

# UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA



**Università degli Studi di Padova**  
**Dipartimento di Scienze Chimiche**

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE MOLECOLARI  
INDIRIZZO SCIENZE CHIMICHE  
CICLO XX

**INTERAZIONI ELETTRONICHE METALLO-METALLO IN COMPLESSI  
BIMETALLICI E TRIMETALLICI DI LEGANTI POLICICLICI AROMATICI DI  
STRUTTURA FLESSIBILE E RIGIDA**

**Direttore della Scuola :** Ch.mo Prof. Maurizio Casarin

**Supervisore :** Ch.mo Prof. Alberto Ceccon

**Dottorando :** Alessandro Donoli

31 gennaio 2008



INTERAZIONI ELETTRONICHE METALLO-METALLO IN COMPLESSI  
BIMETALLICI E TRIMETALLICI DI LEGANTI POLICICLICI AROMATICI DI  
STRUTTURA FLESSIBILE E RIGIDA

## INDICE

<i>Esposizione Riassuntiva</i>	I	
<i>Summary</i>	V	
 <i>Capitolo I: Introduzione</i>		
1.1	Introduzione	3
1.2	Trasferimento elettronico intramolecolare	5
1.3	La teoria di Marcus ed Hush	6
1.4	Principali tecniche utilizzate per lo studio dell'interazione <i>donor-acceptor</i>	14
	1.4.1 Elettrochimica	14
	1.4.2 Cristallografia a raggi-X	16
	1.4.3 Spettroscopia IR	16
1.5	Molecole modello	17
	1.5.1 Donatore e accettore di natura metallica: complessi bimetallici metallorganici	18
	1.5.2 Donatore di natura organica e accettore di natura metallica: complessi monometallici metallorganici	22
	1.5.3 Donatore e accettore di natura organica	24
1.6	Complessi trimetallici	25
	1.6.1 Complessi trimetallici di coordinazione di rutenio (II) angolati e un esempio di complesso metallorganico di ferro "star-shaped"	28
	IN QUESTA TESI...	33

---

*Capitolo II: Complessi monometallici di struttura ferrocenil-indenica e ferrocenil-benzotiofenica*

<i>Introduzione</i>	39
2.1 Sintesi dei complessi ferrocenil-indenici	39
2.1.1 Sintesi dei complessi 3-ferrocenil-indene ( <b>1</b> ) e 2-ferrocenil-indene ( <b>2</b> )	39
2.1.2 Sintesi dei complessi (3-ferrocenil)-esametilindene ( <b>3</b> ) (2-ferrocenil)-esametilindene ( <b>5</b> ) e (2-ferrocenil)-tetrametilindene ( <b>4</b> )	41
2.1.2.1 Sintesi del 2,3,4,5,6,7-esametilindan-1-one	41
2.1.2.2 Sintesi del 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-one	42
2.1.2.3 Sintesi del 4,5,6,7-tetrametilindan-2-one	45
2.1.2.4 Reazione tra Li-ferrocene e corrispondenti indanoni metilati (procedura di Plenio)	47
2.1.3 Le rese delle sintesi dei complessi monometallici ferrocenil-indenici	48
2.2 Sintesi dei complessi ferrocenil-benzotiofenici	49
2.2.1 Sintesi dei complessi 3-ferrocenil-benzotiofene ( <b>1-S</b> ) e 2-ferrocenil-benzotiofene ( <b>2-S</b> )	49
2.3 Strutture molecolari	50
2.4 Elettrochimica	52
2.5 Spettroscopia ottica	55
2.6 Conclusioni	64

*Capitolo III: Complessi bimetallici Fe/Cr di struttura ferrocenil-indenica*

<i>Introduzione</i>	67
3.1 Sintesi dei complessi eterobimetallici Fe/Cr ferrocenil-indenici	67
3.2 Strutture molecolari	69
3.3 Elettrochimica	71
3.4 Spettroscopia ottica	74
3.4.1 Indagine nella regione spettrale del IR	74
3.4.2 Indagine nella regione spettrale del <i>near</i> -IR	76
3.5 Conclusioni	80

