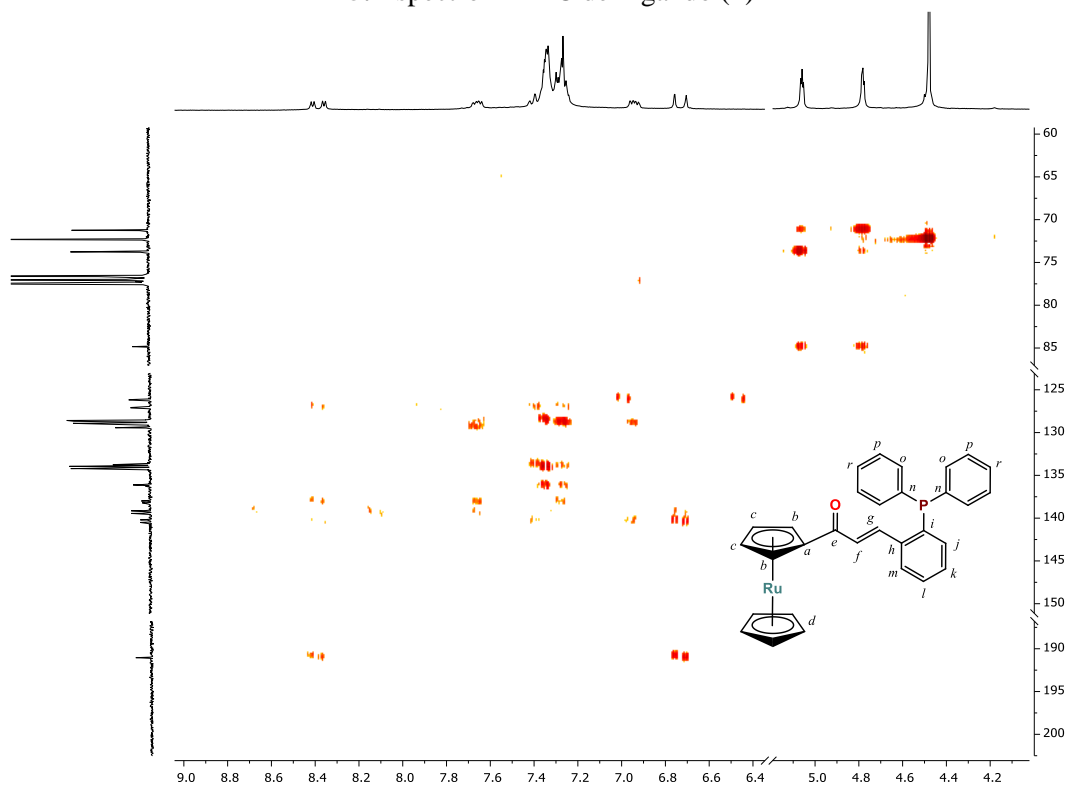
A3. Espectro RMN- ^{31}P (CDCl_3 , δ en ppm) espectro del ligando (1)



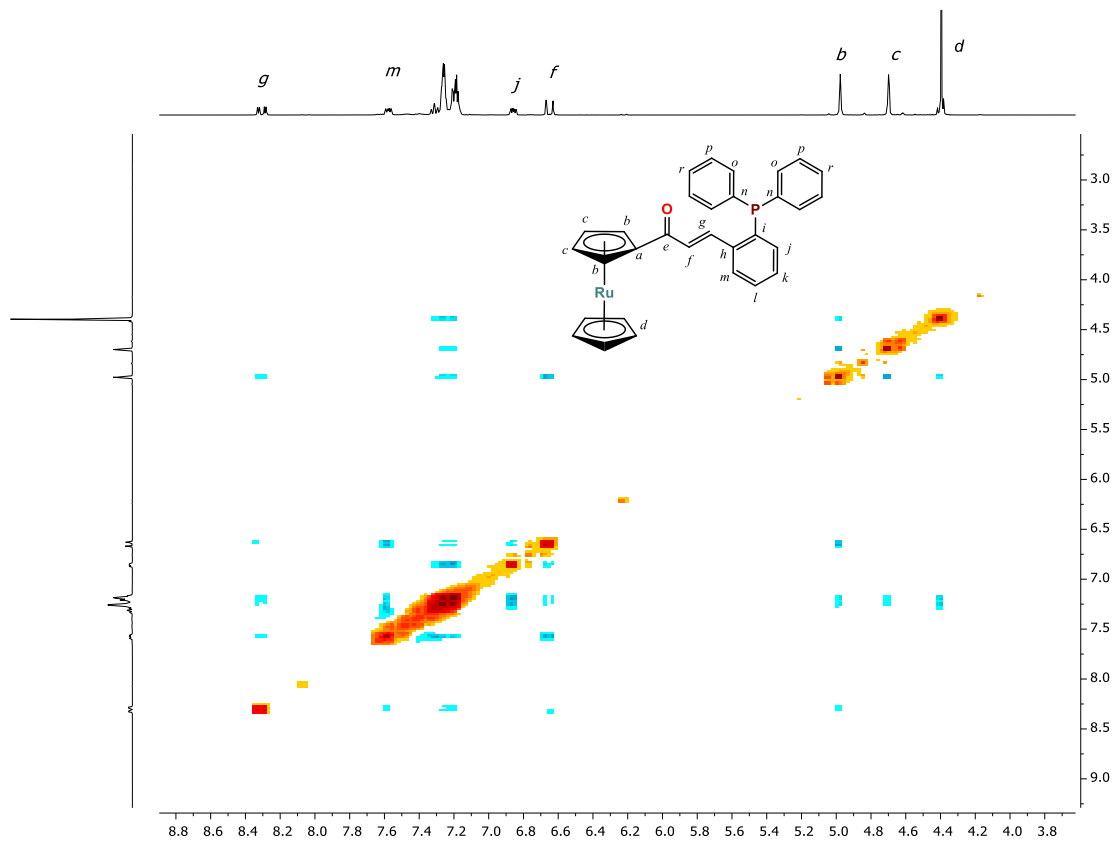
A4. Espectro COSY del ligando (1)



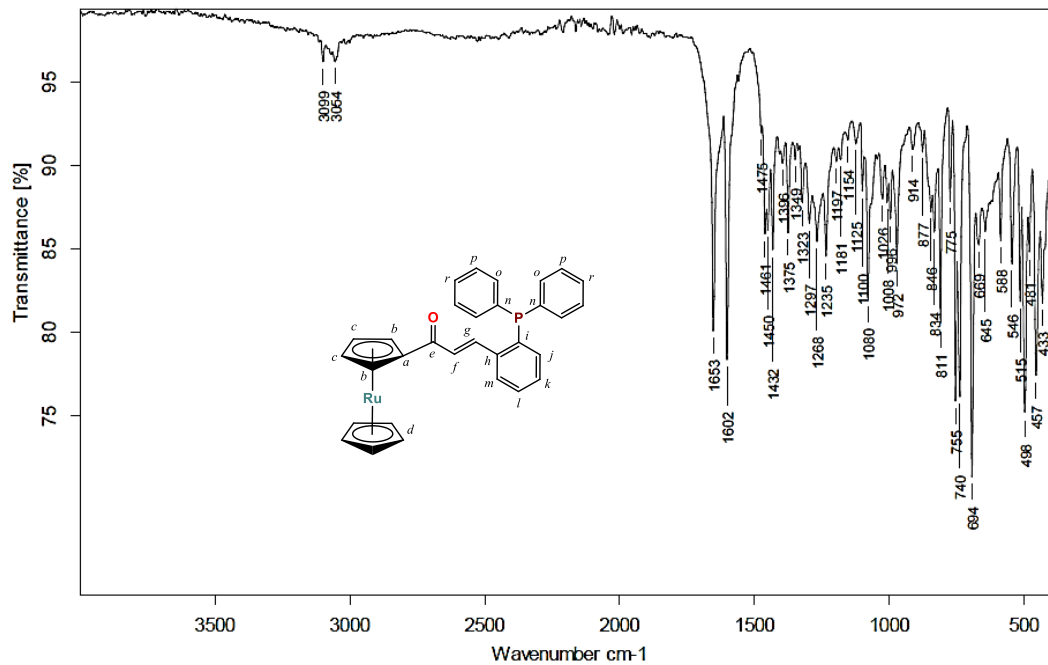
A5. Espectro HMBC del ligando (1)



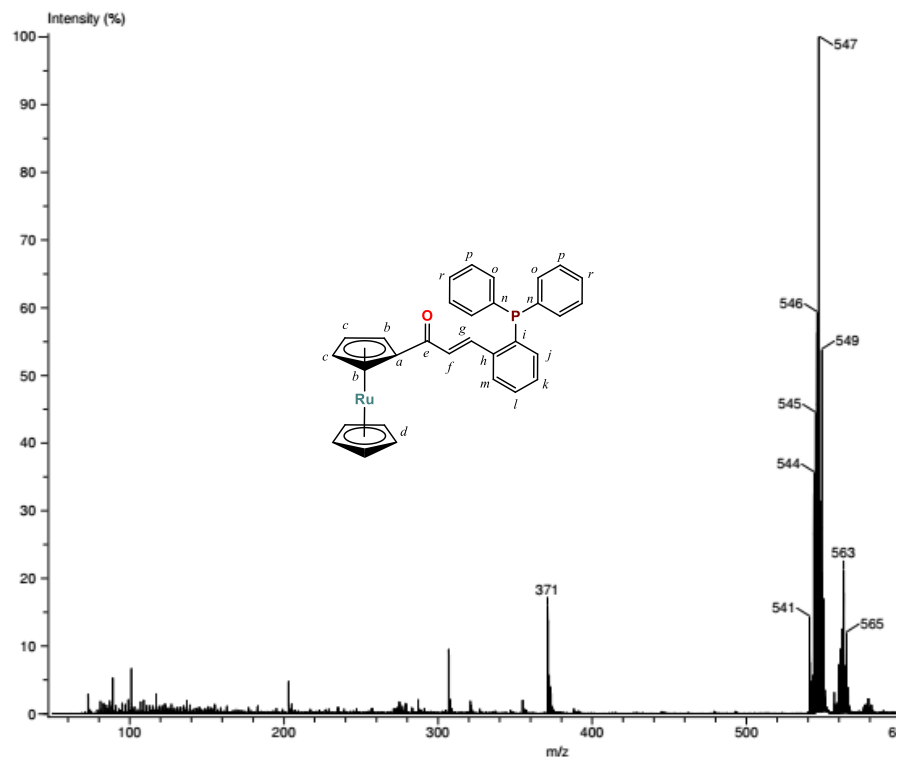
A6. Espectro HSQC del ligando (1)



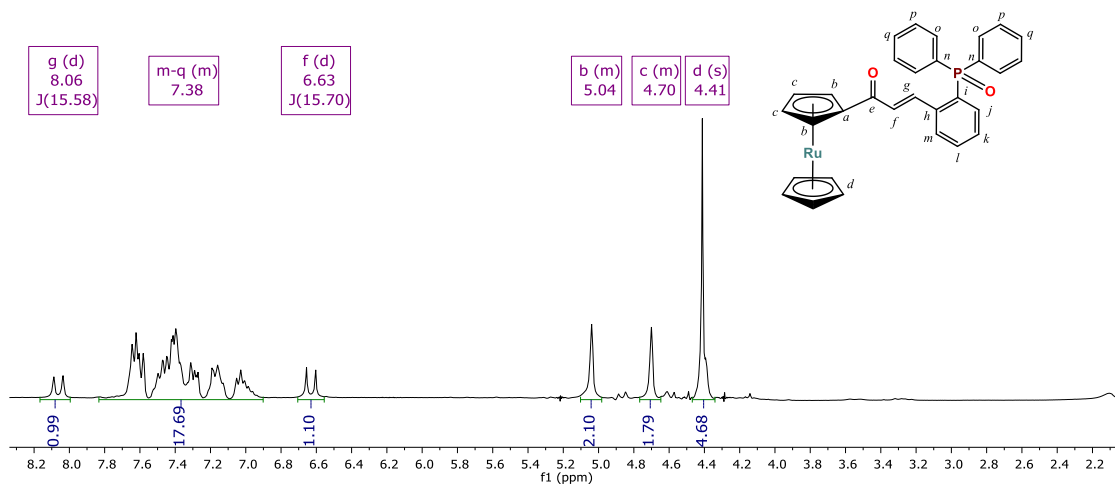
A7. Espectro NOESY del ligando (1)



A8. Espectro IR-ATR del ligando (1)

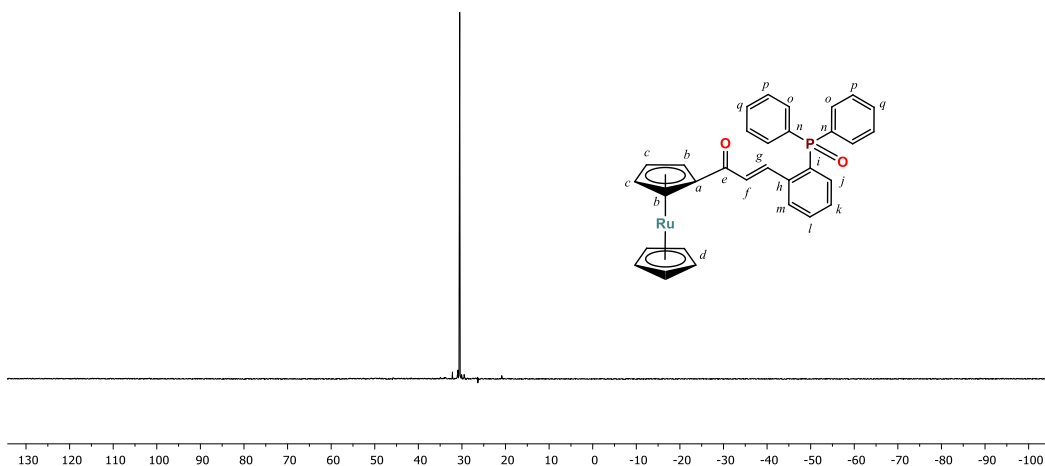


A9. Espectro de espectrometría de masas del ligando (1)

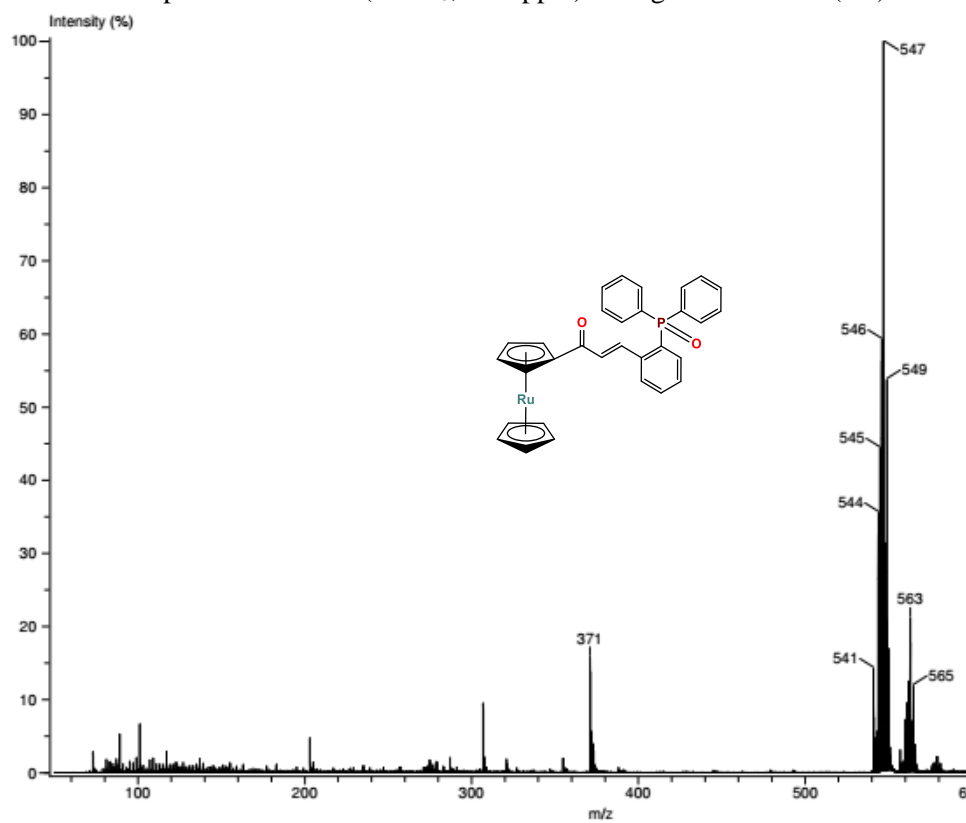


A10. Espectro RMN-¹H (CDCl₃, δ en ppm) del ligando oxidado (1A)

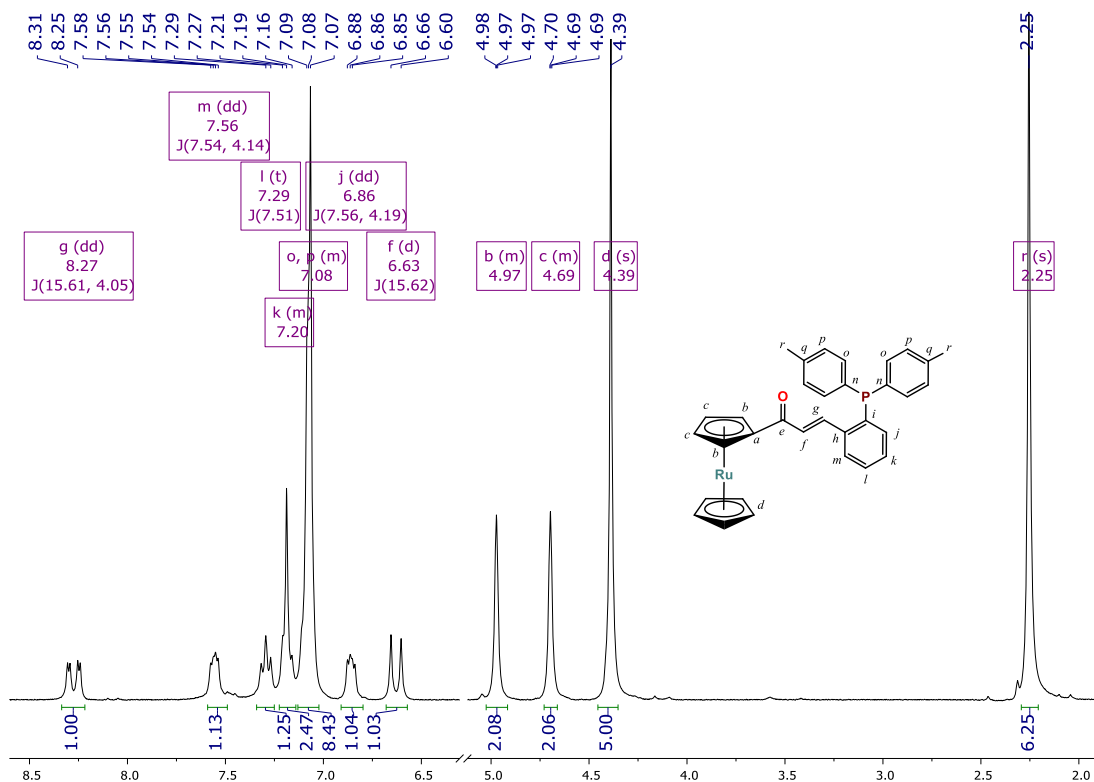
- 30.51



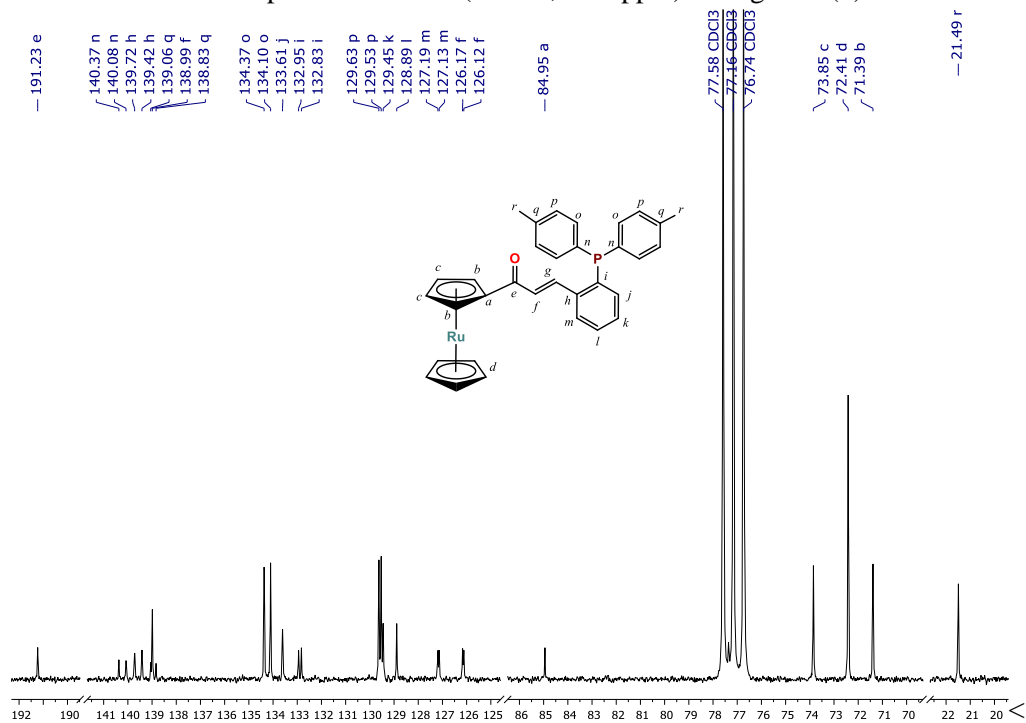
A11. Espectro RMN- ^{31}P (CDCl_3 , δ en ppm) del ligando oxidado (1A)



A12. Espectro de masas del ligando oxidado (1A)

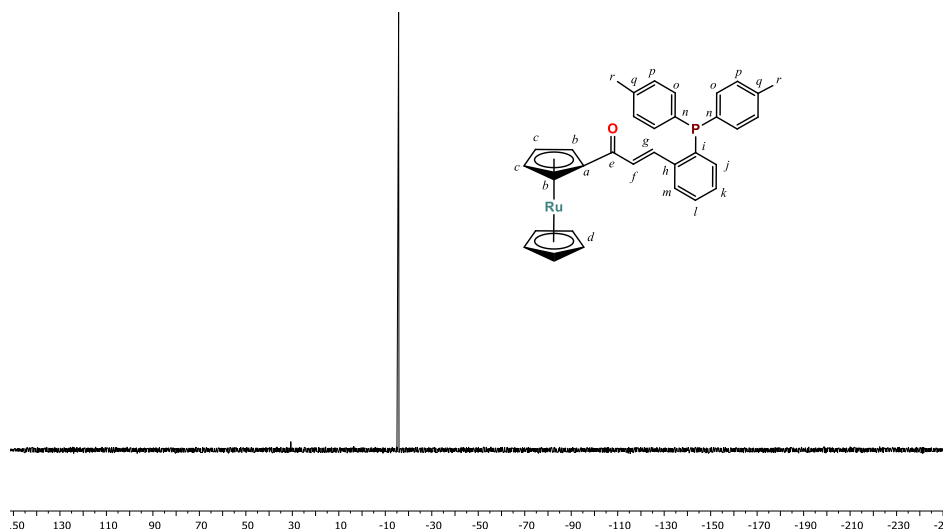


A13. Espectro RMN-¹H (CDCl₃, δ en ppm) del ligando (2)

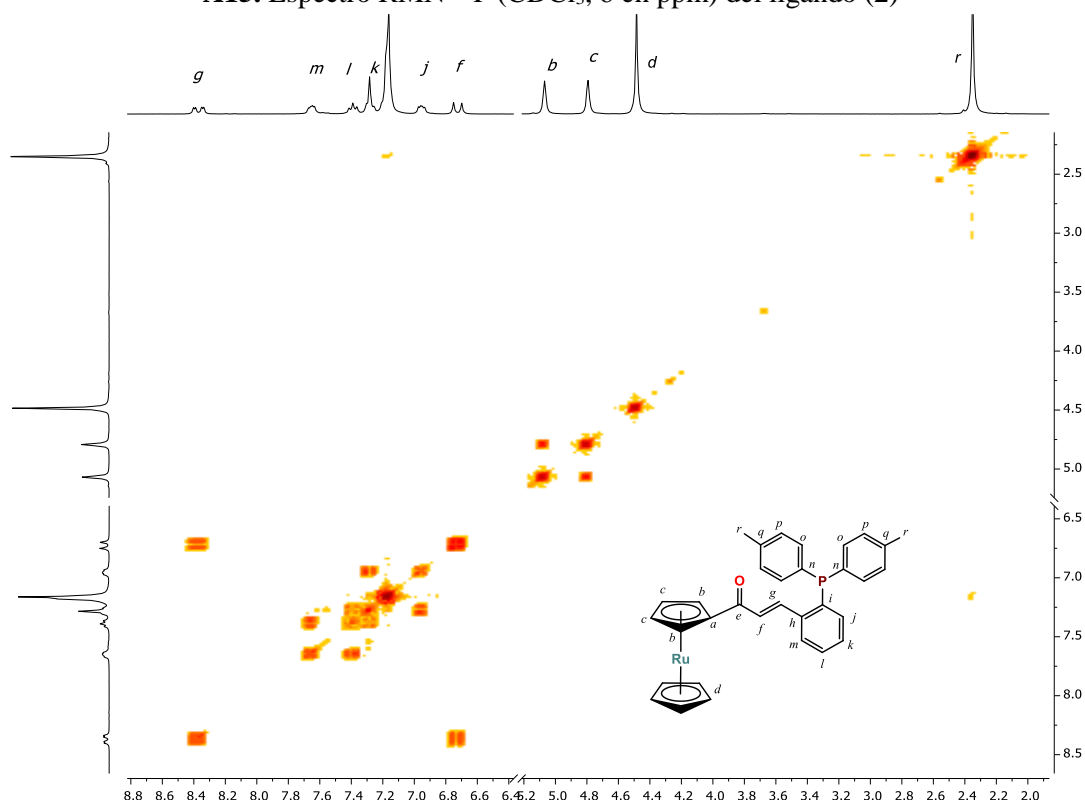


A14. Espectro RMN-¹³C (CDCl₃, δ in ppm) del ligando (2)

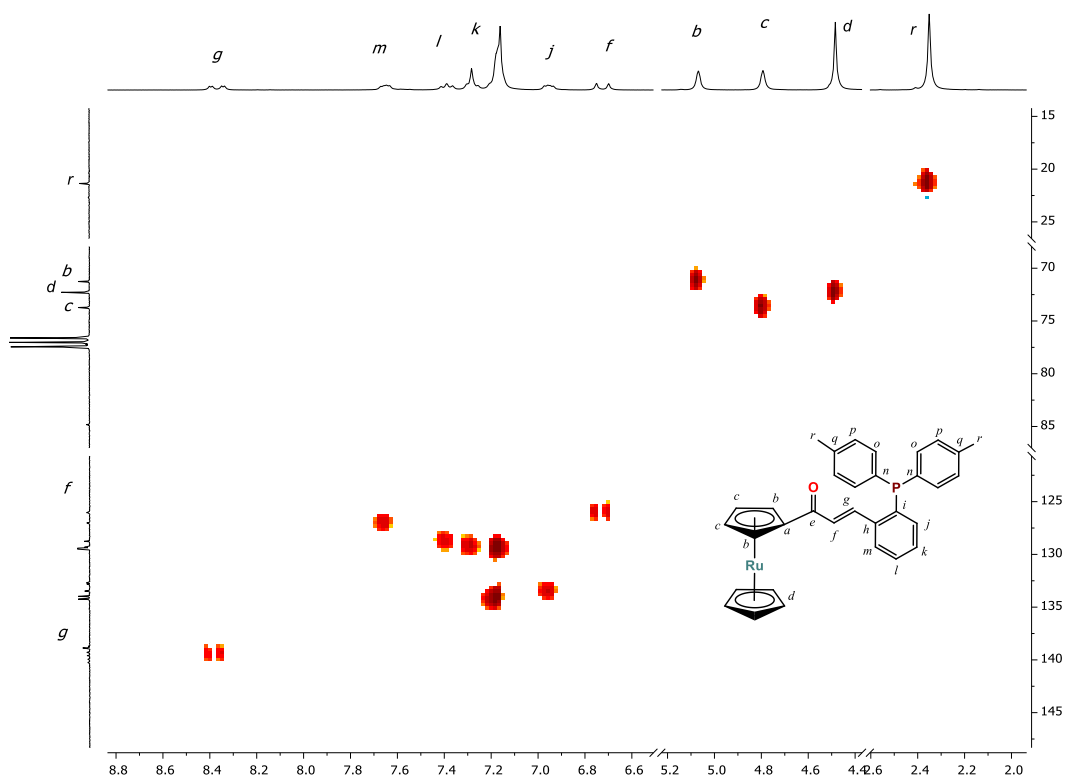
--15.74



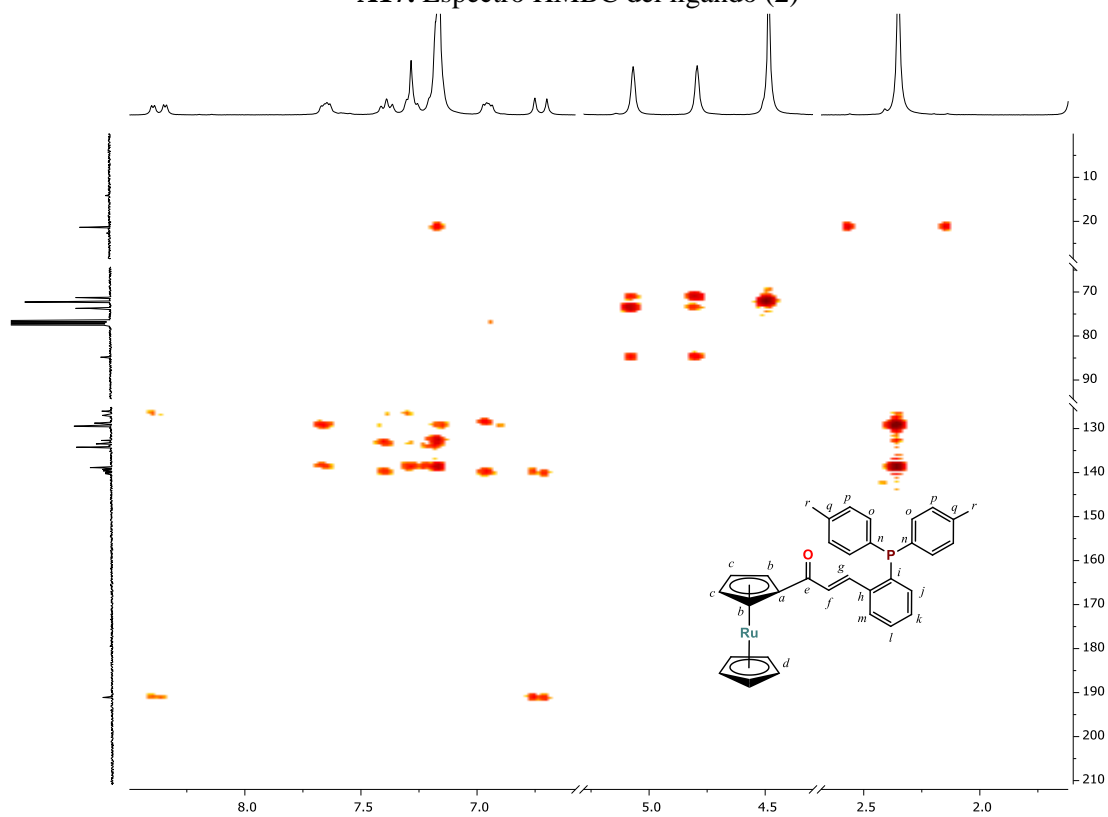
A15. Espectro RMN- ^{31}P (CDCl_3 , δ en ppm) del ligando (2)



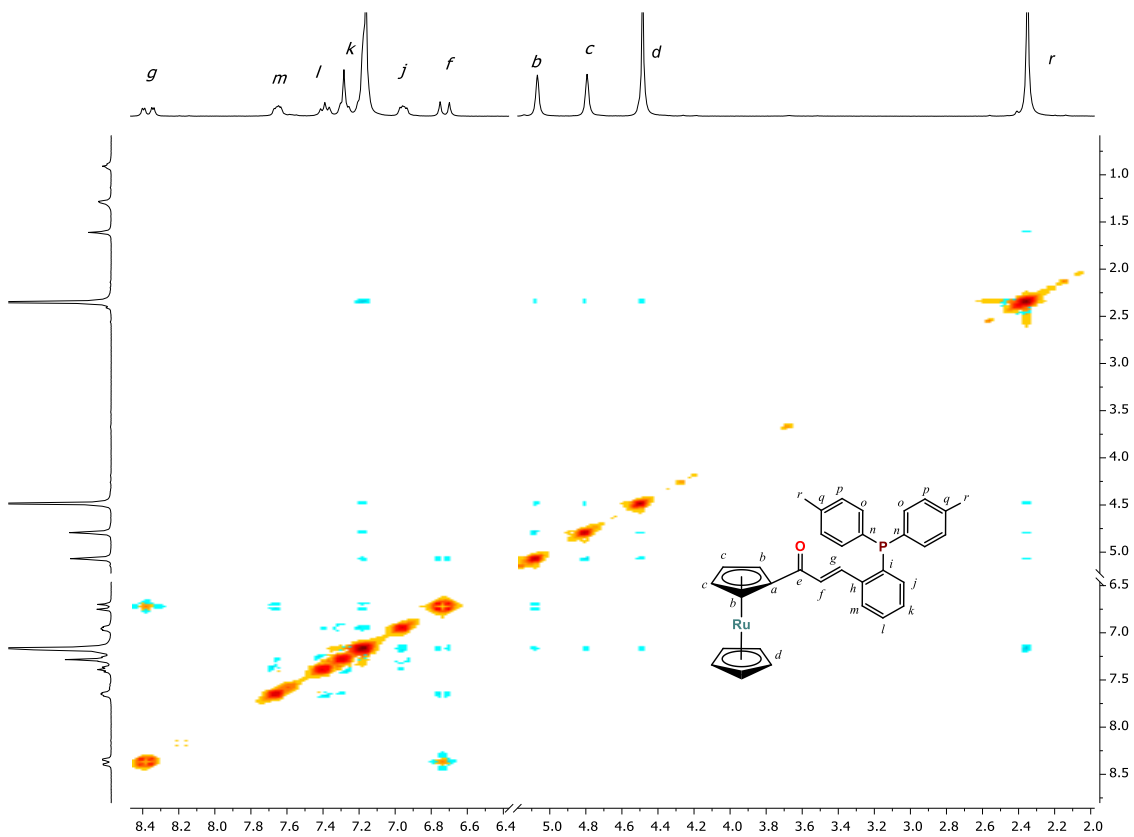
A16. Espectro COSY del ligando (2)



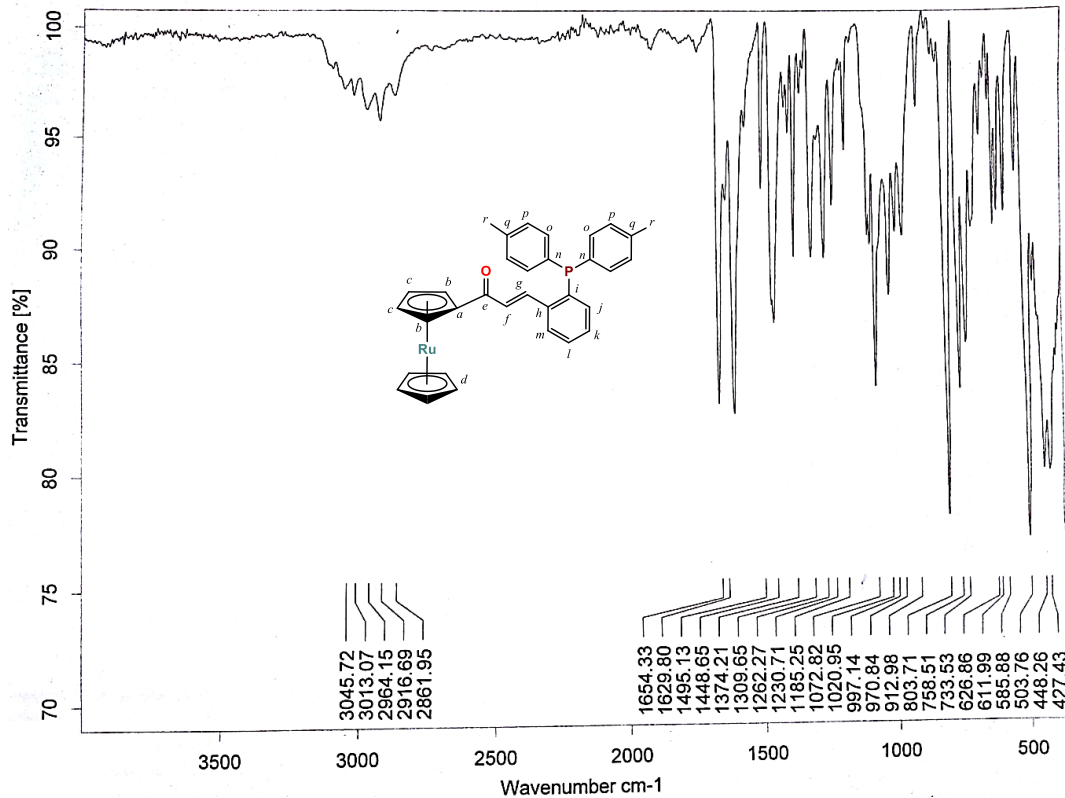
A17. Espectro HMBC del ligando (2)



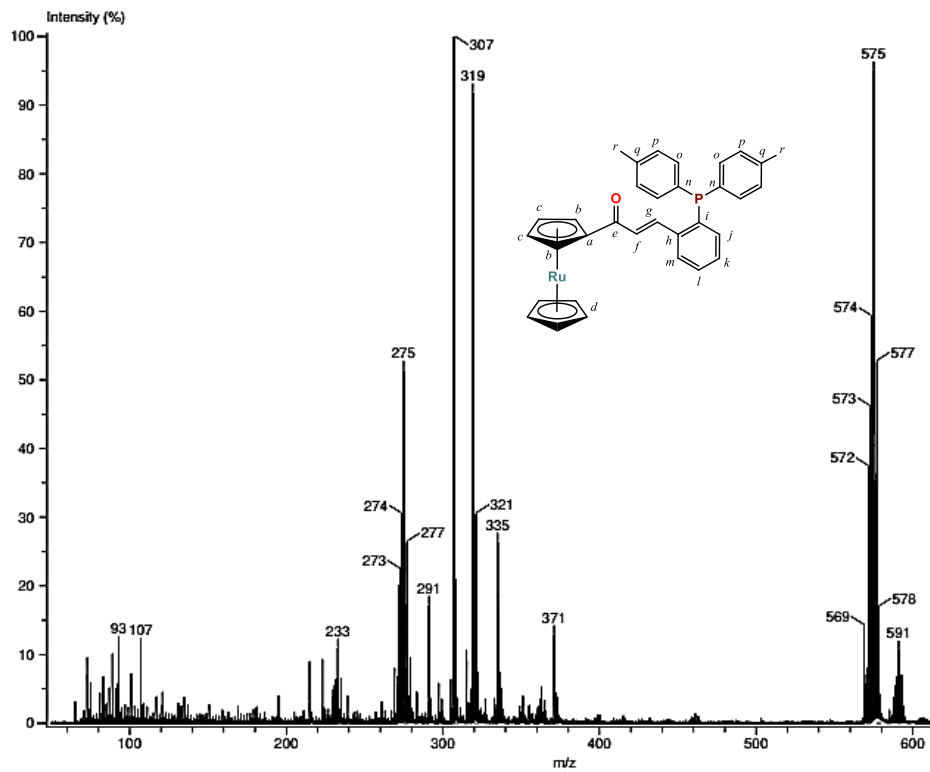
A18. Espectro HSQC del ligando (2)



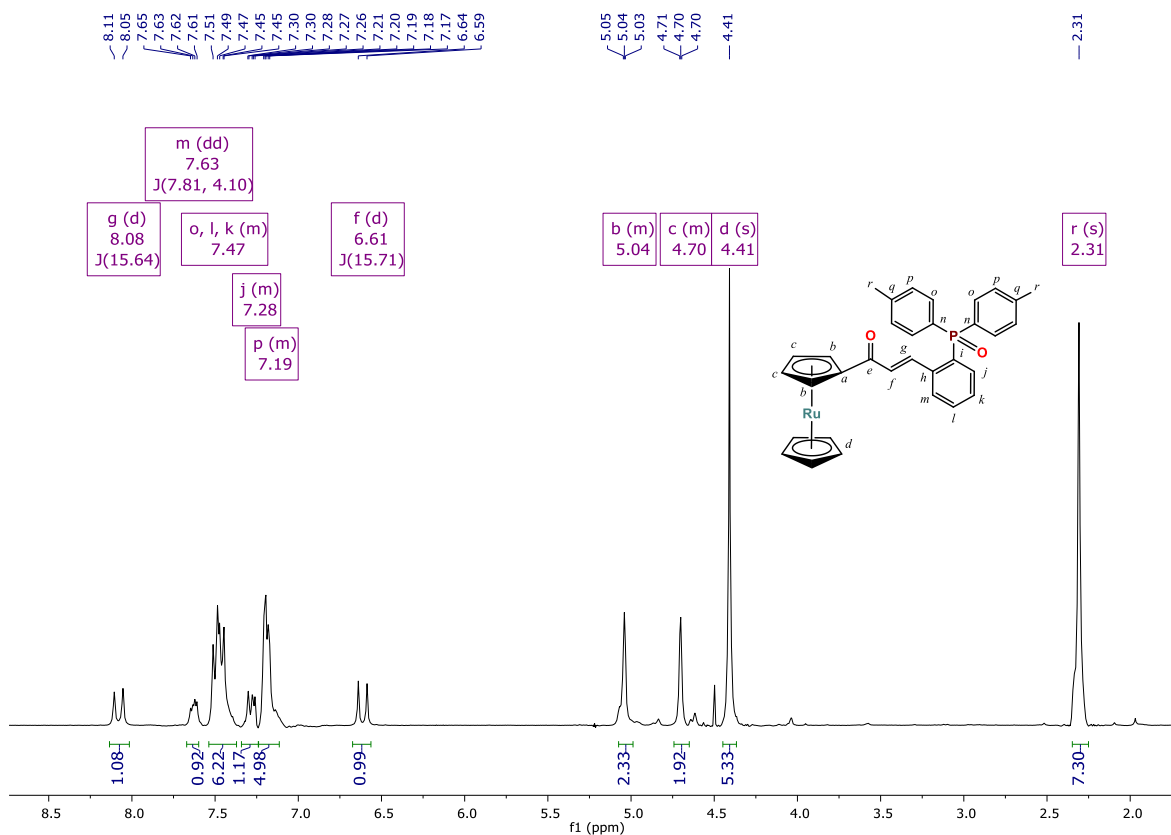
A19. Espectro NOESY del ligando (2)



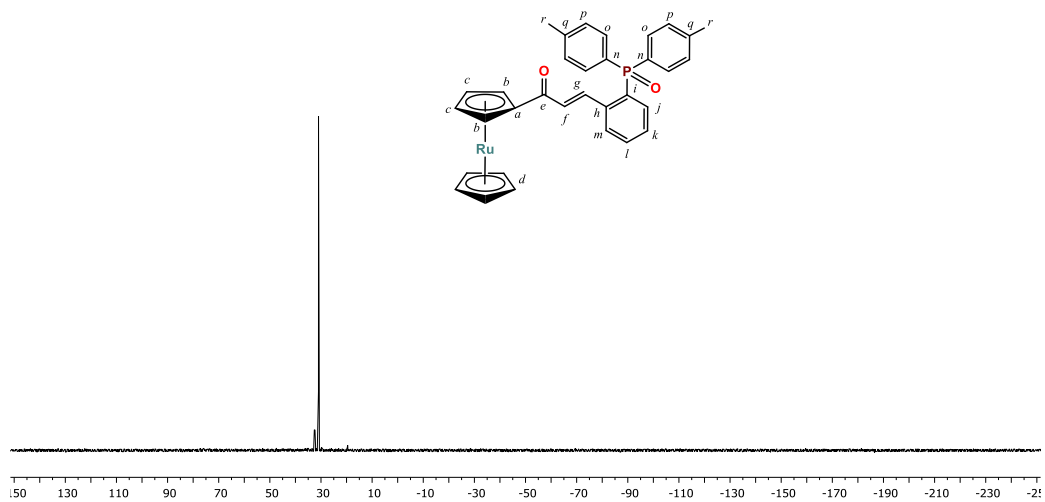
A20. Espectro IR-ATR del ligando (2)



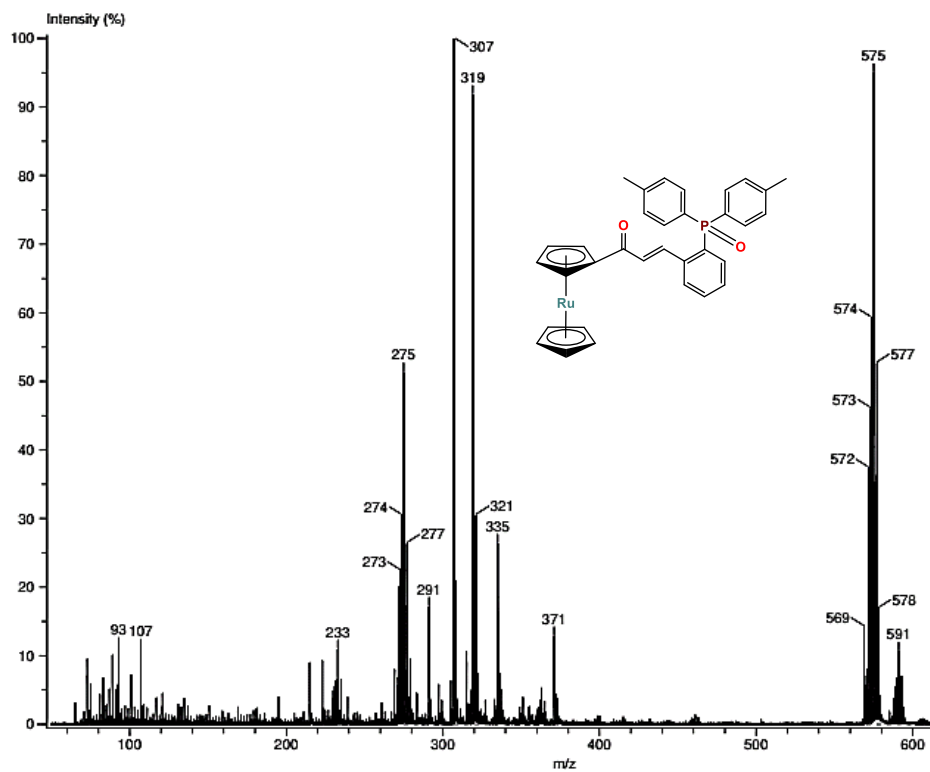
A21. Espectro de Masas del ligando (2)



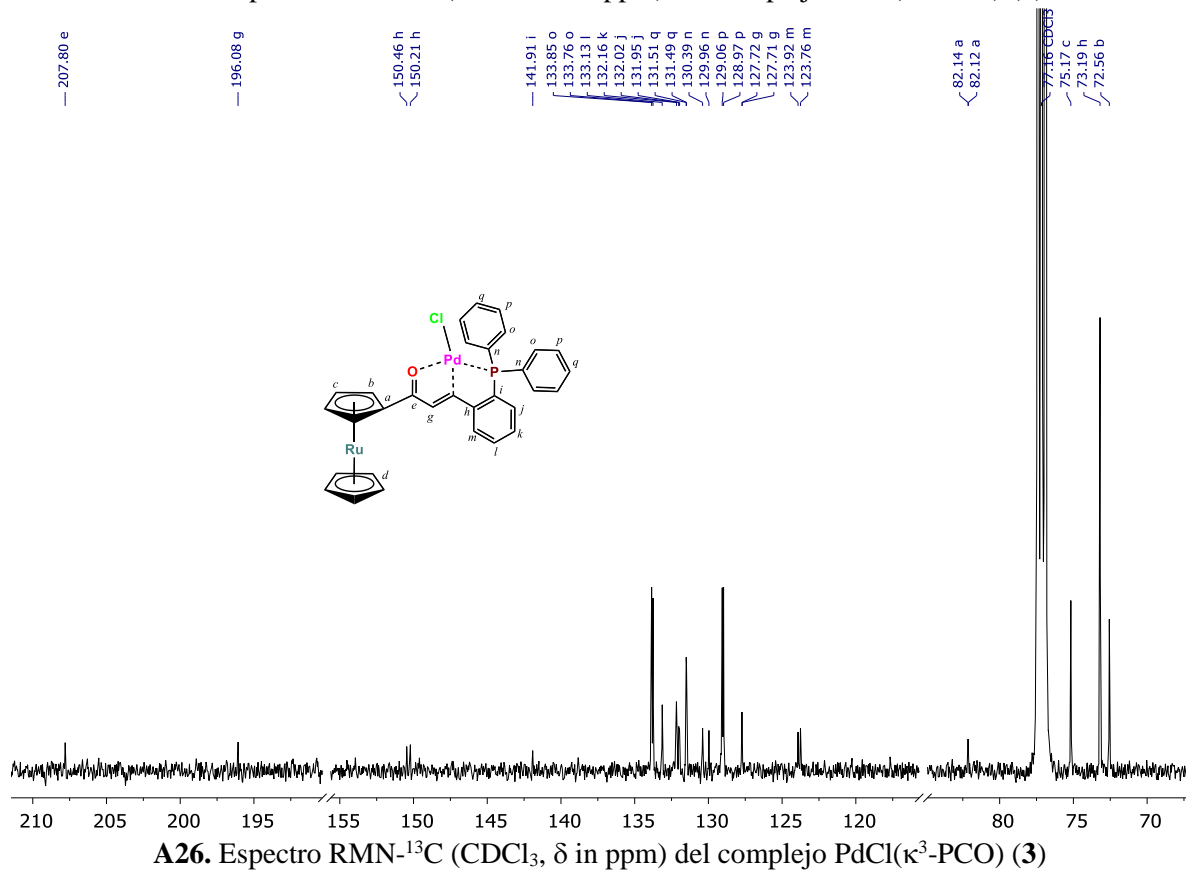
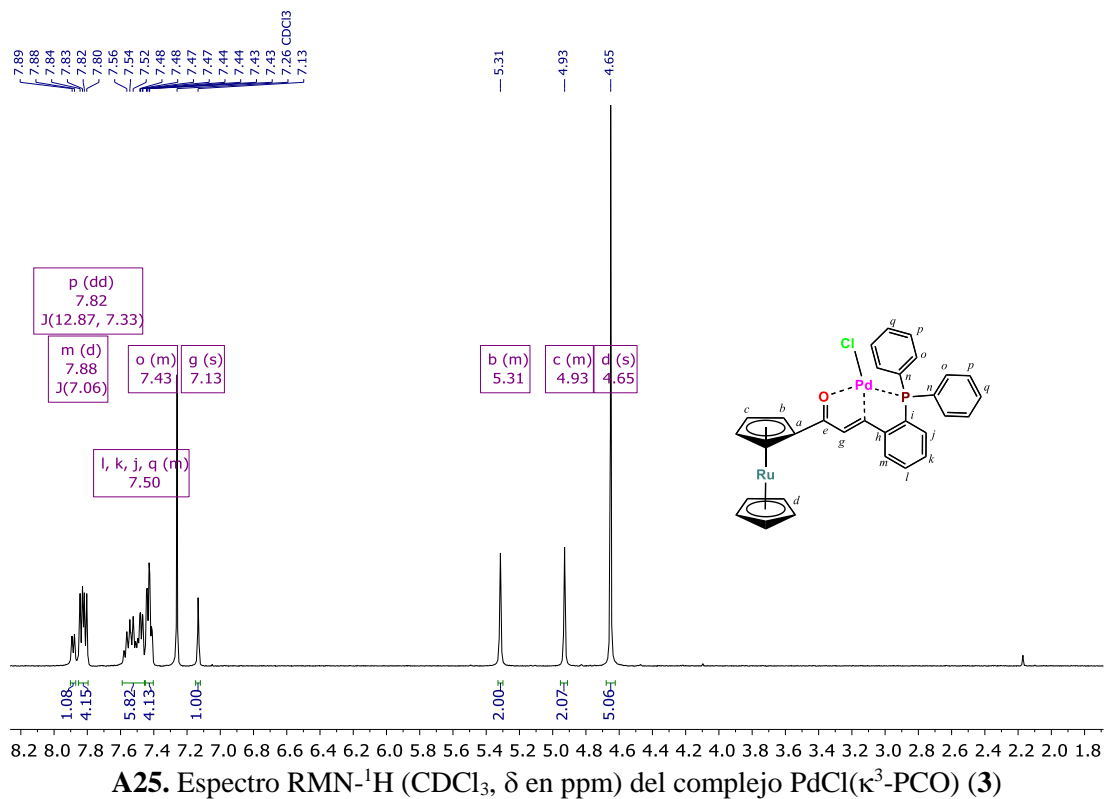
A22. Espectro RMN-¹H (CDCl₃, δ en ppm) del ligando oxidado (2A)