---

 Capitolo IV: Complesso trimetallico: *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Trindene-triide]

<i>Introduzione</i>	83
4.1 Sintesi dei complessi <i>sin</i> e <i>anti</i> -[(FeCp) <sub>3</sub> Td]	83
4.2 Sintesi del complesso monometallico [FeCp)TdH <sub>2</sub> ]	87
4.3 Struttura molecolare	90
4.4 Elettrochimica	91
4.5 Spettroscopia UV-Vis e <i>near</i> -IR	93
4.6 Conclusioni	98
 CONCLUSIONI FINALI	 99

## Capitolo V: Parte Sperimentale

5.1 Procedura generale	103
5.2 Strumentazione utilizzata	103
5.3 Complessi ferrocenil-indenici e ferrocenil-benzotiofenici	106
5.3.1 Sintesi del (2-ferrocenil)-indene ( <b>2</b> )	106
5.3.2 Sintesi del (3-ferrocenil)-benzotiofene ( <b>1-S</b> )	107
5.3.3 Sintesi del (2-ferrocenil)-benzotiofene ( <b>2-S</b> )	108
5.3.4 Sintesi del (3-ferrocenil)-esametilindene ( <b>3</b> )	108
5.3.5 Sintesi del (2-ferrocenil)-tetrametilindene ( <b>4</b> )	109
5.3.6 Sintesi del (2-ferrocenil)-esametilindene ( <b>5</b> )	112
5.4 Sintesi dei sali tetrafluoroborati dei cationi <b>1<sup>+</sup>-5<sup>+</sup></b>	115
5.5 Sintesi dei complessi bimetallici Fe/Cr	117
5.5.1 [η <sup>6</sup> -(3-ferrocenil)indene]-Cr(CO) <sub>3</sub> ( <b>1-FeCr</b> )	118
5.5.2 [η <sup>6</sup> -(2-ferrocenil)indene]-Cr(CO) <sub>3</sub> ( <b>2-FeCr</b> )	119
5.5.3 [η <sup>6</sup> -1,2,4,5,6,7-esametil-(3-ferrocenil)indene]-Cr(CO) <sub>3</sub> ( <b>3-FeCr</b> )	120
5.5.4 [η <sup>6</sup> -4,5,6,7-tetrametil-(2-ferrocenil)indene]-Cr(CO) <sub>3</sub> ( <b>4-FeCr</b> )	121
5.5.5 [η <sup>6</sup> -1,3,4,5,6,7-esametil-(2-ferrocenil)indene]-Cr(CO) <sub>3</sub> ( <b>5-FeCr</b> )	121
5.6 Sintesi dei complessi <i>anti</i> -[(FeCp) <sub>3</sub> Td] e [(FeCp)TdH <sub>2</sub> ]	123
5.6.1 1,3,4,5,6,7,9-esabromo-2-3-4-5-6-7-8-9-ottaidro-1H-trindene	123
5.6.2 Sintesi del diidro-1H-trindene	124
5.6.3 Sintesi del complesso [CpFe( <i>fluorene</i> )]PF <sub>6</sub>	125

5.6.4	Sintesi del complesso <i>anti</i> -[(FeCp) <sub>3</sub> Td]	126
5.6.5	Sintesi del complesso monometallico [(FeCp)TdH <sub>2</sub> ]	127
5.7	Sintesi del tetrabutylammonio tetrakis(pentafluorofenil)-borato	128
5.8	Sintesi degli ossidanti chimici	130
	<i>Bibliografia</i>	133
	<i>Pubblicazioni</i>	139

INTERAZIONI ELETTRONICHE METALLO-METALLO IN COMPLESSI  
BIMETALLICI E TRIMETALLICI DI LEGANTI POLICICLICI AROMATICI DI  
STRUTTURA FLESSIBILE E RIGIDA

Esposizione Riassuntiva

Negli ultimi anni un grande sforzo nel campo della ricerca scientifica è stato rivolto alla realizzazione e allo studio di molecole coniugate legate all'unità ferrocenilica in quanto esse possono essere utilizzate come *building-blocks* per la sintesi di sistemi poliferrocenilici coniugati o come materiali di partenza per la preparazione di nuovi complessi omo- ed etero-bimetallici con proprietà fisiche innovative. Questi derivati ferrocenilici coniugati rappresentano inoltre degli ottimi modelli per lo studio della comunicazione elettronica tra due unità collegate attraverso un ponte idrocarburico insaturo (spaziatore) in termini di modulazione di proprietà elettroniche e di reattività dei materiali.