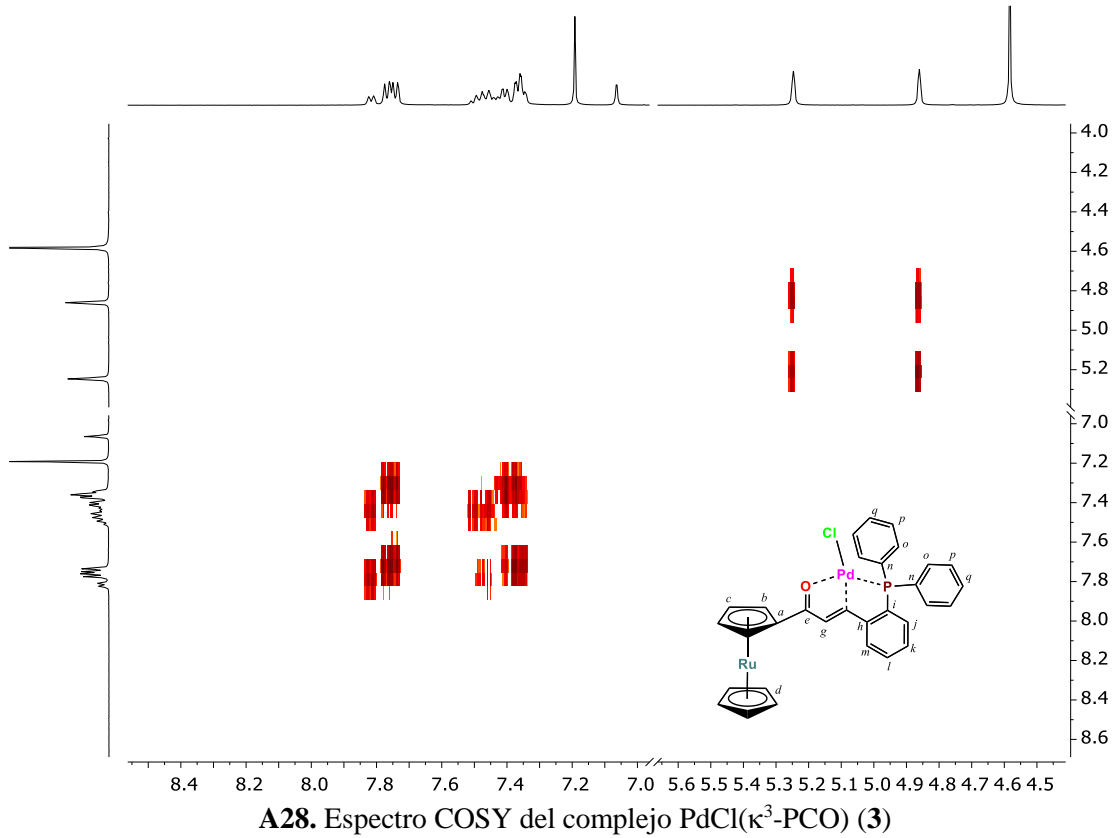
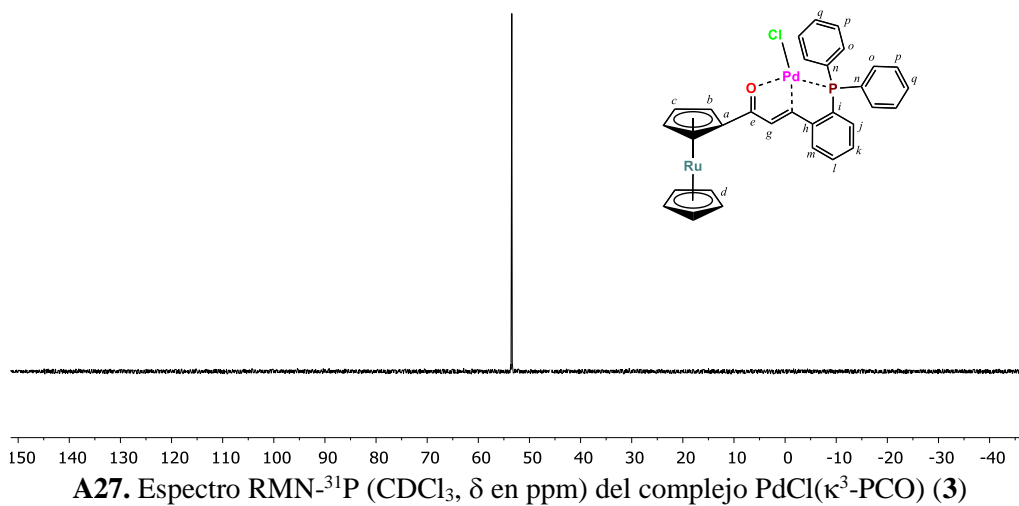


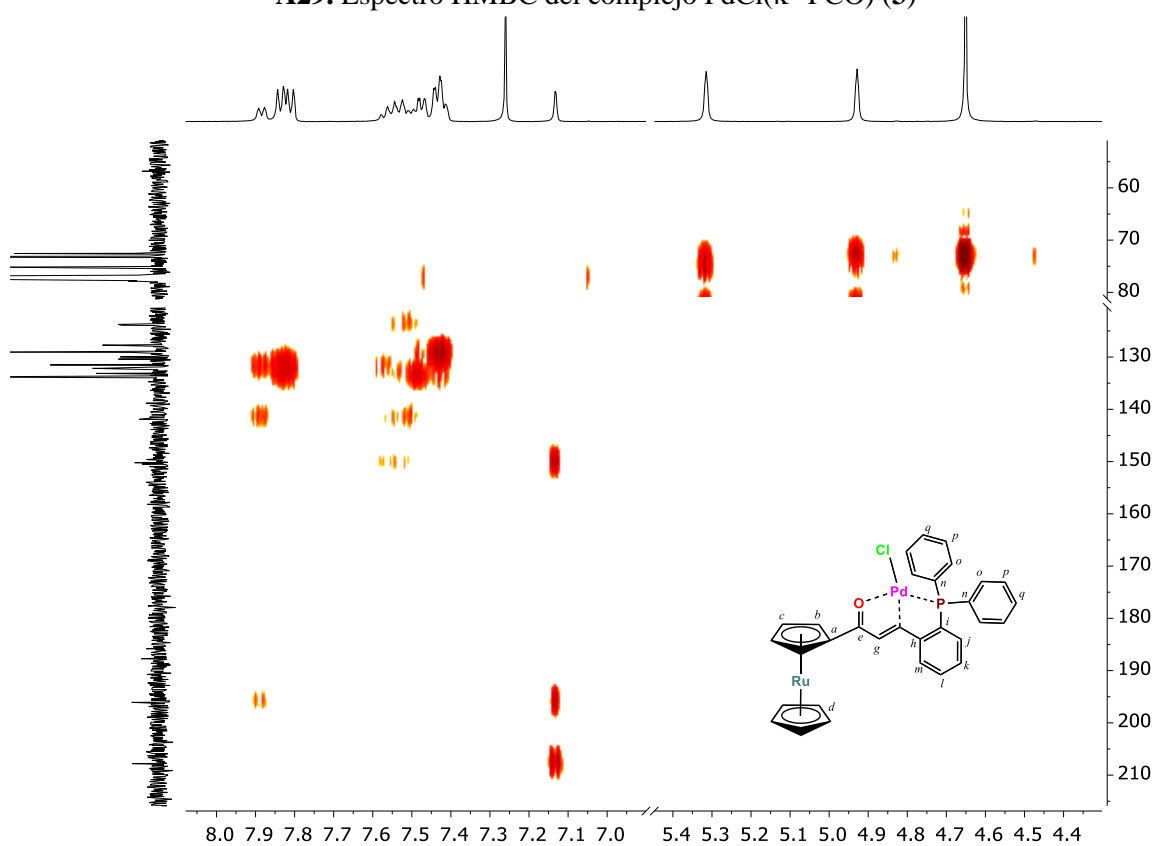
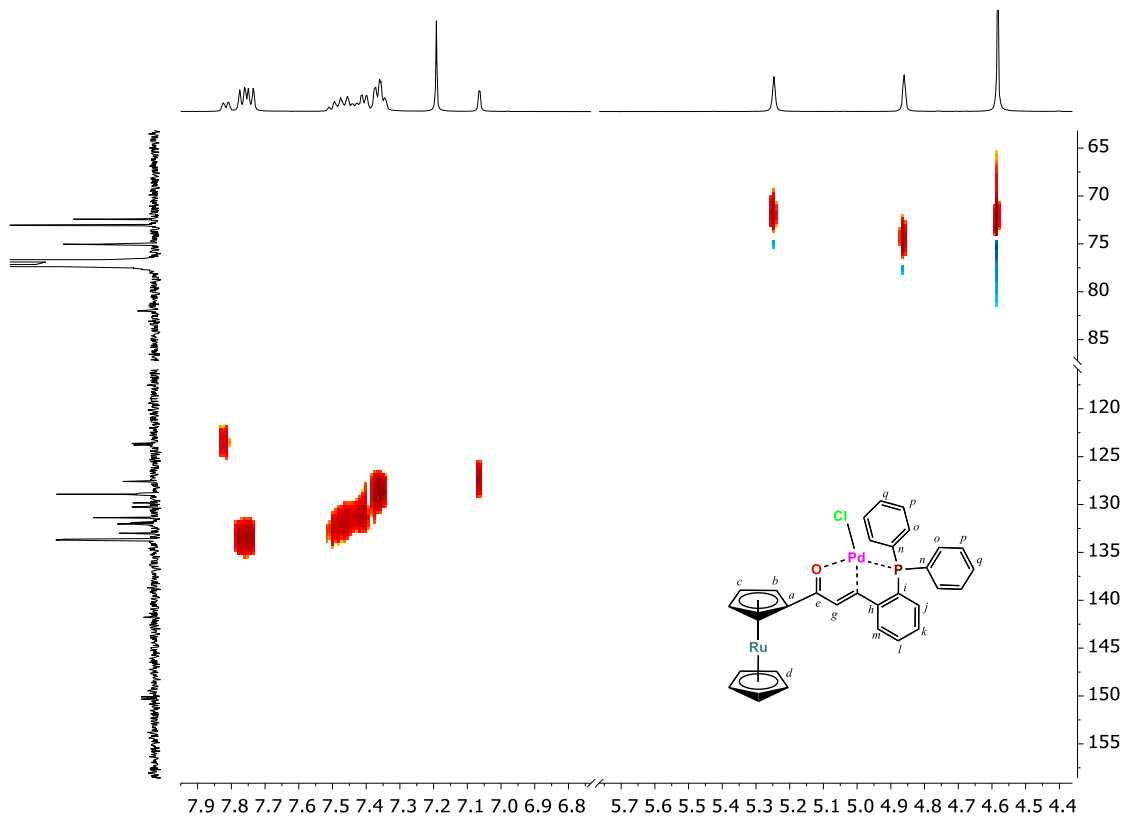
A23. Espectro RMN- ^{31}P (CDCl_3 , 121.442 MHz, δ en ppm) del ligando oxidado (2A)

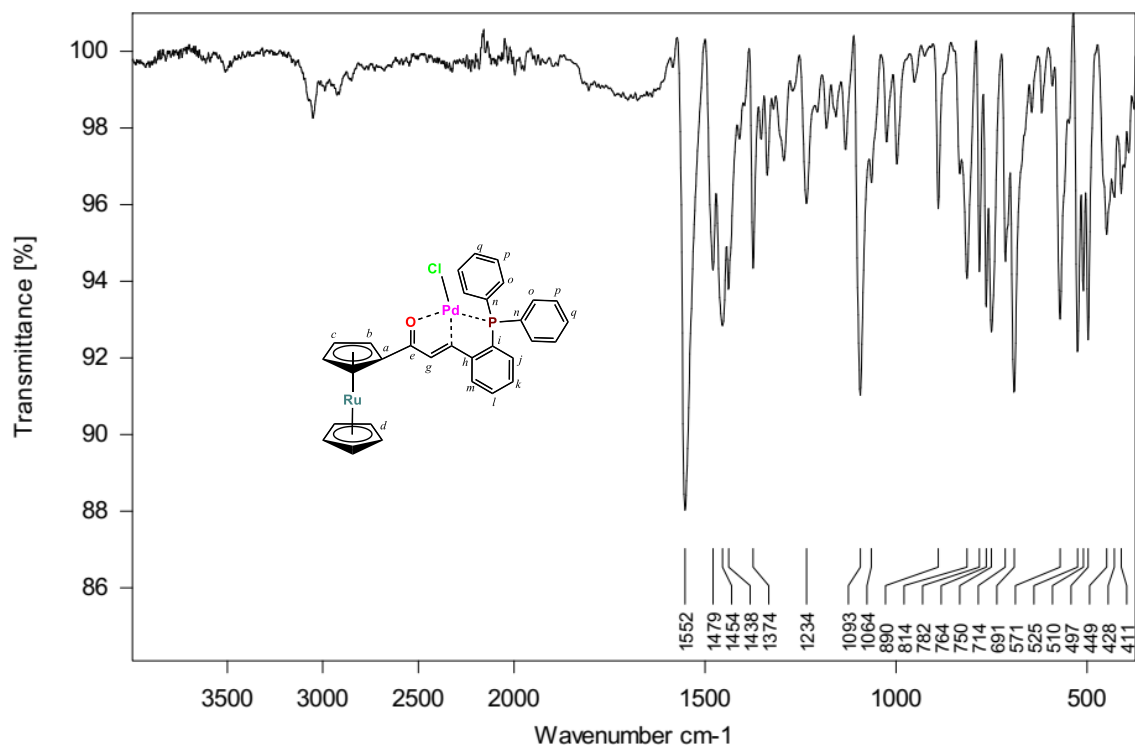


A24. Espectro de Masas del ligando oxidado (2A)

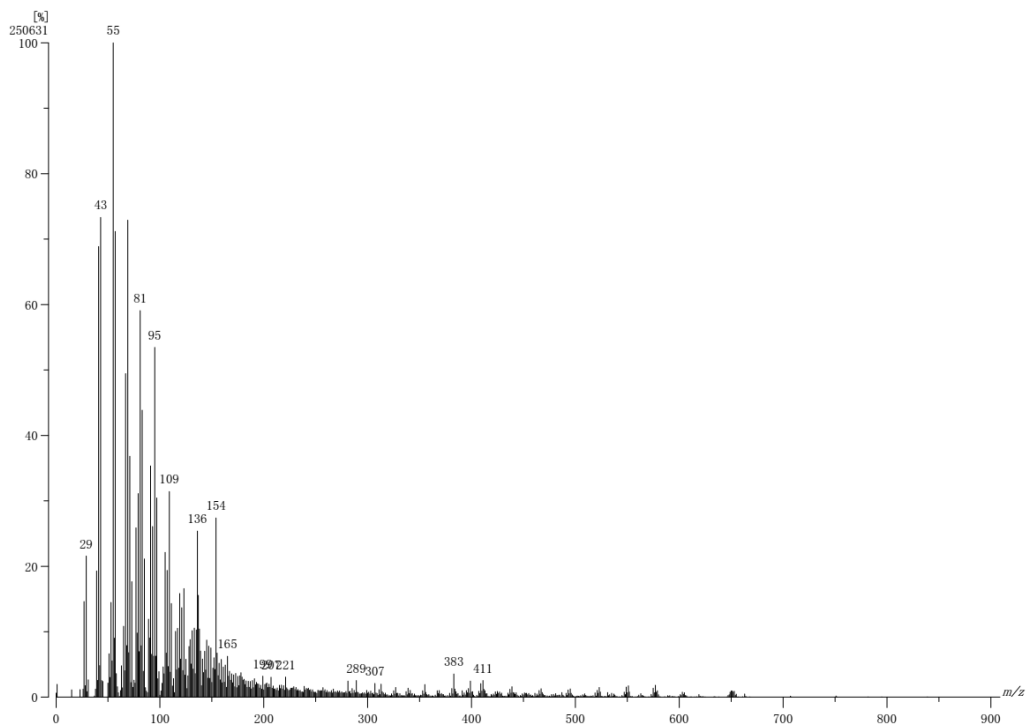




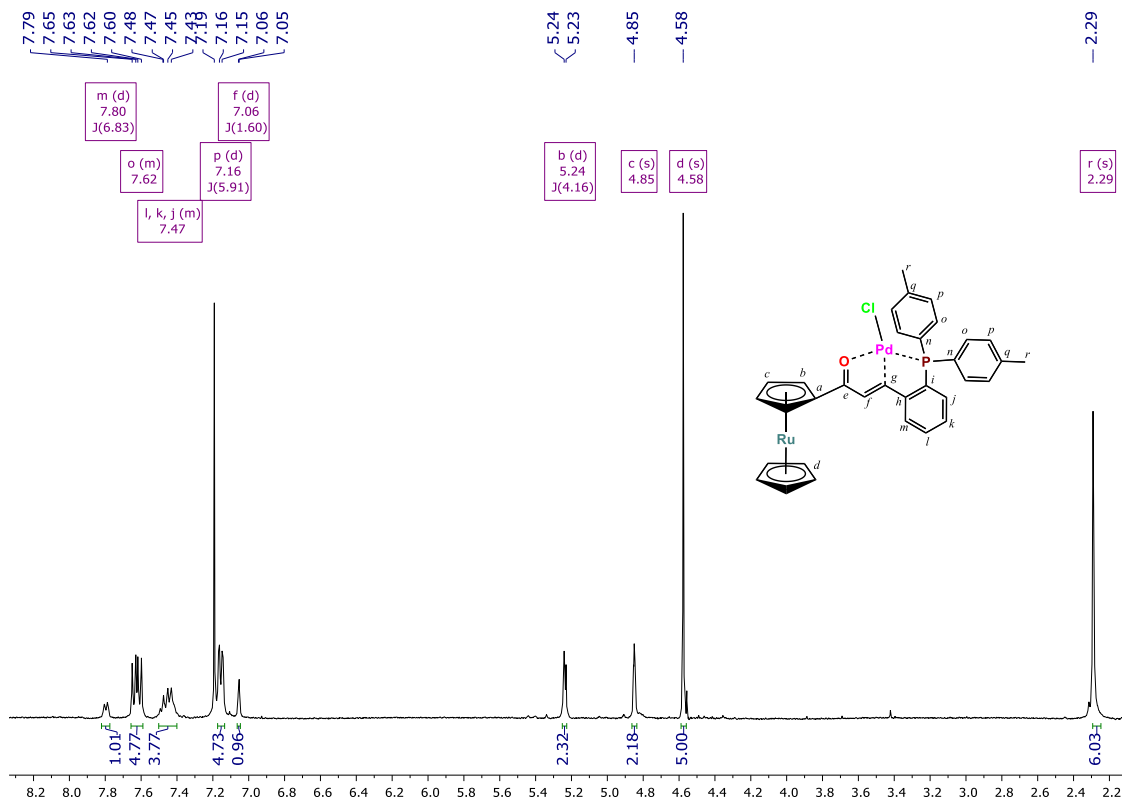




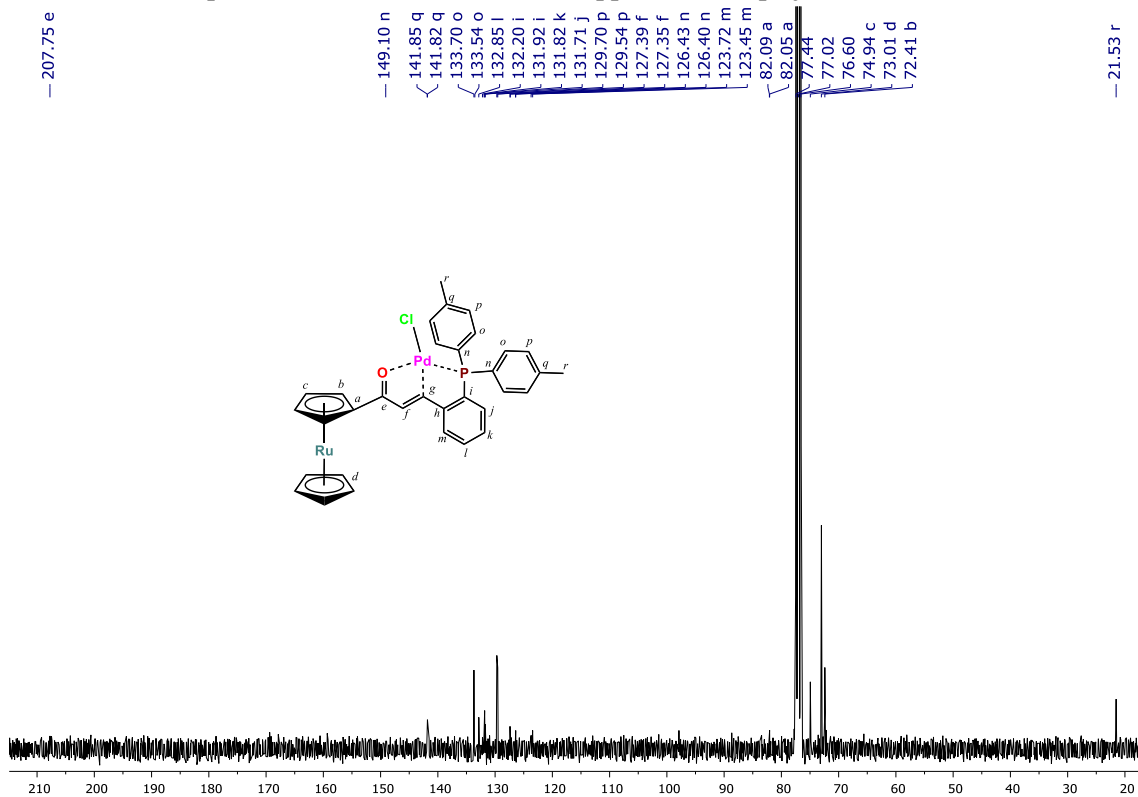
A31. Espectro IR-ATR del complejo PdCl(κ^3 -PCO) (**3**)



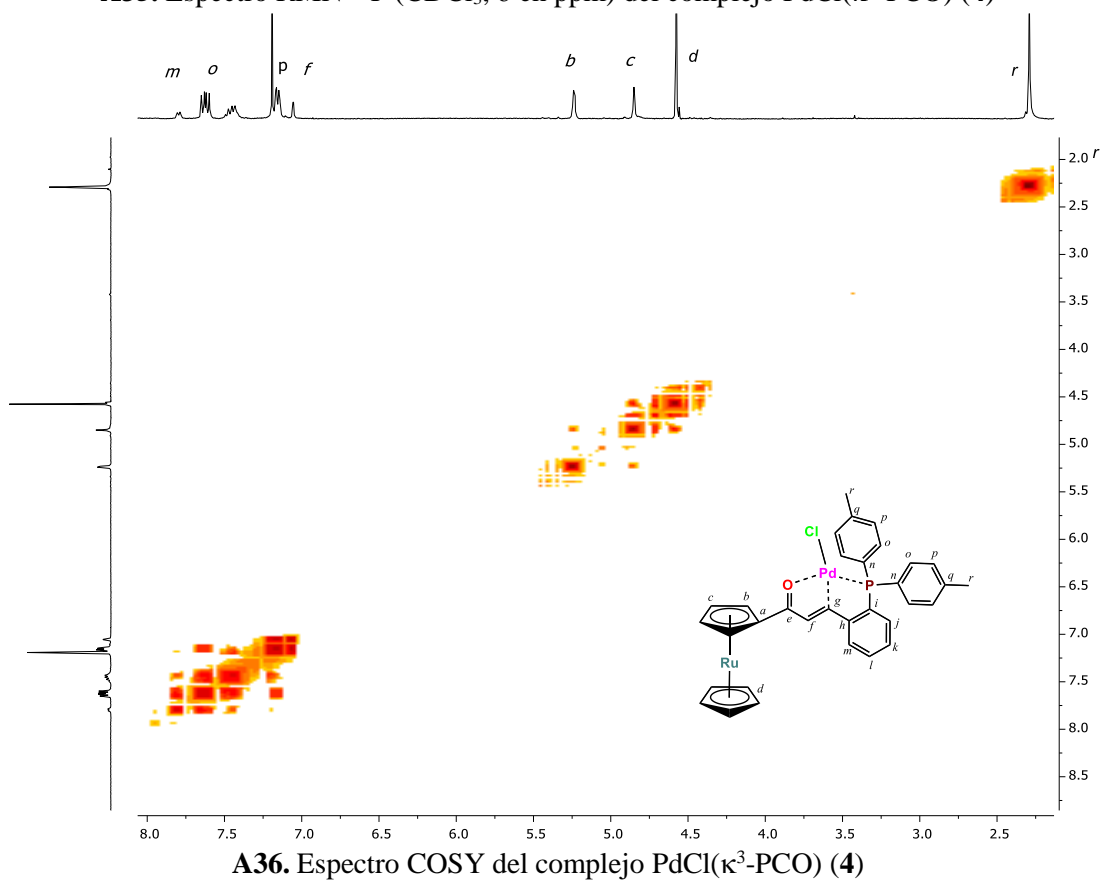
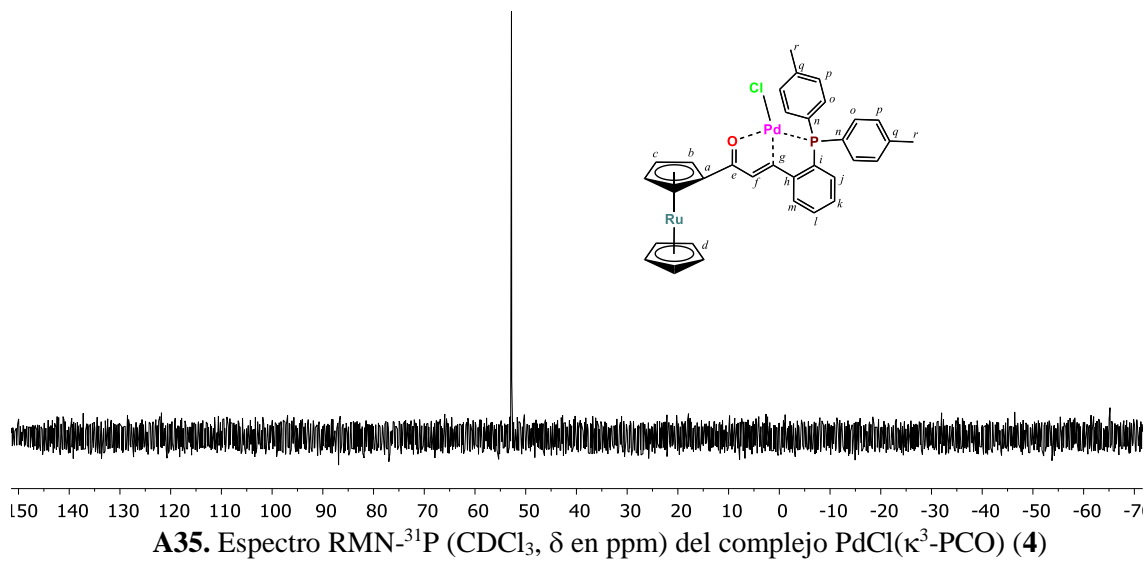
A32. Espectro de masas del complejo PdCl(κ^3 -PCO) (**3**)

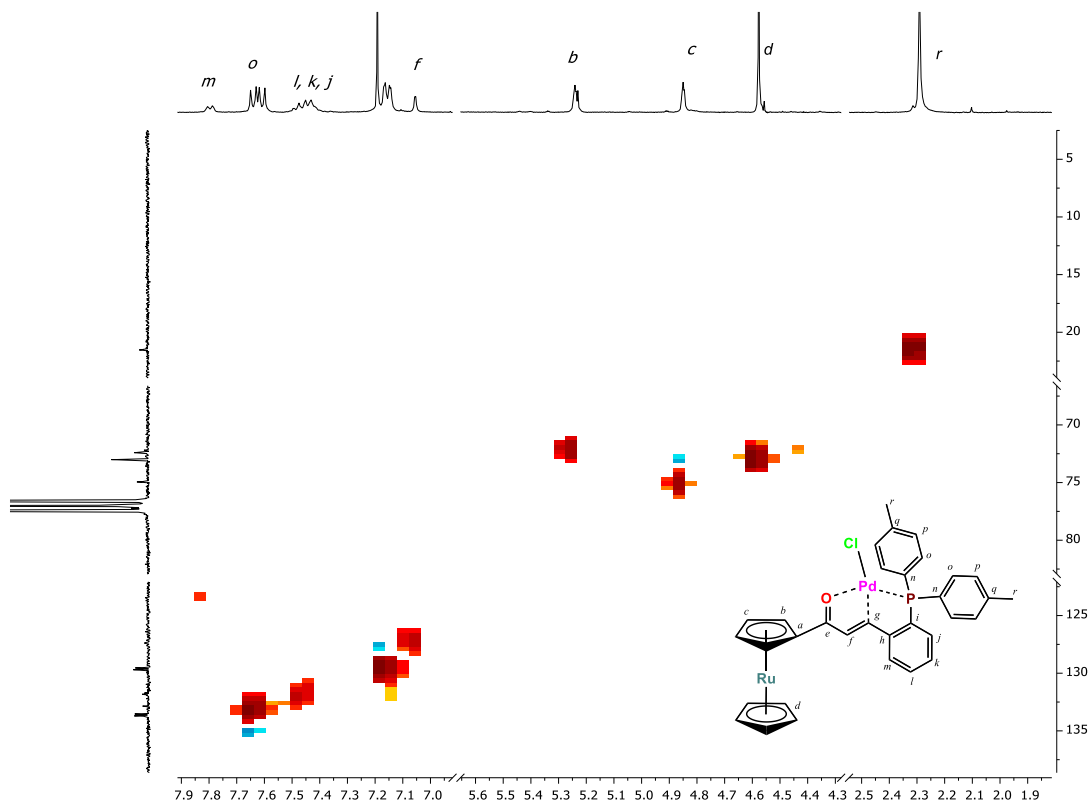


A33. Espectro de RMN-¹H (CDCl₃, δ en ppm) del complejo PdCl(κ³-PCO) (4)

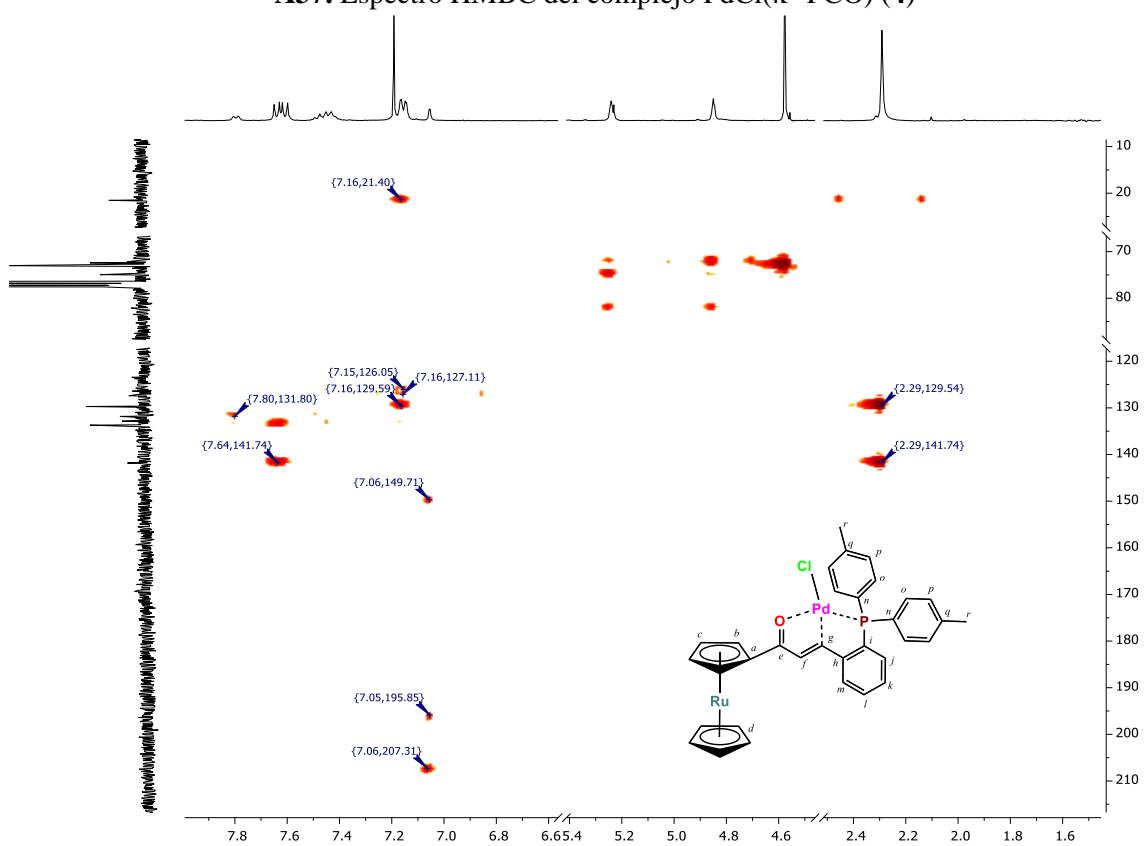


A34. Espectro RMN-¹³C RMN (CDCl₃, δ en ppm) del complejo PdCl(κ³-PCO) (4)

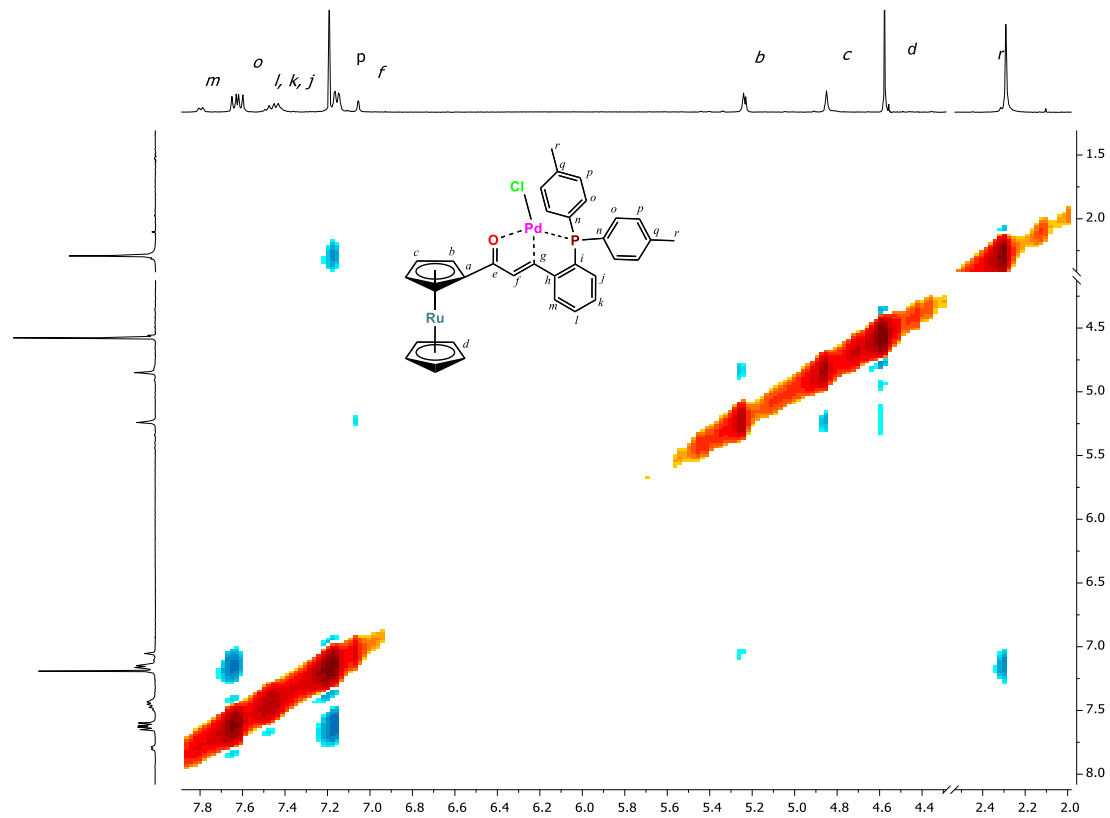




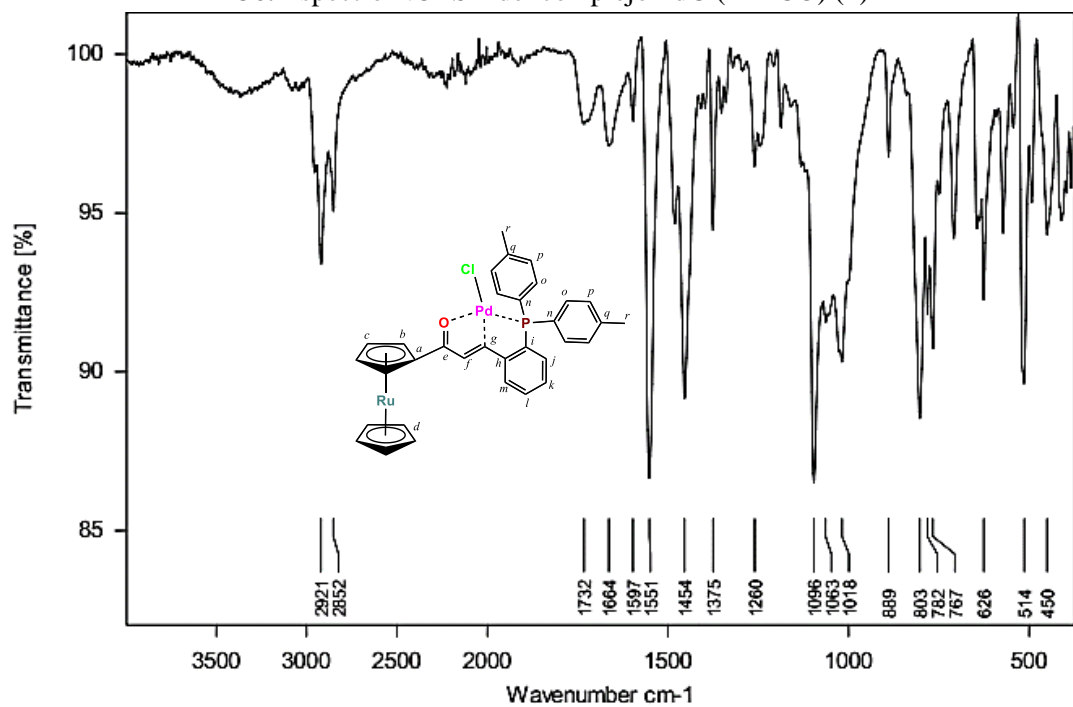
A37. Espectro HMBC del complejo PdCl(κ^3 -PCO) (4)



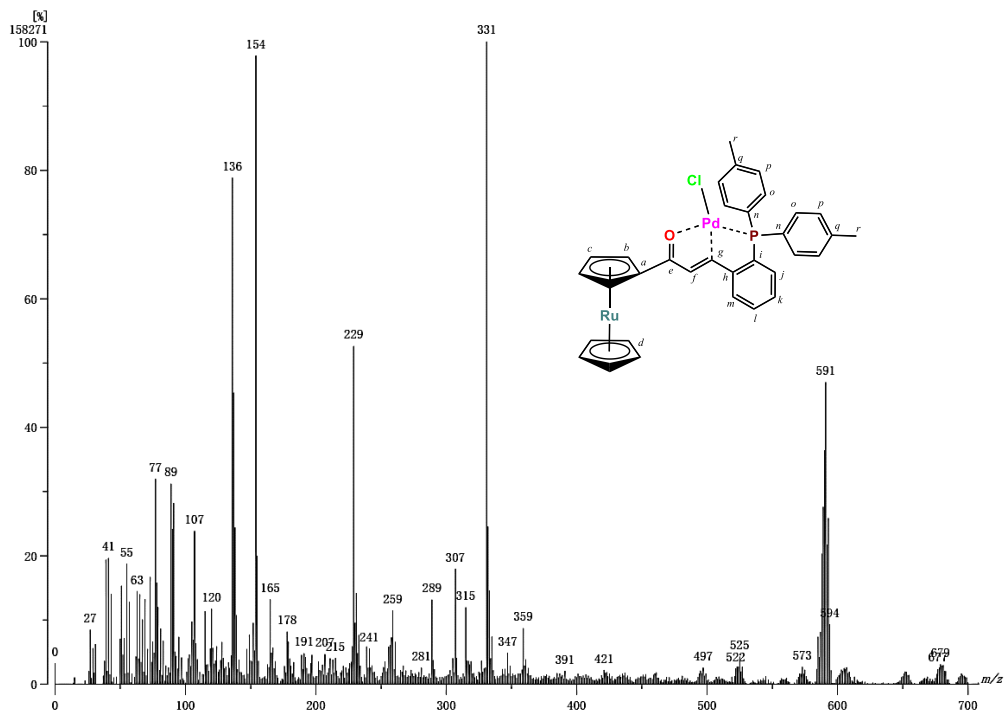
A38. Espectro HSQC del complejo PdCl(κ^3 -PCO) (4)



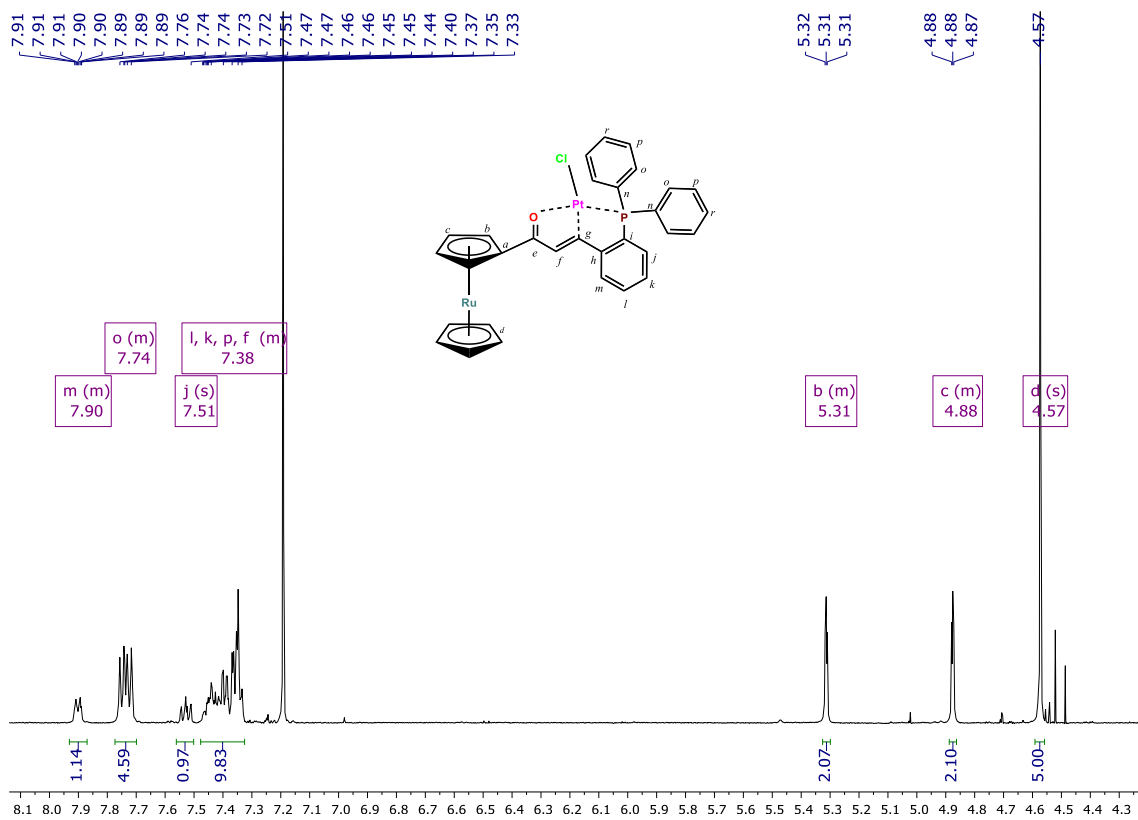
A36. Espectro NOESY del complejo PdCl(κ^3 -PCO) (4)



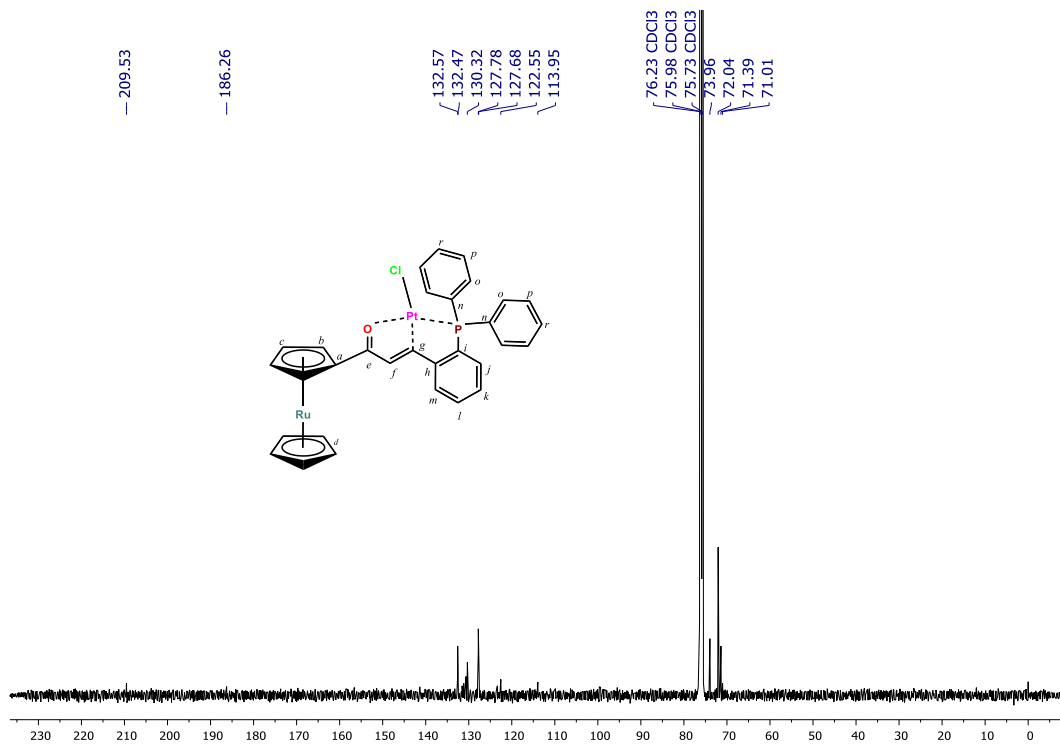
A39. Espectro IR-ATR del complejo PdCl(κ^3 -PCO) (4)



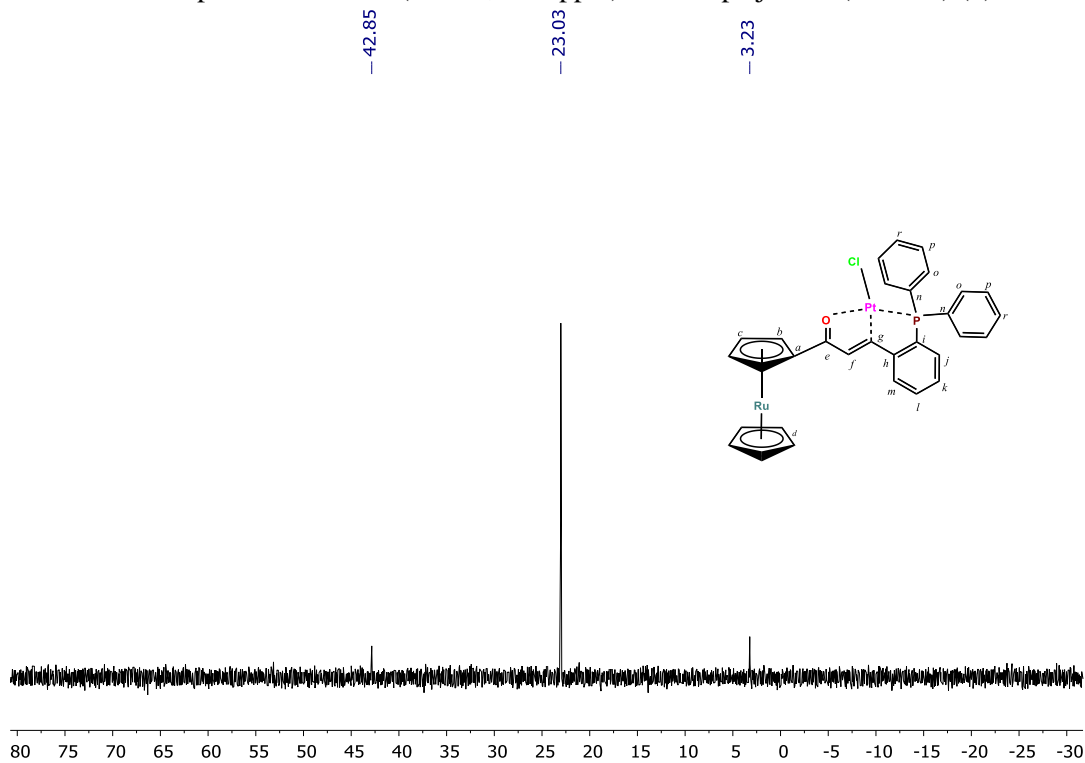
A40. Espectro de masas del complejo $\text{PdCl}(\kappa^3\text{-PCO})$ (4)