Complessi costituiti da un metallo connesso attraverso un ponte idrocarburico insaturo ad una unità ferrocenilica, che può fungere da gruppo elettron-donatore o accettore a seconda del suo stato di ossidazione, possono mostrare nuove ed interessanti proprietà che dipendono non solo dalla struttura del legante a ponte ma anche dallo stato di ossidazione del Fe.

L'analisi secondo il modello di Hush delle bande di assorbimento IVCT (*inter valence charge transfer*) nel vicino infrarosso dei complessi a valenza mista (MV), ottenuti per ossidazione monoelettronica chimica o elettrochimica dei complessi bimetallici neutri, ha evidenziato come l'intensità dell'accoppiamento elettronico è fortemente dipendente dalla struttura e dalla stereochimica del legante a ponte che connette i metalli e come essa incrementi se lo spaziatore è forzato ad adottare una geometria planare.

Mentre l'indagine dei processi di trasferimento elettronico in sistemi bimetallici è stata largamente sviluppata nel passato ed è tuttora molto attiva, lo studio dei processi di trasferimento elettronico in sistemi monometallici costituiti da una unità ferrocenilica e un residuo organico insaturo ha ricevuto minore attenzione. In questi sistemi l'ossidazione dell'unità ferrocenilica la rende gruppo accettore e il residuo organico gruppo donatore provocando la comparsa di bande nella regione del

vicino infrarosso attribuibili al trasferimento elettronico dal gruppo arilico al ferricinio.

Il modello di trasferimento elettronico di Hush, sviluppato per l'interpretazione delle bande di assorbimento IVCT in complessi bimetallici e in sistemi puramente organici, è stato di recente utilizzato per l'interpretazione delle bande di assorbimento LMCT (*Ligand to Metal Charge Transfer*) e MLCT (*Metal to Ligand Charge Transfer*) in complessi monometallici in cui il trasferimento elettronico avviene tra il residuo organico e il gruppo metallico. A tale scopo sono stati preparati i seguenti complessi: (2-ferrocenile)-indene, (2-ferrocenile)-tetrametilindene, (2-ferrocenile)-esametilindene, (3-ferrocenile)-indene e (3-ferrocenil)-esametilindene. Inoltre, la struttura dell'indene è stata sostituita con il benzotiofene ottenendo i complessi isomeri: (3-ferrocenile)- e (2-ferrocenile)-benzotiofene. Successivamente, l'anello benzenico dei complessi ferrocenil-indenici è stato complessato con il gruppo  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  per dare origine ad una serie di complessi bimetallici ferro-cromo. La disponibilità di coppie di isomeri monometallici e bimetallici di nota geometria e con unità indeniche differientemente metilate e benzotiofeniche ha permesso una dettagliata indagine su come piccole modificazioni geometriche ed elettroniche modulino i processi di trasferimento di carica LMCT (complessi monometallici) e IVCT (complessi bimetallici ferro-cromo).

I risultati spettroscopici ed elettrochimici ottenuti per complessi monometallici ferrocenil-indenici hanno dimostrato come sia possibile modulare l'interazione donatore-accettore agendo su diversi fattori quali la posizione del ferrocene rispetto al residuo vinilico dell'indene, la coplanarità del legante Cp-indene e la metilazione dell'unità indenica.

Dai dati ottenuti si evince che l'interazione elettronica donatore-accettore in questi complessi dipende fortemente dalla metilazione dell'unità indenica mentre dipende in maniera minore dalla coplanarità del legante a ponte.

La sostituzione del gruppo metilenico con un atomo di zolfo, complessi ferrocenil-benzotiofenici, ha ulteriormente dimostrato come piccole variazioni strutturali del legante a ponte possono variare l'interazione donatore-accettore.