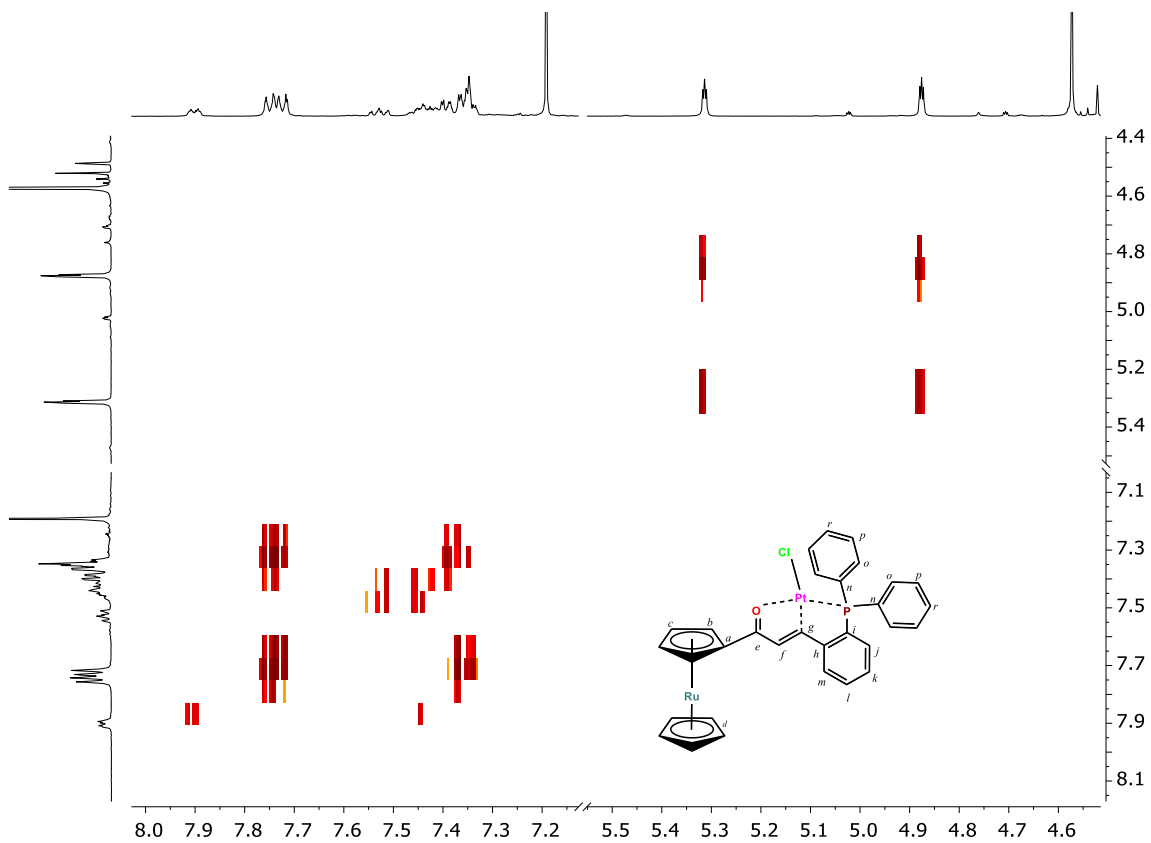
A41. Espectro $\text{RMN-}^1\text{H}$ (CDCl_3 , δ en ppm) del complejo $\text{PtCl}(\kappa^3\text{-PCO})$ (5)



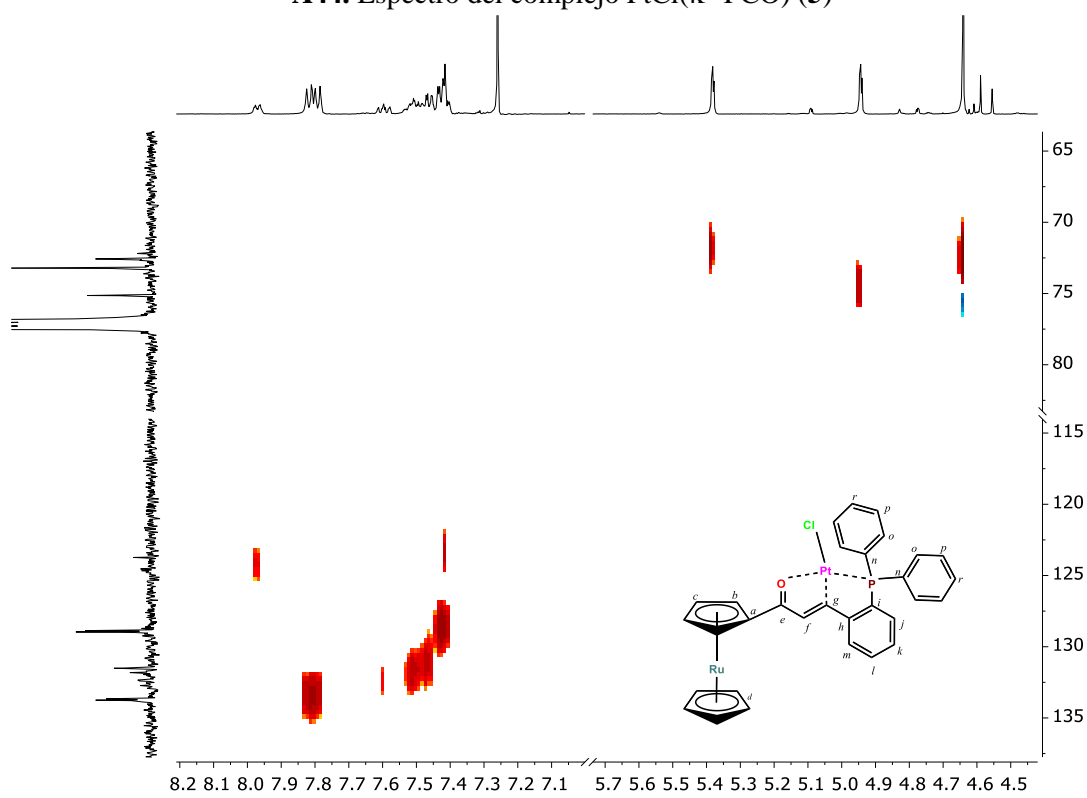
A42. Espectro RMN-¹³C (CDCl₃, δ en ppm) del complejo PtCl(κ³-PCO) (5)



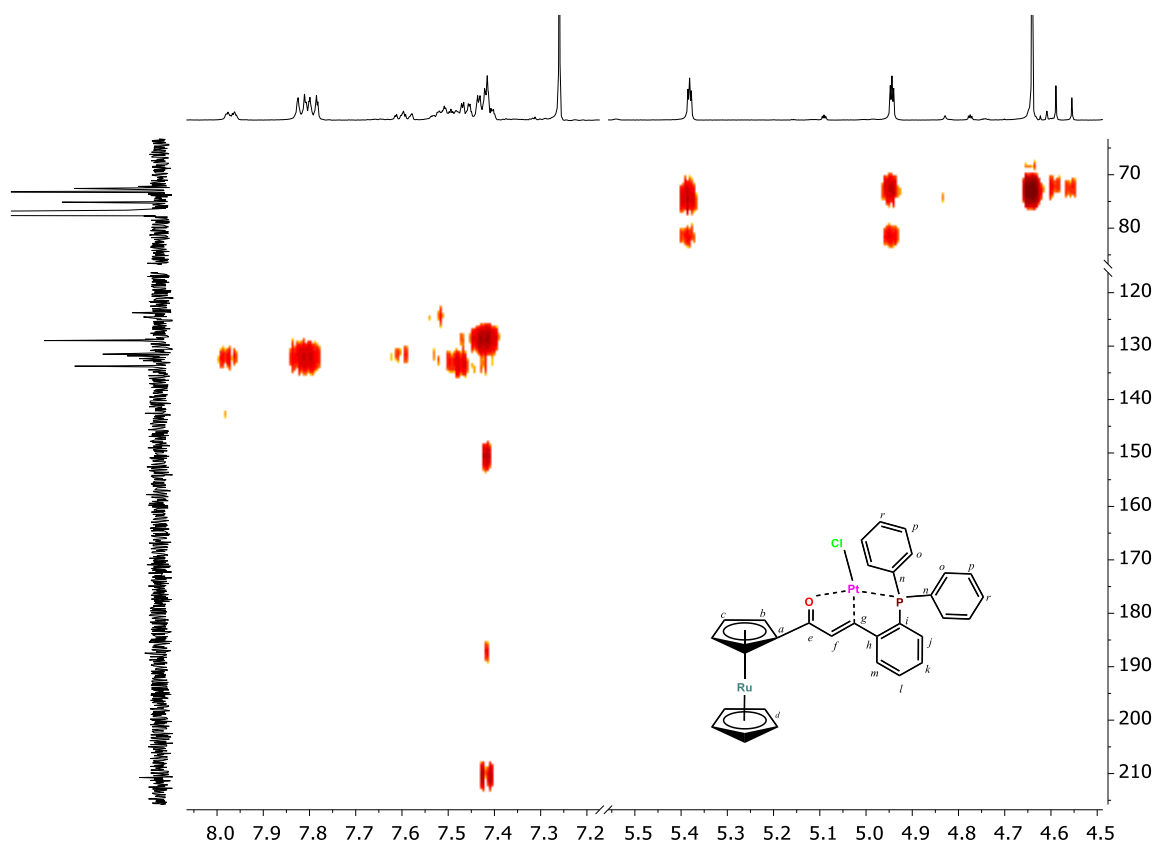
A43. Espectro RMN-³¹P (CDCl₃, δ en ppm) del complejo PtCl(κ³-PCO) (5)



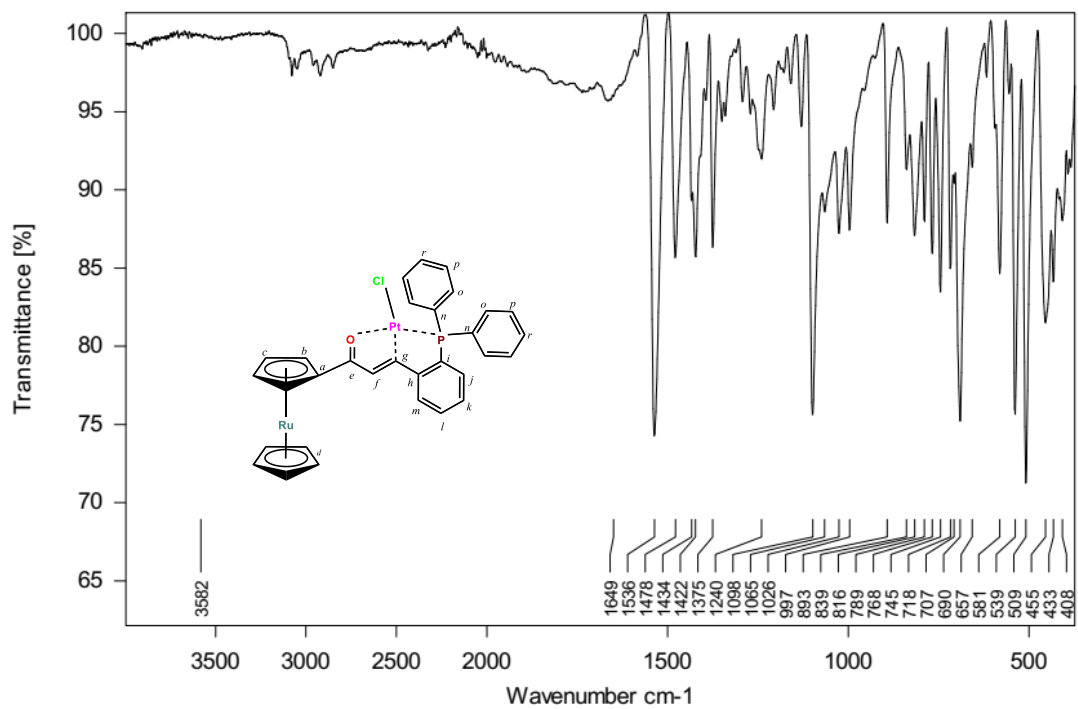
A44. Espectro del complejo PtCl(κ^3 -PCO) (5)



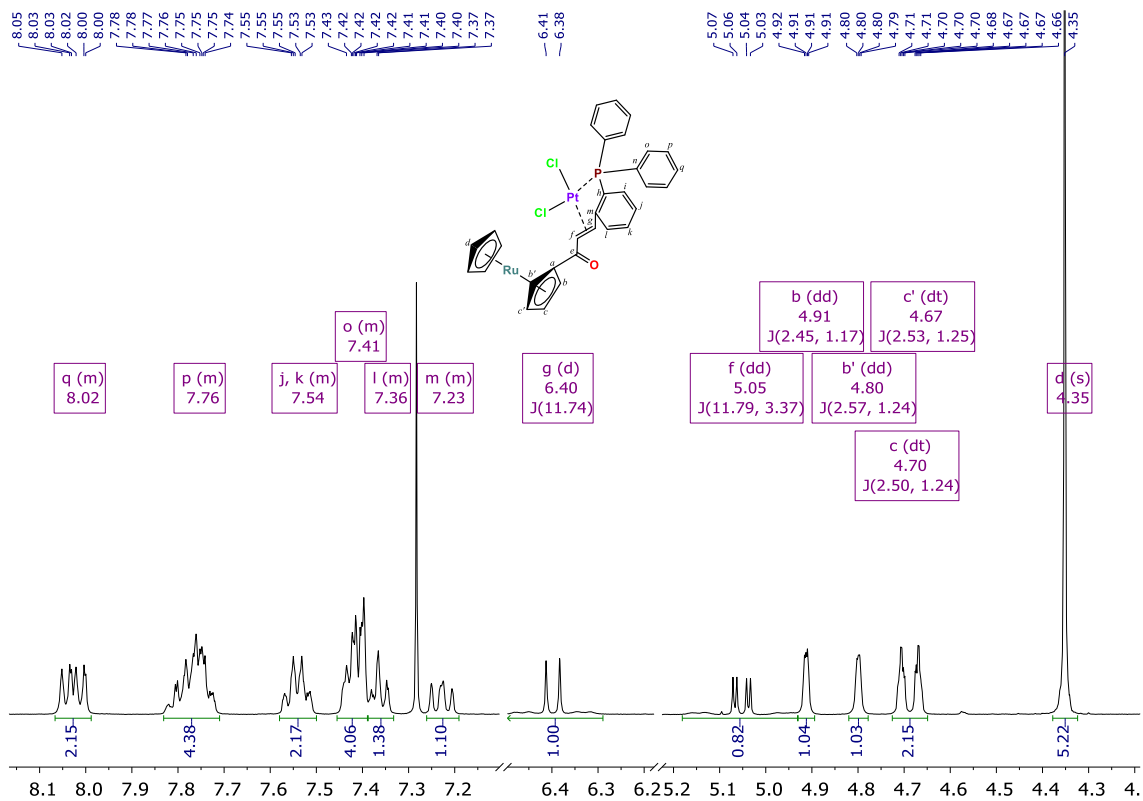
A45. Espectro HMBC del complejo PtCl(κ^3 -PCO) (5)



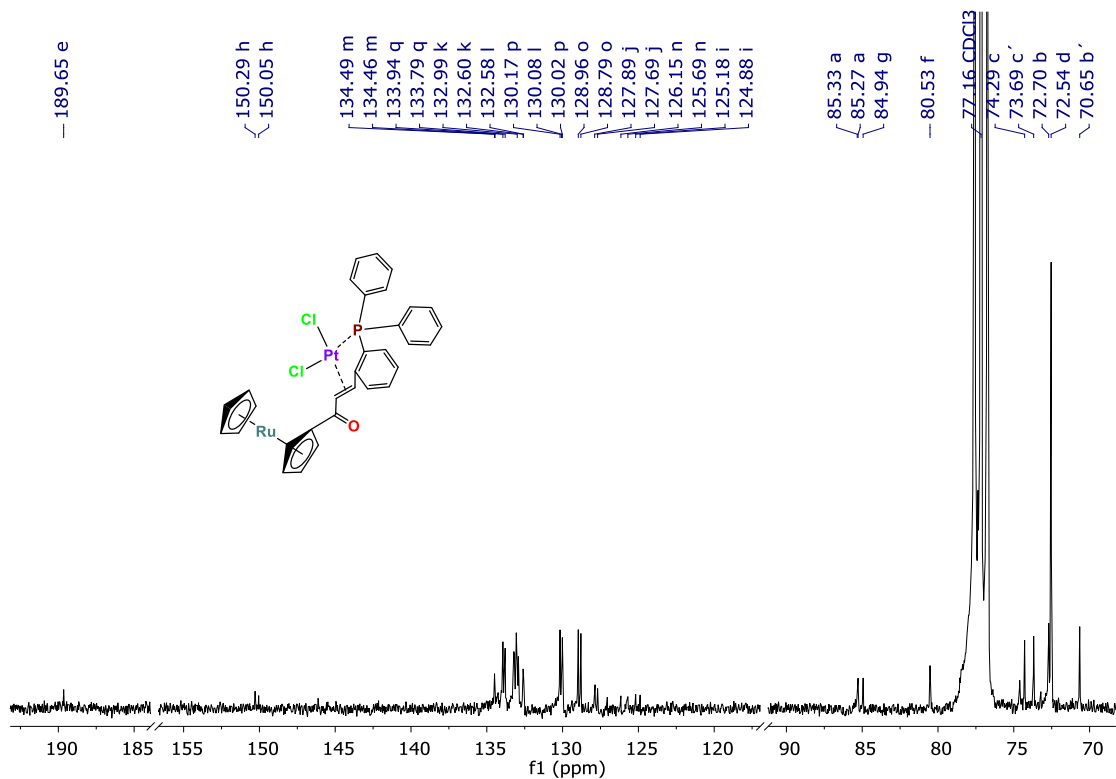
A46. Espectro HSQC del complejo $\text{PtCl}(\kappa^3\text{-PCO})$ (**5**)



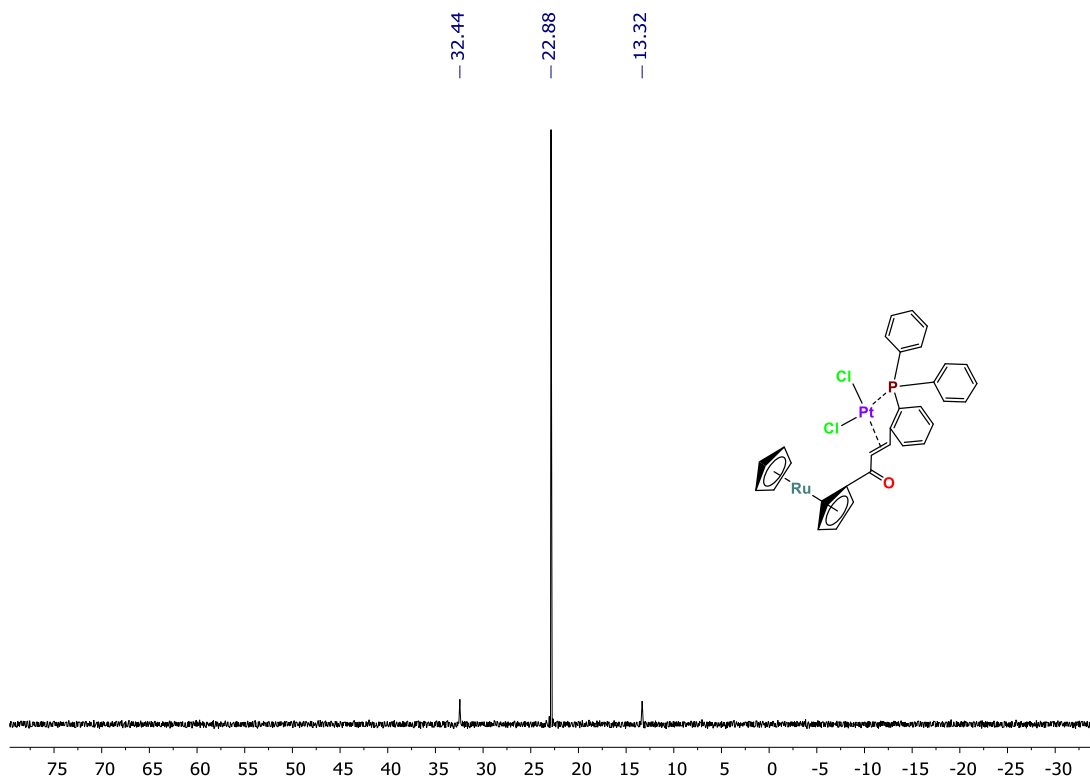
A47. Espectro IR-ATR del complejo $\text{PtCl}(\kappa^3\text{-PCO})$ (**5**)



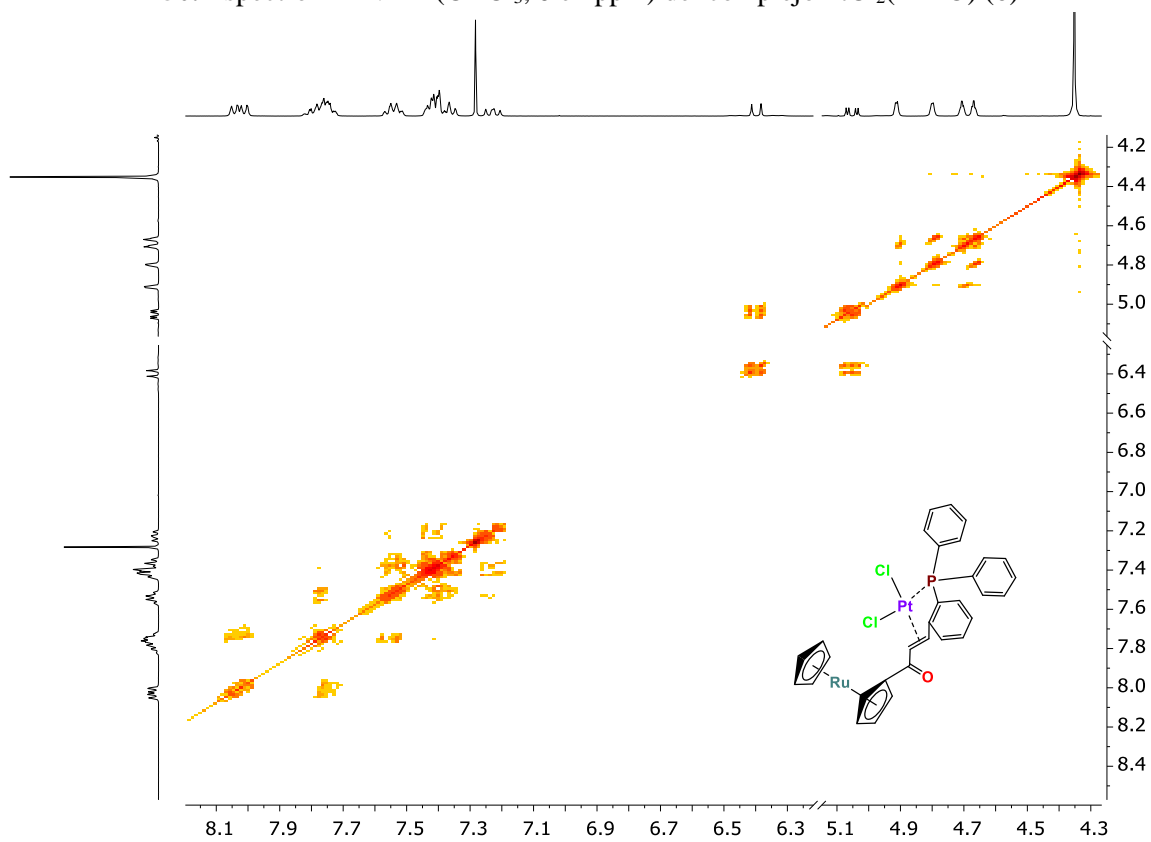
A48. Espectro RMN-¹H (CDCl₃, δ en ppm) del complejo PtCl₂(κ²-PO) (6)



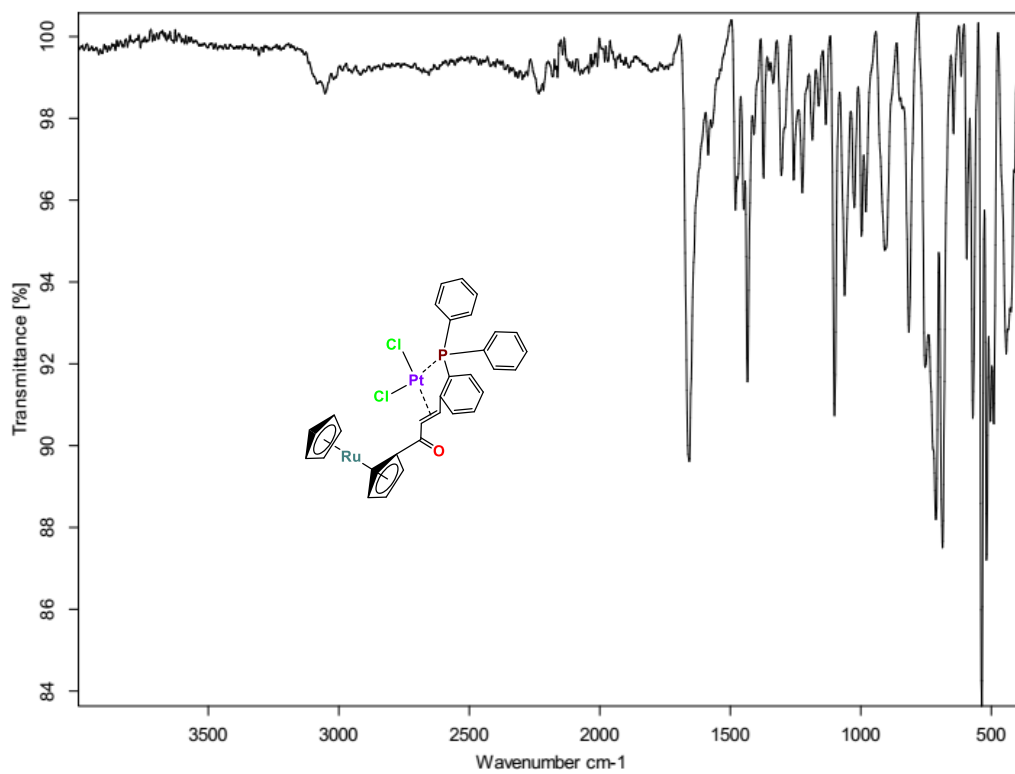
A49. RMN-¹³C (CDCl₃, δ en ppm) del complejo PtCl₂(κ²-PO) (6)



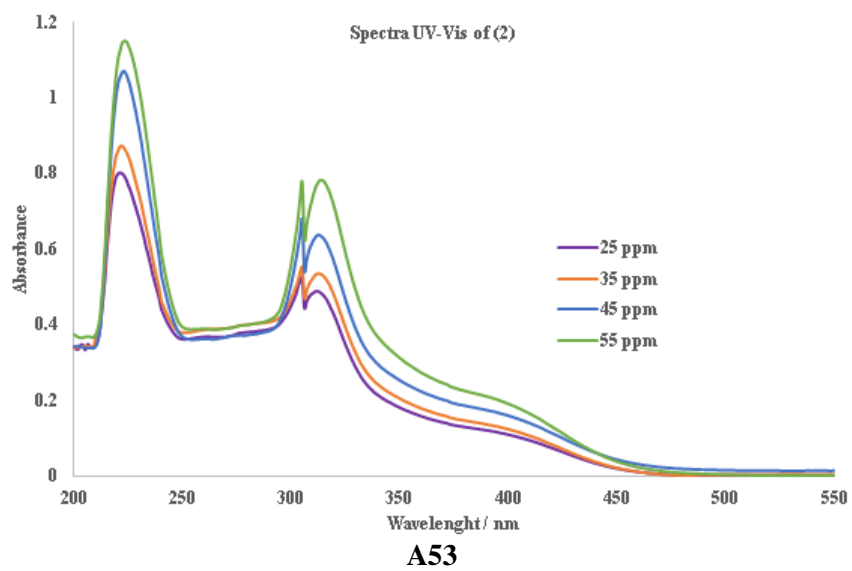
A50. Espectro RMN- ^{31}P (CDCl_3 , δ en ppm) del complejo $\text{PtCl}_2(\kappa^2\text{-PO})$ (6)



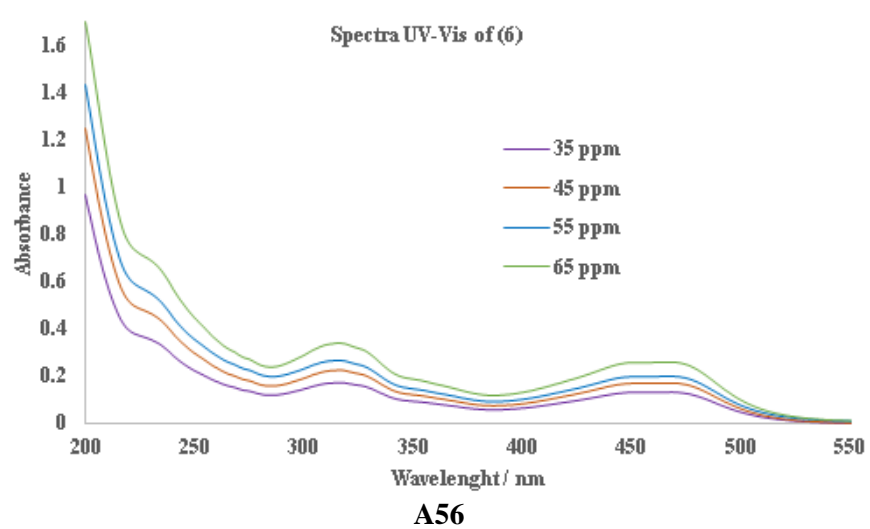
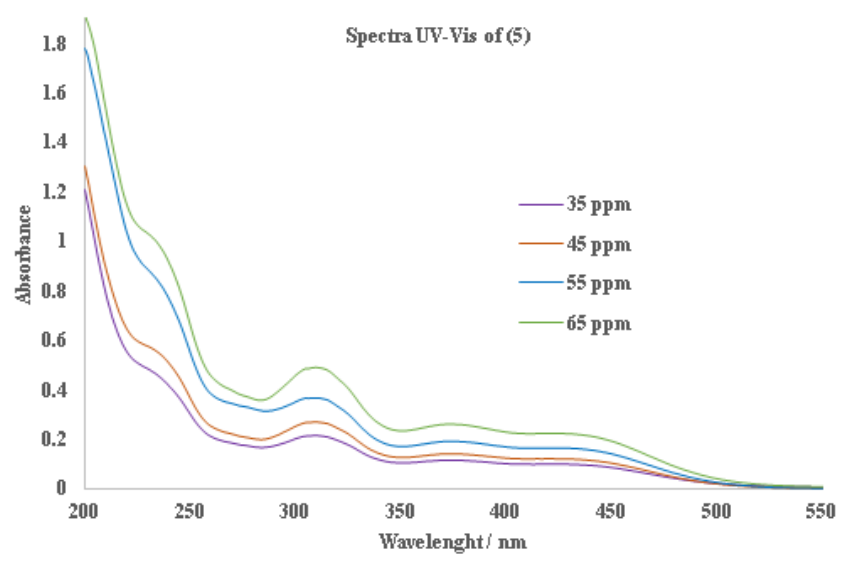
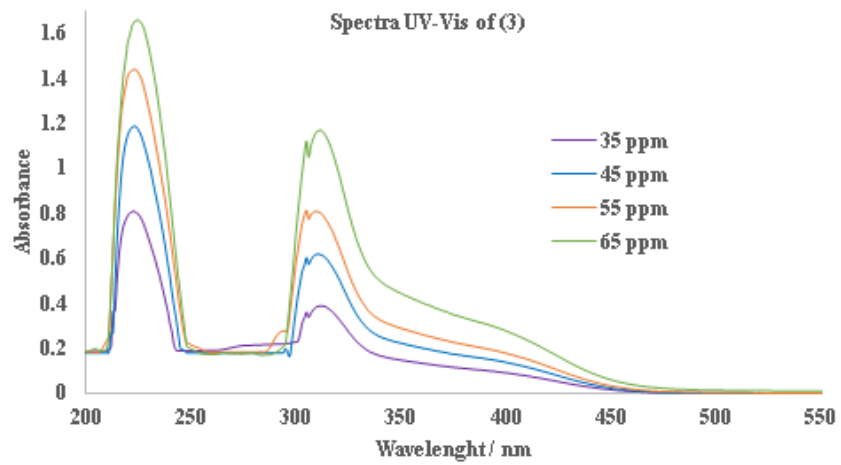
A51. Espectro COSY del complejo $\text{PtCl}_2(\kappa^2\text{-PO})$ (6)



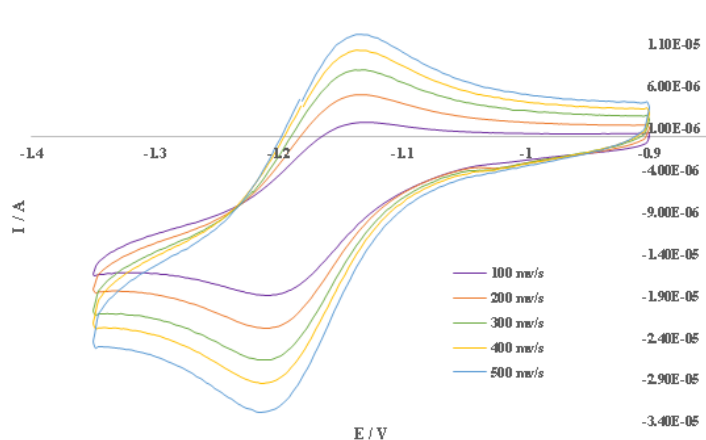
A52. Espectro IR-ATR del complejo $\text{PtCl}_2(\kappa^2\text{-PO})$ (6)



A53

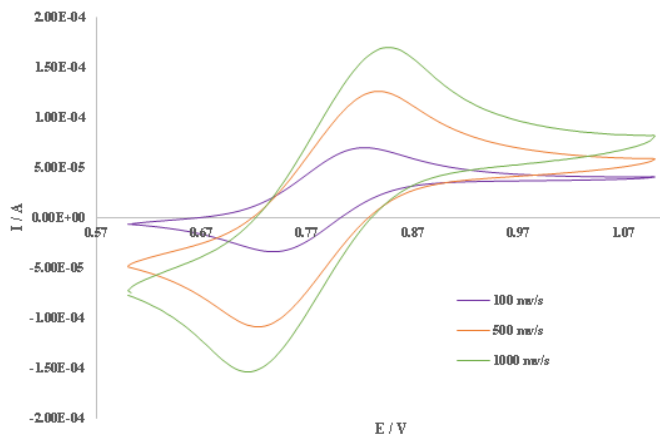


(3) expansion for Ru(II) / Ru(III)



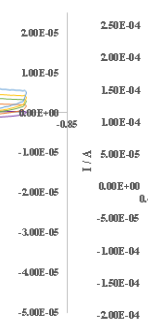
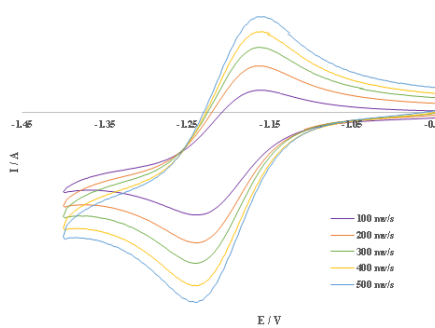
A57

(3) with internal standard *Ferrocene* (Fc)/*Ferrocenium* (Fc⁺)

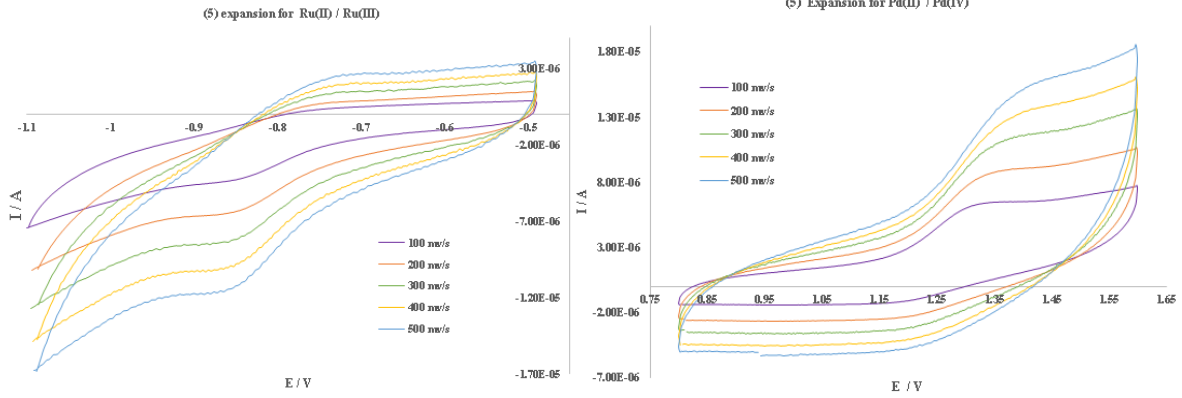


A58

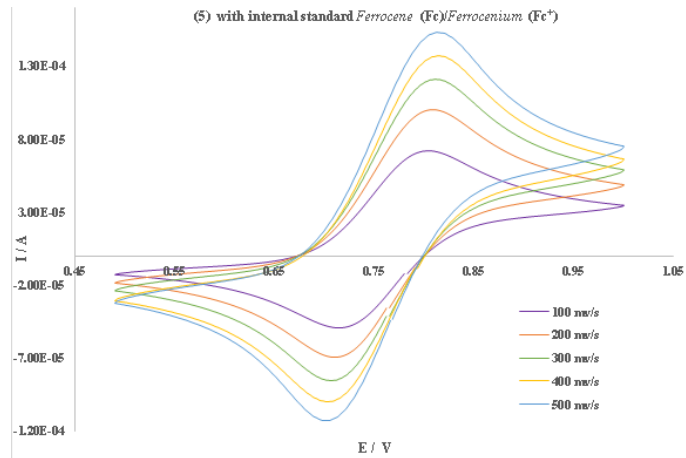
(3) expansion for Ru(II) / Ru(III)



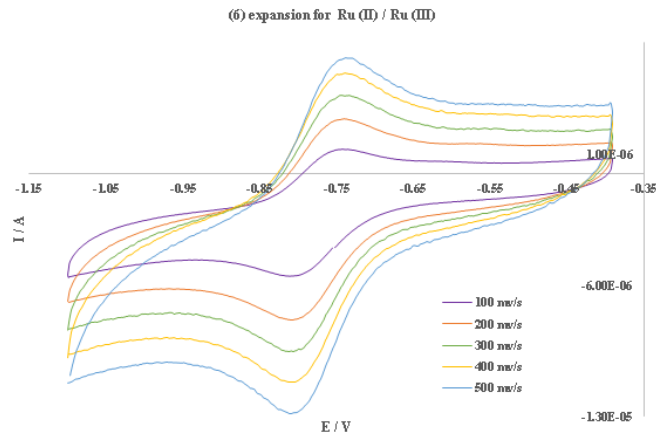
A59



A60

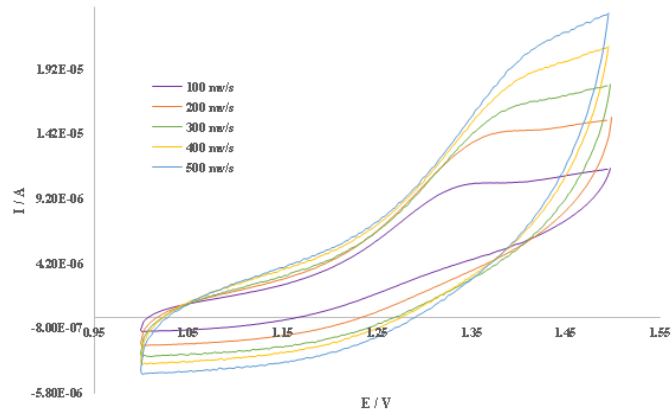


A61



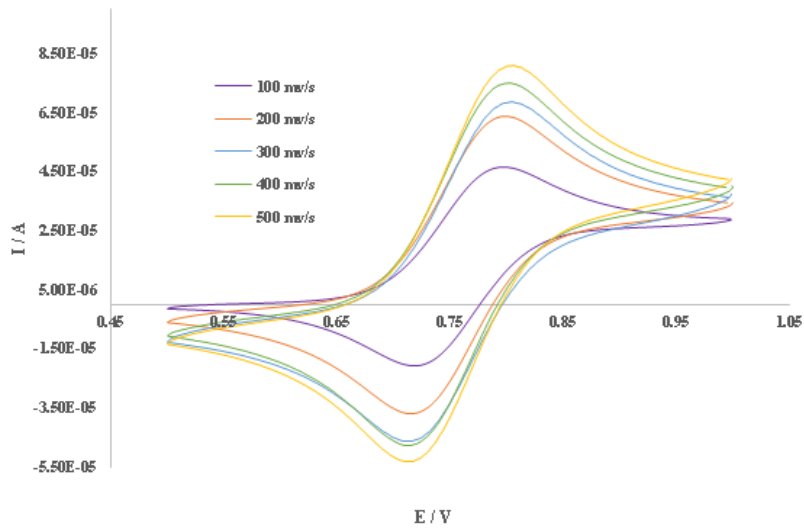
A62

(6) Expansion for Pt(II) / Pt(IV)

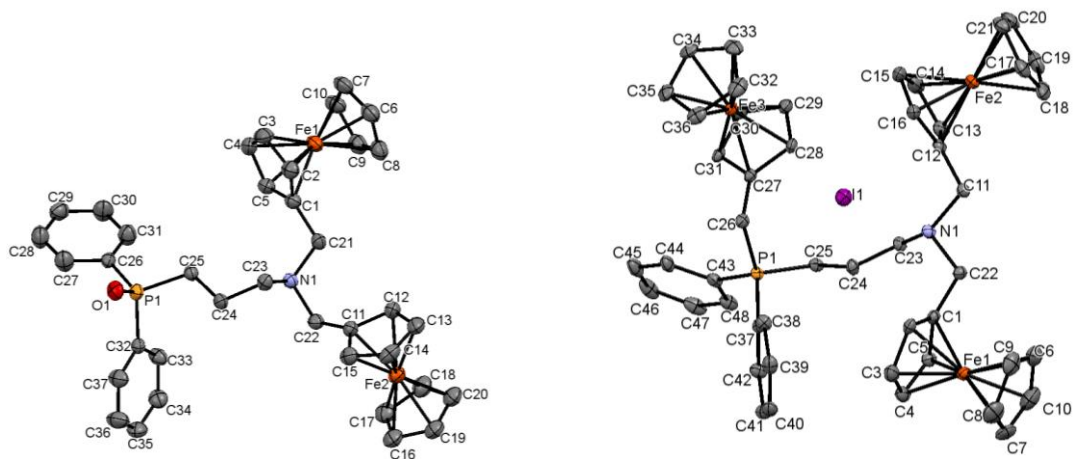


A63

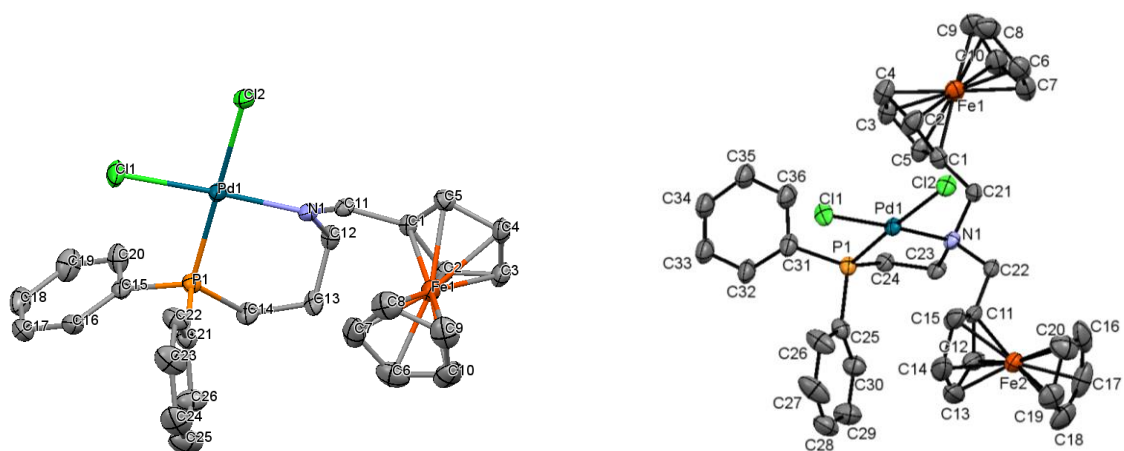
(6) with internal standard Ferrocene (Fc)/Ferrocenium (Fc⁺)



A64



Capítulo 2



2.1 Introducción

El ferroceno se descubrió por primera vez en 1951 (llamado dicitlopentadienil hierro) y se informó por separado por los grupos de Kealy y Pauson y el grupo de Miller, Treboth y Tremaine. La estructura fue identificada como un compuesto llamado “sándwich” en 1952 por Fischer (a partir de datos preliminares de rayos X) y por Wilkinson (utilizando datos IR y diamagnetismo), que propuso llamar al compuesto ferroceno. Se planteó que los anillos de ciclopentadienilo (Cp) del ferroceno tenían carácter aromático y se estaban por encima y por debajo del átomo de hierro. Esta estructura propuesta fue confirmada por la cristalografía de rayos X por Orgel y Dunitz, Eiland y Repinsky y Moffitt. Se hizo evidente había aromaticidad en el compuesto cuando las reacciones de sustitución electrofílica aromática, como la acilación Friedel-Crafts, se llevaron a cabo con éxito. En estado sólido, se encontró que los anillos Cp eran más estables en forma escalonada, a diferencia de otros metallocenos del mismo grupo (osmoceno y ruthoceno), se observa la conformación escalonada o eclipsada (**Figura 14**). Se ha sugerido que esto se debe a que hay una distancia menor entre los anillos Cp en ferroceno, por lo tanto, más repulsión interanular. Sin embargo, la barrera de energía para la rotación de los anillos es muy baja y, por lo tanto, pueden girar libremente alrededor del eje de simetría (lo que permite observar tanto las formas eclipsadas como las escalonadas).

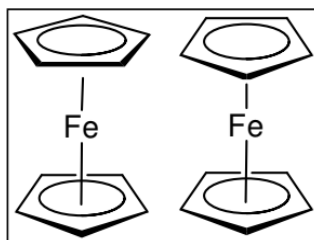
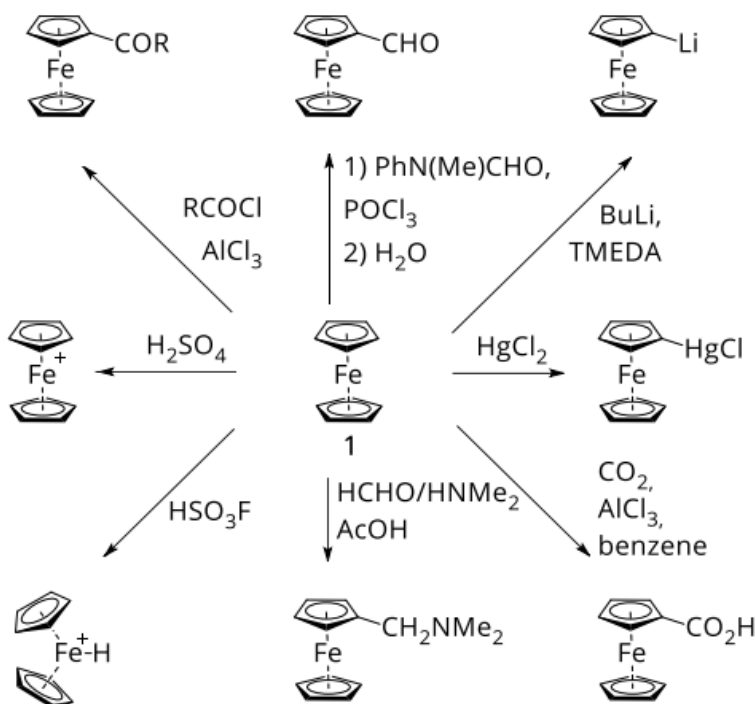


Figura 14. Ferroceno en la forma escalonada (izquierda) y eclipsada (derecha).

Los anillos Cp son pentágonos regulares de plano paralelo y se mantienen unidos por enlaces sp^2 , que están ligeramente doblados. Los orbitales p pueden formar orbitales moleculares que se extienden alrededor del anillo (deslocalización), que luego pueden estar involucrados en la unión π al metal. El ferroceno es notablemente estable para ser un compuesto organometálico ya que posee un alto punto de fusión (172-174 °C), esta estabilidad se atribuye a la aromaticidad de los anillos Cp. Hay seis electrones en los orbitales π de cada anillo, dando así un carácter aromático (como en el benceno). Se

considera que el átomo de hierro en ferroceno se encuentra en el estado de oxidación +2, y se supone que los anillos Cp tienen una carga negativa cada uno, lo que les da seis electrones por anillo. Esto lleva el recuento total de electrones a 18 (configuración de gas noble de Kriptón), lo que contribuye a la estabilidad y explica el comportamiento diamagnético. Se puede decir que los anillos Cp ocupan tres sitios de coordinación del átomo de hierro, y esto permite la geometría octaédrica.

Debido a sus ligandos de ciclopentadienilo parcialmente cargados negativamente, el ferroceno muestra una fuerte afinidad hacia los electrófilos cuando es comparable con otros sistemas aromáticos (**Esquema 3**). Por ejemplo, las reacciones electrofílicas de sustitución aromática se realizan fácilmente en el anillo Cp, mientras que las reacciones típicas de tipo aromático como la nitración o la halogenación directa conducen a la descomposición del ferroceno, presumiblemente a través de la oxidación del hierro. Sin embargo, las reacciones de formilación y carboxilación solo proporcionan el ferroceno mono funcionalizado, ya que los grupos funcionales que retiran electrones desactivan fuertemente el segundo anillo Cp a través de un efecto electrónico. Por el contrario, las reacciones de metalación y acilación se pueden realizar de manera consecutiva, lo que lleva a derivados disustituídos.



Esquema 3. Selección de reacciones de funcionalización de ferroceno.

2.2 Antecedentes

El interés de ligandos del tipo P[^]N y sus complejos con metales de transición ha tenido un reciente crecimiento, este tipo de ligandos, que son esencialmente: fosfina-imina o fosfina amina, los cuales son donadores heterodentados y permitirán una unión selectiva del átomo P a un apropiado centro metálico (blando) y modificarán sus propiedades electrónicas y estéricas a los nuevos complejos metálicos formados, el efecto quelante debido a la capacidad de los átomos donantes podría conducir a altos niveles de estereo-control a través los distintos puntos de coordinación en las nuevas estructuras.