In generale, per tutti i complessi monometallici studiati, agendo sullo stato di ossidazione dell'unità ferrocenilica è possibile attivare e disattivare gli assorbimenti LMCT nel vicino infrarosso che sono attribuibili a processi di trasferimento di carica tra il legante indene/benzotiofene e il ferrocene.



I risultati spettroscopici ed elettrochimici ottenuti per i complessi bimetallici Fe-Cr hanno dimostrato come sia possibile modulare l'interazione metallo-metallo agendo sulla metilazione dell'unità indenica e sulla posizione del ferrocene rispetto al residuo vinilico dell'indene. Inoltre, i dati hanno evidenziato come la metilazione conferisca una maggiore stabilità ai complessi bimetallici nella loro forma monocationica e dicationica.

Il grande interesse rivolto allo studio dei complessi bimetallici non è stato, negli anni, accompagnato da una attenzione di pari entità verso i processi di trasferimento elettronico in sistemi trimetallici a valenza mista, probabilmente a causa di difficoltà di sintesi e della complessità delle interazioni che possono presentare. E' evidente che la caratterizzazione delle proprietà redox e lo studio delle interazioni metallo-metallo in complessi con più di due centri metallici offre la possibilità di una ulteriore e più approfondita comprensione dei processi di trasferimento elettronico in complessi multinucleari e dell'origine delle transizioni IVCT ad essi associate.

Per questa ragione la ricerca è stata estesa alla realizzazione, caratterizzazione e studio di un sistema modello triferrocenilico: il complesso *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Trindene-triide].

I risultati spettroscopici ed elettrochimici preliminari ottenuti per il complesso *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Trindene-triide] hanno evidenziato che il monocatione può essere considerato un complesso a valenza mista *border-line* classe II-classe III (fortemente accoppiato).



INTERAZIONI ELETTRONICHE METALLO-METALLO IN COMPLESSI  
BIMETALLICI E TRIMETALLICI DI LEGANTI POLICICLICI AROMATICI DI  
STRUTTURA FLESSIBILE E RIGIDA

Summary

In the last years many efforts have been directed toward the synthesis and study of ferrocenyl-based conjugated ligands since they can be used as building-blocks for the synthesis of poly-ferrocenyl conjugated systems or as starting material for the synthesis of new homo- and hetero-bimetallic complexes with innovative physical properties. Furthermore, this ferrocenyl-conjugated derivatives represent suitable models for the study of electronic communication between terminal units connected by an unsaturated hydrocarbon bridge in terms of tuning the electron properties and the reactivity of materials.

Systems where a metal is connected to a ferrocenyl unit by an unsaturated hydrocarbon bridge, associated with the redox switchable electron donor/acceptor capability of ferrocene/ferrocenium couple, are expected to display attractive properties that depend not only by the nature of the bridge but also by the redox state of the pendant ferrocenyl.

Hush analysis of InterValence Charge Transfer band (IVCT) of mixed-valence bimetallic complexes formed by oxidation of one metal unit, has revealed as the magnitude of the electronic coupling is largely dependent on the structure and stereochemistry of the bridging ligand and as it increases if the spacer is forced to adopt a planar geometry.

While the charge or energy transfer phenomena in homo- and hetero-bimetallic mixed-valence complexes have been widely investigated, studies of charge and energy transfer processes in systems formed by a ferrocenyl unit linked to an unsaturated organic group have received minor attention. In these systems, the ferrocenyl unit, upon of her oxidation, acts as an electron-acceptor group generating new bands in the near-IR region which can be assigned to aryl $\rightarrow$ ferrocenium transition.

The classical electron transfer Hush model, developed for interpretation of IVCT bands of bimetallic and organic molecules, has been recently extended for

interpretation of LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) and MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) bands to get insight into electron transfer processes between an organic and a metallic group in monometallic complexes. To this purpose, we have prepared the following complexes: (2-ferrocenyl)-indene, (2-ferrocenyl)-tetramethylindene, (2-ferrocenyl)-hexamethylindene, (3-ferrocenyl)-indene and (3-ferrocenyl)-hexamethylindene. Furthermore, the indene unit has been replaced by a benzothiophene unit obtaining a couple of isomers: (3-ferrocenyl)-benzothiophene and (2-ferrocenyl)-benzothiophene). Subsequently, complexation with  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  of benzene ring of (ferrocenyl)-indenenes has led to a series of hetero-bimetallic Fe/Cr complexes. Availability of couples of monometallic and bimetallic isomers with known geometries with differently methylated indene unit has allowed the detailed investigation of how slight geometric and electronic modifications affect LMCT (in monometallic complexes) and IVCT (in bimetallic complexes) charge transfer processes.

The electrochemical and spectroscopic results obtained for (ferrocenyl)-indenenes have shown the possibility to modulate the donor-acceptor interaction acting on different factors as the position of ferrocene in respect to the double bond of indene unit, the planarity of Cp-indene spacer and methylation of indene unit. In these complexes the electronic interaction is strongly ruled by the methylation of the indene and, to a lesser extent, by the planarity of the Cp-indene moiety, which finely tunes the donor-acceptor interaction.

The substitution of the methylene group with a sulphur atom, (ferrocenyl)-benzothiophene complexes, has further shown how slight modifications of bridging ligand can vary the donor-acceptor interaction.

In general, for all monometallic complexes studied, acting on redox state of ferrocenyl unit is possible to switch on or off the absorption of the near-IR radiation which can be assigned to indene/benzothiophene  $\rightarrow$  ferrocenium transitions.

The electrochemical and spectroscopic results obtained for hetero-bimetallic Fe/Cr complexes have shown the possibility to modulate the metal-metal interaction varying the methylation of indene unit and the position of ferrocene in respect to the double bond of indene unit. Furthermore, the data obtained have shown how the introduction of methyl groups provides better stability to the dications and monocations of the hetero-bimetallic Fe/Cr complexes.

The big interest directed toward the study of bimetallic complexes characterized the last decades has not been accompanied by an equal attention toward the electronic transfer processes in mixed-valence trimetallic systems. This can be due to the difficult synthetic routes to obtain trimetallic species and to the complexity of the interactions that they can present. It is evident that the characterization of the redox properties and the study of the metal-metal interactions in complexes with more than two metallic centres offer the possibility of a better understanding of the electron transfer processes in multinuclear complexes.

To this purpose, the research has been extended to the synthesis, characterization and study of a triferrocenylic model system: the *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td] (Td = trindene) complex.

The preliminary electrochemical and spectroscopic results obtained for the complex *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td] have shown that the monocation can be considered a border-line class II-class III (strongly coupled) mixed-valence complex.



# Capitolo I

## Introduzione

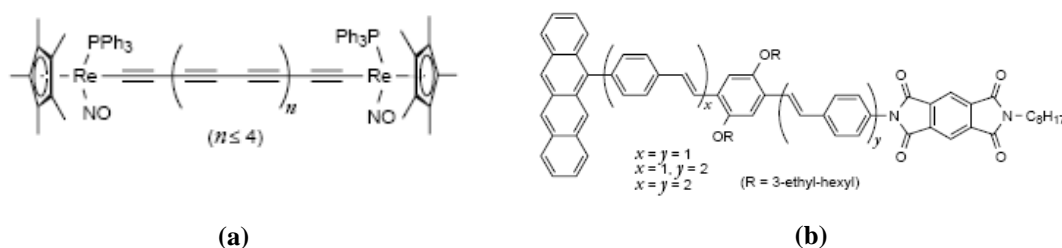




## 1.1 Introduzione

La progressiva miniaturizzazione dei componenti utilizzati nell'elettronica negli ultimi 30 anni è alla base del rapido sviluppo di questa disciplina. Questo metodo di approccio, chiamato "top-down", consiste nel trovare soluzioni tecnologiche che rendano i dispositivi elettronici via via sempre più piccoli. La chimica offre una metodologia di approccio al problema completamente differente: il metodo "bottom-up". Questo si basa sulla sintesi di specie molecolari che possiedano utili proprietà elettroniche, meccaniche e magnetiche al fine di essere utilizzate come singoli componenti elettronici molecolari.