La aminofosfina y la iminofosfina contienen ligandos bidentados donadores tipo P[^]N y exhiben un comportamiento hemilábil, resultante de combinar un donante blando (P) y uno duro (N). Rauchfuss introdujo este concepto para describir la coordinación, el átomo de fósforo blando se coordina muy fuertemente al centro del metal, mientras que el donante de nitrógeno duro es débilmente enlazado.^[38] La coordinación para los metales de transición a través de los complejos estables con hibridación de tipo sp²,^[39] pero disociaría fácilmente, generando así un sitio vacante.^[40] Una propiedad importante de estos ligandos es que pueden estabilizar iones metálicos en una variedad de estados de oxidación y geometrías, que normalmente se forman durante el ciclo catalítico.^[41]

En la literatura se han reportado varios complejos con coordinación del tipo P[^]N,^[42] la capacidad electronegativa del átomo de fósforo cuando está unido directamente a un átomo (O o N)^[43] se reducirá su capacidad de donar electrones al tiempo que aumenta su capacidad tipo π de ser receptor. Aunque se sabe que la naturaleza de los donadores blandos y duros se une al Pd de una manera única, particularmente en la imina actúa como un receptor π débil y la fosfina como un buen donante σ , el átomo de nitrógeno se une débilmente al centro metálico especialmente cuando N es *trans* a P, el cual ejerce una alta influencia *trans*,^[44] aunque la fuerza de los enlaces Metal-Nitrógeno se ve mucho más afectada por factores estéricos que por los enlaces Metal-Fosforo correspondientes. Además, si la estructura tiene la presencia del sustituyente metalocenoil puede contribuir con distintas propiedades estereo-electrónicas.^[45]

Recientemente, se ha encontrado que muchos ligandos basados en P[^]N con hemibilidad son muy efectivos y juegan un papel clave en las reacciones catalizadas con metales de transición. En este sentido, la mayoría de los sistemas catalíticos altamente eficientes reportados hasta la fecha son para complejos de paladio, el intercambio entre los estados de oxidación Pd(II)/Pd(0) es uno de los que

mayormente se reportan para las reacciones de formación de enlaces C-C catalizadas por paladio, además la presencia de fosfinas como los ligandos de soporte con grupos voluminosos son muy útiles en estas reacciones. Las reacciones catalizadas con Pd más estudiadas, que aplican ligandos en reacciones son: Heck,^[46] Stille^[47] y Suzuki-Miyaura^[48], la presencia de grupos fosfina en complejos con donantes de P fuertes, dan estabilidad al complejo.^[49]

Una de las áreas de la química organometálica se ha centrado en los derivados de ferroceno que contienen heteroátomos donadores (P, N, O, etc.) los cuales actúan como monodentados o bidentados, en particular el uso de iminas y aminas han llamado la atención para aplicaciones en muchas aplicaciones como son: funcionalización en la superficie sólida,^[50] propiedades electroquímicas,^[51] reacción de Sonogashira,^[52] reconocimiento de iones,^[53] arreglos binucleares con puente de halógeno,^[54] reacción de Suzuki^[55] e inserción de CO.^[56] Los ligandos P[^]N imina o amino funcionalizados con Fc, implicaron nuevas propiedades estéricas y electrónicos, por ejemplo, se encontró que los ligandos de ferrocenilo con grupos N-donante sugirieron se unirán al centro de paladio para formar complejos ciclopaladados, con características regio y estereoselectivas.^[57]

2.4 Sección Experimental

2.4.1 Materiales

El material se adquirió de Sigma-Aldrich y Strem Chemicals y se empleó sin ninguna purificación adicional. Todas las reacciones se realizaron en atmósfera inerte utilizando cristalería Schlenk convencional. Los solventes se secaron usando los procedimientos establecidos.

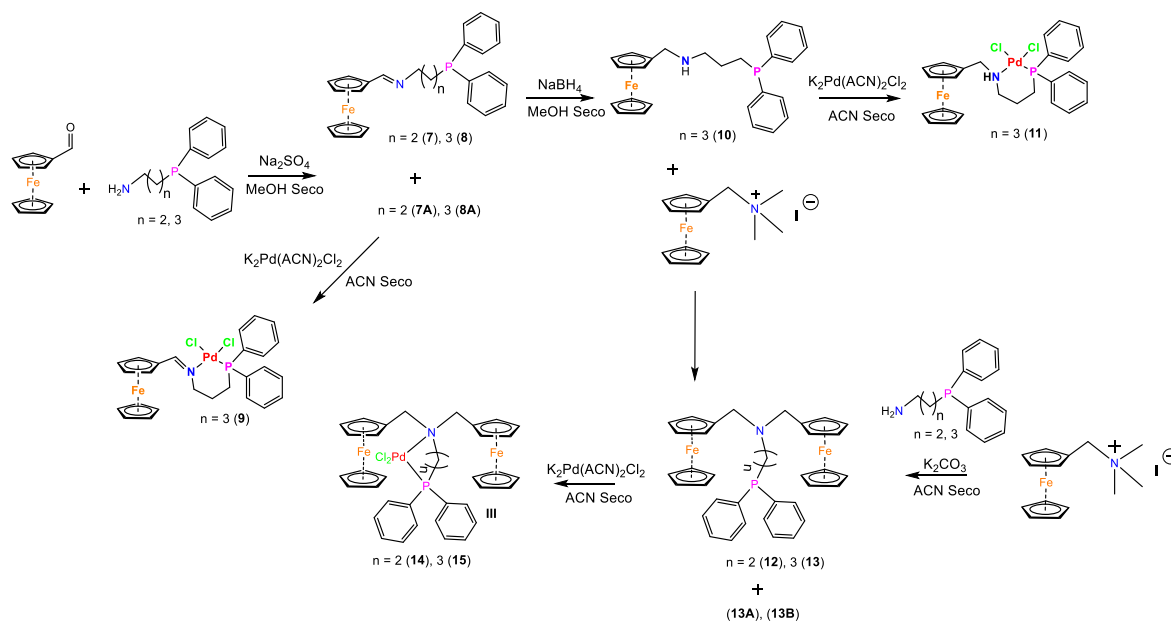
2.4.2 Equipos

La cromatografía analítica en capa fina (TLC) se realizó usando placas de gel de sílice (60GF₂₅₄). El cromatograma se analizó con una lámpara UV (254 nm). La cromatografía en columna de gel de sílice se realizó con malla 70-230 y 230-400. Los puntos de fusión (mp) se determinaron usando un aparato Mel-Temp Melting Point. Los espectros infrarrojos (IR) se registraron en un espectrofotómetro Bruker Alpha-P FTIR con una técnica de reflectancia total atenuada (ATR). Los espectros ¹H-RMN (300 MHz), ¹³C-RMN (75.432 MHz) y ³¹P-RMN (121.442 MHz) se registraron en un espectrómetro Bruker Avance™ a una frecuencia de 300 MHz, en metanol-d₄ o CDCl₃ usando TMS como estándar interno. Los valores de desplazamiento químico se informan en partes por millón δ (ppm) y los valores de J están en hercios. Los patrones de división se indican de la siguiente manera: abreviatura singulete (s), doblete (d), doblete de doblete (dd), triplete (t), cuarteto (q) y multiplete (m). Los análisis DART y la espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) se registraron en un espectrómetro de masas Jeol AccuTOF JMS-T100LC. La recopilación de datos y los parámetros de refinamiento para los compuestos se registraron mediante el espectrómetro Smart APEX de Bruker usando radiación de MoKα monocromada de grafito (0.71073 Å).

2.4.3 Síntesis General

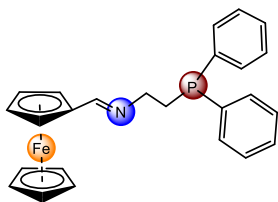
Todas las manipulaciones sensibles se llevaron a cabo bajo técnicas Schlenk utilizando atmósfera de nitrógeno. La formación de nuevas series de ferrocenilimas y sus respectivas aminas funcionalizadas con donantes de átomos (P y N) se sintetizaron mediante dos rutas según el **Esquema 4**. En la primera ruta la cual es un método tradicional para los compuestos (**7**) y (**8**), se prepararon mediante la reacción de Fc-aldehído y amina respectivamente en cantidades estequiométricas con metanol anhidro y bajo agitación con un exceso de Na₂SO₄ a temperatura ambiente con rendimientos

moderados (40-63%), en el caso del compuesto (**7**) fue previamente reportado.^[61] El siguiente paso para la formación de ferrocenil-amina secundaria (**10**), la cual se obtiene mediante la reducción del compuesto (**8**) que se realizó en metanol con 10 equivalentes molares de NaBH₄ con buen rendimiento (80%). La otra vía de síntesis reportada en este trabajo es la formación de nuevos ligandos de aminas fosfino-terciarias (**12**) y (**13**) en una sola etapa de síntesis con el uso de la sal de ferroceno [FcN⁺Me₃] [I⁻] y la amina correspondiente con presencia de K₂CO₃ en acetonitrilo seco bajo reflujo, mediante la reacción de sustitución nucleofílica. La formación de los nuevos complejos heterobimetálicos: (**9**), (**11**), (**14**) y (**15**), se obtuvieron al reaccionar el precursor del ligando con Bis(acetonitrilo)dicloropaladio (II) en reflujo con ACN con rendimientos moderados (30-40 %).



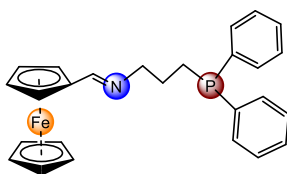
Esquema 4. Síntesis general

2.4.3.1 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}=\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{-PPh}_2)\}]$ (**7**)



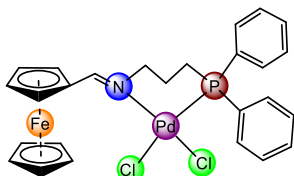
Siguiendo el procedimiento general, a partir de 178 mg (0.78 mmol) de 2-(difenilfosfino)etilamina junto con 167 mg (0.78 mmol) de ferrocenocarbaldehído con un exceso de Na_2SO_4 y 10 ml de MeOH seco se obtuvieron 331 mg (rendimiento cuantitativo) de la imina (**7**) como un sólido naranja. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 2.34 (m, 2H), 3.48 (m, 2H), 4.08 (s, 5H), 4.27 (s, 2H), 4.46 (s, 2H), 7.27-7.52 (m, 10H), 8.00 (s, 1H). ^{13}C -RMN (75.5 MHz, CDCl_3): δ 29.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.6$ Hz), 58.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 21.2$ Hz), 68.4, 69.0, 70.3, 80.3, 128.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.7$ Hz), 132.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 18.6$ Hz), 138.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.5$ Hz), IR ATR: ν 3057, 2923, 2852, 1645 cm^{-1} . EM-FAB⁺: m/z 426 [M^+].

2.4.3.2 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}=\text{N}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{-PPh}_2)\}]$ (**8**)



Siguiendo el procedimiento general, 0.78 mmol de 2-(difenilfosfino)propilamina y 0.78 mmol de ferrocenocarbaldehído con un exceso de Na_2SO_4 y 10 ml de MeOH seco (rendimiento cuantitativo) de la Imina (**8**) como un sólido naranja. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 1.81 (p, $J_{\text{H-H}} = 7.68$ Hz, 2H, H_h), 2.09 (m, 2H, H_i), 3.54 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.75$ Hz, 2H, H_g), 4.14 (s, 5H, H_d), 4.35 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.91$ Hz, 2H, H_b), 4.61 (t, $J_{\text{H-H}} = 1.91$ Hz, 2H, H_c), 7.35-7.28 (m, 6H, $\text{H}_{l,m}$), 7.43 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 7.1, 4.8, 1.8$ Hz, 4H, H_k), 8.10 (s, 1H, H_e). ^{13}C -RMN (75.5 MHz, CDCl_3): δ 25.85 (d, $J_{\text{C-P}} = 19.4$ Hz, C_i), 27.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 25.5$ Hz, C_h), 62.78 (d, $J_{\text{C-P}} = 12.2$ Hz, C_g), 68.51 C_b , 69.19 C_d , 70.46 C_c , 80.79 C_a , 128.51 C_m , 128.63 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.50$ Hz C_l), 132.88 (d, $J_{\text{C-P}} = 29.1$ Hz, C_k), 138.81 (d, $J_{\text{C-P}} = 20.6$ Hz, C_j) 161.38 C_e . ^{31}P -RMN (121.495 MHz, CDCl_3): δ -16.52. IR ATR: ν 3074, 2097, 1610, 1434, 1100 cm^{-1} . EM FAB⁺ (m/z): 439 [M^+].

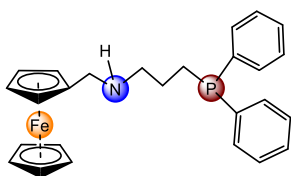
2.4.3.3 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}=\text{N}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{-PPh}_2)\text{PdCl}_2\}]$ (**9**).



Siguiendo el procedimiento general, de 0.2733 mmol (0.12 g) de imina (**8**) y 0.2733 mmol (0.071 g) de Bis(acetonitrilo)dicloropaldio (II) se disuelven en 10 mL de acetonitrilo seco bajo reflujo para obtener el complejo (**9**) (rendimiento cuantitativo) como un rojo sólido. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 1.94-1.44 (m, 2H, H_h), 2.52-2.64 (m, 2H, H_i), 3.64-3.57 (m, 2H, H_g), 4.28 (s, 5H, H_d), 4.53 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.29$ Hz, 2H, H_c), 4.68-4.83 (m, 1H, H_b), 6.36-6.62 (m, 1H, H_b'), 7.31-7.47

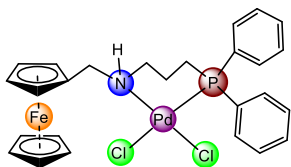
(*m*, 6H, H_{k,l}), 7.67-7.76 (*m*, 2H, H_m), 7.81 (*s*, 1H, H_e). ¹³C-RMN (75.5 MHz, CDCl₃): δ 23.91 (*d*, J_{C-P} = 52.24 Hz, C_i), 25.42 C_h, 61.26 (*d*, J_{C-P} = 6.07 Hz, C_g), 70.51 C_d, 71.68 C_c, 73.02 C_c, 74.16 C_b, 75.62 C_{b'}, 77.63 C_a, 124.74 C_j, 125.42 C_j, 128.45 (*d*, J_{C-P} = 19.44 Hz C_i), 129.01 (*d*, J_{C-P} = 17.01 Hz C_i), 131.30 C_m, 132.16 C_m, 132.74 (*d*, J_{C-P} = 17.01 Hz, C_k), 133.76 (*d*, J_{C-P} = 18.22 Hz, C_k) 161.38 C_e. ³¹P-RMN (121.495 MHz, CDCl₃): δ 16.75. IR (ATR): ν 3050, 2918, 1616, 1408, 1101 cm⁻¹. EM-FAB⁺: *m/z* 580 [M⁺-Cl]; HRMS: (*m/z*) observada: 579.9866, calcd para C₂₆H₂₆ClNPF₂Fe: 579.9876.

Síntesis del Compuesto [(η⁵-C₅H₅)Fe{(η⁵-C₅H₄)CH₂-NH-(C₃H₆-PPh₂)}] (10).



Siguiendo el procedimiento general, 0.78 mmol del ligante sintetizado previamente (**8**), disuelto en MeOH anhidro, se agregó 10 eqv. de borohidruro de sodio (NaBH₄) con agitación constante por 3 h. se formó una solución de color amarillo pálido, luego se agregó agua para neutralizar la solución y se extrajo con CH₂Cl₂ sobre Na₂SO₄ y se obtuvo un sólido naranja. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 1.65 (*q*, J_{H-H} = 8.34, 7.64 Hz, 2H, H_b), 2.01 (*s*, 1H, H_f), 2.09 (*m*, 2H, H_i), 2.74 (*t*, J_{H-H} = 7.05 Hz, 2H, H_g), 3.50 (*s*, 2H, H_e), 4.12 (*m*, 7H, H_{d,b}), 4.17 (*d*, J_{H-H} = 1.83 Hz, 2H, H_b), 7.37-7.31 (*m*, 6H, H_{l,m}), 7.47-7.40 (*m*, 4H, H_k). ¹³C-RMN (75.5 MHz, CDCl₃): δ 25.66 (*d*, J_{C-P} = 19.4 Hz, C_i), 26.14 (*d*, J_{C-P} = 25.5 Hz, C_h), 48.66 C_e, 50.22 (*d*, J_{C-P} = 21.86 Hz, C_g), 67.76 C_b, 68.34 C_d, 68.46 C_c, 86.29 C_a, 128.30 C_m, 128.43 (*d*, J_{C-P} = 10.93 Hz C_i), 132.65 (*d*, J_{C-P} = 30.37 Hz, C_k), 138.63 (*d*, J_{C-P} = 20.6 Hz, C_j). ³¹P-RMN (121.495 MHz, CDCl₃): δ -16.09. IR (ATR): ν 3324.8, 3057, 2926.8, 2426.4, 1655.20, 1156.6, 1036.3 cm⁻¹. EM-FAB⁺: *m/z* 441 [M⁺]; HRMS: (*m/z*) calculada: 441.1312, calcd para C₂₆H₂₈NPF₂Fe: 441.1309.

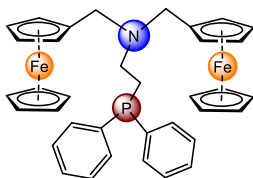
2.4.3.4 Síntesis del Compuesto [(η⁵-C₅H₅)Fe{(η⁵-C₅H₄)CH₂-NH-(C₃H₆-PPh₂)PdCl₂}] (11).



Siguiendo el procedimiento general, de 0.2733 mmol de amina (**10**) y 0.2733 mmol de Bis(acetonitrilo)dicloropaldio (II), se colocaron en 10 mL de acetonitrilo seco a reflujo durante 8 h para formar el complejo (**V**) como un amarillo sólido. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 2.47-2.00 (*m*, 4H, H_{h,i}), 2.79 (*m*, 2H, H_g), 3.07 (*dd*, J_{H-H} = 13.8, 11.0 Hz, 1H, H_e), 3.87 (*m*, 1H, H_c), 4.00 (*s*, 5H, H_d), 4.08-4.04 (*m*, 1H, H_c), 4.18-4.09 (*m*, 1H, H_b), 4.35-4.23 (*m*, 1H, H_b), 4.39 (*d*, J_{H-H} = 14 Hz, 2H, H_e),

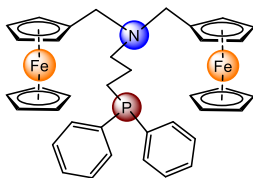
4.77 (*d*, $J_{\text{H-H}} = 10.8$, 1H, H_f), 7.29-8.31 (*m*, 10H, $H_{k,l,m}$). ^{13}C -RMN (75.5 MHz, CDCl_3): δ 19.42 C_h , 22.69 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 49.81$ Hz, C_i), 44.73 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 10.93$ Hz, C_g), 50.47 C_e , 68.90 C_b , 68.95 C_d , 69.77 C_c , 70.38 C_b , 79.47 C_a , 125.17 C_j , 125.86 C_j , 128.59 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 19.4$ Hz C_k), 129.74 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 18.2$ Hz C_k), 131.15 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 4.8$ Hz, C_m), 132.51 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 17.0$ Hz, C_i), 132.74 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 3.6$ Hz, C_m), 134.64 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 17.0$ Hz, C_i). ^{31}P -RMN (121.495 MHz, CDCl_3): δ 13.81 ppm. IR (ATR): ν 3219, 3083, 2922, 1694, 1230, 1100, 941 cm^{-1} . EM-FAB⁺: m/z 592 [$\text{M}^+\text{-Cl}$].

2.4.3.5 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2]_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{-PPh}_2)$ (**12**).



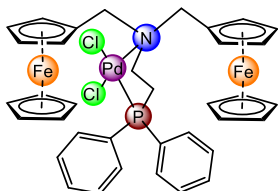
Siguiendo el procedimiento general, 0.78 mmol de 2-(difenilfosfino)etilamina y 1.56 mmol de la sal $\text{FeCH}_2\text{NMe}_3$ [**I**] se ponen a reflujo en acetonitrilo seco y un exceso de K_2CO_3 para formar ligando (**12**) como un amarillo sólido. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 2.16-1.97 (*m*, 2H, H_g), 2.36 (*m*, 2H, H_f), 3.31 (*s*, 2H, H_e), 4.01-3.94 (*m*, 18H, $H_{b,c,d}$), 7.19-7.32 (*m*, 10H, $H_{i,j,k}$). ^{13}C -RMN (75.5 MHz, CDCl_3): δ 26.34 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 20.6$ Hz, C_g), 48.42 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 37.6$ Hz, C_f), 52.64 C_e , 67.95 C_b , 68.52 C_d , 70.20 C_c , 83.49 C_a , 128.47 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 19.4$ Hz C_j), 128.51 C_k , 132.88 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 30.3$ Hz, C_i), 138.71 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 20.6$ Hz, C_h). ^{31}P -RMN (121.495 MHz, CDCl_3): δ -19.80. IR (ATR): ν 3072, 2924, 2854, 1434, 1182 cm^{-1} . EM-FAB⁺: m/z 626 [M^+]; HRMS: (m/z) encontrada: 626.1372, calculado para $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{NPFe}$: 626.1362.

2.4.3.6 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2]_2\text{-N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{-PPh}_2)$ (**13**).



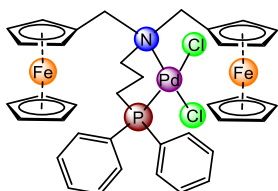
Siguiendo el procedimiento general, 0.78 mmol de 2-(difenilfosfino)propilamina y 1.56 mmol de la sal $\text{FeCH}_2\text{NMe}_3$ [**I**] se ponen bajo reflujo con acetonitrilo seco, un exceso de K_2CO_3 para formar ligando (**13**) como un sólido amarillo. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 2.16-1.97 (*m*, 2H, H_g), 2.47 (*m*, 2H, H_f), 3.31 (*s*, 2H, H_e), 4.29-3.86 (*m*, 18H, $H_{b,c,d}$), 7.54-7.02 (*m*, 10H, $H_{l,m,k}$). ^{13}C -RMN (75.5 MHz, CDCl_3): δ 26.34 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 20.6$ Hz, C_g), 48.42 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 37.6$ Hz, C_h), 52.64 C_e , 67.95 C_b , 70.20 C_c , 83.49 C_a , 128.47 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 19.4$ Hz C_j), 128.51 C_k , 132.88 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 30.3$ Hz, C_i), 138.71 (*d*, $J_{\text{C-P}} = 20.6$ Hz, C_h). ^{31}P -RMN (121.495 MHz, CDCl_3): δ -17.28 ppm. IR (ATR): ν 3089, 2932, 2811, 1434, 1104 cm^{-1} . EM-FAB⁺: m/z 639 [M^+].

Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2]_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{-PPh}_2)\text{PdCl}_2$ (**14**).



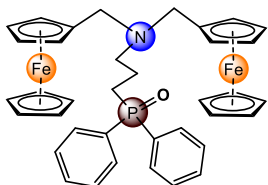
Siguiendo el procedimiento general, 0.2733 mmol de (**12**) y 0.2733 mmol de Bis(acetonitrilo)dicloropalladio (II), se colocaron en 10 ml de acetonitrilo seco a reflujo durante 8 h para formar el complejo (**14**) como un sólido amarillo. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 2.16-1.97 (m, 2H, H_g), 2.47 (m, 2H, H_f), 3.31 (s, 2H, H_e), 4.29-3.86 (m, 18H, $\text{H}_{b,c,d}$), 7.54-7.02 (m, 10H, $\text{H}_{l,m,k}$). ^{13}C -RMN (75.5 MHz, CDCl_3): δ 26.34 (d, $J_{\text{C-P}} = 20.6$ Hz, C_g), 48.42 (d, $J_{\text{C-P}} = 37.6$ Hz, C_h), 52.64 C_e , 67.95 C_b , 70.20 C_c , 83.49 C_a , 128.47 (d, $J_{\text{C-P}} = 19.4$ Hz C_j), 128.51 C_k , 132.88 (d, $J_{\text{C-P}} = 30.3$ Hz, C_i), 138.71 (d, $J_{\text{C-P}} = 20.6$ Hz, C_b). ^{31}P -RMN (121.495 MHz, CDCl_3): δ -19.80 ppm. IR (ATR): 3057, 2923, 2852, 1645 cm^{-1} . EM-FAB $^+$: m/z 769 [$\text{M}^+\text{-Cl}$].

2.4.3.7 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2]_2\text{-N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{-PPh}_2)$ (**15**).



Siguiendo el procedimiento general, 0.2733 mmol de (**13**) y 0.2733 mmol de Bis(acetonitrilo)dicloropalladio (II) se colocaron en 10 ml de acetonitrilo seco a reflujo durante 8 h para formar el complejo (**15**) como un amarillo sólido. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 1.58-1.64 (m, 4H, H_g , h), 2.66 (s, 2H, H_f), 3.49 (d, $J_{\text{H-H}} = 12.75$ Hz, H_e), 4.12-4.14 (m, 2H, $\text{H}_{b'}$), 4.16-4.18 (td, $J_{\text{H-H}} = 2.44$, 1.25 Hz, 2H, $\text{H}_{c'}$), 4.21 (d, 10H, H_d), 4.26-4.28 (td, 2H, H_c), 7.27-7.33 (m, 4H, H_k), 7.38-7.44 (dd, $J_{\text{H-H}} = 2.08$, 7.51 Hz, 2H, H_i), 7.46-7.54 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 1.34$, 8.28, 12.18 Hz, 4H, H_j). ^{13}C -RMN (75.5 MHz, CDCl_3): δ 22.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.07$ Hz, C_h), δ 25.41 (d, $J_{\text{C-P}} = 43.73$ Hz, C_g), 57.27 (d, $J_{\text{C-P}} = 9.71$ Hz, C_f), 68.70 $\text{C}_{b'}$, 69.22 C_d , 69.99 C_c , 69.99 C_e , 71.46 $\text{C}_{c'}$, 73.36 C_b , 80.54 C_a , 128.31 (d, $J_{\text{C-P}} = 18.22$ Hz C_k), 129.46 C_i , 130.26 C_j , 131.06 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.85$ Hz, C_l), 133.89 (d, $J_{\text{C-P}} = 17$ Hz, C_j). ^{31}P -RMN (121.495 MHz, CDCl_3): δ 14.69 ppm. IR (ATR): ν 3196, 2888, 1629, 1435, 1103 cm^{-1} . EM FAB $^+$: m/z 782 [$\text{M}^+\text{-Cl}$].

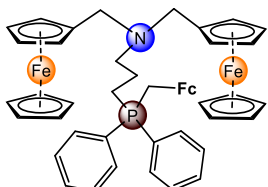
2.3.3.10 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2]_2\text{-N}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{-P}(=\text{O})\text{Ph}_2)$ (**13A**)



Siguiendo el procedimiento general, se obtiene como un compuesto adicional, a partir de la reacción para obtener (**13**). ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 1.76-1.99 (m, 2H, H_i), 2.2-2.38 (m, 2H, H_h), 2.59-2.78 (m, 2H, H_g), 3.73 (s, 4H, H_e), 3.92-4.40 (m, 18H, $\text{H}_{b,c,d}$), 7.33-7.9 (m, 10H, $\text{H}_{l,m,k}$).

^{13}C -RMN (75.5 MHz, CDCl_3): δ 18.41 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.1$ Hz, C_h), 26.99 C_i , 27.94 C_f , 30.09 C_g , 53.27 C_e , 69.27 C_d , 69.67 C_b , 71.33 C_c , 88.26 C_a , 129,19 (d, $J_{\text{C-P}} = 18.2$ Hz C_l), 131,18 (d, $J_{\text{C-P}} = 14.5$ Hz C_k), 132,32 C_m , 133,56 C_j , 134,57 C_j . ^{31}P -RMN (121.495 MHz, CDCl_3): δ 32.81 ppm. IR (ATR): ν 3070, 2924, 2855, 1437, 1180 cm^{-1} . EM-FAB $^+$: m/z 655 [M^+].

2.4.3.8 Síntesis del Compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2]_2\text{-N}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{-P}(\text{CH}_2\text{-Fc})\text{-Ph}_2)$ (**13B**).



Siguiendo el procedimiento general, se obtiene como un compuesto adicional, a partir de la reacción para obtener (**13**). ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 1.65 (s, 2H, H_g), 2.06 (s, 2H, H_h), 3.10 (s, 2H, H_o), 3.36 (s, 2H, H_i), 3.91 (s, 2H, H_e), 4.03 (s, 2H, H_e), 4.15 (s, 10H, H_d), 4.22 (s, 4H, H_c), 4.24 (s, 4H, H_s), 4.30 (d, 2H, H_b), 4.44 (s, 2H, H_q), 4.73 (s, 2H, H_r), 7,61-7,77 (m, 10H, $\text{H}_{j,k,l}$).

^{13}C -RMN (75.5 MHz, CDCl_3): δ 18.86 (d, $J_{\text{C-P}} = 24.3$ Hz, C_h), 19.64 C_o , 26.14 (d, $J_{\text{C-P}} = 71.68$ Hz, C_g), 51.87 (d, $J_{\text{C-P}} = 32.80$ Hz, C_f), 54.88 C_e , 69.32 C_d , 69.87 C_s , 70.17 C_c , 70.47 C_b , 71.92 C_q , 72.42 C_r , 73.16 C_p , 73.39 C_a , 116.47 C_l , 117.56 C_i , 130.37 (d, $J_{\text{C-P}} = 19.44$ Hz, C_j), 133,76 (d, $J_{\text{C-P}} = 15.8$ Hz, C_k), 135.15 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.86$ Hz, C_l). ^{31}P -RMN (121.495 MHz, CDCl_3): δ 22.53. IR (ATR): ν 2921, 2851, 1458, 1104 cm^{-1} . EM-FAB $^+$: m/z 839 [M^+]; HRMS: (m/z) observada: 838.1679, calcd para $\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{NPFe}_3$: 838.1651.

2.5 Resultados y Discusión.

2.5.1 Análisis Espectroscópico

Los espectros infrarrojos de los compuestos (7) y (8) muestran una banda intensa: 1645 y 1610 cm^{-1} respectivamente, que se asigna al estiramiento asimétrico de la banda de imina $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$, debido a la sensibilidad al aire y a la humedad de los compuestos (7) y (8) en solución, muestra descomposición en los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR mostraron una resonancia como un singlete a: $\sim \delta$ -16 ppm cuando estos compuestos se descomponen y se observa en forma de oxidación (7A) y (8A) la señal se desplazara a $\sim \delta$ 15 ppm, también se observaron picos de iones moleculares correspondientes al óxido de fosfina en los espectros de masas. La reducción del enlace C=N en el compuesto (8) permite obtener la amina secundaria correspondiente (10) se confirmó mediante el espectro IR con bandas de amina características: estiramiento de N-H a 3324 cm^{-1} y estiramiento de C-N a 1103 cm^{-1} adicionalmente la desaparición de la imina la banda $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ del precursor, los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del compuesto (8) muestran una señal como un singlete a δ_{P} -16.52 ppm y la reducción del grupo C=N con exceso de NaBH_4 para obtener el compuesto (10) muestra la resonancia también una señal como un singlete a δ - 16.09 ppm. En los espectros IR de los complejos (9), (11), (14) y (15), los picos de imina $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ se observa en la región (1600 a 1630 cm^{-1}). En el compuesto (10) la banda de la amina $\nu_{(\text{N-H})}$ a 3324 cm^{-1} que muestra un cambio hipsocrómico en el complejo (11) a 3219 cm^{-1} . En general, para todos los compuestos, las bandas en la región (1600-1700 cm^{-1}) características del anillo Cp sustituido. La estructura de los compuestos fue corroborada por los espectros EM-FAB⁺ que mostraron su ión molecular correspondiente. En los complejos de paladio: (9), (11), (14) y (15) los picos se han observado $[\text{M}^+-\text{Cl}]$ que también se han reportado previamente para complejos similares.^[62]

El espectro ^1H -RMN del compuesto (7) muestra los protones de metileno de cadena alifática como una señal de tipo triplete con desplazamiento químico δ 3.57 ppm y δ 2.42 ppm, para el compuesto (8) indicó que los espectros para los grupos CH_2 se muestran como multipletes a: δ 3.54 ppm, δ 2.09 ppm y δ 1.81 ppm. Las señales para el protón unidos al nitrógeno de la imina para los compuestos (7) y (8) aparecen como un sigulete en la región δ 8.08-8.10 ppm también se corrobora la formación de ligandos por la pérdida de la señal del grupo aldehído del precursor. Para los compuestos (7) y (8) muestra dos conjuntos de señales para los protones α y β del anillo de ciclopentadienilo sustituido a $\sim \delta$ 4.60 ppm y $\sim \delta$ 4.35 ppm y una señal tipo singulete para el resto de protones del otro anillo Cp no

sustituido a $\sim \delta 4.15$ ppm. En los espectros de ^{13}C -RMN las señales de los carbonos de imina para los compuestos **(7)** y **(8)** para se encuentran a ~ 161 ppm.

Los espectros RMN de los complejos Paladio: **(9)**, **(11)**, **(14)** y **(15)** se vieron afectados por dos factores: la coordinación P al Pd y la coordinación N al centro metálico con la formación de anillo cerrado de cinco o seis miembros y su respectiva influencia estérica en los complejos. En los espectros de ^1H -RMN del complejo **(9)** no se muestra el acoplamiento ($J_{\text{P-H}}$) del átomo de fósforo con el hidrógeno de imina, solo se observó una señal de tipo singulete a $\delta 7.81$ ppm con el cambio de campo ascendente en comparación con el ligando **(8)** a $\delta 8.10$ ppm, las señales para los protones de los anillos Cp los cuales perdieron simetría en comparación con el ligando libre **(8)** y se atribuyeron al nuevo arreglo conformacional. Mientras tanto, basado en los espectros de ^{13}C -RMN exhiben una señal de tipo singulete para el carbono de la imina a $\delta 172.01$ en el complejo metálico **(9)**. En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN el desplazamiento cambia del compuesto **(8)** a $\delta_{\text{P}} -16.52$ ppm a un desplazamiento de campo abajo en el complejo **(9)** a $\delta_{\text{P}} 16.75$ esto confirma la coordinación del grupo PPh_2 al centro de metal Pd (II).

Los espectros de ^1H -RMN para el ligando de amina **(10)** muestran para el grupo amina la presencia de la señal NH a $\delta 2.01$ ppm como un singulete, los protones del resto Fc en la estructura muestran simetría y los protones en la posición *o* de los anillos de fenilo muestran acoplamiento (J_{PH}). En el espectro ^{13}C -RMN del ligando **(10)**, la señal del resto CH_2 en posición α muestra una señal singulete a $\delta 3.50$ ppm, para CH_2 en la cadena alifática exhibió señales de tipo doblete de acoplamiento a: 50.22 ppm ($J = 13.58$ Hz), 25.66 ($J = 12.07$ Hz) y 26.14 ($J = 15.84$ Hz) y las señales del carbono de imina desaparecen. El espectro NOESY para **(10)** muestra la interacción tipo NOE del protón en posición *o* del Cp anillo sustituido con los CH_2 en la posición terminal de la cadena alifática. Para los espectros ^1H -RMN del complejo **(11)**, la señal de los otros CH_2 en posición α en el anillo Cp se mueve hacia un campo mayor a $\delta 3.07$ (dd, $J = 13.83$ y 10.99 Hz), los otros protones CH_2 de la cadena alifática se movieron al campo superior y se observó la pérdida de simetría para el resto protones de los anillos Cp en comparación con la amina **(10)**. El espectro NOESY del complejo **(11)** muestra un sistema AB con protones diaterotópicos, corroborado con la interacción NOE de los protones de metileno en posición α al anillo Cp. El espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN en el complejo **(11)** refleja la coordinación del grupo -PPh_2 al centro de paladio con un desplazamiento en el campo bajo $\delta_{\text{P}} 13.81$ ppm en comparación con el ligando sin coordinar **(10)**.

Los espectros de ^1H -RMN de los ligandos aminas-fosfina terciarias (**12**) y (**13**), muestran los protones metilenos en el rango de δ 2.06-3.40 ppm, además los protones de los anillos Cp se superponen las señales en el rango δ 3.90-4.10 ppm y protones de los anillos de Ph se encuentran en un rango de δ 7-7.50 ppm. Los espectros de ^{13}C -RMN muestran acoplamiento ($J_{\text{P-C}}$) entre los carbonos de Ph y el átomo de fósforo. Los espectros $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN para ligandos (**12**) y (**13**) muestran una señal de tipo singlete a δ_{P} -19.80 y -17.28 ppm respectivamente, las cuales confirman la formación y pureza del ligandos. Además en la síntesis del ligando (**13**), fue posible aislar dos productos adicionales: en su forma de oxidada (**13A**) y con el par libre de átomo de P unido a $\text{CH}_2\text{-Fc}$ (**13B**). Además, según los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN para los compuestos (**13A**) y (**13B**) muestran una señal singlete a: δ_{P} 32.81 ppm y δ_{P} 22.52 ppm respectivamente, la formación de estos compuestos también fue confirmada por EM-FAB⁺. En el espectro NOESY para (**13B**) se muestra la interacción NOE entre el protón α del anillo Cp sustituido y los protones de metileno en posición α con respecto al átomo de N. Por otro lado, el análisis del espectro (**15**) que proviene del ligando (**13**) y el precursor del paladio para los espectros de ^1H -RMN los protones de metileno que no están unidos directamente al átomo N están en un rango de δ 1.58-1.64 ppm para los protones que se encuentran más protegidos por el átomo de N están en un rango δ 2.66-3.5 ppm y los protones de los anillos Cp perdieron la simetría en comparación con el ligando (**13**). En el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN muestra un cambio en el desplazamiento químico para el complejo (**15**) en δ_{P} 14.69 ppm que está a un campo más abajo en comparación con (**13**) lo cual confirma la coordinación del grupo PPh_2 al centro metálico de Paladio (II). El espectro EM-FAB⁺ muestra el pico de $[\text{M}^+-\text{Cl}]$ del complejo (**15**). El espectro NOESY para (**15**) muestran la interacción NOE entre los protones CH_2 del anillo alifático y el protón α del anillo Cp sustituido.

2.5.2 Estudios de Rayos-X

La reducción de datos se realizó con el software APEX2^[23] y APEX3.^[59] SHEXS resolvió las estructuras y se refinó con SHELX-2018^[24a] y Olex2.^[60] Los átomos que no son de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de H se posicionaron geoméricamente y se refinaron con parámetros de desplazamiento isotrópico según el modelo rígido. Los datos cristalográficos se presentan en la Tabla 3. El archivo CIF que contiene información completa sobre la estructura estudiada se depositó en el número de deposición del Centro de datos cristalográficos de Cambridge: 1955964, 1557932, 1557931, 1557933 y 1955966 (correo electrónico: deposit@ccdc.cam.ac.uk), y está disponible gratuitamente en: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Los cristales de (**9**), (**12**),

(14), (13A) y (13B), en algunos casos los cristales fueron pequeños no fueron adecuados para la difracción y desafortunadamente los intentos de hacer crecer mejores cristales no tuvieron éxito. La estructura molecular del compuesto (13A) tiene una molécula de cloroformo solvente el cual presenta desorden y además en uno de los anillos Cp hay desorden. En el compuesto (13B) la molécula presenta distorsión en de los anillos Cp y en el átomo de hierro en el Ferroceno.

La estructura en estado sólido de los compuestos: (9), (12), (13A), (13B) y (14) los cuales se observan en Figuras 15-19. La estructura cristalina de rayos X para el compuesto (12) con longitudes de enlaces C-N ~ 1.470 (Å), mostraron una ligera diferencia entre los ángulos C(11)-C(22)-N(1), 111.1 (4) (°) y C(1)-C(21)-N(1) 114.2 (4) (°) por efecto estérico del grupo Ferroceno en la estructura, otra observación interesante es el cambio del ángulo de torsión: N(1)-C(23)-C(24)-P(1) 158.2 (4) (°) para el conector P[^]N en la cadena alifática, en comparación con el complejo (14), una diferencia significativa es los ángulos de torsión P(1)-C(24)-C(23)-N(1), -46.5 (6) (°) con el ligando libre en compuesto (12) 158.2 (4) (°). Para los compuestos (13A) y (13B) las distancias más importantes observadas son la longitud de los enlaces C-N ~ 1.5 (Å) en ambos compuestos y la distancia P(1)-O(1) 1.482 (4) para (13A) correspondiente al óxido de fósforo, el ángulo de enlace C_{Fc}-C_N, ~ 114 (°) debido a una influencia estérica debido al Ferroceno. Los ángulos de torsión mostró P(1)-C(25)-C(24)-C(23) con un ángulo: -171.9 (4) (°) para (13A) y -160.6 (3) (°), adicional el ángulo: C(25)-C(24)-C(23)-N(1): -68.2 (6) (°) para (13A) y para (13B) 161.1 (4) (°) la diferencia principalmente en el caso de (13B) es debida a los efectos estéricos del Ferroceno unido al átomo de fósforo (Figura 18-19). Los complejos (9) y (14) muestran en los dos casos que el paladio está en un entorno de coordinación de tipo plano cuadrado ligeramente distorsionado, unido a dos cloro y un conector P[^]N, la diferencia estérica alrededor de (9) y (14) se debe principalmente a la longitud del enlazador P[^]N, en el compuesto (9) presenta un ciclo de seis miembros, en comparación con (14) que da como resultado la reducción de los ángulos por debajo de 90° pero dentro del rango del ciclo de cinco miembros, otra diferencia importante es la diferencia en la longitud de N-Pd para el complejo de imina (9) y el complejo de amina (14): Pd(1)-N(1), 2.044 (4) y Pd(1)-N(1), 2.125 (5) respectivamente. Los ángulos *trans* del compuesto (9) Cl(1)-Pd(1)-N(1) y P(1)-Pd(1)-Cl(2) de 176.5 (1) y 176.26 (5) y para el compuesto (14) Cl(1)-Pd(1)-N(1), 174,9 (1); Cl(2)-Pd(1)-P(1), 176.79 (6) muestran ligeras distorsiones del valor ideal, también el efecto *trans* en la estructura da como resultado el alargamiento del enlace Pd-Cl que esta posición *trans* al grupo PPh₂.

| Compuesto | (9) | (12) | (14) | (13A) | (13B) |
|---------------------------|---|--|---|---|---|
| Numero CCDC | 1955964 | 1557932 | 1557931 | 1557933 | 1955966 |
| Precisión de enlace | C-C = 0.0084 Å | C-C = 0.0095 Å | C-C = 0.0134 Å | C-C = 0.0090 Å | C-C = 0.0087 Å |
| Longitud de Onda | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 | 0.71073 |
| Celda | a=10.4519(19) b=23.401(4) c=11.0455(19) $\alpha = 90$ $\beta = 112.894(5)$ $\gamma = 90$ | a=17.4705(8) b=5.8971(3) c=29.5915(14) $\alpha = 90$ $\beta = 103.865(2)$ $\gamma = 90$ | a=14.3869(2) b=15.0149(2) c=15.6555(2) $\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$ | a=10.6808(12) b=18.795(2) c=18.8077(19) $\alpha = 90$ $\beta = 101.043(4)$ $\gamma = 90$ | a=18.1159(13) b=13.5859(10) c=19.2820(14) $\alpha = 90$ $\beta = 96.590(2)$ $\gamma = 90$ |
| Temperatura | 298 K | 298 K | 298 K | 293 K | 150 K |
| Volumen | 2488.8(8) | 2959.8(2) | 3381.87(8) | 3705.7(7) | 4714.3(6) |
| Grupo espacial | P21/c | P21/c | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | P21/c | P12 ₁ /n1 |
| Hall group | -P2ybc | -P2ybc | P2ac2ab | -P2ybc | -P2yn |
| Formula Molecular | C ₂₆ H ₂₆ Cl ₂ FeN PPd | C ₃₆ H ₃₆ Fe ₂ NP | C ₃₆ H ₃₆ Cl ₂ Fe ₂ NP Pd | C ₃₇ H ₃₉ Fe ₂ NOP, CHCl ₃ , Cl | C ₃₂ H _{33.22} Fe ₂ I _{0.67} N _{0.67} P _{0.67} |
| Mr | 616.60 | 625.33 | 802.63 | 811.18 | 644.09 |
| Dx, g cm ⁻¹ | 1.646 | 1.403 | 1.576 | 1.454 | 1.361 |
| Z | 4 | 4 | 4 | 4 | 6 |
| μ (mm ⁻¹) | 1.599 | 1.060 | 1.604 | 1.146 | 1.630 |
| h,k,lmax | 13,30,14 | 20,7,35 | 17,18,18 | 12,22,22 | 25,18,26 |
| Nref | 5484 | 5369 | 6156 | 6824 | 13214 |
| Tmin,Tmax | 0.631,0.746 | 0.635,0.745 | 0.670,0.868 | 0.571,0.745 | 0.590,0.746 |
| R(reflexiones) | 0.0513 (3327) | 0.0571 (2802) | 0.0344 (5055) | 0.0642 (3037) | 0.0580 (9120) |
| wR2(reflexiones) | 0.0944 (5484) | 0.1278 (5369) | 0.0699 (6156) | 0.1387 (6824) | 0.1655 (13214) |
| S | 1.016 | 1.000 | 0.957 | 1.008 | 1.049 |
| Npar | 289 | 361 | 508 | 547 | 551 |

Tabla 3

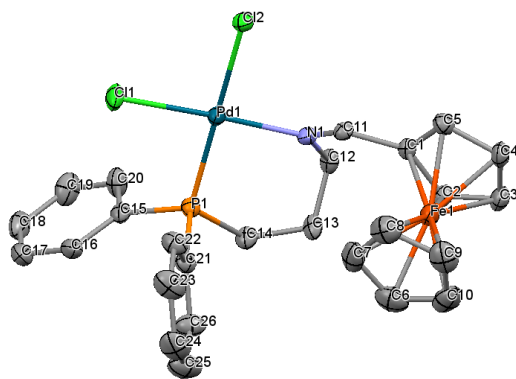


Figura 15. Estructura molecular de **(9)** (elipsoides de desplazamiento al 30% de probabilidad). Átomos de H eliminados para mayor claridad. Longitudes de enlace (Å) = C(15)-P(1), 1.819(4); C(21)-P(1), 1.812(5); P(1)-Pd(1), 2.240(1); Pd(1)-Cl(1), 2.293(1); Pd(1)-Cl(2), 2.368(1); Pd(1)-N(1), 2.044(4); N(1)-C(12), 1.460(6); C(12)-C(13), 1.490(7); P(1)-C(14), 1.821(5); C(14)-C(13), 1.518(6); N(1)-C(11), 1.282(5); C(11)-C(1), 1.449(7); Ángulos de enlace (°) = Cl(1)-Pd(1)-N(1), 176.5(1); P(1)-Pd(1)-Cl(2), 176.26(5); C(14)-P(1)-Pd(1), 113.3(2); C(12)-N(1)-Pd(1), 119.7(3); C(14)-C(13)-C(12), 113.9(4); C(1)-C(11)-N(1), 129.6(4); C(11)-N(1)-C(12), 120.2(4); C(11)-N(1)-Pd(1), 119.9(3); P(1)-C(14)-C(13), 114.9(3); C(13)-C(12)-N(1), 111.6(4); P(1)-Pd(1)-N(1), 90.8(1); Angulos de torsión (°) = C(1)-C(11)-N(1)-C(12), -1.6(7); N(1)-C(12)-C(13)-C(14), 77.3(5); P(1)-C(14)-C(13)-C(12), -59.5(5); Cl(2)-Pd(1)-P(1)-C(14), -124.9(7); Cl(1)-Pd(1)-N(1)-C(12), 124(2).

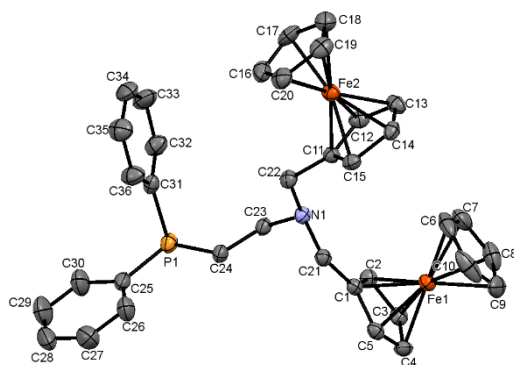


Figure 16. Estructura molecular de **(12)** (elipsoides de desplazamiento al 30% de probabilidad). Átomos de H eliminados para mayor claridad. Longitudes de enlace (Å) = C(11)-C(22), 1.504(8); C(1)-C(21), 1.495(7); C(22)-N(1), 1.467(6); C(21)-N(1), 1.470(6); C(23)-N(1), 1.470(7); C(24)-C(23), 1.540(8); P(1)-C(31), 1.814(5); P(1)-C(25), 1.827(7); C(21)-C(1), 1.495(7); P(1)-C(24), 1.836(6); Ángulos de enlace (°) = C(25)-P(1)-C(24), 103.8(3); C(31)-P(1)-C(24), 99.7(3); C(25)-P(1)-C(31), 102.0(3); P(1)-C(24)-C(23), 108.8(4); C(24)-C(23)-N(1), 117.8(4); C(23)-N(1)-C(22), 112.1(4); C(23)-N(1)-C(21), 113.3(4); C(11)-C(22)-N(1), 111.1(4); C(1)-C(21)-N(1), 114.2(4); C(22)-N(1)-C(21), 111.1(4); Angulos de torsión (°) = C(11)-C(22)-N(1)-C(23), -159.0(4);

C(1)C(21)-N(1)-C(23), 74.9(5); N(1)-C(23)-C(24)-P(1), 158.2(4); C(31)-P(1)-C(24)-C(23), -79.7(4); C(25)-P(1)-C(24)-C(23), 175.4(4).

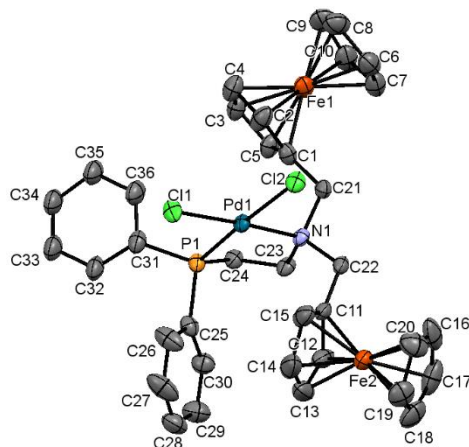


Figure 17. Estructura elipsoide térmica se muestra al 30% (**14**) (elipsoides de desplazamiento al 30% de probabilidad). Átomos de H eliminados para mayor claridad. Longitudes de enlace (Å) = C(25)-P(1), 1.791(7); C(31)-P(1), 1.803(7); P(1)-Pd(1), 2.200(2); Pd(1)-Cl(1), 2.342(2); Pd(1)-Cl(2), 2.405(2); Pd(1)-N(1), 2.125(5); C(24)-P(1), 1.804(7); C(24)-C(23), 1.494(8); N(1)-C(23), 1.511(7); C(21)-N(1), 1.516(8); C(1)-C(21), 1.485(9); N(1)-C(22), 1.508(7); C(22)-C(11), 1.49(1); Ángulos de enlace (°) = C(1)-C(21)-N(1), 114.6(5); C(11)-C(22)-N(1), 113.2(5); C(25)-P(1)-C(31), 106.0(3); C(31)-P(1)-C(24), 105.2(3); C(25)-P(1)-C(24), 108.0(3); P(1)-Pd(1)-Cl(1), 88.92(6); Cl(2)-Pd(1)-Cl(1), 94.11(6); P(1)-C(24)-C(23), 108.1(4); C(24)-C(23)-N(1), 114.0(5); C(5)-C(1)-C(21), 126.5(6); C(2)-C(1)-C(21), 133.4(8); C(32)-C(31)-P(1), 128(1); C(36)-C(31)-P(1), 114.6(8); N(1)-Pd(1)-Cl(2), 90.9(1); P(1)-Pd(1)-N(1), 86.0(1); Cl(1)-Pd(1)-N(1), 174.9(1); Cl(2)-Pd(1)-P(1), 176.79(6); Angulos de torsión (°) = C(11)-C(22)-N(1)-C(21), 174.1(5); C(1)-C(21)-N(1)-C(22), -172.9(5); C(31)-P(1)-C(24)-C(23), 168.8(4); C(25)-P(1)-C(24)-C(23), -78.2(5); P(1)-C(24)-C(23)-N(1), -46.5(6); P(1)-Pd(1)-N(1)-C(23), -1.1(4); C(1)-C(21)-N(1)-C(22), -172.9(5); C(11)-C(22)-N(1)-C(21), 174.1(5); C(1)-C(21)-N(1)-Pd(1), -53.8(6); C(11)-C(22)-N(1)-Pd(1), 55.6(6).

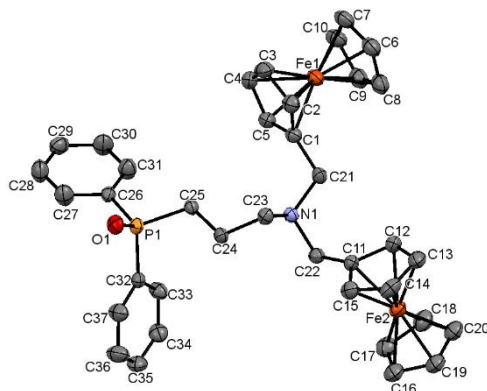


Figure 18. Estructura elipsoide térmica se muestra al 30% (**13A**) (elipsoides de desplazamiento al 30% de probabilidad). Átomos de H eliminados para mayor claridad. Longitudes de enlace (Å) = C(11)-C(22), 1.493(8); C(22)-N(1), 1.517(7); N(1)-C(23), 1.500(8); C(23)-C(24), 1.509(8); C(24)-C(25), 1.528(8); C(25)-P(1), 1.802(5); P(1)-C(32), 1.798(5); P(1)-C(26), 1.808(6); P(1)-O(1), 1.482(4); C(21)-N(1), 1.502(6); C(1)-C(21), 1.493(8); Ángulos de enlace (°) = C(26)-P(1)-C(32), 106.1(3); C(32)-P(1)-O(1), 111.5(2); C(26)-P(1)-O(1), 112.5(2); C(25)-P(1)-C(32), 106.3(3); C(25)-P(1)-C(26), 106.4(3); O(1)-P(1)-C(25), 113.6(2); P(1)-C(25)-C(24), 112.7(4); C(25)-C(24)-C(23), 112.9(5); C(24)-C(23)-N(1), 113.5(4); C(23)-N(1)-C(22), 113.1(4); C(23)-N(1)-C(21), 112.8(4); C(21)-N(1)-C(22), 111.4(4); Torsion angles (°) = C(11)-C(22)-N(1)-C(23), -66.0(6); C(1)-C(21)-N(1)-C(23), -62.0(6); C(22)-N(1)-C(21)-C(1), 169.6(4); C(32)-P(1)-C(25)-C(24), -58.2(4); C(26)-P(1)-C(25)-C(24), -170.9(4); P(1)-C(25)-C(24)-C(23), -171.9(4); C(25)-C(24)-C(23)-N(1), -68.2(6); C(23)-N(1)-C(22)-C(11), -66.0(6); C(23)-N(1)-C(21)-C(1), -62.0(6).

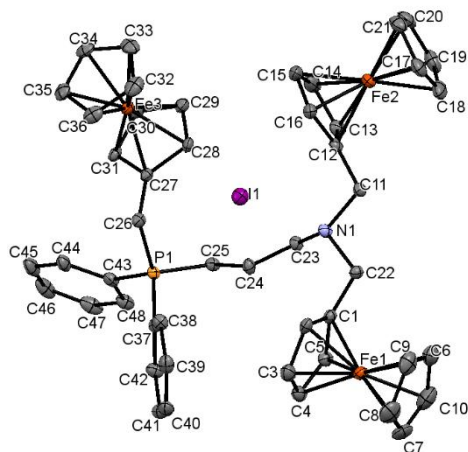


Figure 19. Estructura elipsoide térmica se muestra al 30% (**13B**) (elipsoides de desplazamiento al 30% de probabilidad). Átomos de H eliminados para mayor claridad. Longitudes de enlace (Å) = C(27)-C(26), 1.501(7); C(43)-P(1), 1.791(6); P(1)-C(26), 1.810(6); P(1)-C(37), 1.792(5); P(1)-C(25), 1.800(5); C(25)-C(24), 1.538(6); C(24)-C(23), 1.509(7); C(23)-N(1), 1.508(6); C(12)-C(11), 1.492(7); C(11)-N(1), 1.516(7); N(1)-C(22), 1.528(7); C(1)-C(22), 1.474(9); Ángulos de enlace (°) = C(12)-C(11)-N(1), 113.4(4); C(11)-N(1)-C(22), 104.8(4); C(1)-C(22)-N(1), 114.7(5); C(22)-N(1)-C(23), 113.1(4); C(23)-N(1)-C(11), 113.3(4); N(1)-C(23)-C(24), 111.1(4); C(23)-C(24)-C(25), 111.7(4); C(24)-C(25)-P(1), 108.5(3); C(24)-C(25)-P(1), 108.5(3); C(27)-C(26)-P(1), 111.3(3); C(37)-P(1)-C(25), 108.0(2); C(43)-P(1)-C(37), 110.4(2); C(26)-P(1)-C(43), 109.7(2); Angulos de torsión (°) = C(1)-C(22)-N(1)-C(11), 177.5(5); C(22)-N(1)-C(11)-C(12), 179.6(4); C(12)-C(11)-N(1)-C(23), 55.9(5); C(1)-C(22)-N(1)-C(23), -58.6(6); N(1)-C(23)-C(24)-C(25), 161.1(4); C(23)-

C(24)-C(25)-P(1), -160.6(3), C(24)-C(25)-P(1)-C(26), 69.1(4); C(24)-C(25)-P(1)-C(37), -50.7(4); C(24)-C(25)-P(1)-C(43), -171.3(3).

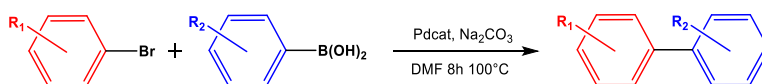
2.5.3 Reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura

Un interés importante de la química organometálica es el uso de compuestos ciclopaladados para estudios catalíticos, el complejo de anillo cerrado de cinco miembros (**14**) se usó en pruebas preliminares para explorar la actividad organocatalítica, para optimizar las condiciones de reacción (T°, Base, solvente, Carga del catalizador). El acoplamiento de bromobenzaldehído sustituido y ácido fenilborónico se eligió como reacción modelo y todas las reacciones se llevaron a cabo en condiciones aeróbicas y se evaluó la actividad en las reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura para probar el efecto del precursor de Pd (II). Los datos en la Tabla 4 muestran los resultados obtenidos del acoplamiento de bromobenzaldehído sustituido con ácido fenilborónico en diferentes condiciones de reacción cuando se utilizó el complejo (**14**) como catalizador.

Los solventes apróticos polares (DMF, THF y 1,4-dioxano) normalmente se emplean para las reacciones de acoplamiento, en este informe se empleó DMF para la solubilidad de los compuestos, aunque DMF es un solvente básico con átomos de N-donantes que podrían competir con la amina por lo tanto el resto del ligando en coordinación con el centro Pd (II) y los complejos resultantes podrían ser menos activos que el complejo, en las entradas de este estudio no se muestran estos comportamientos. La presencia de cadena alifática con grupo metileno parece mejorar la actividad catalítica de estos complejos, posiblemente debido a la reducción de la actividad estérica en estos complejos.

El complejo (**14**) muestra buena actividad para el acoplamiento cruzado a una temperatura de 100° C (entrada 1, Tabla 4), con conversión completa, comportamiento similar mostrado (entradas: 2, 3, 5, 6, 9 y 10, Tabla 4) con conversión superior al 90% en 8 h. en comparación con las entradas: 4, 7 y 8, muestran una disminución significativa de la conversión, no tiene ningún efecto beneficioso significativo la sustitución de bromobenzaldehído, en particular para (entradas: 7, Tabla 4) con una conversión de rendimiento del 57%, la presencia del grupo etilo en posición orto afecta negativamente al inducir la densidad electrónica en la reacción. En todos los casos, la mayor parte de la conversión se produce en la mitad del tiempo de reacción, además, los sitios donantes duros están débilmente coordinados con el metal blando de Pd (II) y pueden disociarse fácilmente en solución, proporcionando un sitio vacante siempre que sea necesario, mientras que el efecto quelato confiere estabilidad al precursor del catalizador en ausencia de sustrato.

Cuando el aumento de la carga del catalizador mostró resultados en la descomposición del catalizador (formación de Pd negro), luego investigamos los efectos de disminuir la carga del catalizador y encontramos que la reducción de la carga del catalizador a 0.25% en moles (entrada 1, Tabla 4), en la reacción de 4-CHO-bromobenzaldehído y ácido fenilborónico, también (entrada 2, Tabla 4), para la reacción 4-NO₂-bromobenzaldehído y ácido fenilborónico, muestran una disminución en el rendimiento del producto del 8% y 7%, respectivamente lo cual es significativa.



Esquema 5

| Entrada | R ₁ | R ₂ | Tiempo (h) | Mol% Catalizador | % rendimiento ^b |
|---------|---------------------|----------------|------------|------------------|----------------------------|
| 1 | 4-CHO | H | 8 | 0.5 | 100 |
| 2 | 4-NO ₂ | H | 8 | 0.5 | 97 |
| 1 | 4-CHO | H | 8 | 0.25 | 92 |
| 2 | 4-NO ₂ | H | 8 | 0.25 | 90 |
| 3 | 4-COCH ₃ | H | 8 | 0.5 | 93 |
| 4 | H | H | 8 | 0.5 | 85 |
| 5 | 2-Br | H | 8 | 0.5 | 91 |
| 6 | 2-Me | H | 8 | 0.5 | 93 |
| 7 | 2-Ethyl | H | 8 | 0.5 | 57 |
| 8 | 4-CHO | 4-CHO | 8 | 0.5 | 72 |
| 9 | 4-CHO | 4-OMe | 8 | 0.5 | 90 |
| 10 | 4-OMe | 4-OMe | 8 | 0.5 | 95 |

Tabla 4. ^aCondiciones de reacción: ácido aril borónico (1.0 mmol), bromuro de arilo (1.0 mmol), Na₂CO₃ (2.0 mmol), DMF (5 mL), cat. (0.25-0.5 mol%) a 100 °C por 8h. ^bDeterminado por GC-MS.

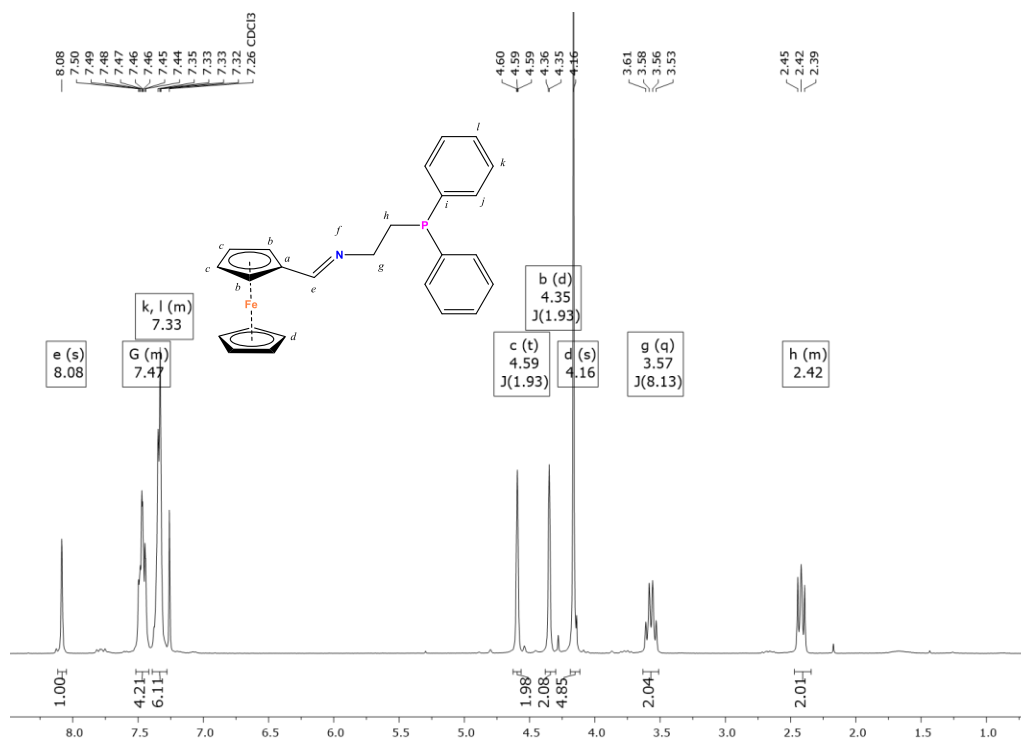
Conclusiones

En la tesis reportamos una nueva familia de ligandos que contiene un grupo imina basado en ferroceno-fosfino: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}=\text{N}-(\text{R}-\text{PPh}_2)\}]$ donde $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_6$ y C_2H_4 (**7**) y (**8**) los cuales se sintetizaron por reacción de condensación entre la amina correspondiente y el aldehído de Fc; por reacción de reducción con NaBH_4 se produjo el ligando de amina basado en ferroceno-fosfino, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2\text{-NH}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{-PPh}_2)\}]$ (**10**). Otra vía informada es la formación de amina terciaria basada en ferroceno-fosfino: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2]_2\text{-N}-(\text{R}-\text{PPh}_2)$ donde $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_6$ y C_2H_4 (**12**) y (**13**) estas rutas implican la reacción del precursor de amina y la sal $[\text{FcN}^+\text{Me}_3]$ [I] en presencia de una base (K_2CO_3). Los complejos de Pd (II) también se sintetizaron: (**9**), (**11**), (**14**) y (**15**).

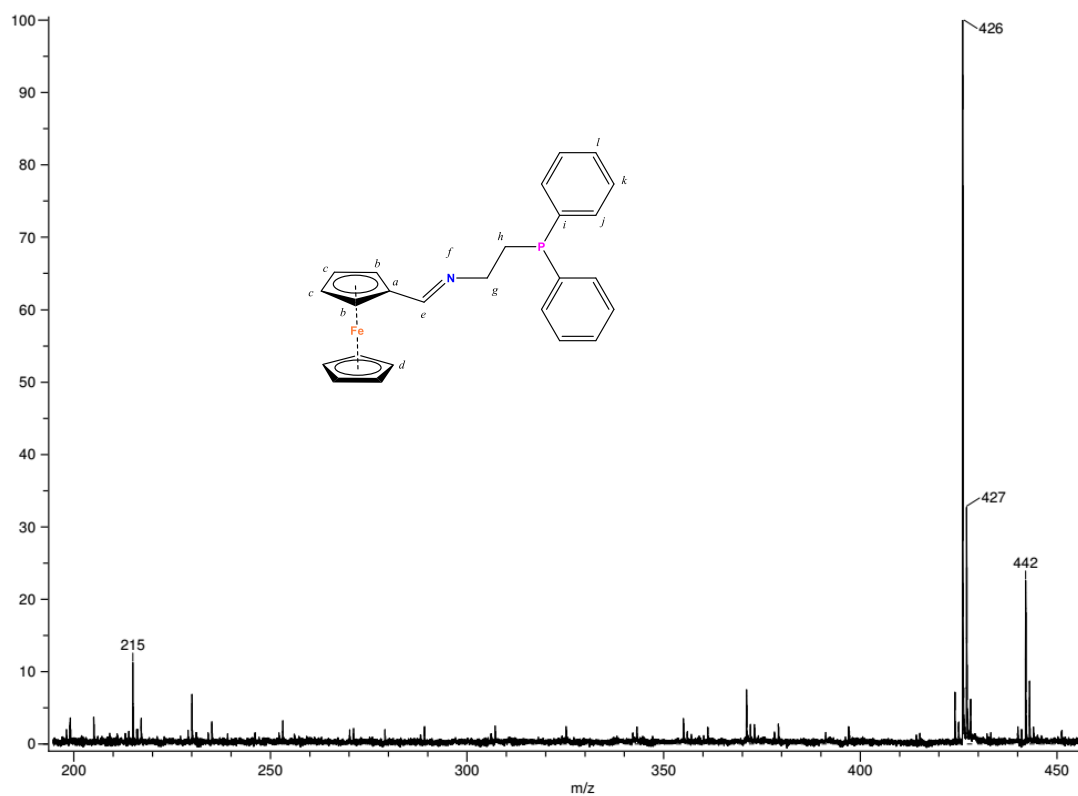
En la formación de los nuevos complejos depende de los factores estéricos de los sustituyentes y la longitud de la cadena alifática el conector P^N en el ligando de aminofosfina o iminofosfina. Según los estudios de RMN, FTIR y rayos X, los ligandos actuaron como ligando monoaniónico P^N y se unieron al centro de paladio a través de donantes de nitrógeno y fósforo para formar complejos en forma de anillo cerrado. Estudios cristalográficos de rayos X de (**9**), (**12**), (**13A**), (**13B**) y (**14**) fueron determinados. En los compuestos (**9**) y (**14**) se corroboró la formación del anillo cerrado de tipo quelato, tanto en estado sólido como en solución acuosa y el ligando actuando como un ligante bidentado monoaniónico unido al centro metálico de Pd (II), estos complejos exhiben una geometría de tipo plana cuadrada con ligeros grados de distorsión y adicionalmente se acorta la distancia de enlace Pd-N con una influencia *trans* del grupo PPh_2 con un alargamiento del enlace Pd-Cl. Estos complejos muestran claramente cuando el número de metilenos en la cadena alifática del ligando se incrementa de dos a tres aumenta el tamaño estérico así como la longitud en el conector P^N, pero los complejos (**9**), (**11**), (**14**) y (**15**) existe en forma cerrada.

El complejo (**14**) se utilizó como precursor de catalizador para la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura de bromobenzaldehído sustituido con ácido fenilborónico. Los resultados muestran que el complejo (**14**) con un centro blando Pd (II) y con cargas moderadas de catalizador (0.5% Mol) puede ser efectivo en conversiones altas, por otro lado cuando se usan cargas más bajas muestran una disminución en la conversión. La presencia de los átomos de P^N donadores se unen al paladio, aumenta la actividad catalítica, también su complejo de dicloruro es muy adecuado para estas reacciones y los sustratos estéricamente impedidos fueron bien tolerados.

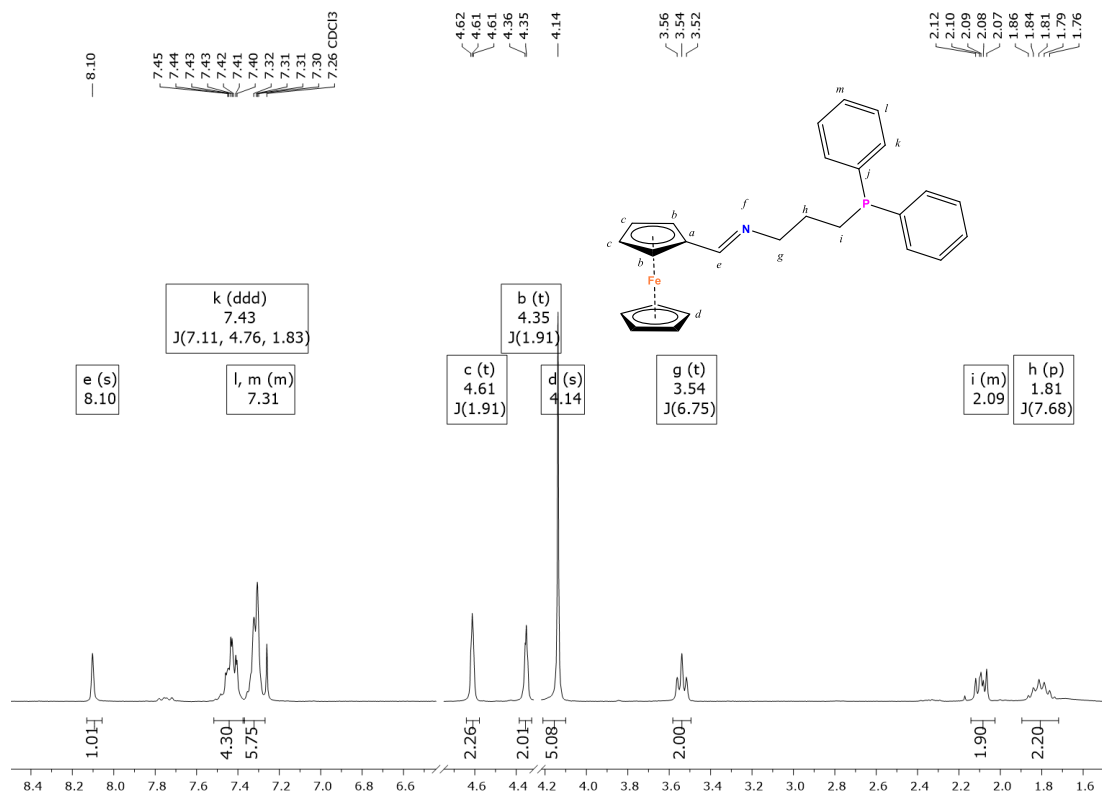
Anexos B



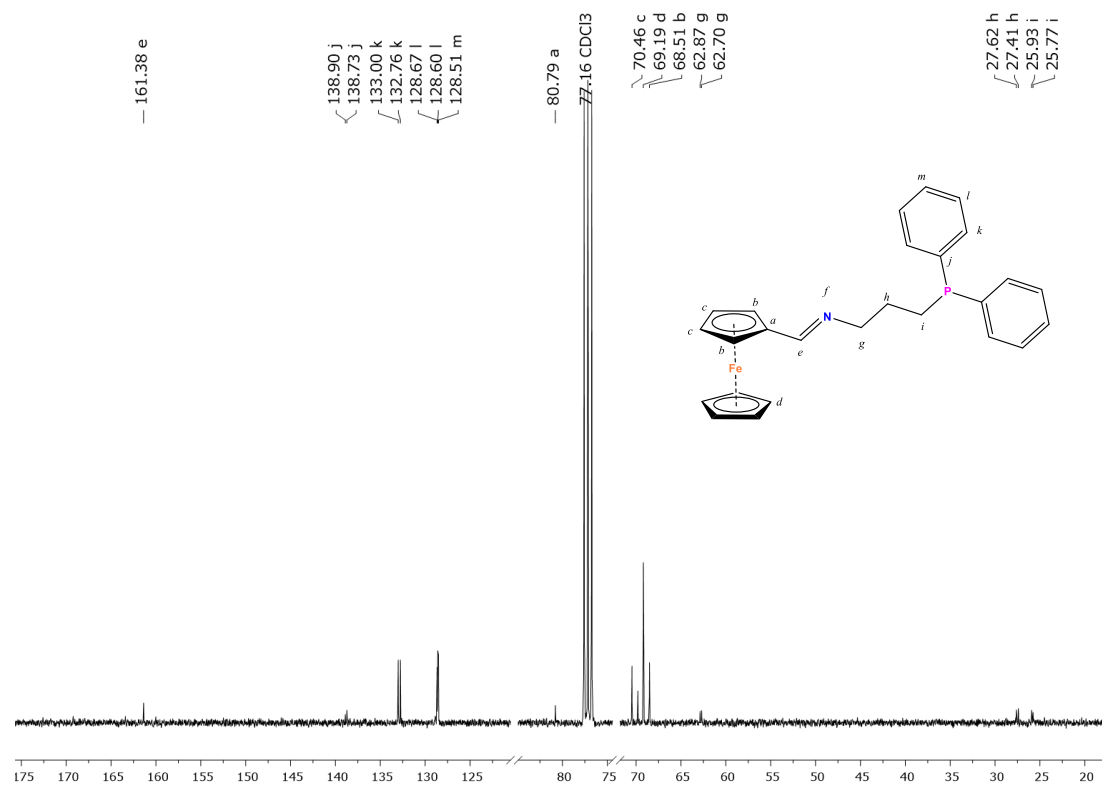
B1. Espectro RMN- ^1H (CDCl_3 , δ en ppm) del compuesto (7)



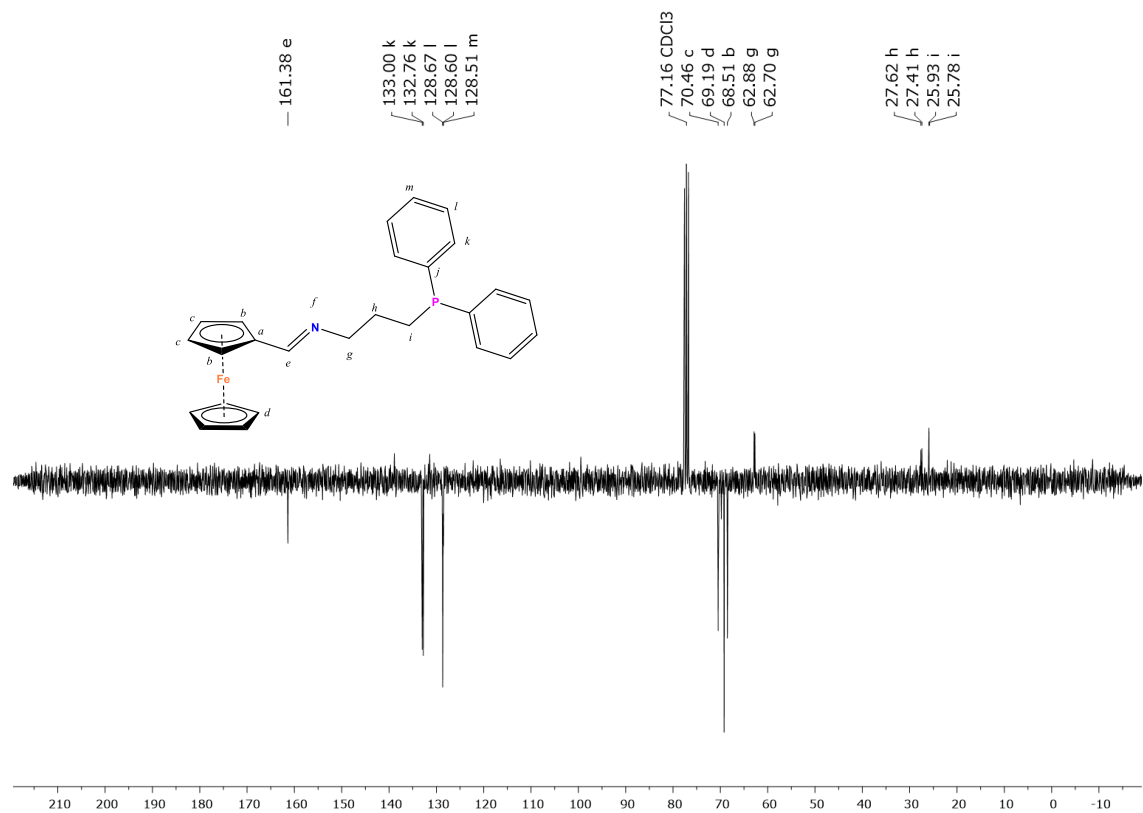
B2. Espectro de espectrometría de masas - DART del compuesto (7)



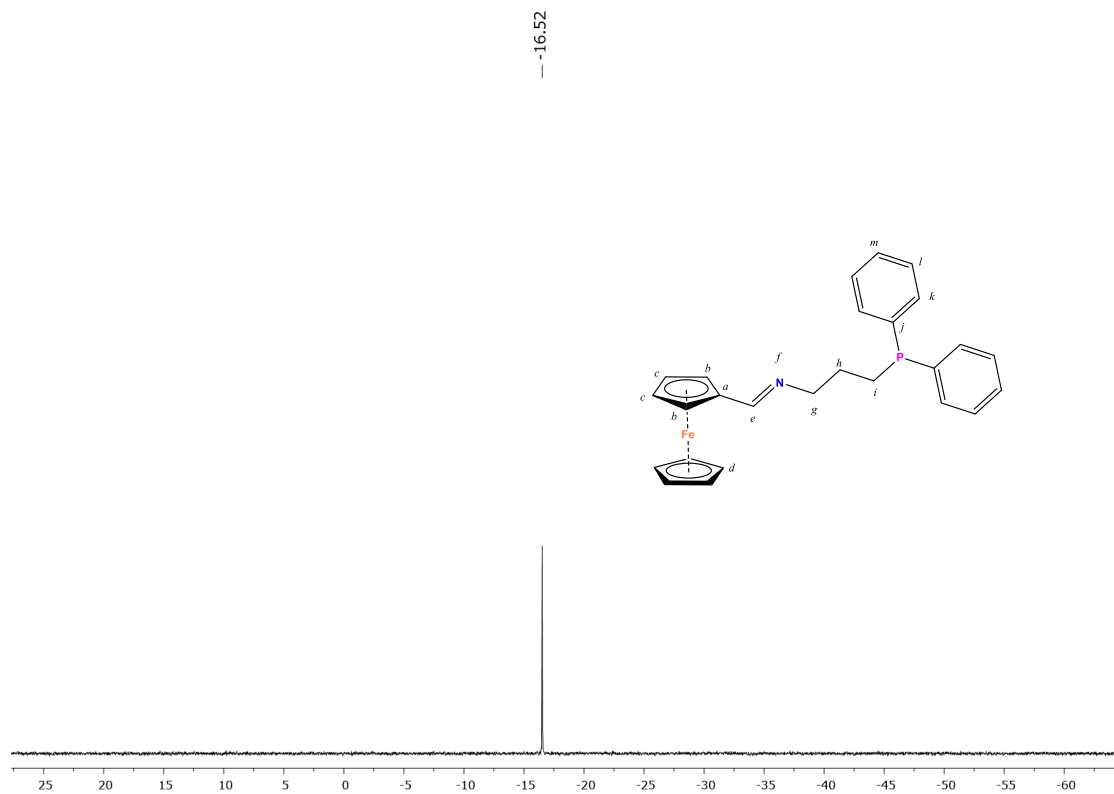
B3. Espectro RMN-¹H (CDCl₃, δ en ppm) del compuesto (8)



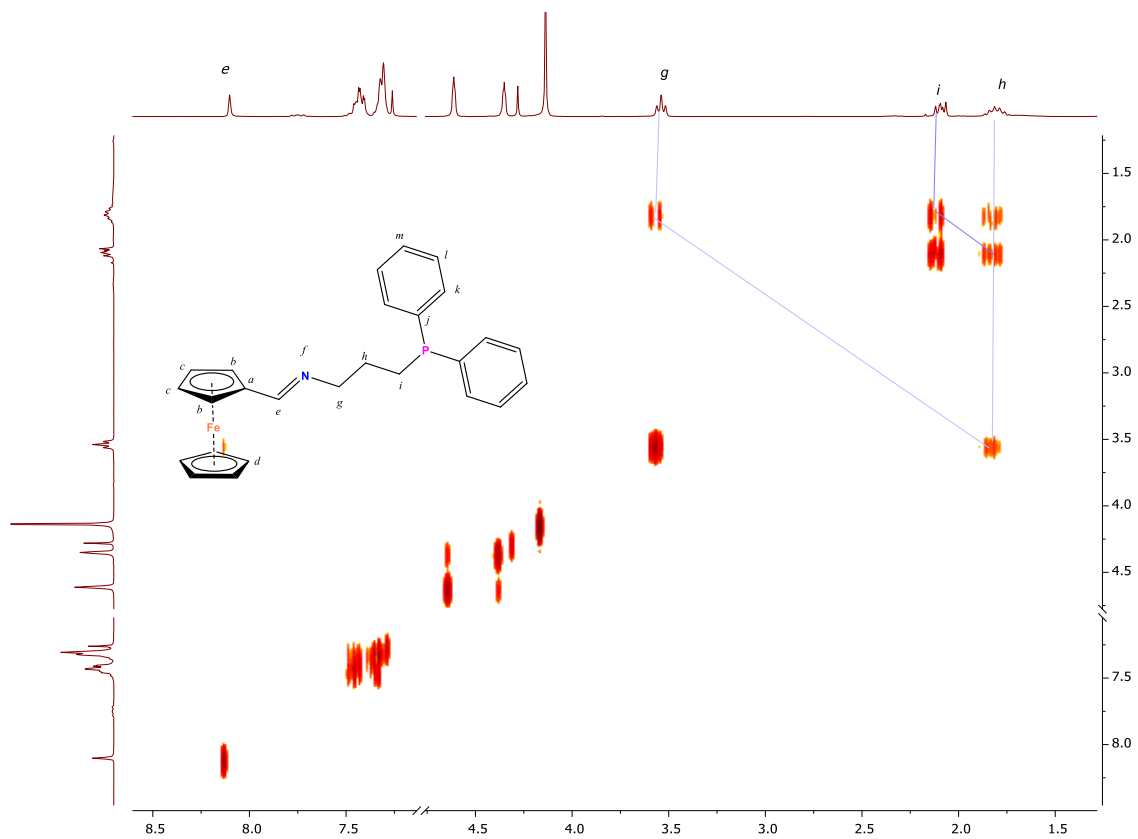
B4. Espectro RMN-¹³C (CDCl₃, δ en ppm) espectro del compuesto (8)



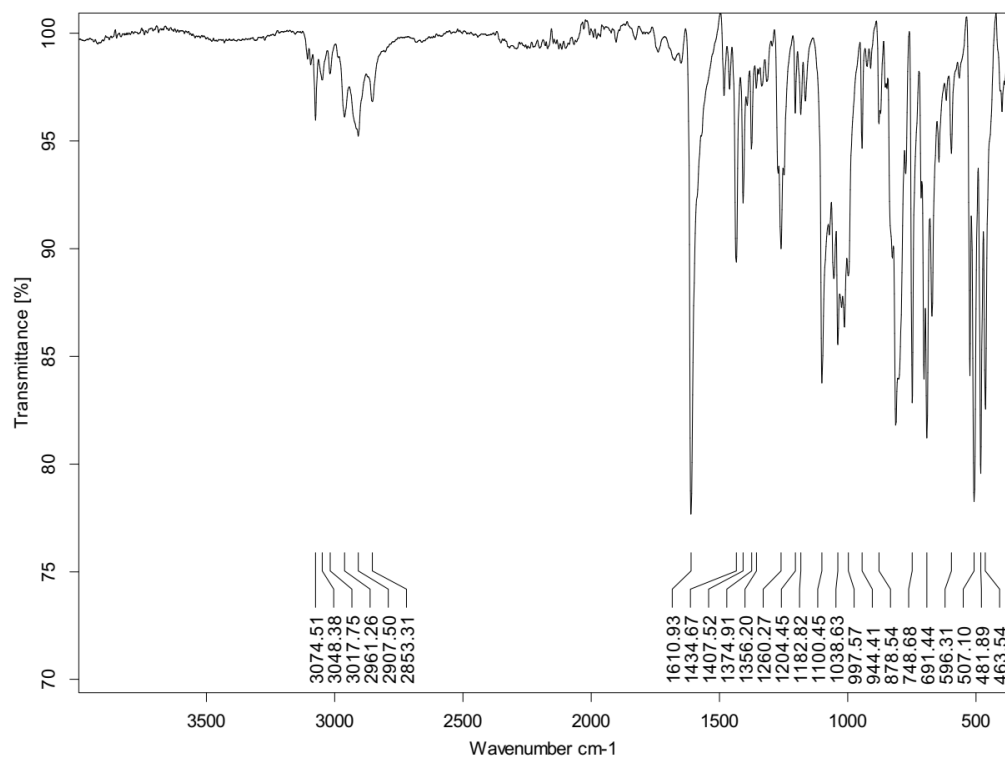
B5. Espectro RMN- DEPT-135 ¹³C del compuesto (8)



B6. Espectro RMN-³¹P (CDCl₃, δ en ppm) espectro del compuesto (8)

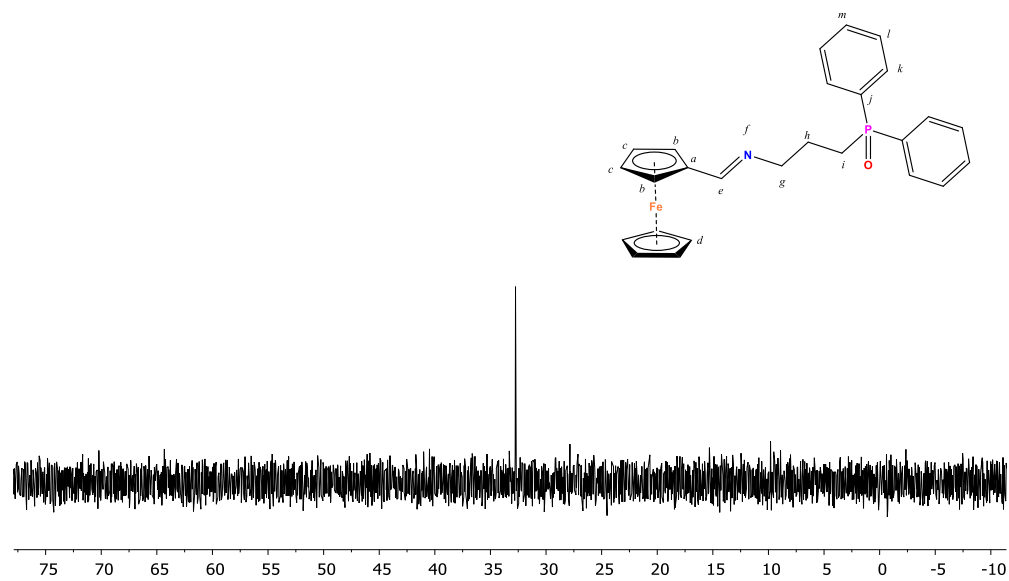


B7. Espectro COSY del compuesto (8)

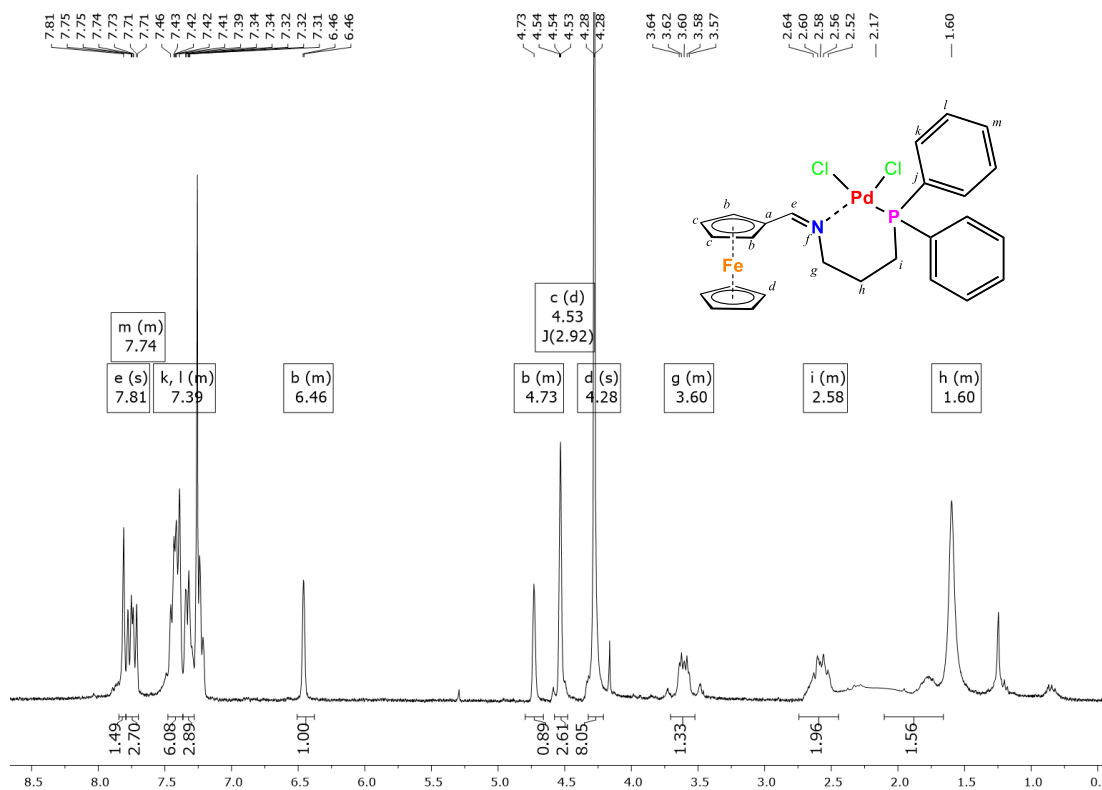


B8. Espectro IR-ATR del compuesto (8)

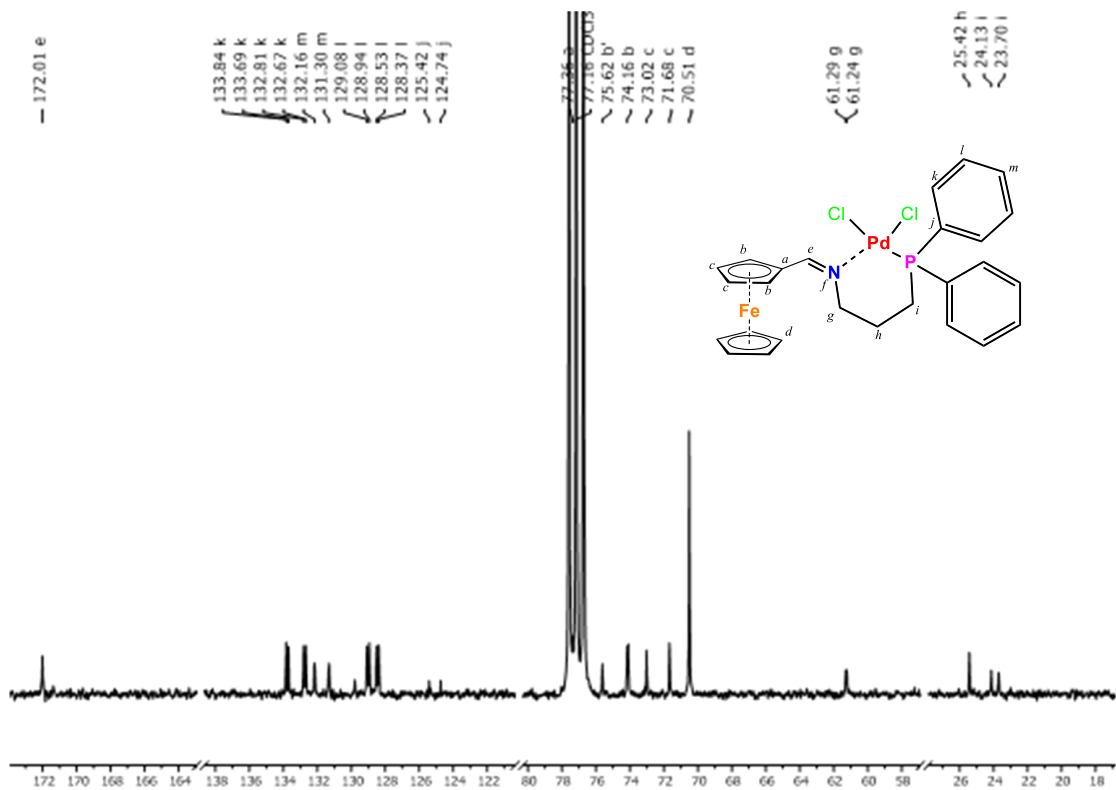
- 32.74



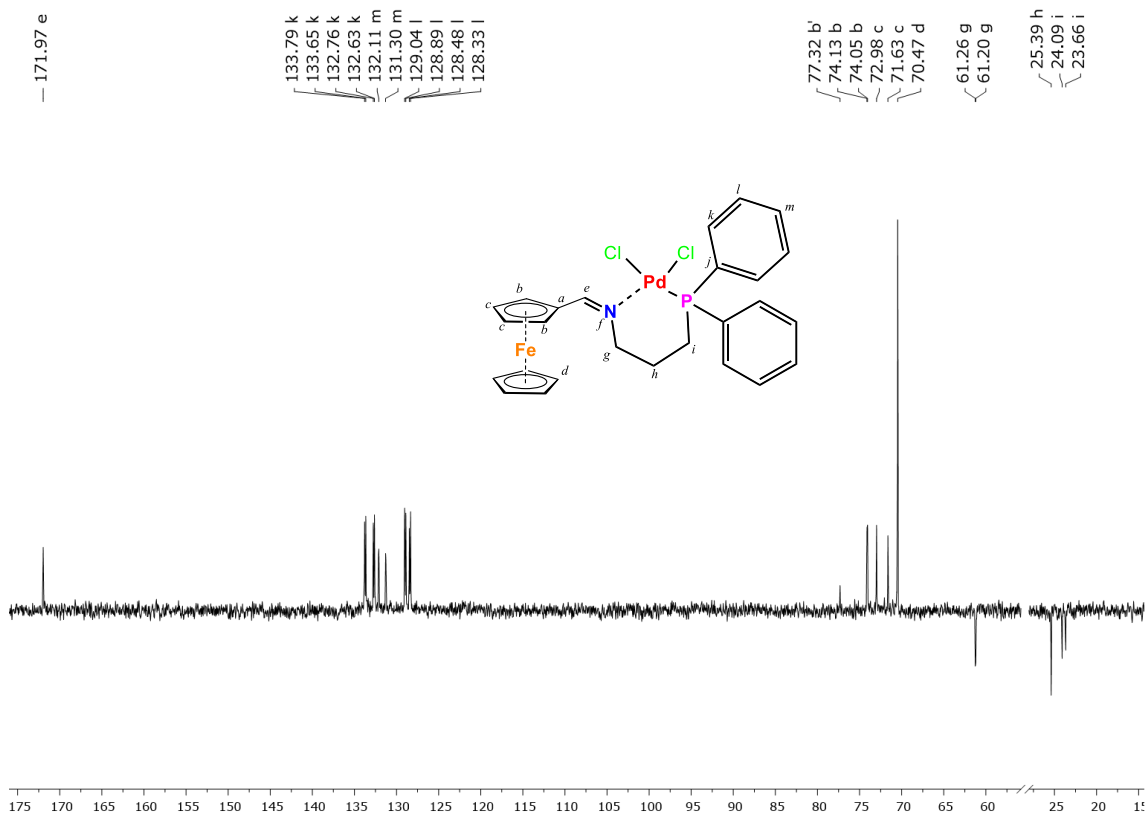
B9. Espectro RMN- ^{31}P (CDCl_3 , δ en ppm) espectro del compuesto (**8A**)



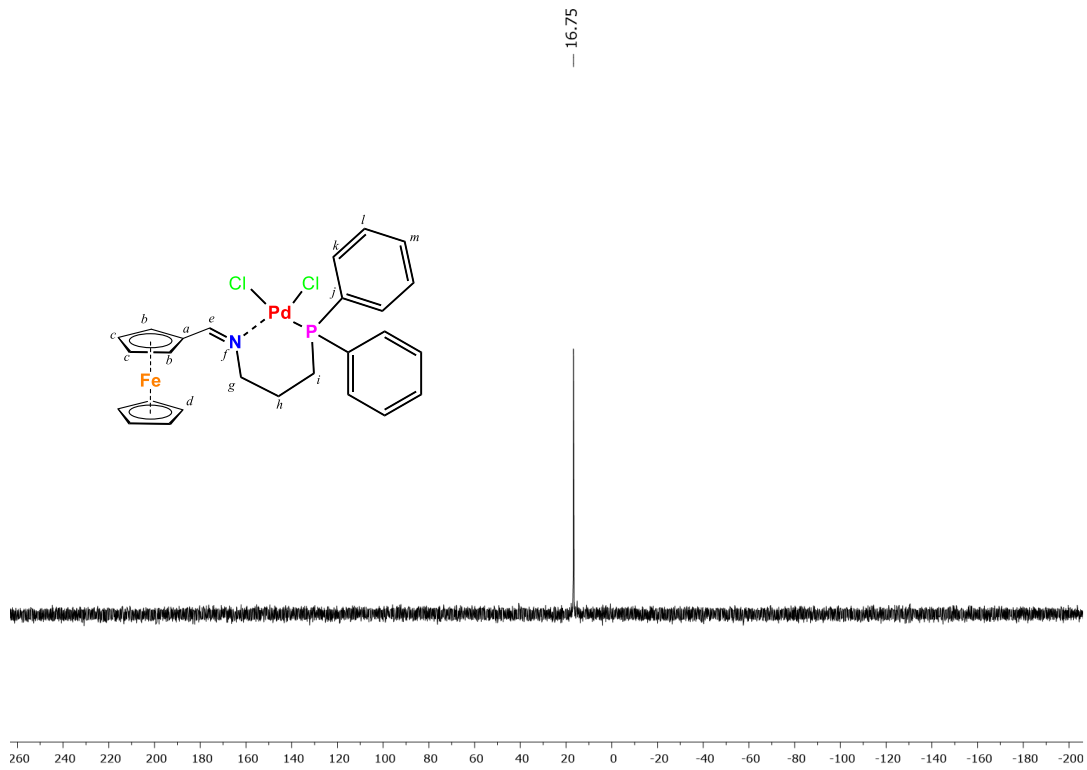
B10. Espectro RMN- ^1H (CDCl_3 , δ en ppm) del compuesto (**9**)



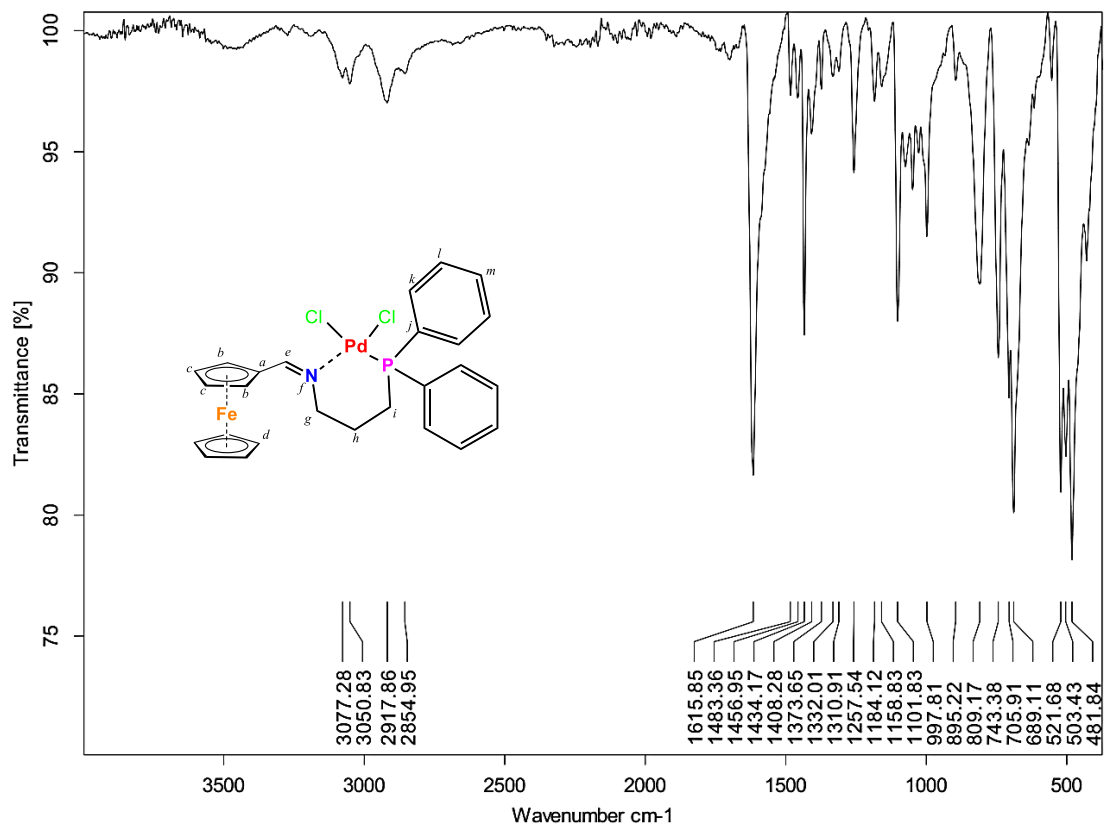
B11. Espectro RMN-¹³C (CDCl₃, δ en ppm) espectro del compuesto (9)