Un filo costituito di un materiale che conduce corrente elettrica rappresenta il più semplice componente di un circuito elettrico. La realizzazione di un conduttore di dimensioni molecolari ha ricevuto una grande attenzione sin dal 1974 quando IBM presentò il primo esempio di singola molecola che può agire da conduttore elettrico. Generalmente le molecole che possiedono questa proprietà sono molecole lunghe, fortemente coniugate, in cui la delocalizzazione degli orbitali  $\pi$  fornisce la via attraverso la quale gli elettroni possono fluire da una estremità all'altra.



**Figura 1.1:** (a) Conduttore molecolare con gruppi terminali equivalenti di natura metallica. L'ossidazione mono-elettronica porta i due gruppi a comportarsi uno da gruppo donatore e l'altro da gruppo accettore. (b) Conduttore molecolare con gruppo donatore (tetracene) e accettore (piromellitimide) di natura organica.

La realizzazione di dispositivi elettronici di dimensioni molecolari è ancora ad uno stadio primordiale e ad oggi sono state realizzate solo alcune molecole con proprietà ideali per la loro integrazione in dispositivi di maggiori dimensioni. Un metodo per valutare l'efficienza del trasferimento elettronico di un conduttore molecolare consiste nell'ancorare alle sue due estremità un gruppo elettron-donatore

e un gruppo elettron-accettore, di natura metallica (Figura 1.1 a) [1] o organica (Figura 1.1 b) [2] che fungono, in similitudine ai circuiti elettronici reali, da generatori di forza elettromotrice (FEM). In questi sistemi *donor-spacer-acceptor* (D-S-A) il trasferimento elettronico da un gruppo all'altro è di solito stimolato dall'assorbimento di un fotone ed è chiamato "Trasferimento elettronico ottico". Come vedremo nel corso di questa tesi, dall'analisi di questi assorbimenti è possibile valutare l'efficienza del fenomeno.

Sistemi D-S-A non solo sono importanti nel campo dell'elettronica per valutare l'efficienza di diversi conduttori molecolari (*spacer*) ma sono importanti anche per la realizzazione di sistemi ottici non lineari. Attraverso un modello teorico [3,4] è stato dedotto infatti che sistemi D-S-A, che presentano un processo di trasferimento elettronico tra gruppo donatore e accettore, possono presentare buone proprietà ottiche non lineari. Questo ramo della fisica si occupa dello studio delle interazioni di un campo elettromagnetico in vari mezzi che possono generare fenomeni che si discostano dalle leggi dell'ottica classica [5]. Queste interazioni possono produrre alcuni effetti come la variazione dell'indice di rifrazione del mezzo e generare nuovi campi elettromagnetici alterati in fase, frequenza e ampiezza. L'interesse per questi sistemi, puramente organici o metallorganici, è cresciuto enormemente negli ultimi anni grazie alle possibili applicazioni che possono avere nel campo delle telecomunicazioni, della computeristica e nella realizzazione di congegni per l'elaborazione di segnali ottici.

Sistemi D-S-A con donatore e accettore di natura metallica possono presentare, oltre a proprietà ottiche non lineari, ulteriori interessanti proprietà. La presenza di due centri metallici interagenti all'interno della molecola può modificare profondamente le proprietà fisiche e chimiche della molecola stessa o svilupparne altre che non sono presenti nei corrispondenti sistemi monometallici. Alcune proprietà fisiche che possono variare sostanzialmente in uno dei due centri metallici sono, ad esempio, la luminescenza, la fluorescenza, l'attività catalitica e le proprietà redox. Complessi polimetallici con centri metallici interagenti offrono, inoltre, la possibilità di modulare la reattività di un centro metallico apportando delle modifiche chimiche, elettrochimiche o fotochimiche su uno degli altri centri metallici. L'indagine sul grado di interazione metallo-metallo, responsabile delle peculiari proprietà dei sistemi polimetallici, viene effettuata attraverso lo studio dei processi di

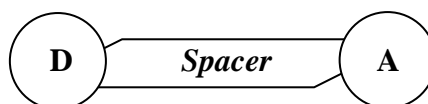
trasferimento elettronico nei sistemi a valenza mista ottenuti per ossidazione o riduzione monoelettronica chimica o elettrochimica.