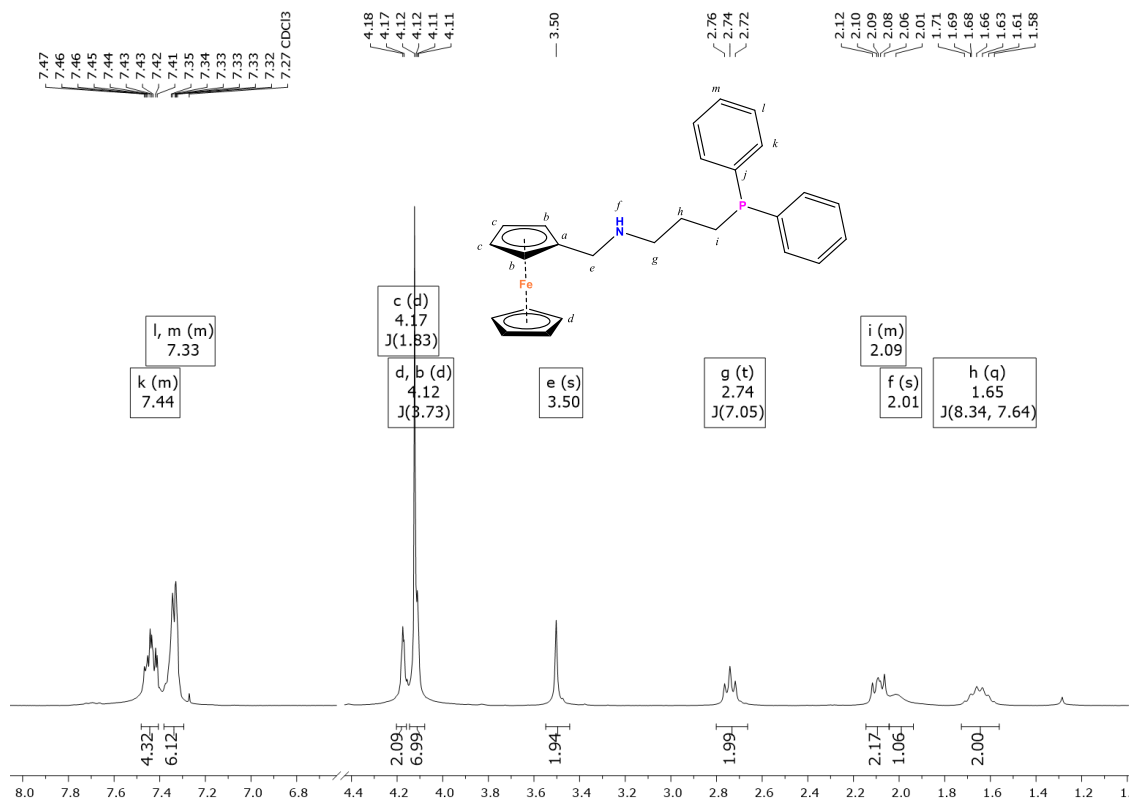
B12. Espectro RMN- DEPT-135 ¹³C del compuesto (9)



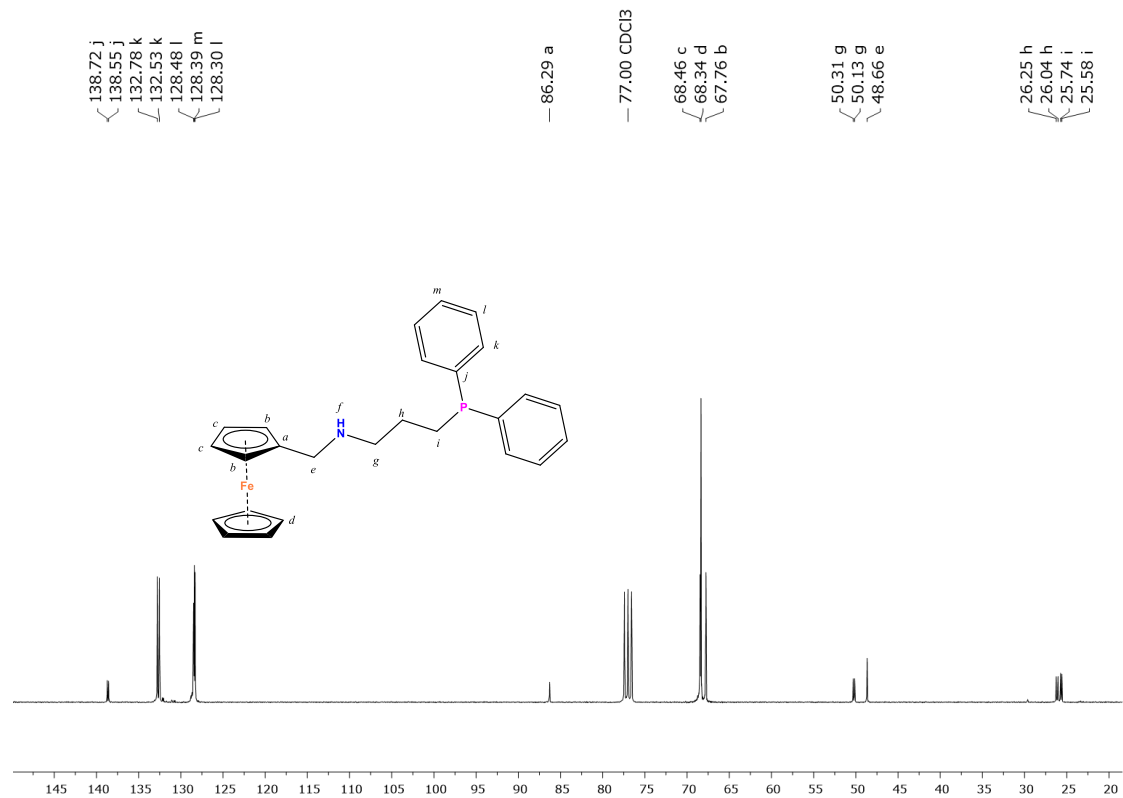
B13. Espectro RMN-³¹P (CDCl₃, δ en ppm) espectro del compuesto (9)



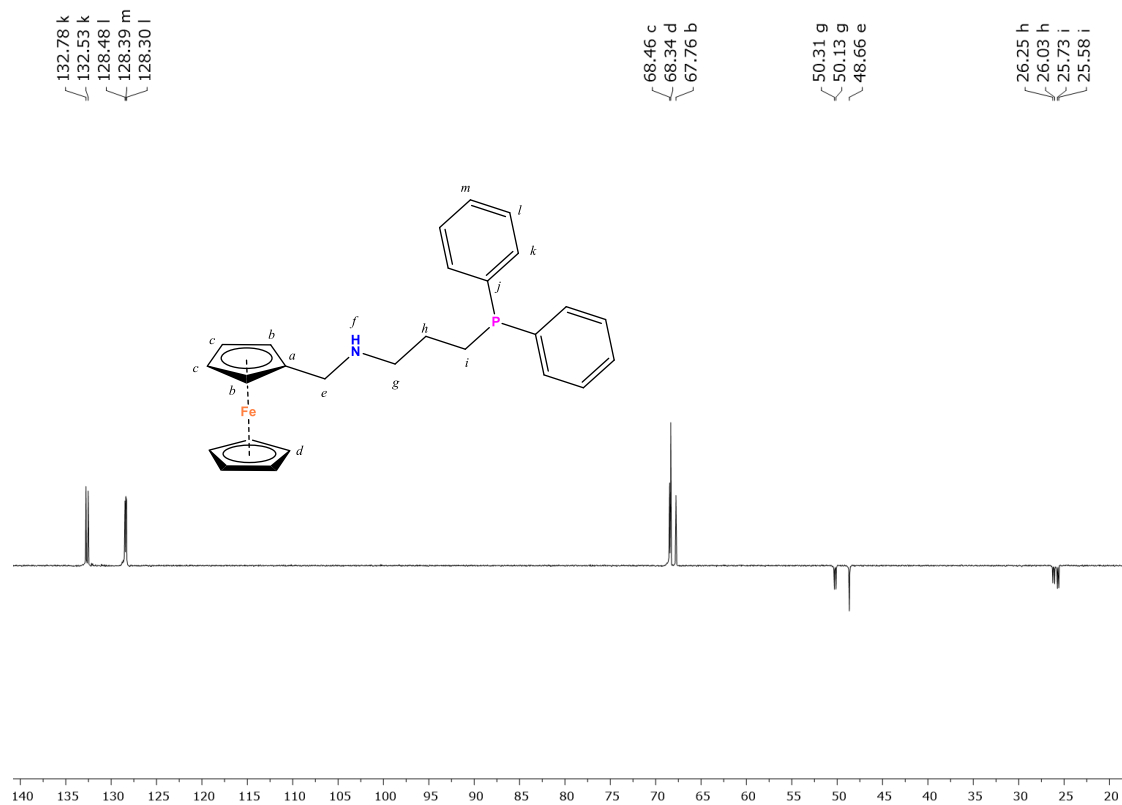
B14. Espectro IR-ATR del compuesto (9)



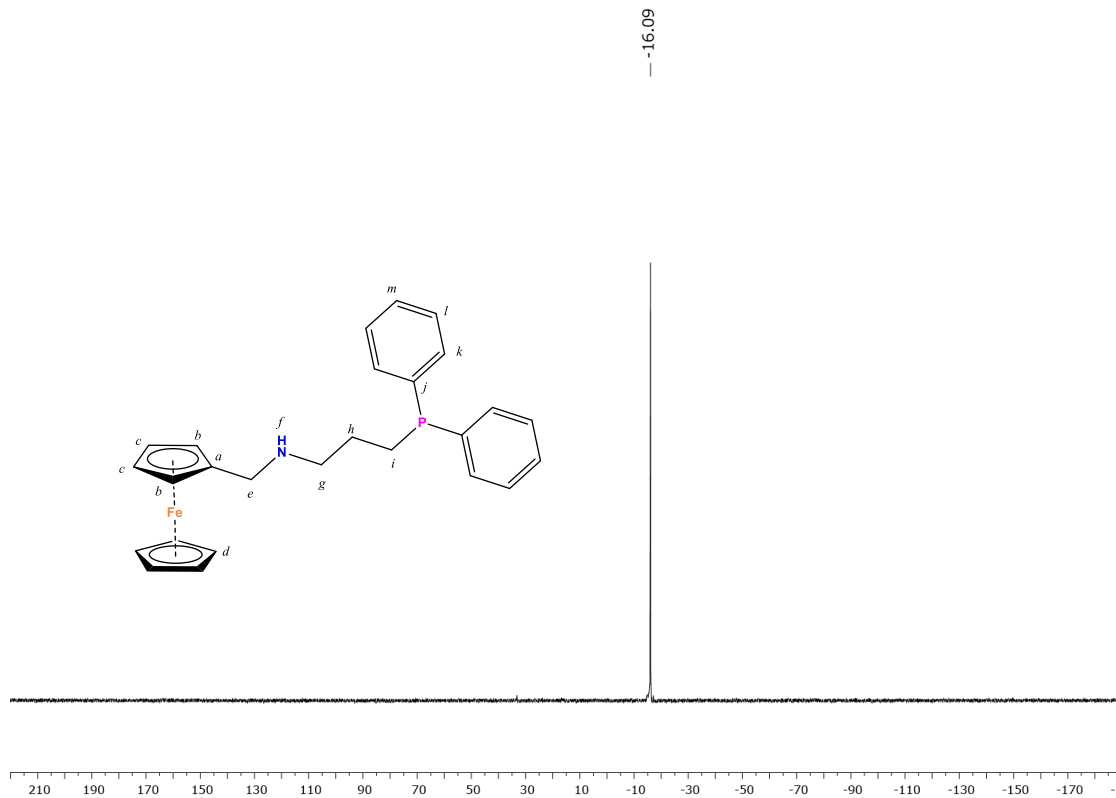
B15. Espectro RMN-¹H (CDCl₃, δ en ppm) del compuesto (**10**)



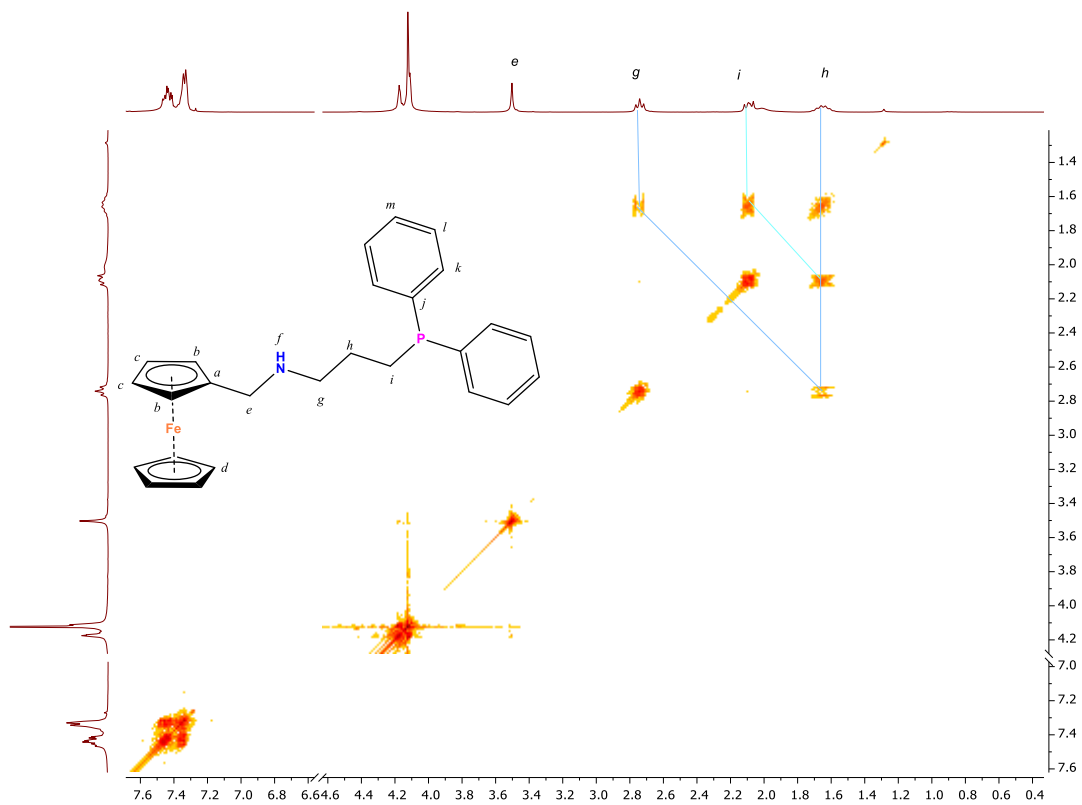
B16. Espectro RMN-¹³C (CDCl₃, δ en ppm) espectro del compuesto (**10**)



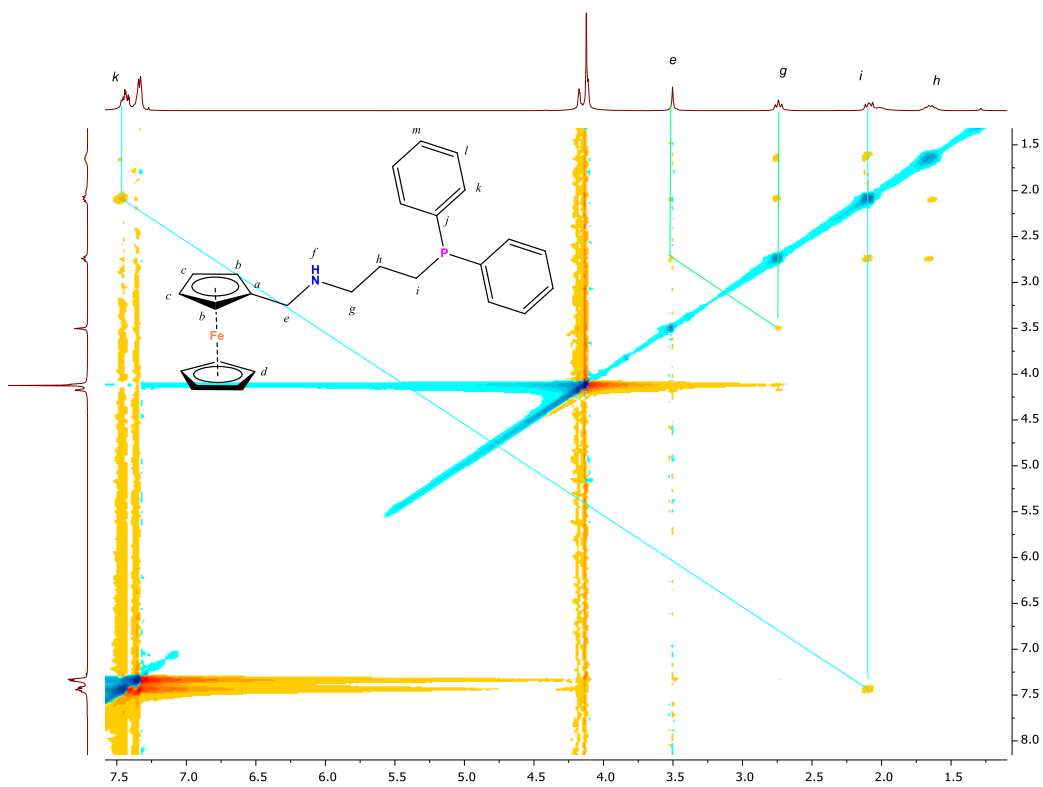
B17. Espectro RMN- DEPT-135 ^{13}C del compuesto (10)



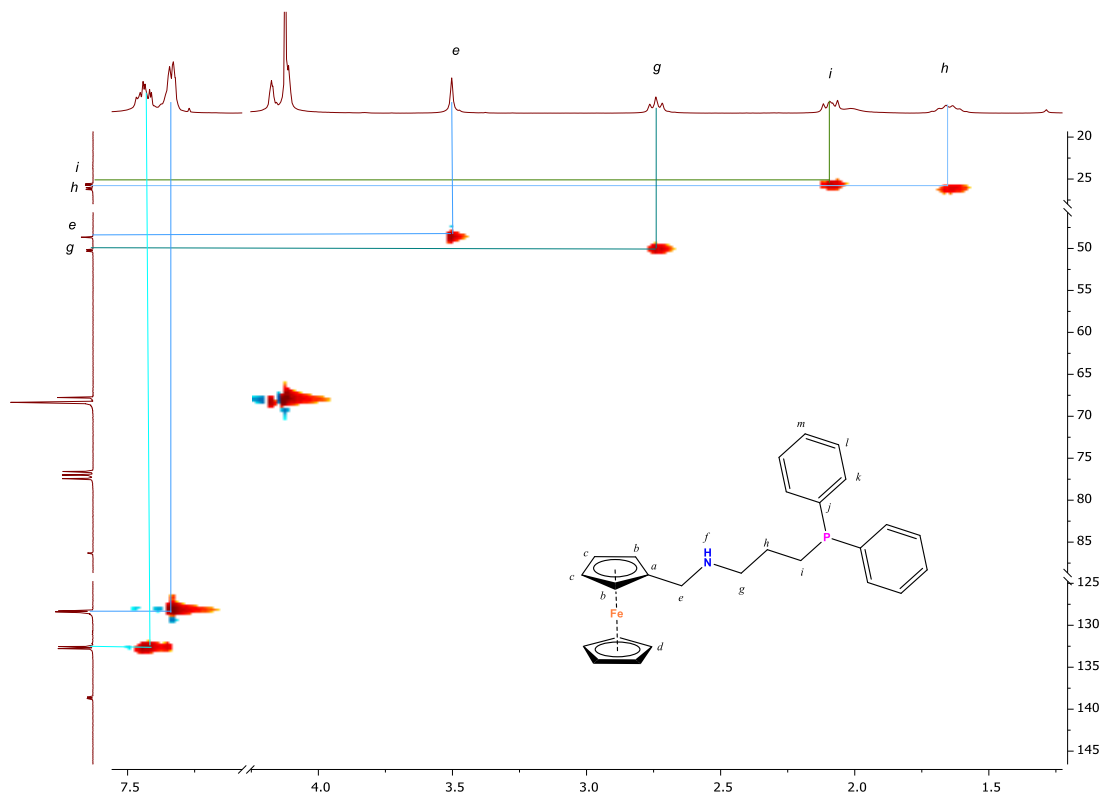
B18. Espectro RMN- ^{31}P (CDCl_3 , δ en ppm) espectro del compuesto (10)



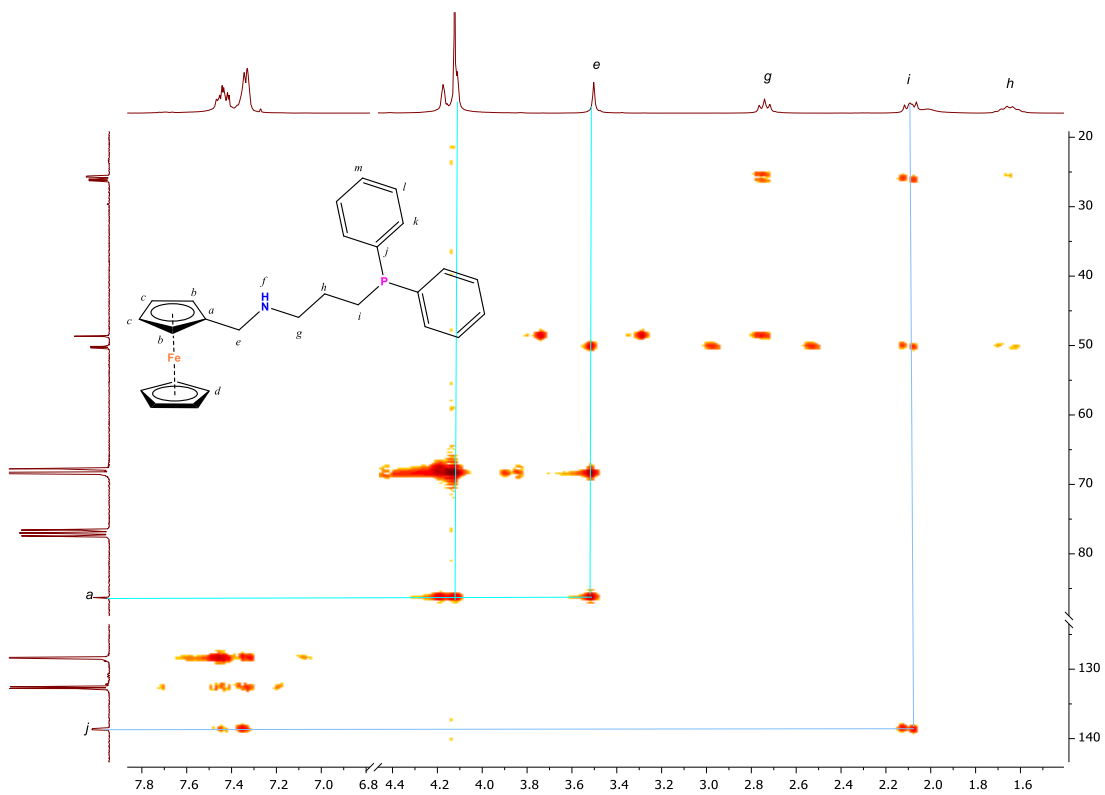
B19. Espectro COSY del compuesto (10)



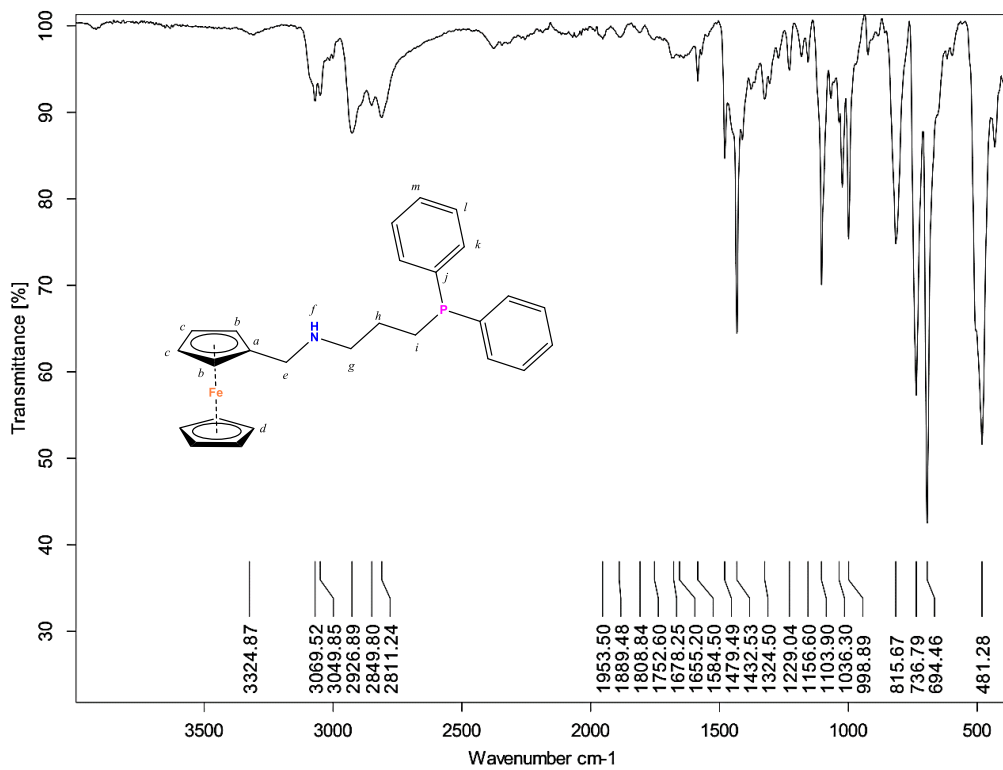
B20. Espectro NOESY del compuesto (10)



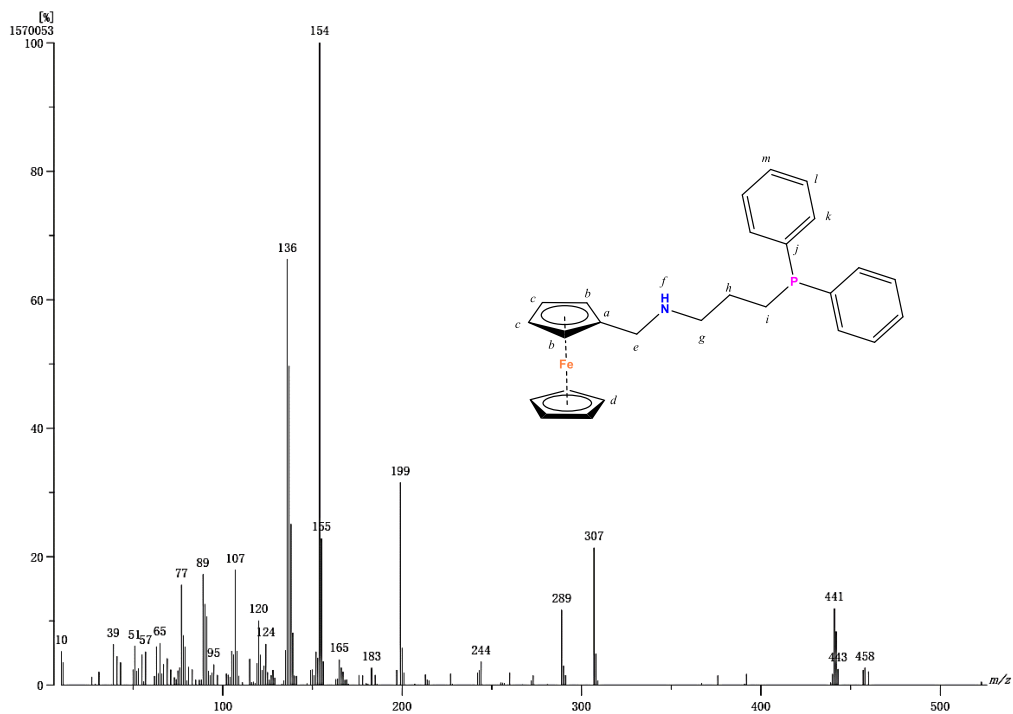
B21. Espectro HMBC del compuesto (10)



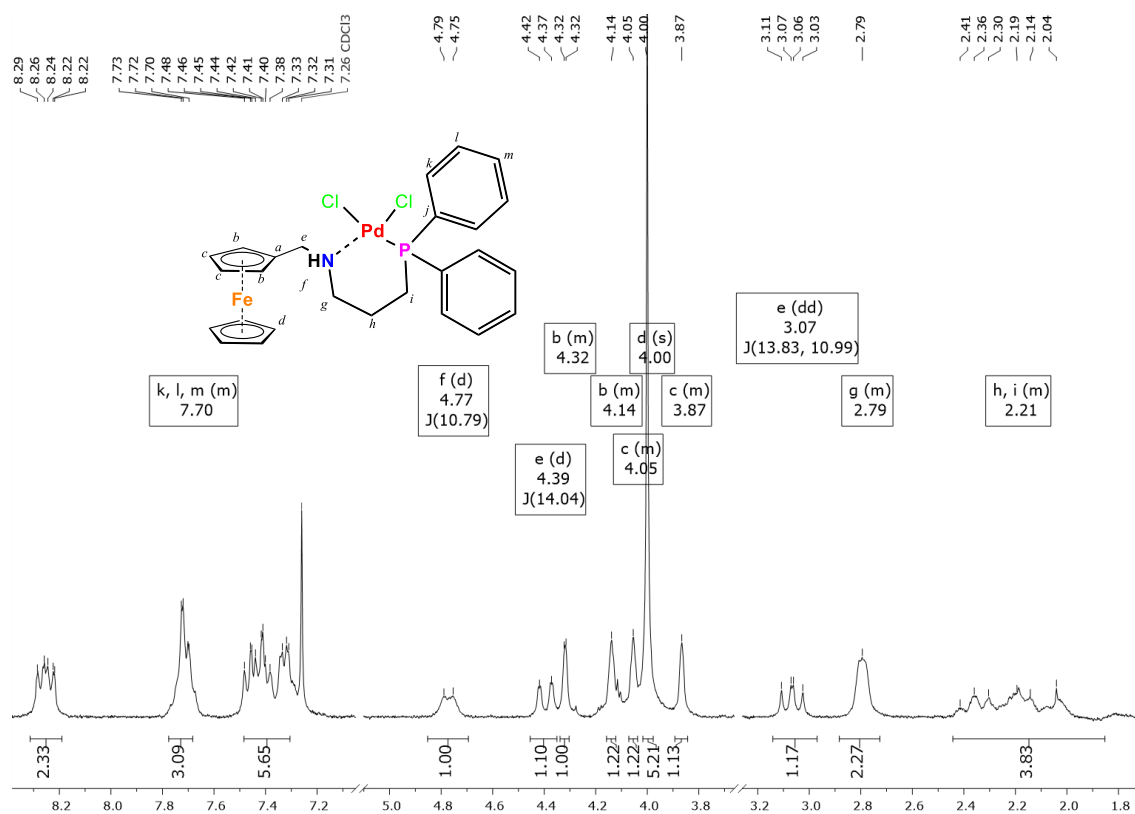
B22. Espectro HSQC del compuesto (10)



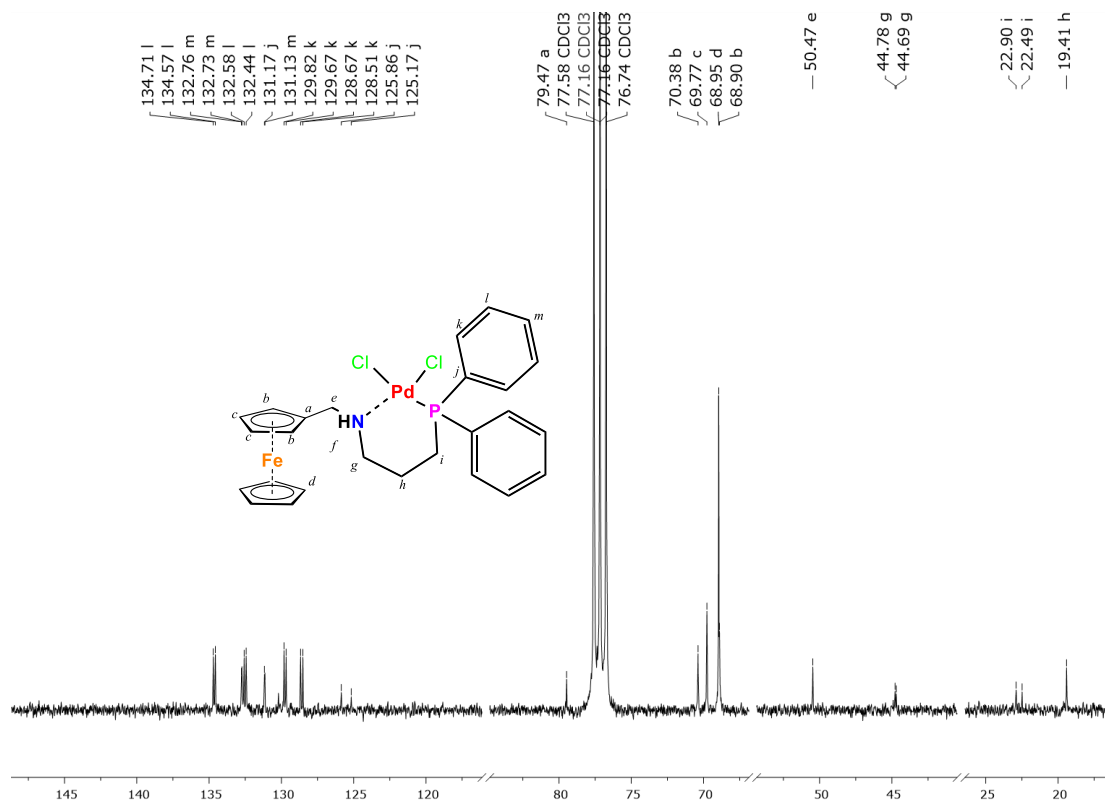
B23. Espectro IR-ATR del compuesto (10)



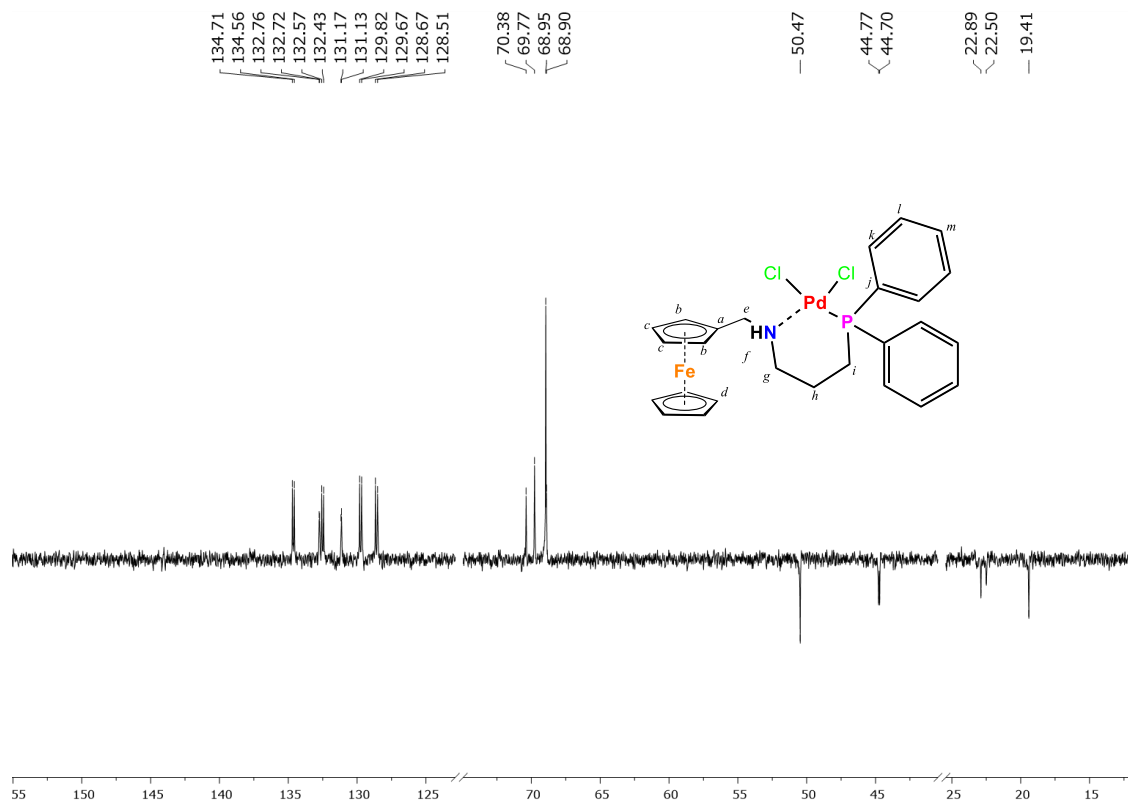
B24. Espectro de espectrometría de masas – FAB⁺ del compuesto (10)



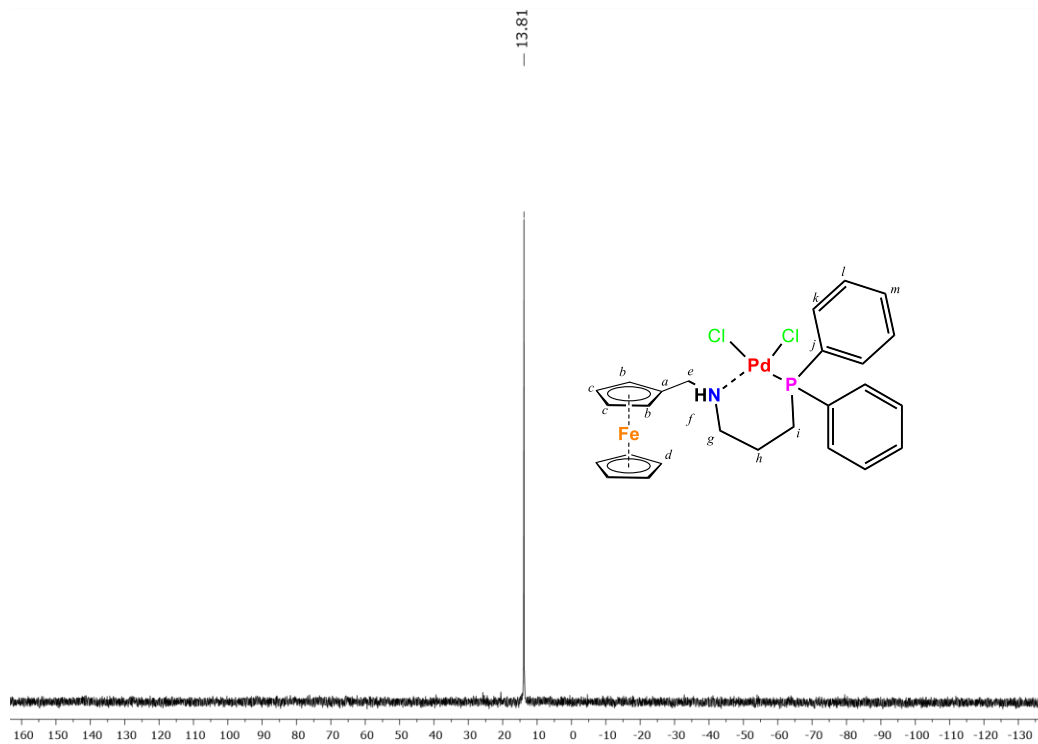
B25. Espectro RMN-¹H (CDCl₃, δ en ppm) del compuesto (11)



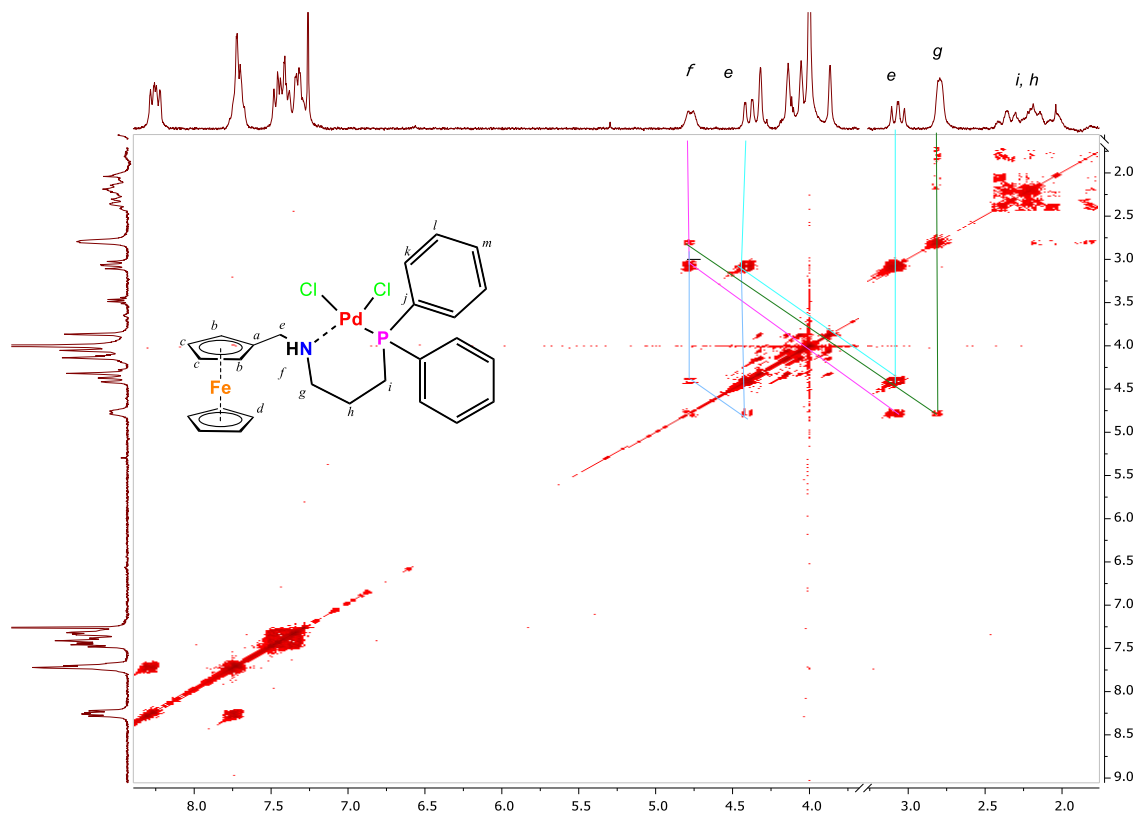
B26. Espectro RMN-¹³C (CDCl₃, δ en ppm) espectro del compuesto (11)



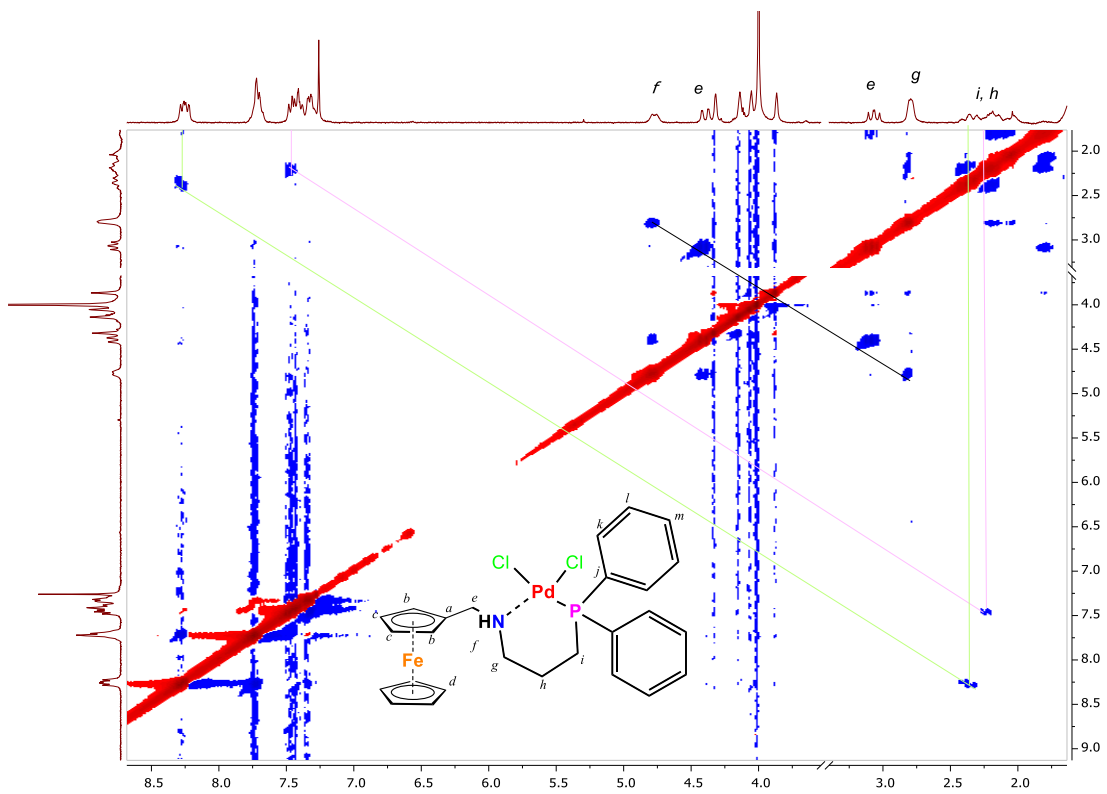
B27. Espectro RMN- DEPT-135 ^{13}C del compuesto (11)



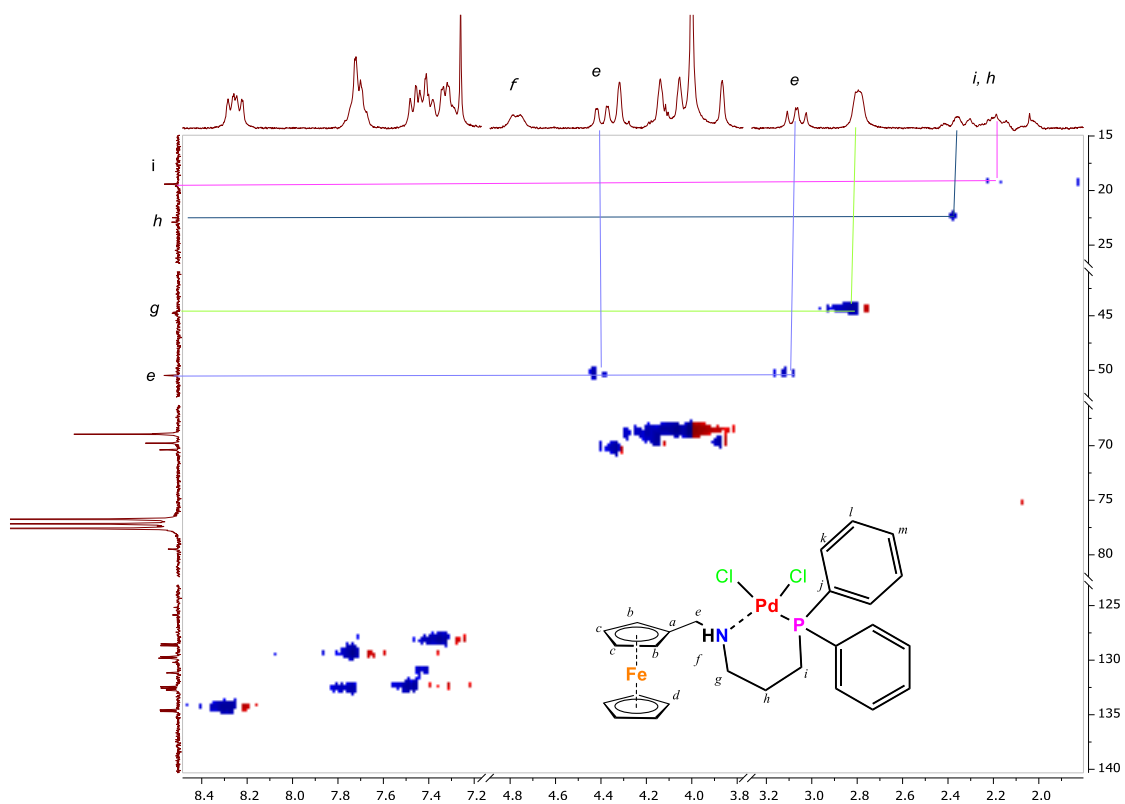
B28. Espectro RMN- ^{31}P (CDCl_3 , δ en ppm) espectro del compuesto (11)



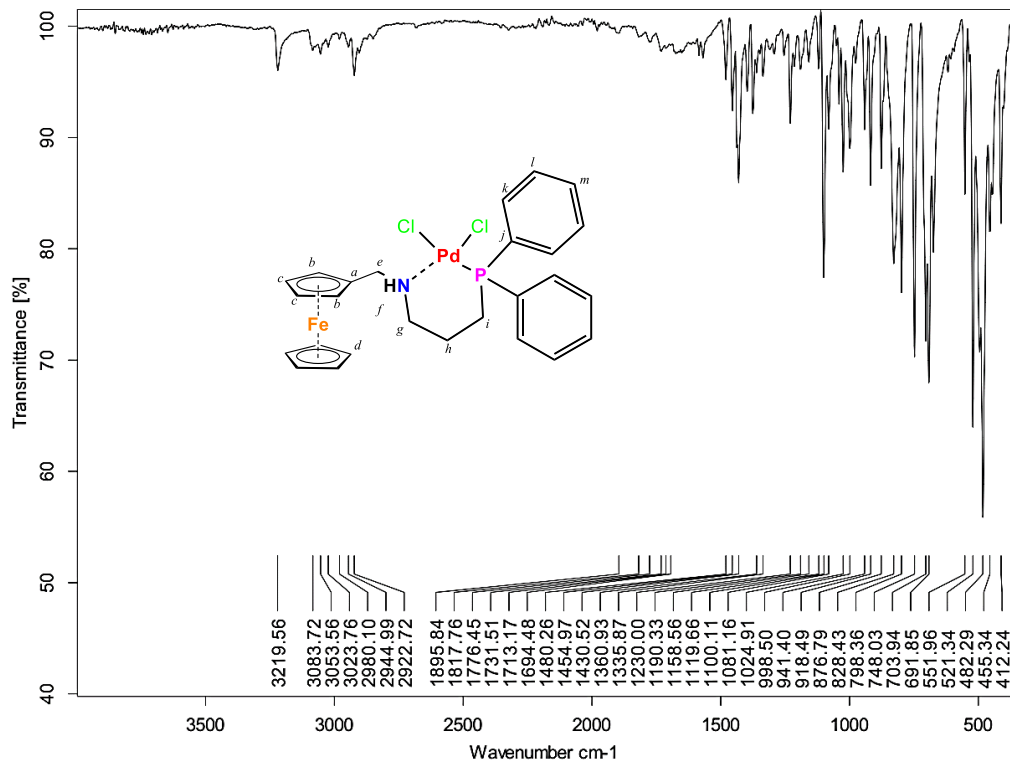
B29. Espectro COSY del compuesto (11)



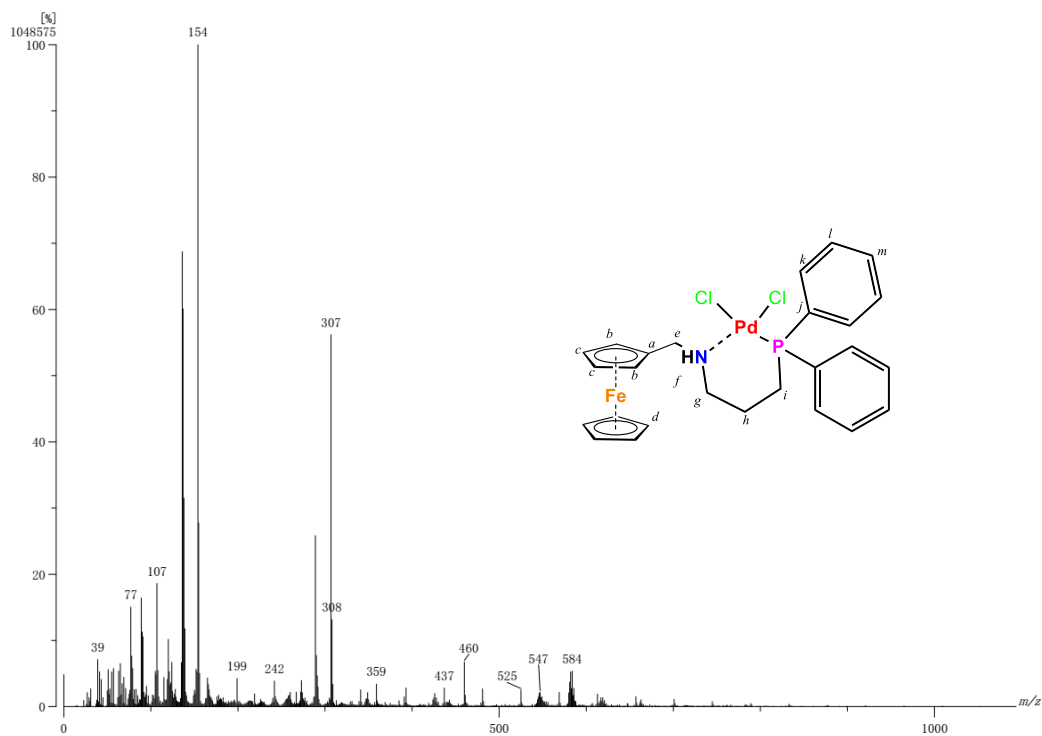
B30. Espectro NOESY del compuesto (11)



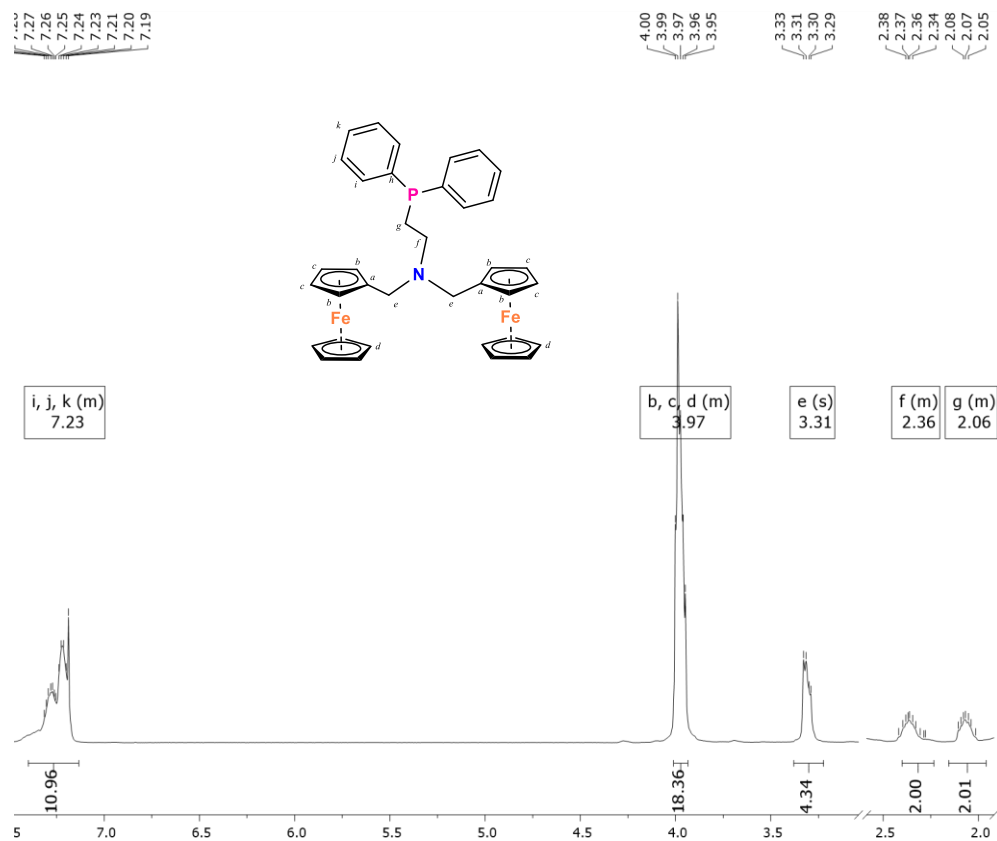
B31. Espectro HMBC del compuesto (11)



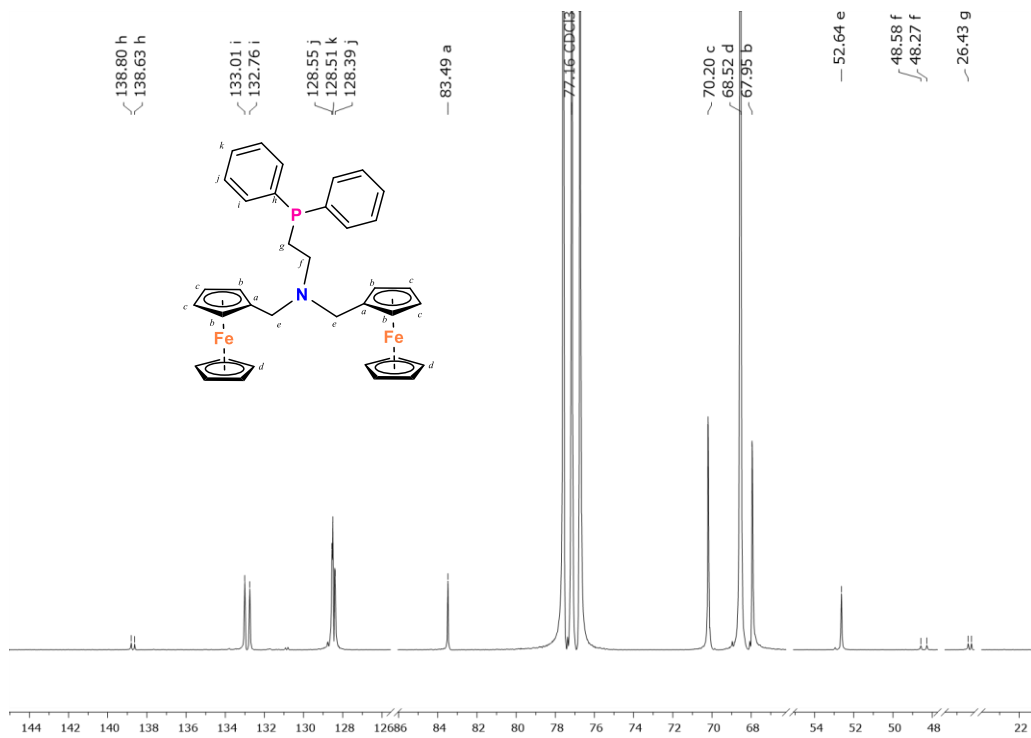
B32. Espectro IR-ATR del compuesto (11)



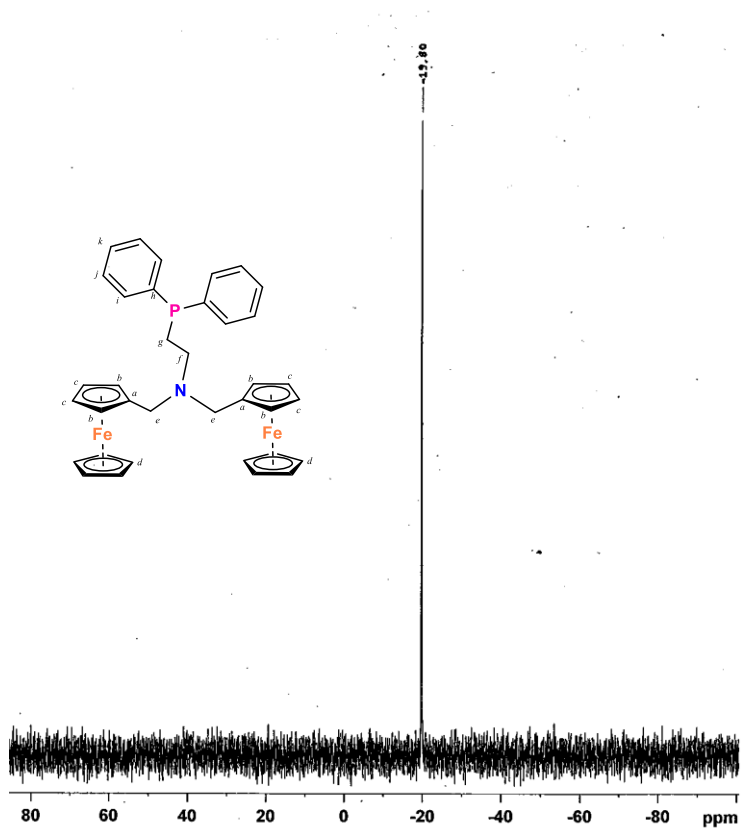
B33. Espectro de espectrometría de masas – FAB⁺ del compuesto (**11**)



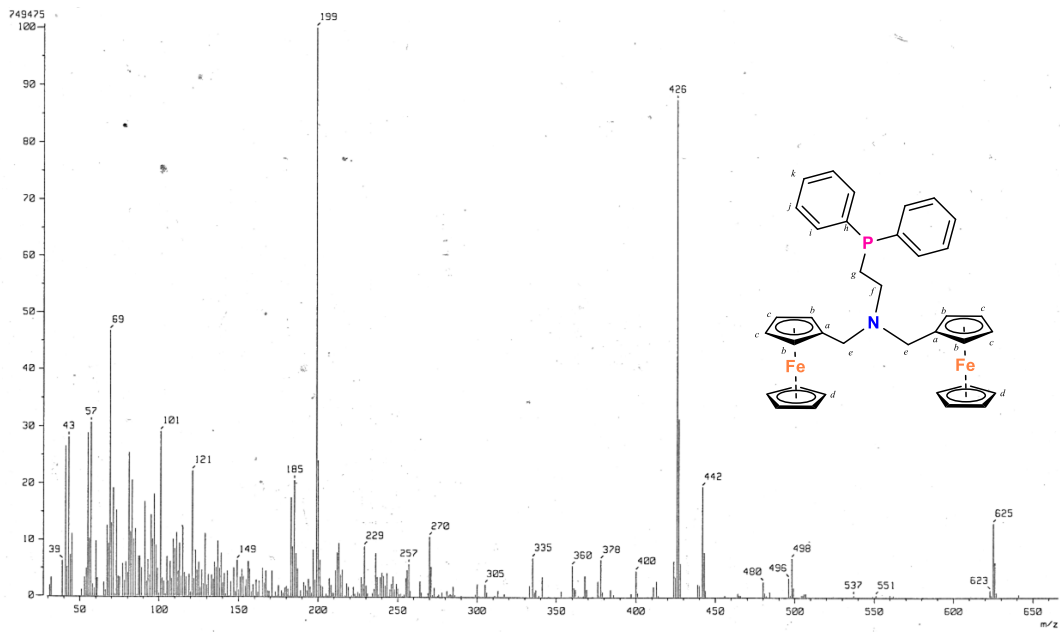
B34. Espectro RMN-¹H (CDCl₃, δ en ppm) del compuesto (**12**)



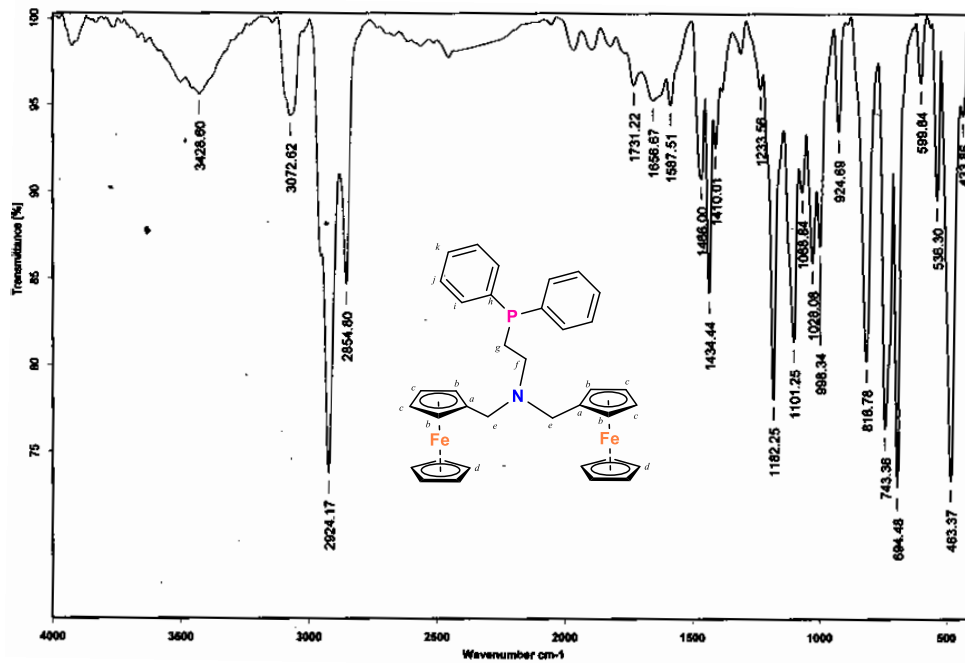
B35. Espectro RMN-¹³C (CDCl₃, δ en ppm) espectro del compuesto (**12**)



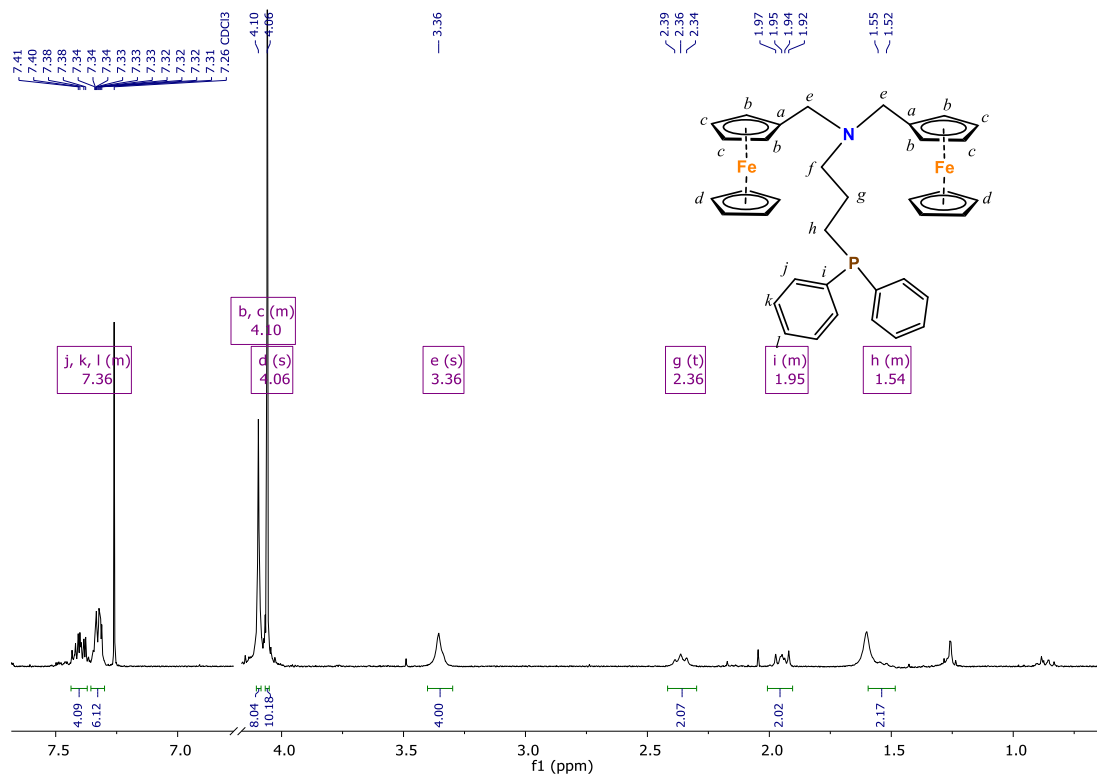
B36. Espectro RMN-³¹P (CDCl₃, δ en ppm) espectro del compuesto (**12**)



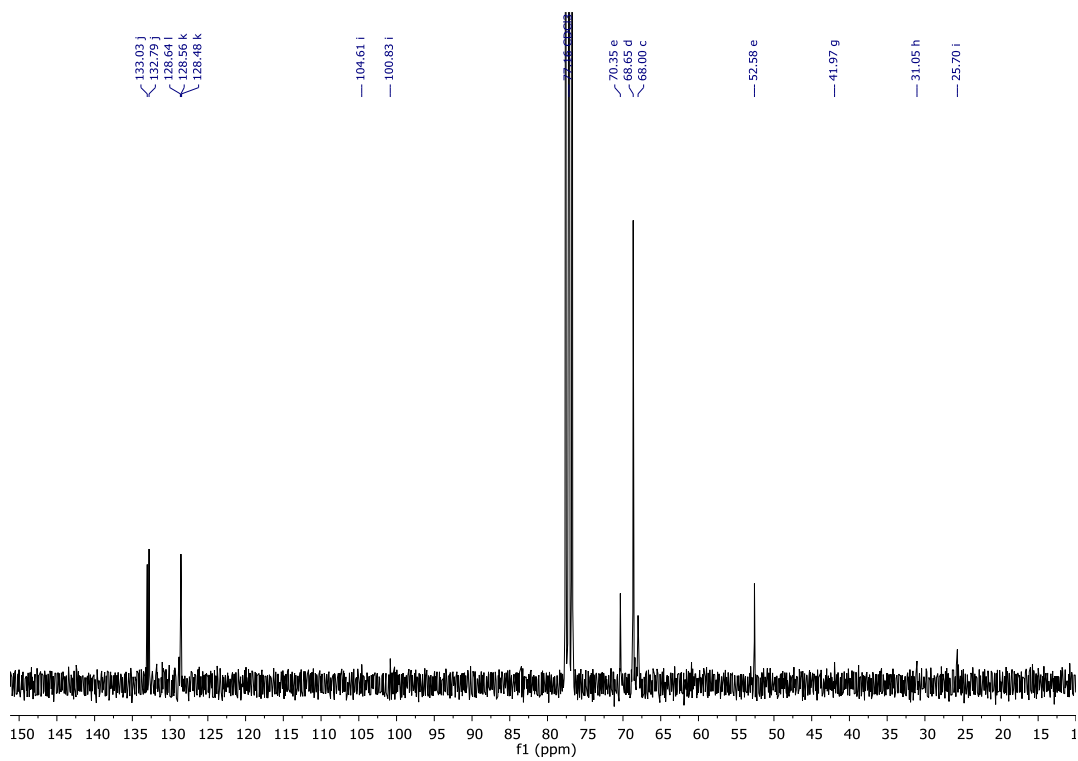
B37. Espectro de espectrometría de masas – FAB⁺ del compuesto (**12**)



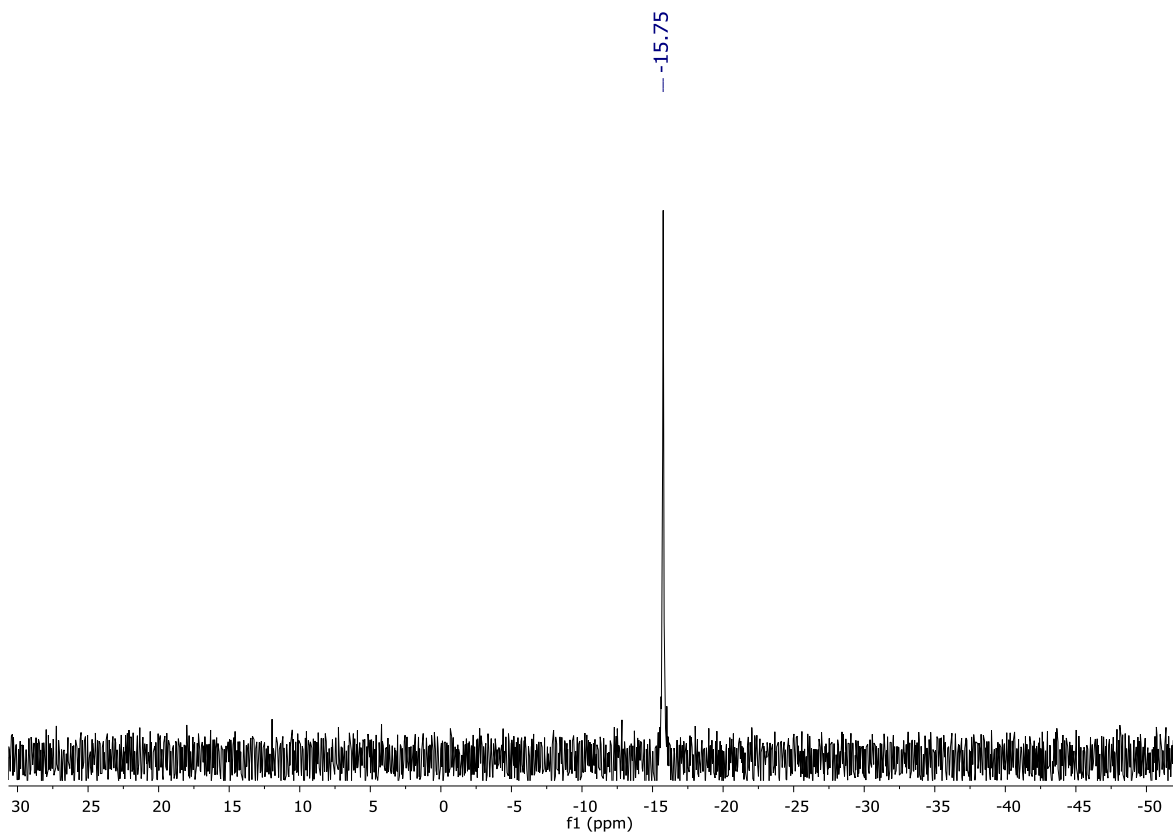
B38. Espectro IR-ATR del compuesto (**12**)



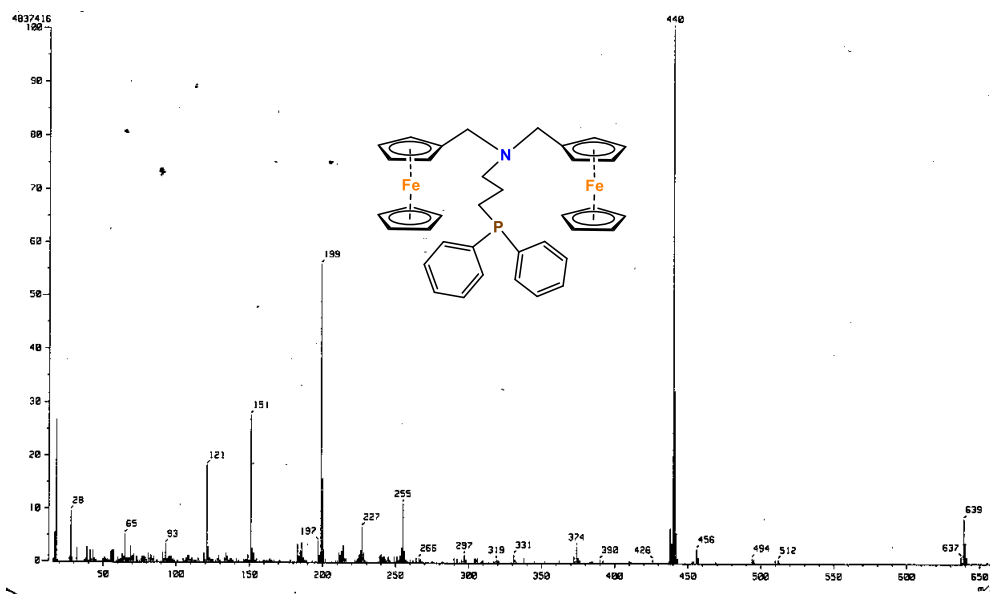
B39. Espectro RMN-¹H (CDCl₃, δ en ppm) del compuesto (**13**)



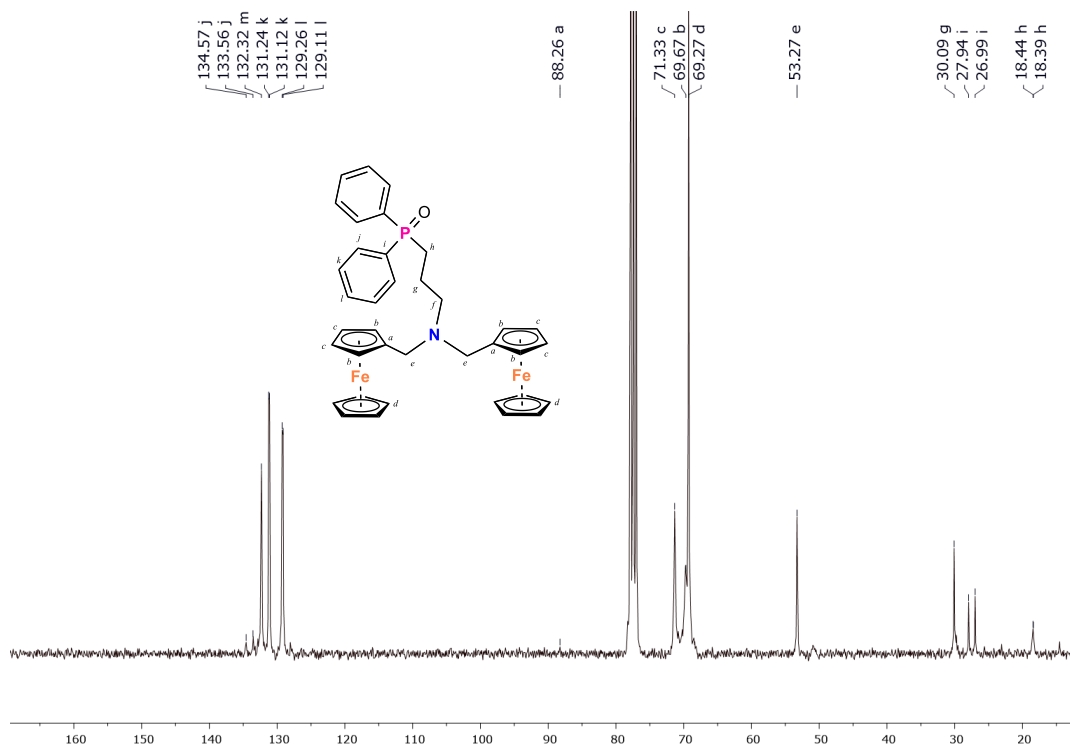
B40. Espectro RMN-¹³C (CDCl₃, δ en ppm) espectro del compuesto (**13**)



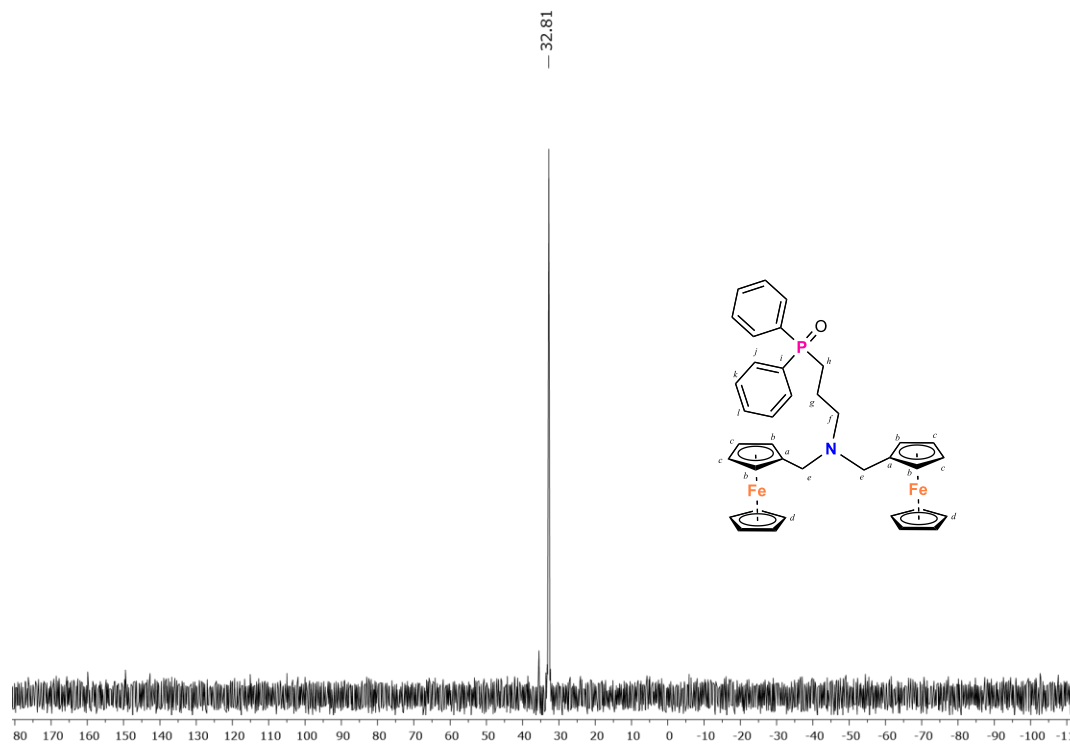
B39. Espectro RMN-³¹P (CDCl₃, δ en ppm) espectro del compuesto (**13**)



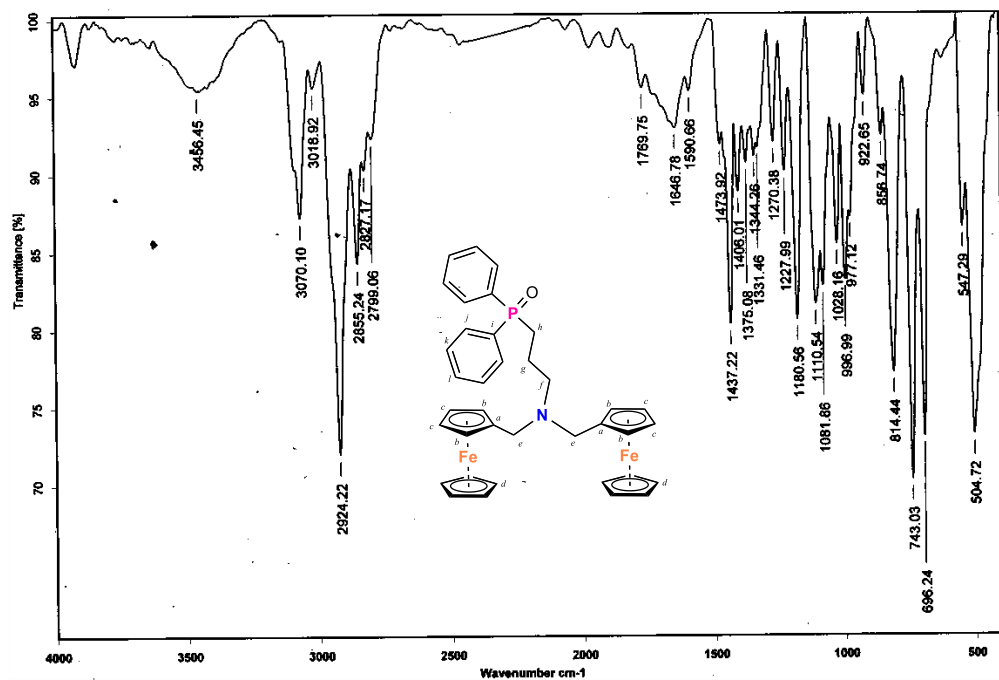
B40. Espectro de espectrometría de masas – FAB⁺ del compuesto (**13**)



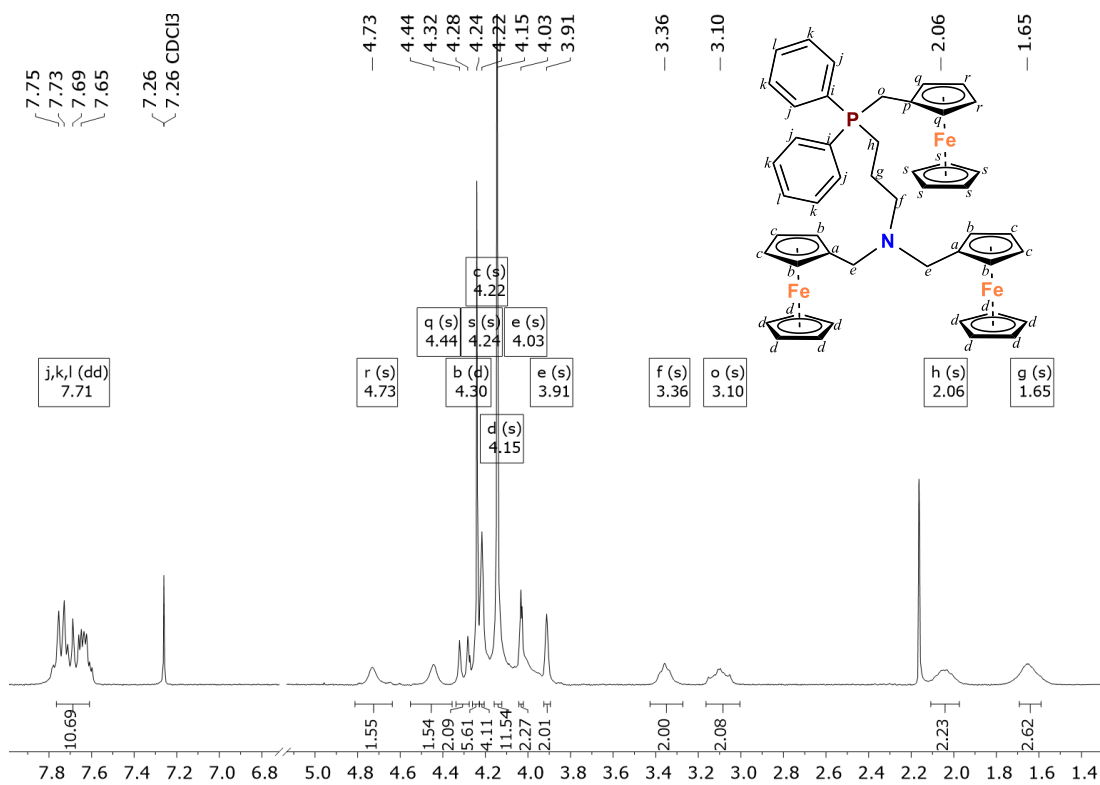
B43. Espectro RMN- ^{13}C (CDCl_3 , δ en ppm) espectro del compuesto (**13A**)



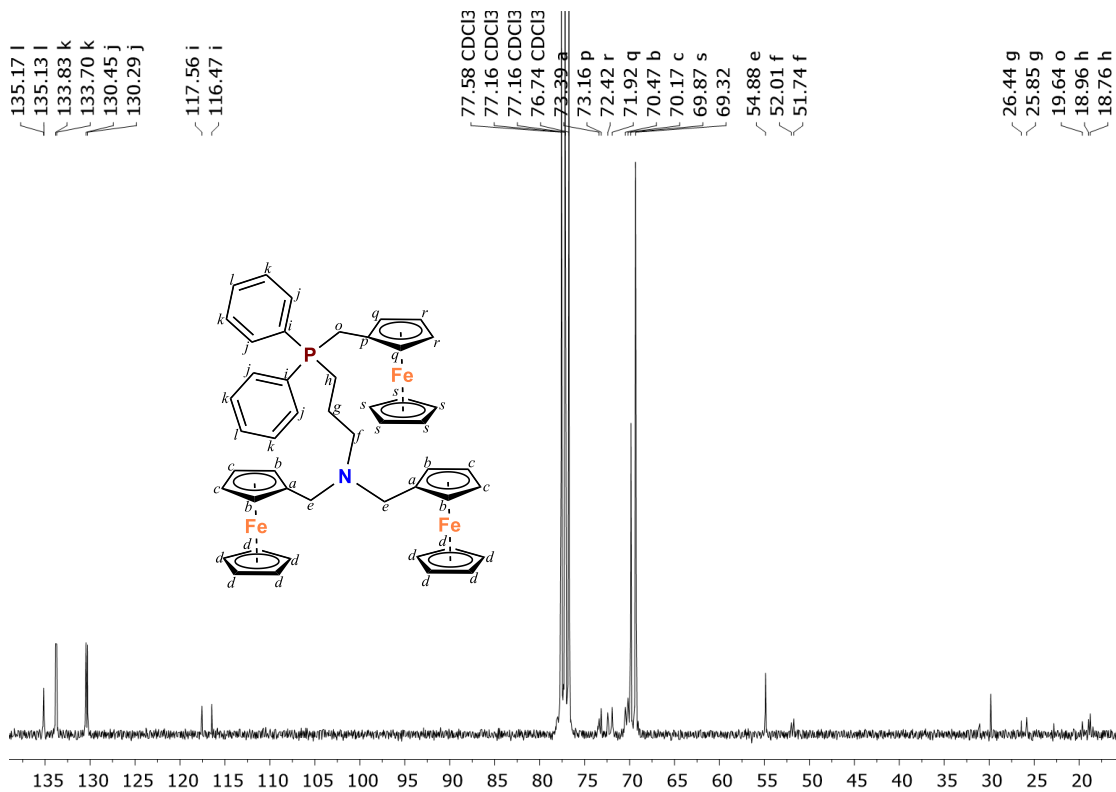
B44. Espectro RMN- ^{31}P (CDCl_3 , δ en ppm) espectro del compuesto (**13A**)



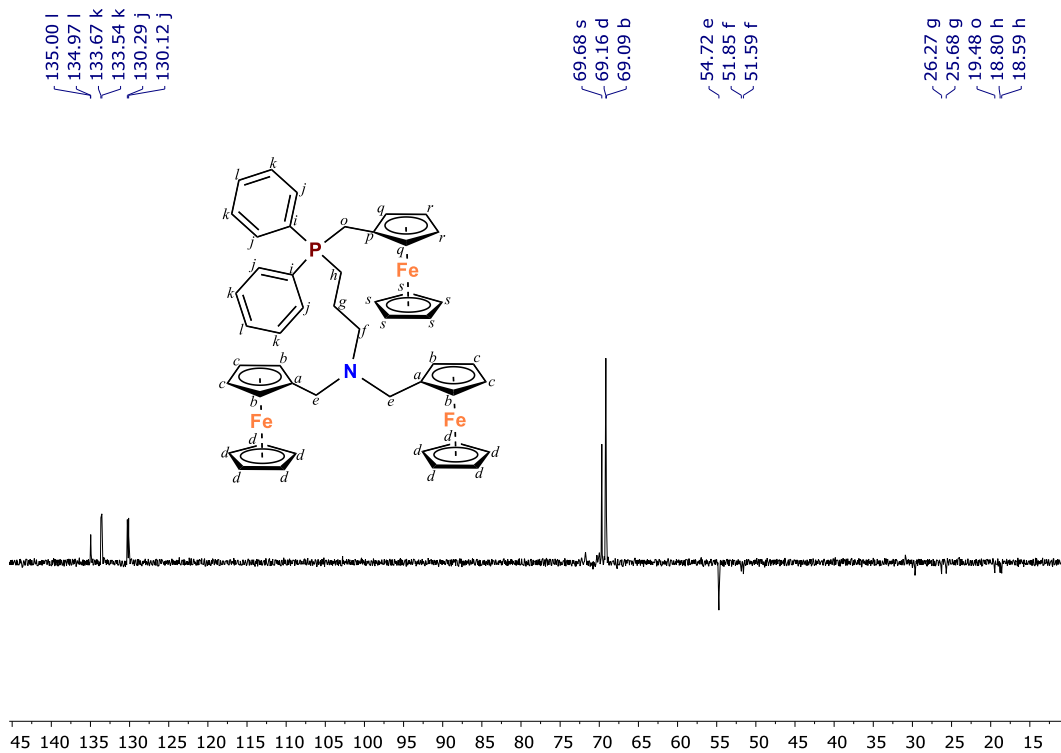
B45. Espectro IR-ATR del compuesto (13A)



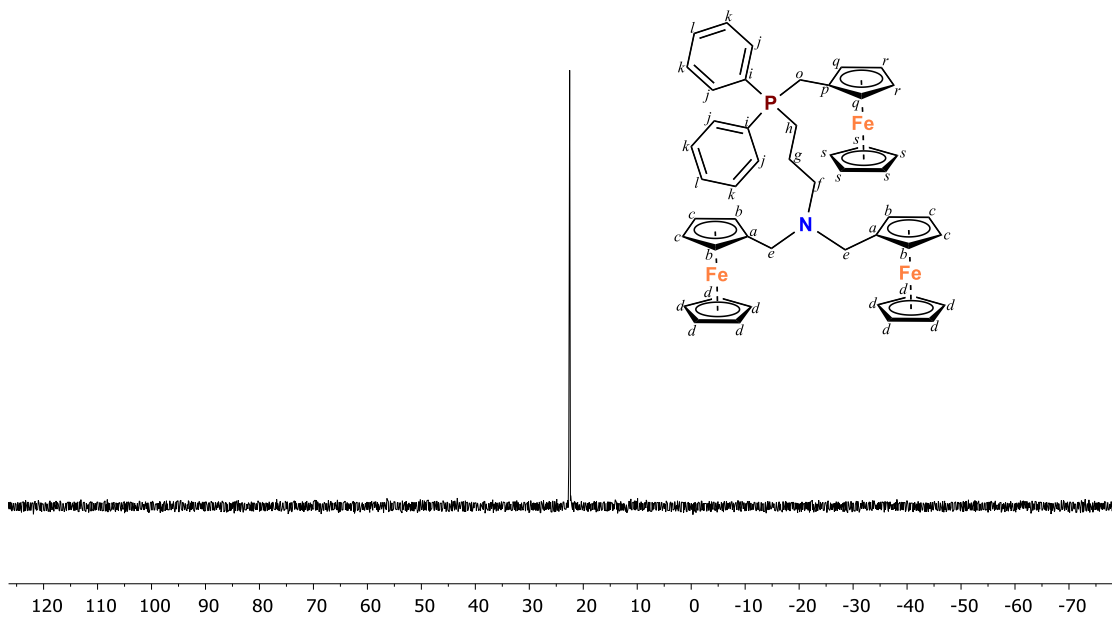
B46. Espectro RMN-¹H (CDCl₃, δ en ppm) del compuesto (13B)



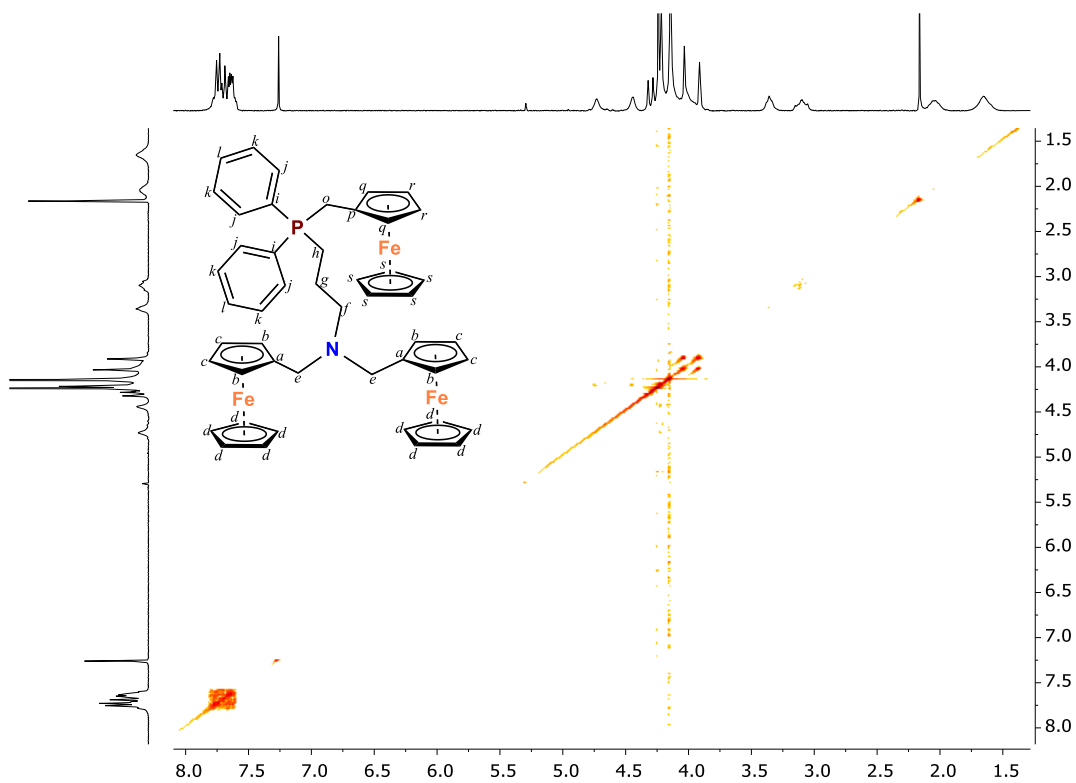
B47. Espectro RMN- ^{13}C (CDCl₃, δ en ppm) espectro del compuesto (**13B**)



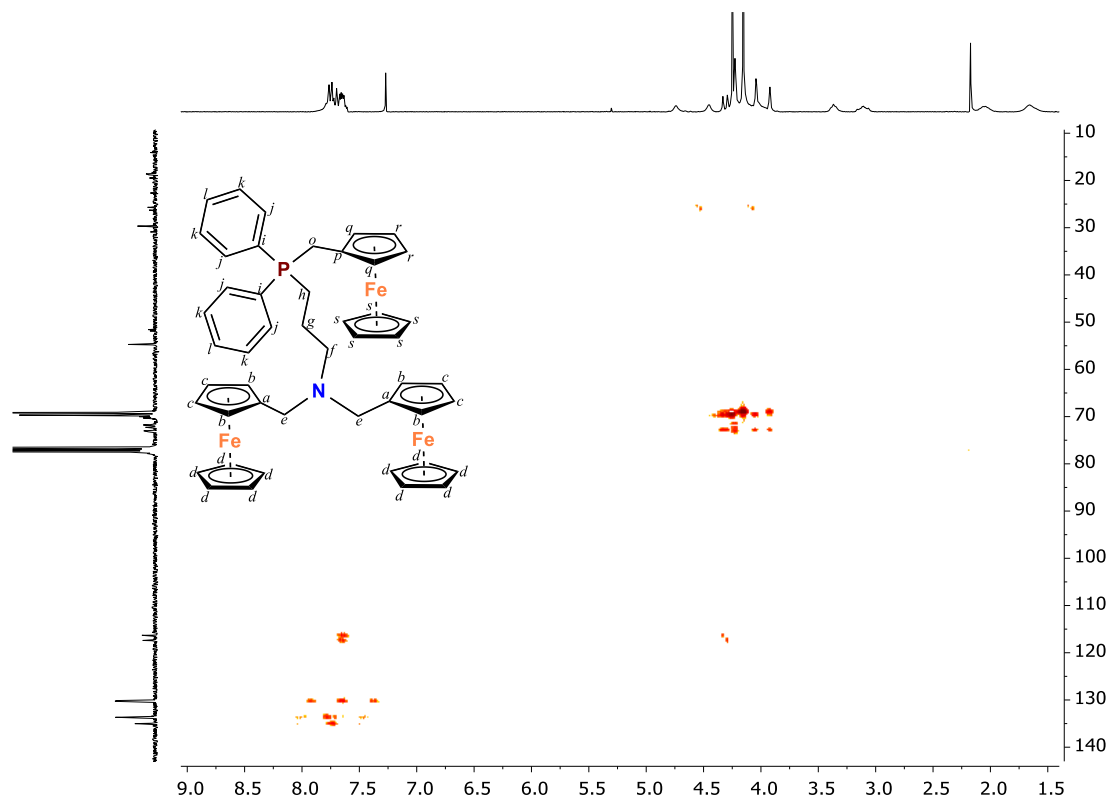
B48. Espectro RMN- DEPT-135 ^{13}C del compuesto (**13B**)



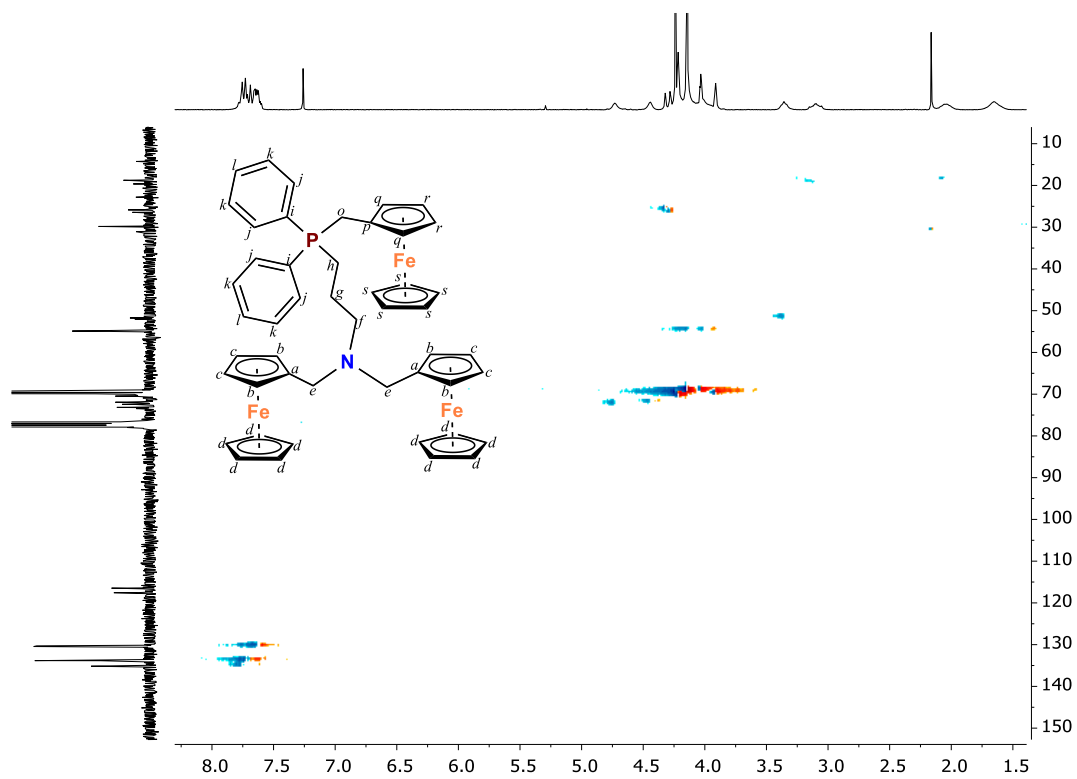
B49. Espectro RMN-³¹P (CDCl₃, δ en ppm) espectro del compuesto (**13B**)



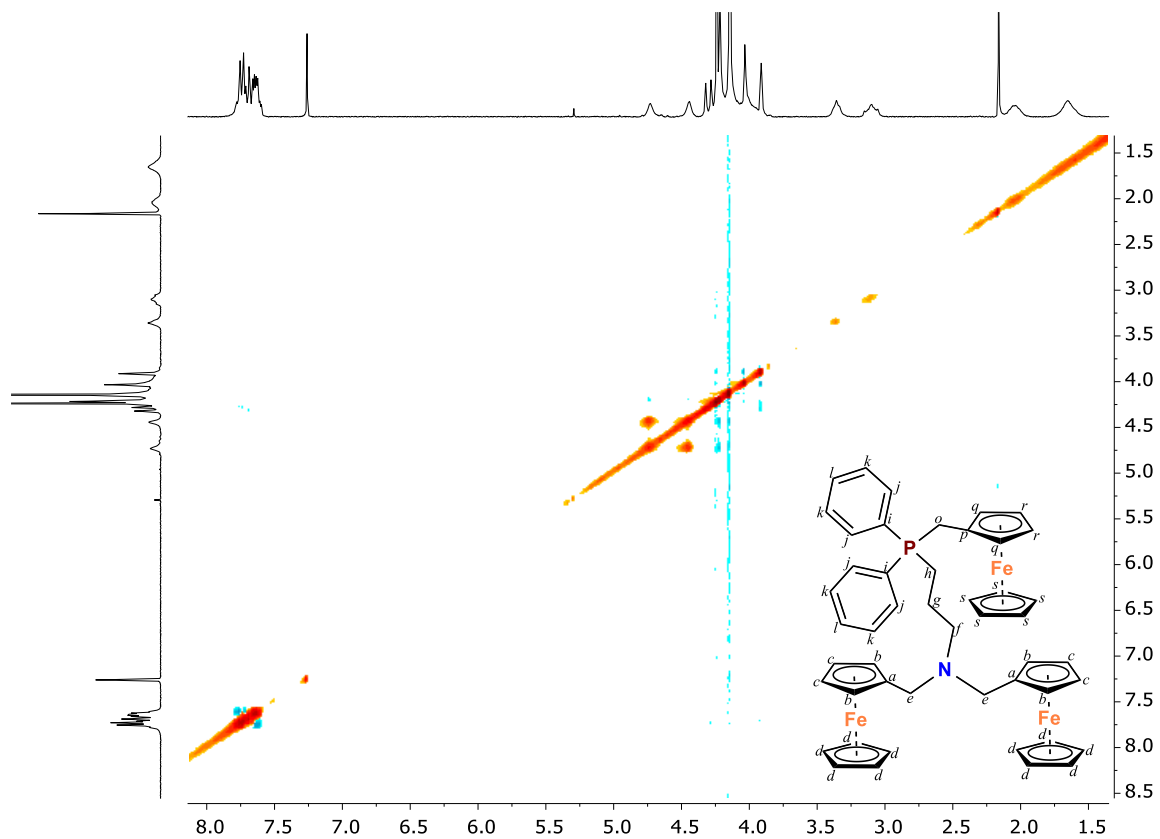
B50. Espectro COSY del compuesto (**13B**)



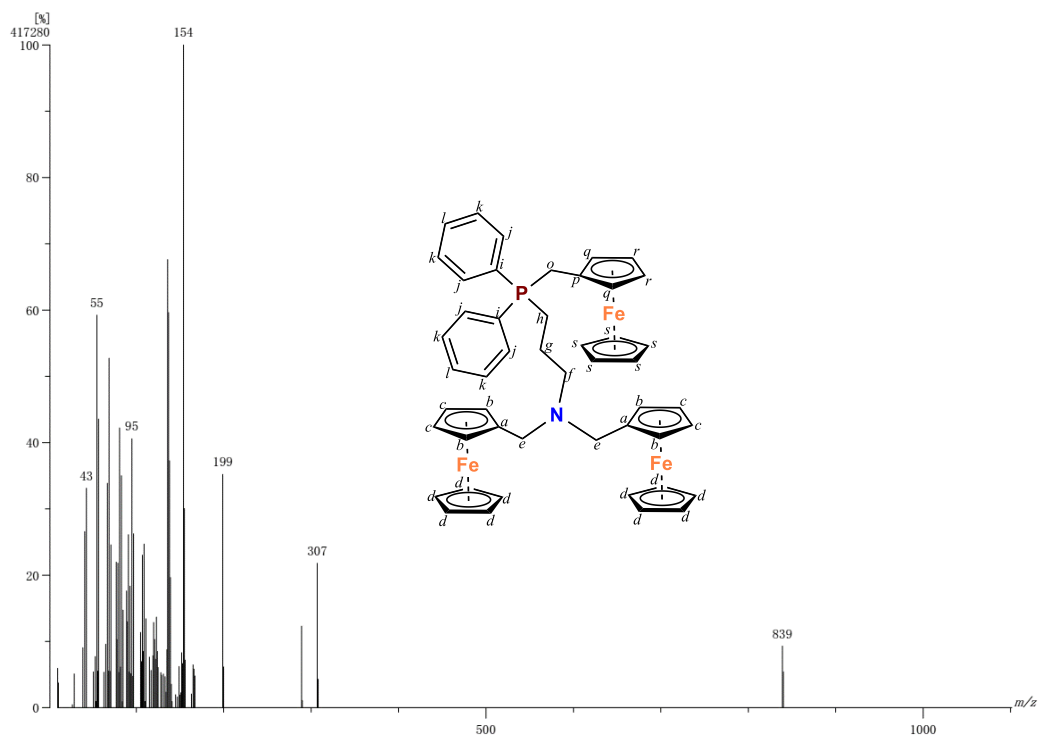
B51. Espectro HMBC del compuesto (**13B**)



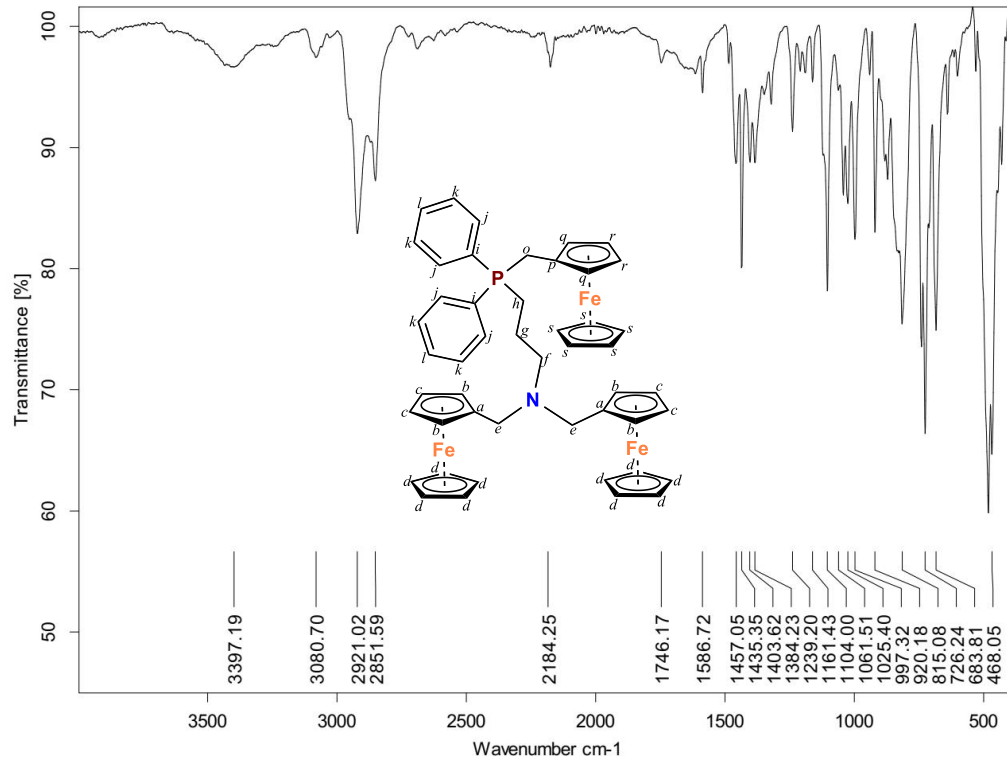
B52. Espectro HSQC del compuesto (**13B**)



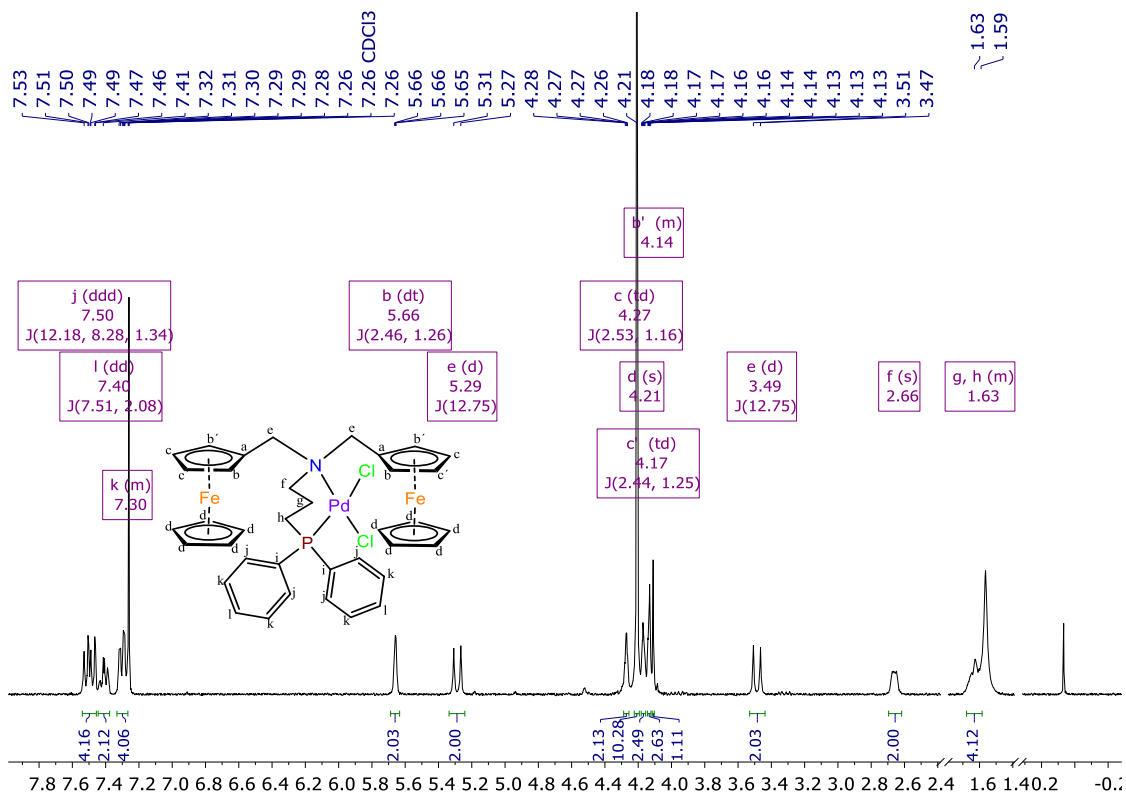
B53. Espectro NOESY del compuesto (**13B**)



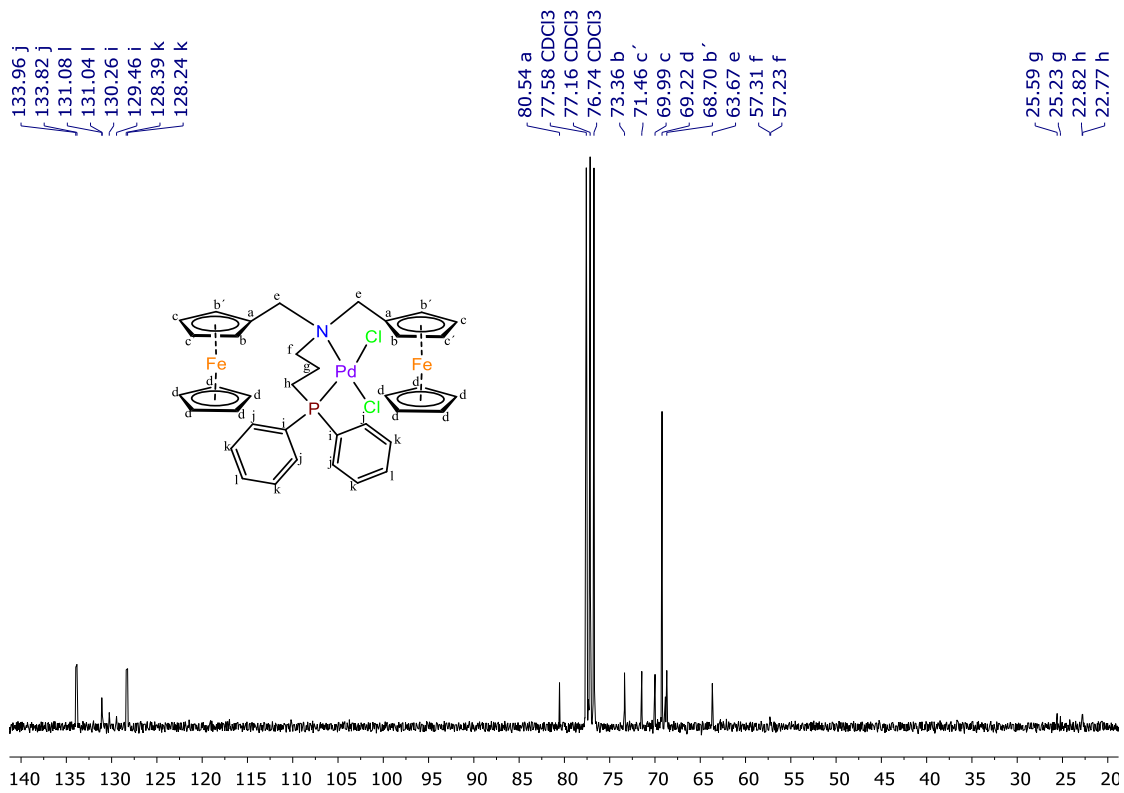
B54. Espectro de espectrometría de masas – FAB⁺ del compuesto (**13B**)



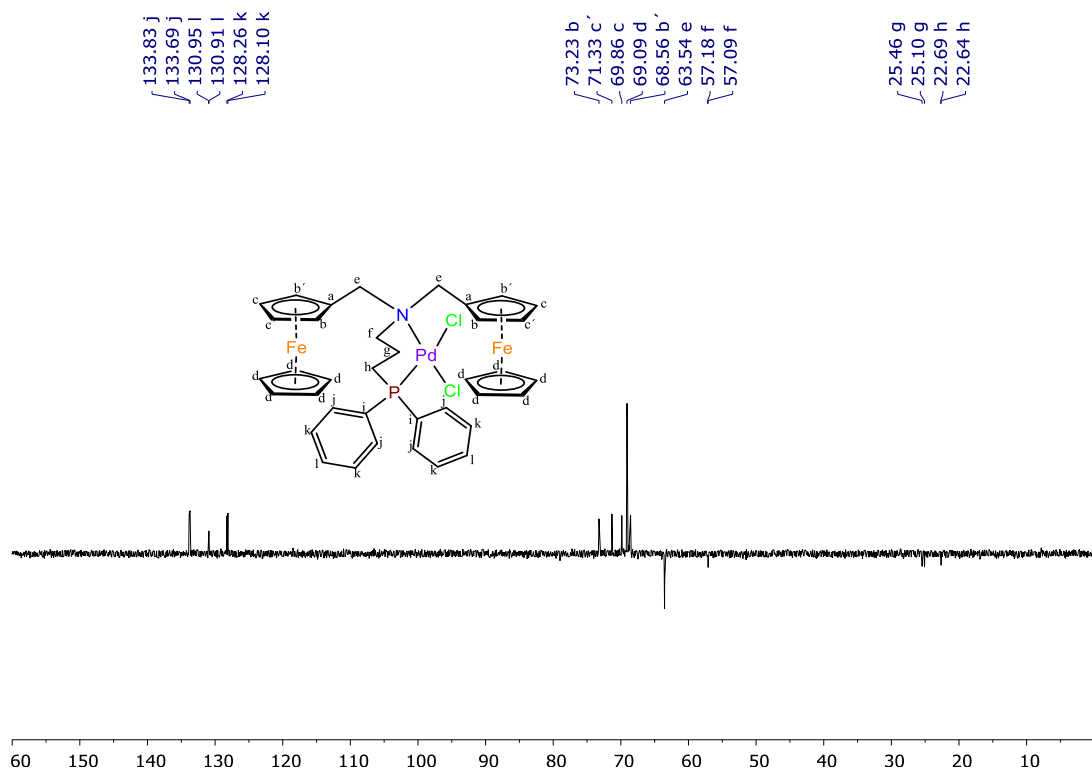
B55. Espectro IR-ATR del compuesto (13B)



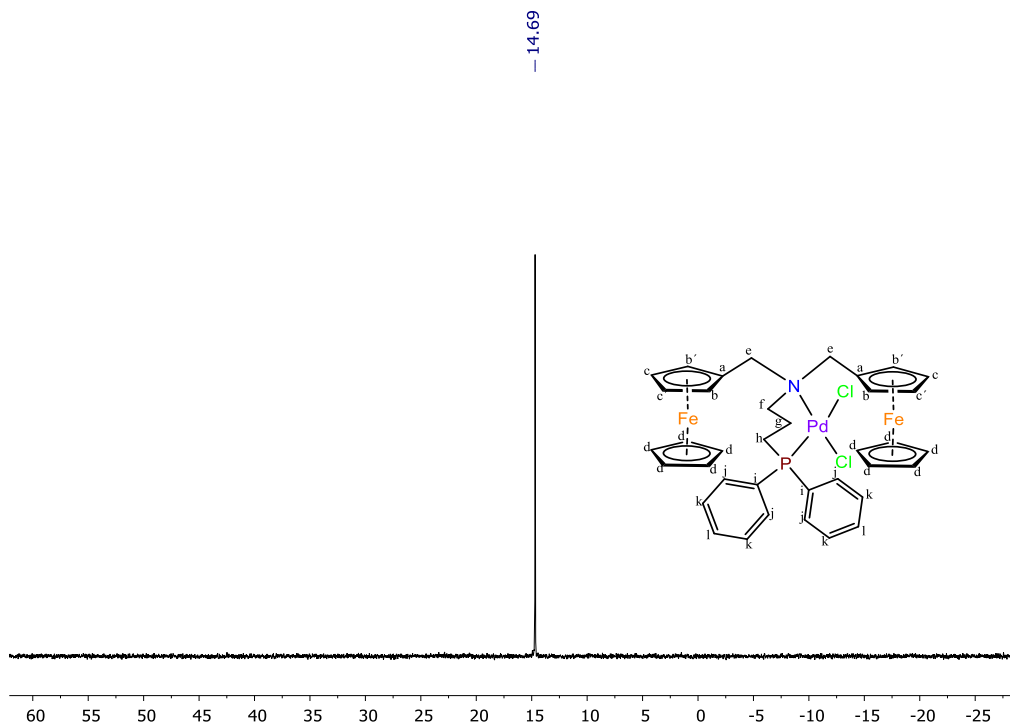
B56. Espectro RMN-¹H (CDCl₃, δ en ppm) del compuesto (15)



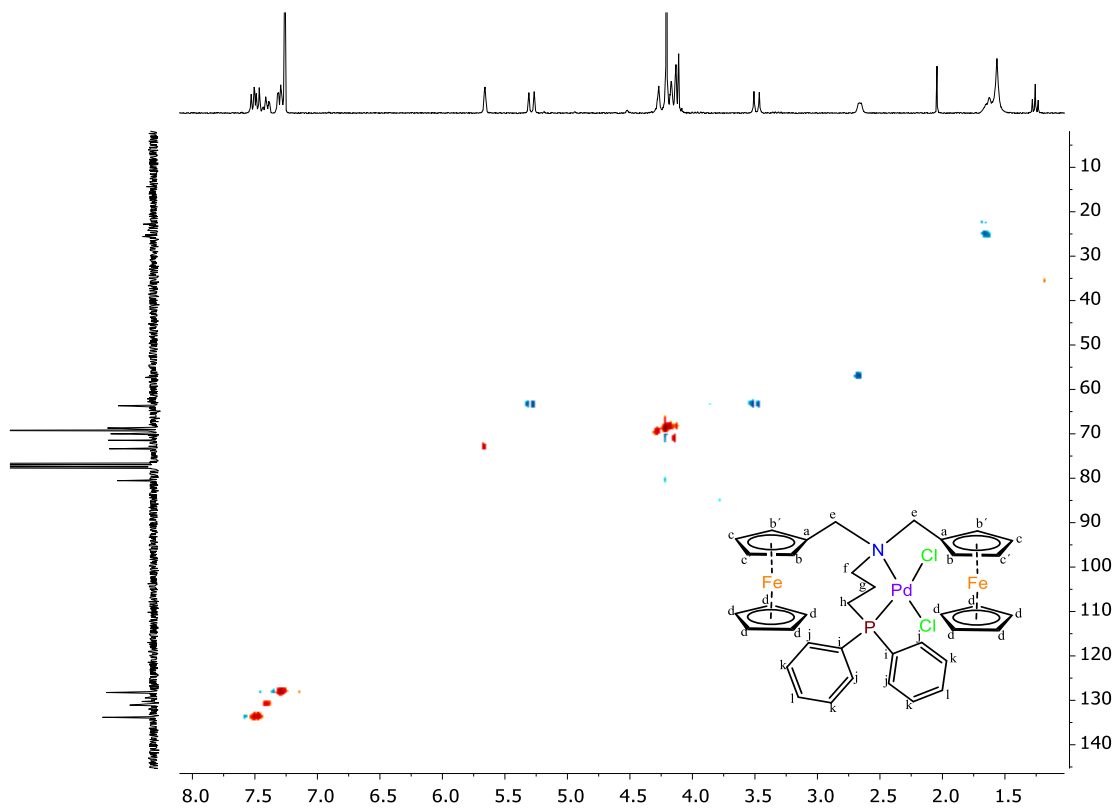
B57. Espectro RMN-¹³C (CDCl₃, δ en ppm) espectro del compuesto (**15**)



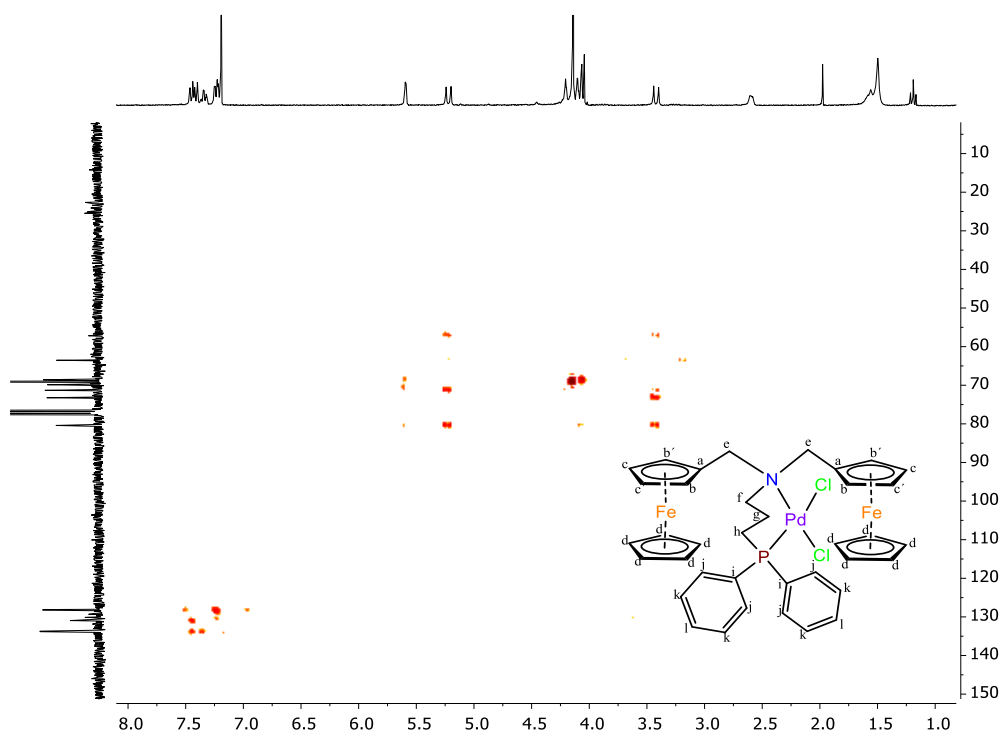
B58. Espectro RMN- DEPT-135 ¹³C del compuesto (**15**)



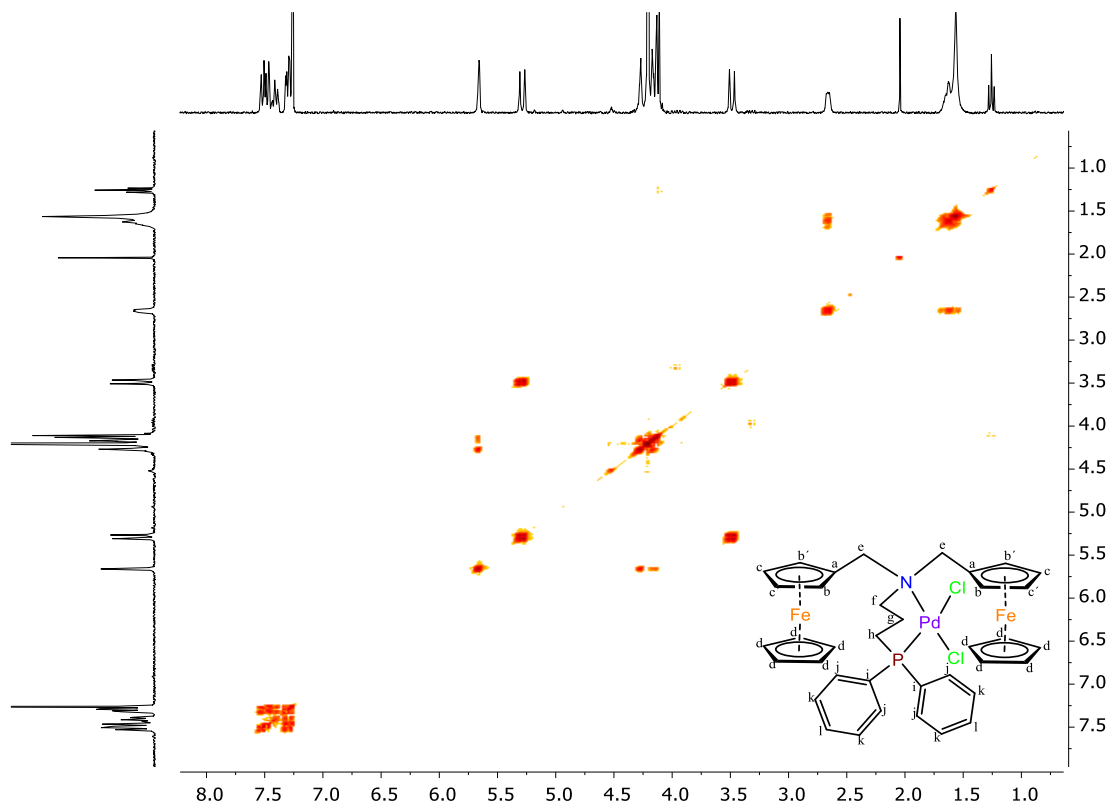
B59. Espectro RMN-³¹P (CDCl₃, δ en ppm) espectro del compuesto (**15**)



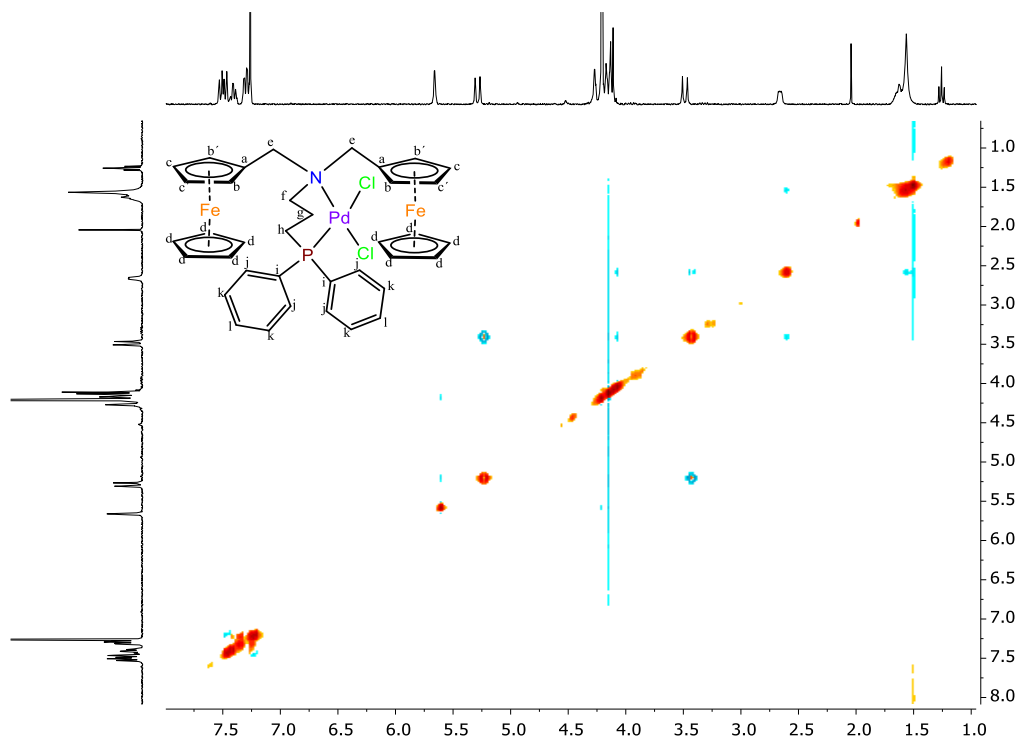
B60. Espectro HSQC del compuesto (**15**)



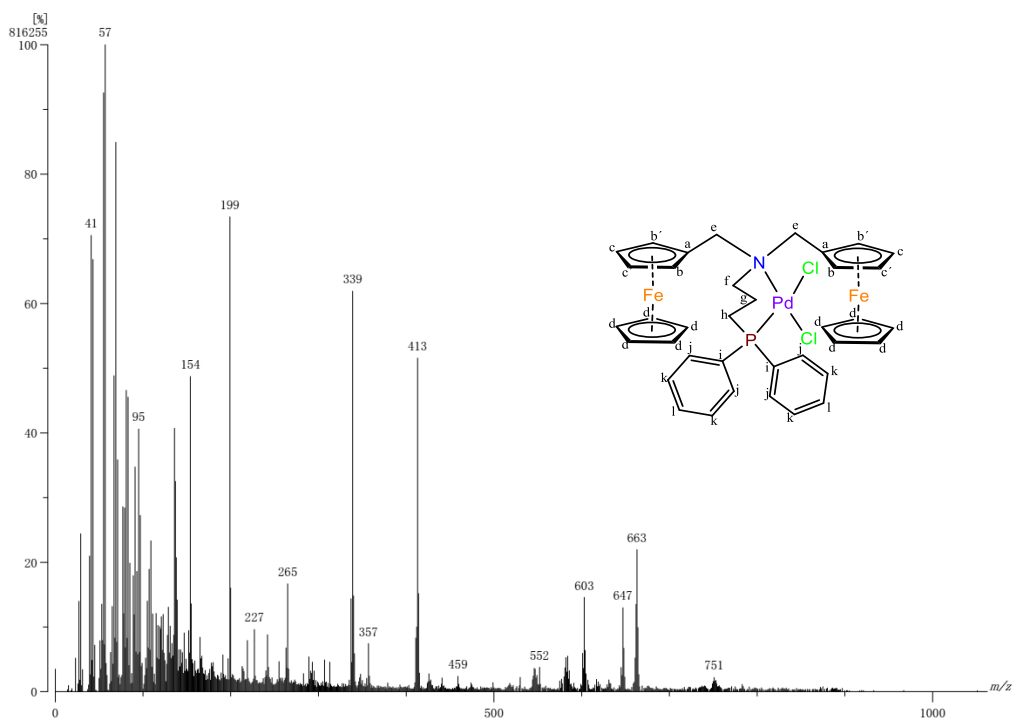
B61. Espectro HMBC del compuesto (15)



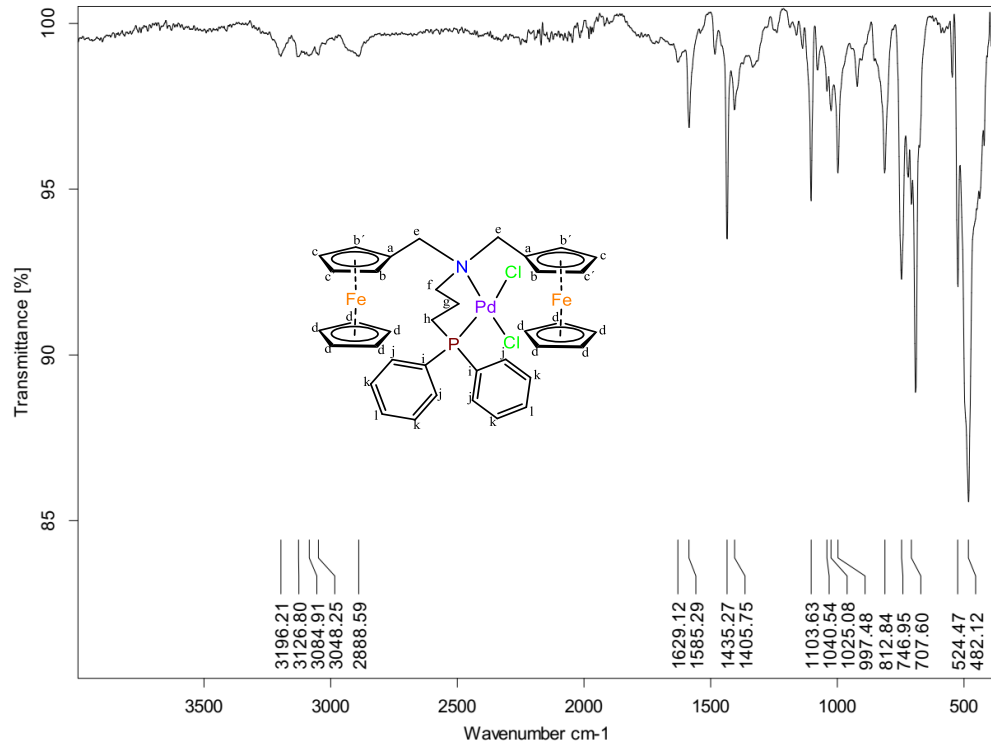
B62. Espectro COSY del compuesto (15)



B63. Espectro NOESY del compuesto (15)



B64. Espectro de espectrometría de masas – FAB⁺ del compuesto (15).



B65. Espectro IR-ATR del compuesto (15)

Referencias

- [1] Attar, S.; O'Brien Z.; Alhaddad H.; Golden, M. L.; Calderón-U. A. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. **2011**, *19*, 2055-2073.
- [2] Ratkovic, Z.; Juranic, Z. D.; Stanojkovic, T.; Manojlovic, D.; Vukicevic R. D.; Radulovic, N.; Joksovic M. D.; *Biorganic Chemistry*, **2010**, *38*, 26-32.
- [3] Mishra, S.; Tirkey, V.; Ghosh, A.; Dash, H. R.; Das, S.; Shukla M.; Saha, S.; Mobin, S. M.; Chatterjee, S.; *Journal of Molecular Structure*, **2015**, 162-172.
- [4] A.S. Georgopoulou, D.M.P. Mingos, A.J.P. White, D.J. Williams, B.R. Horrocks, A. Houlton, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **2000**, 2969-2974.
- [5] G. Gasser, I. Ott, N. Metzler-Nolte, *J. Med. Chem.* **54**, **2013**, 3-25.
- [6] M. A. Bennett, H. W. Kouwenhoven, J. Lewis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4570-4577. b) C. Defieber, M. A. Ariger, P. Moriel, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int.* **2007**, *46*, 3139. c) J. C. Lewis, A. M. Berman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2493. d) U. Fischbach, H. Ruegger, H. Grutzmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *18*, 2654-2667.
- [7] a) X. Luo, H. Zhang, H. Duan, Q. Liu, L. Zhu, T. Zhang, A. Lei, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 4571-4574. b) C. Zhuang, W. Zhang, C. Sheng, W. Zhang, C. Xing, Z. Miao, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 7762-7810. c) H. Zhang, X. Luo, K. Wongkhan, H. Duan, Q. Li, L. Zhu, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3823-3829.
- [8] a) R. B. Birari, S. Gupta, C. G. Mohan, K. K. Bhutani, *Phytomedicine* **2011**, *18*, 795-801. b) K. V. Sashidhara, G. R. Palnati, R. Sonkar, S. R. Avula, C. Awasthi, G. Bhatia, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *64*, 422-431.
- [9] a) P. Y. Qian, Y. J. Shang, Q. F. Teng, J. Chang, G. J. Fan, X. Wei, R. R. Li, H. P. Li, X. J. Yao, F. Dai, B. Zhou, *Food Chem.* **2011**, *126*, 241-248. b) N. A. Shakil, M. K. Singh, M. Sathiyendiran, J. Kumar, J. C. Padaria, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *59*, 120-131.
- [10] a) J. Mojzis, L. Varinska, G. Mojzisova, I. Kostova, L. Mirossay, *Pharmacol. Res.* **2008**, *57*, 259-265. b) M. A. Aziz, S. E. Park, G. A. A. Rahma, M. A. Sayed, Y. Kwon, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *69*, 427-438. c) Y. L. N. Murthy, K. P. Suhasini, A. S. Pathania, S. Bhushan, Y. N. Sastry, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *62*, 545.
- [11] a) M. Chen, T. G. Theander, S. B. Christensen, L. Hviid, L. Zhai, A. Kharazmi, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1994**, *38*, 1470-1475. b) K. Kaur, M. Jain, R. P. Reddy, R. Jain, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 3245-3264.
- [12] a) S. Lopez, M. V. Castelli, S. Zacchino, J. N. Dominguez, G. Lobo, J. Charris, J. C. C. Coetrs, J. C. Ribas, C. Devia, A. M. Rodrigues, R. D. Enriz, *Bioorg. Med. Chem.* **2001**, *9*, 1999-2013. b) H. N. Sohly, A. S. Joshi, A. C. Nimrod, L. A. Walker, A. M. Clark, *Planta Med.*, **2001**, *67*, 87-89.
- [13] a) Z. Xu, G. Bai, C. Dong, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 5694. b) B. Meric, K. Kerman, D. Ozkan, P. Kara, A. Erdem, O. Kucukoglu, E. Erciyas, M. Ozsoz, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2002**, *30*, 1339.
- [14] C. Sulpizio, J. Breibeck, A. Rompel, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 497-524.
- [15] a) J. M. Devi, P. Tharmaraj, S. K. Ramakrishnan, K. Ramachandran, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 852-856. b) M. Mu-thukumar, P. Viswanathamurthi, *Appl. Organometal. Chem.* **2009**, *23*, 78-85. c) R. Prajapati, S. K. Dubey, R. Gaur, R. K. Koiri, B. K. Maurya, S. K. Trigun, L. Mishra, *Polyhedron* **2010**, *29*, 1055-1061. d) R. Křikavová, J. Vančo, Z. Trávníček, J. Hutýra, Z. Dvořák, *J. Inorg. Biochem.* **2016**, *163*, 8-17.
- [16] a) B. Papenfuhs, T. Dirnberger, H. Werner, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 205-213. b) T. Dirnberger, H. Werner, *Organometallics* **2005**, *24*, 5127-5139.
- [17] A. Marcuzzi, A. Linden, W. Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 976-987.
- [18] a) J. Muzart, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *20*, 3779-3790. b) X. Li, P. Chen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2005**, *24*, 4810-4815. c) A. G. Jarvis, Tesis PhD., Multidentate phosphino-alkene ligands and their late-transition metal complexes. **2011**, University of York. d) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, K. Garcés, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2008**, *27*, 4680-4690.

- [19] a) A. Trujillo, F. Ocayo, V. Artigas, J. C Santos, P. J. Ulloa, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, M. Fuentealba, C. A. Escobar, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 437-441. b) G. Singh, A. Arora, S. Rani, P. Kalra, M. Kumar, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 3637-3647. c) A. Kamal, K. Kumar, V. Kumar, R. K. Mahajan, *Electrochim. Acta* **2014**, *145*, 307-313.
- [20] a) R. Prasath, P. Bhavana, S. Weng, R. T. J. Tiekink, *Organomet. Chem.* **2013**, *726*, 62-70. b) R. Raja, A. Sainia, J. Gutb, P. J. Rosenthal, V. Kumar, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *95*, 230-239. c) A. Singha, J. Gutb, P. J. Rosenthal, V. Kumar, *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *125*, 269-277. d) Z. Ratkovic, Z. D. Juranic, T. Stanojkovic, D. Manojlovic, R. D. Vukicevic, N. Radulovic, M. D. Joksovic, *Bioorg. Chem.* **2010**, *38*, 26-32.
- [21] a) S. Attar, Z. O'Brien, H. Alhaddad, M. L. Golden; A. C.-Urrea, *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 2055-2073. b) E. Erasmus, *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *378*, 95-101. c) S. E. Bajwa, Hybrid Multidentate Phosphinealkene Ligands for Transition Metal Coordination Chemistry and Catalysis. Thesis, **2012**, University of York. d) A. Shah, R. Qureshi, A. M. Khan, R. A. Khera, F. L. J. Ansari, *Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 447-451. e) S. Khanapure, M. Jagadale, P. Bansode, P. Choudhari and G. Rashinkar, *J. Mol. Struct.*, **2018**, *1173*, 142-147.
- [22] a) M. A. Bennett, H. W. Kouwenhoven, J. Lewis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4570-4577. b) C. Defieber, M. A. Ariger, P. Moriel, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int.* **2007**, *46*, 3139. c) J. C. Lewis, A. M. Berman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2493. d) U. Fischbach, H. Ruediger, H. Grutzmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *18*, 2654-2667.
- [23] APEX2 Software Package, Bruker AXS Inc., USA, Madison, **2005**.
- [24] a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3-8. b) A. L. Spek, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 9-18.
- [25] a) S. Lopez, M. V. Castelli, S. Zacchino, J. N. Dominguez, G. Lobo, J. Charris, J. C. C. Coetres, J. C. Ribas, C. Devia, A. M. Rodrigues, R. D. Enriz, *Bioorg. Med. Chem.* **2001**, *9*, 1999-2013. b) H. N. Sohly, A. S. Joshi, A. C. Nimrod, L. A. Walker, A. M. Clark, *Planta Med.*, **2001**, *67*, 87-89.
- [26] a) Z. Xu, G. Bai, C. Dong, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 5694. b) B. Meric, K. Kerman, D. Ozkan, P. Kara, A. Erdem, O. Kucukoglu, E. Erciyas, M. Ozsoz, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2002**, *30*, 1339.
- [27] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li.; M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 16 Revision B.01, **2016**.
- [28] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *120*, 215-241.
- [29] a) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3094. b) G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110.
- [30] C. T. Campos, F. E. Jorge, *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 167-173.
- [31] T. A. Keith, AIMAll; TK Gristmill Software: **2014**, Overland Park, KS.
- [32] a) C. L. Firme, O. A. C. Antunes, P. M. Esteves, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 129-133. b) C. Outeiral, M. A. Vincent, Á. M. Pendás, P. L. A. Popelier, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5517-5529. c) J. Solís-Huitrón, N. Villarreal, D. Martínez-Otero, J. E. Barquera-Lozada, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6958-6967.
- [33] a) M. A. Blanco, A. M. Pendás, E. J. Francisco, *Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1096-1109. b) A. M. Pendás, M. Kohout, M. A. Blanco, E. Francisco, Modern Charge-Density Analysis; (Eds.: C. Gatti, P. Macchi), Springer Netherlands, **2011**, 303-358.

- [34] a) E. Erasmus, J. C. Swarts, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 2862-2873. b) K. C. Kemp, E. Fourie, J. Conradie, J. C. Swarts, *Organometallics* **2008**, *27*, 353-362.
- [35] a) J. Mojzsis, L. Varinska, G. Mojzsisova, I. Kostova, L. Mirossay, *Pharmacol. Res.* **2008**, *57*, 259-265. b) M. A. Aziz, S. E. Park, G. A. A. Rahma, M. A. Sayed, Y. Kwon, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *69*, 427-438. c) Y. L. N. Murthy, K. P. Suhasini, A. S. Pathania, S. Bhushan, Y. N. Sastry, *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *62*, 545.
- [36] a) M. Chen, T. G. Theander, S. B. Christensen, L. Hviid, L. Zhai, A. Kharazmi, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1994**, *38*, 1470-1475. b) K. Kaur, M. Jain, R. P. Reddy, R. Jain, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 3245-3264.
- [37] a) Z. Xu, G. Bai, C. Dong, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 5694. b) B. Meric, K. Kerman, D. Ozkan, P. Kara, A. Erdem, O. Kucukoglu, E. Erciyas, M. Ozsoz, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2002**, *30*, 1339. C. Sulpizio, J. Breibeck, A. Rempel, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 497-524.
- [38] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2658-2666.
- [39] (a) K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *182*, 19-65; (b) M. Witt, H. W. Roesky, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 1163-1181.
- [40] P. Bhattacharyya, P. B. J. Parr, A. M. Slawin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 3609.
- [41] P. Espinet, K. Soulantica, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *499*, 193-195.
- [42] (a) A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 4575; (b) P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, J. D. Woollins, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3675; (c) A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 1283; (d) A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, J. D. Woollins, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 1579.
- [43] L. Crociani, G. Bandoli, A. Dolmella, M. Basato, B. Corain, *Eur. J. Chem.*, **1998**, 1811.
- [44] (a) A. Del Zotto, W. Baratta, M. Ballico, E. Herdtweck, P. Rigo, *Organometallics*, **2007**, *26*, 5636; (b) E. Shirakawa, Y. Nakao, Y. Murota, T. Hiyama, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *670*, 132; (c) G. L. Crossetti, C. A. Filgueiras, R. A. Howie, J. L. Wardell, C. M. Ziglo, *Acta Cryst.*, **2001**, *C57*, 1279; (d) O. del Campo, A. Carbayo, J. V. Cuevas, G. Garcia-Herbaso, A. Munoz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2254; (e) H. M. Thibault, B. E. G. Lucier, R. W. Schurko, F. G. Fontaine, *Dalton Trans.*, **2009**, 7701.
- [45] S. Barlow, L. M. Henling, M. W. Day, W. P. Schaefer, J. C. Green, T. Hascall, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6285-6296.
- [46] (a) D. P. Catsoulacos, B. R. Steele, G. A. Hempoulos, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 4575; (b) A. Scrivanti, M. Bertoldini, U. Matteoli, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *235*, 12.
- [47] (a) M. Kopmowski, R. M. Sebastian, V. Maraval, *Organometallics*, **2002**, *21*, 4680; (b) B. Crociani, S. Antonaroli, V. Beghetto, U. Matteoli, A. Scrivanti, *Dalton Trans.*, **2003**, *11*, 2194.
- [48] T. Mahamo, M. M. Mogorosi, J. R. Moss, S. F. Mapolie, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, G. S. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **2012**, *703*, 34-42.
- [49] (a) Z. Weng, S. Teo, T. S. A. Hor, *Acc. Chem. Rev.*, **2007**, *40*, 676-684; (b) A. Scrivanti, V. Beghetto, U. Matteoli, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 5861; (c) Z. Weng, S. Teo, L. L. Koh, T. S. A. Hor, *Organometallics*, **2004**, *23*, 4342-4345.
- [50] M. T.-Gusowska, A. Gagor, E. Coetsee, E. Erasmus, H. C. Swart, J. C. Swarts, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *745*, 393-403.
- [51] B. Shaabani, Zohreh Shaghghi, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 3259-3264.
- [52] A. Arques, D. Aunon, P. Molina, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 4337-4340.
- [53] (a) V. Rosa, A. P. S. Gaspari, F. Folgosa, C. M. Cordas, P. Tavares, T. S.-Silva, S. Barroso, T. Aviles, *New J. Chem.*, **2018**, *42*, 3334-3343; (b) M. R. Dahlby, A. A. Purchel, P. V. Solntsev, G. T. Rohde, Y. V. Zatsikha, V. N. Nemykin, *Can. J. Chem.*, **2014**, *92*: 739-749; (c) B. Shaabani, Z. Shaghghi, *Appl. Organometal. Chem.*, **2011**, *25*, 317-322.
- [54] J.-F. Gong, D.-W. Wang, Y.-H. Zhang, Y. Zhu, Y.-J. Wu, *Inorganica Chim. Acta*, **2006**, *359*, 2115-2120.
- [55] J.-F. Gong, Y.-H. Zhang, X.-h. Fan, D.-W. Wang, M.-p. Song, Y.-J. Wu, *CHEM RES CHINESE U.*, **2007**, *23*, 683-687.

- [56] K. R. Reddy, C.-L. Chen, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, J.-T. Chen, S.-T. Liu, *Organometallics*, **1999**, *18*, 2574-2576.
- [57] (a) C. Lopez, R. Bosque, X. Solans, M. Font-Bardia, *New J. Chem.*, **1998**, *22*, 977-982. (b) R. Bosque, M. Font-Bardia, C. López, J. Sales, J. Silver, X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 747-752.
- [58] I. Fernández, M. J. Mancheño, M. G.-Gallego, M. A. Sierra, *Organometallics* **2004**, *23*, 1851-1856.
- [59] APEX3, SAINT & SADABS. Software Package, Bruker AXS Inc., USA, Madison, **2016**.
- [60] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.*, **2009**, *42*, 339-341.
- [61] I. Fernández, M. J. Mancheño, M. G.-Gallego, M. A. Sierra, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1851-1856.
- [62] A. Albinati, F. Lianza, H. Berger, P. S. Pregosin, H. Rieger, R. W. Kunz, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, *4*, 478-486.