Lo studio e la comprensione dei fattori che governano i processi di trasferimento elettronico intramolecolare è quindi di notevole importanza per lo sviluppo di nuovi congegni elettronici molecolari, sistemi ottici non lineari, catalizzatori e sensori.

## 1.2 Trasferimento elettronico intramolecolare

Nel paragrafo precedente è stata brevemente elencata l'importanza tecnologica che possono avere sistemi che presentano un processo di trasferimento elettronico intramolecolare. Un metodo di approccio allo studio di questo fenomeno è quello di realizzare molecole di struttura molto semplici (molecole modello) che presentano un processo di trasferimento elettronico intramolecolare e indagare come questo viene influenzato da piccole modifiche strutturali.

Un sistema modello è generalmente costituito da tre unità: una unità *donor* (D), una unità *acceptor* (A) e da uno spaziatore (*Spacer*), generalmente caratterizzato da un'estesa coniugazione  $\pi$ , che permette il trasferimento elettronico tra l'unità *donor* e l'unità *acceptor* (Figura 1.2).

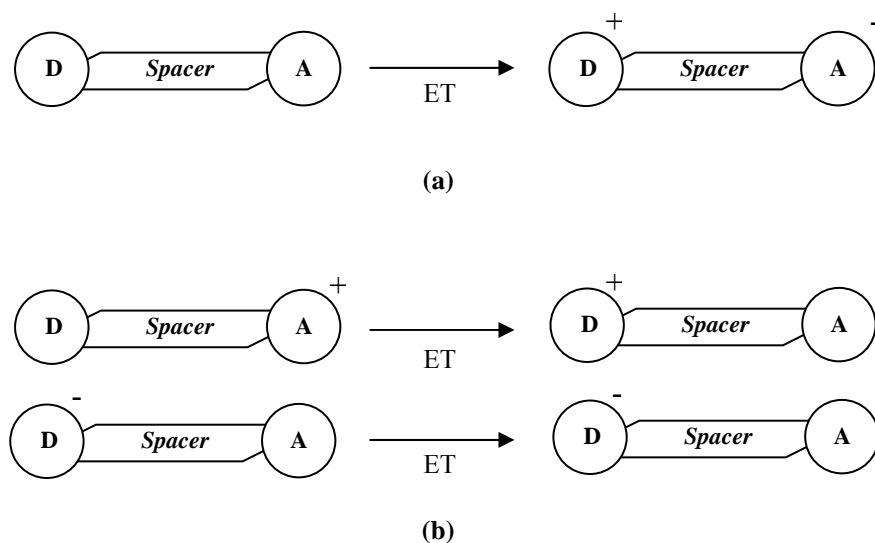


**Figura 1.2:** Rappresentazione schematica di un sistema modello. Sistema *donor-spacer-acceptor*.

Il gruppo donatore e accettore possono essere di diversa natura: organica o metallica. Si presentano quindi tre casi generali:

- Sistemi modello in cui il donatore e l'accettore sono entrambi di natura organica;
- Sistemi modello in cui il donatore (o l'accettore) è di natura organica e l'accettore (o il donatore) è di natura metallica;
- Sistemi modello in cui il donatore e l'accettore sono entrambi di natura metallica.

Il processo di trasferimento elettronico può avvenire in un sistema neutro provocando una separazione di carica (Figura 1.3 a) oppure, nel caso il sistema sia carico, per trasferimento di carica (Figura 1.3 b).



**Figura 1.3:** (a) Trasferimento elettronico con separazione di carica. (b) Trasferimento elettronico con trasferimento di carica.

Le basi per lo studio dei processi di trasferimento elettronico sono state introdotte nel 1950 quando, dal punto di vista strettamente teorico, questi processi presenti nei sistemi *donor-spacer-acceptor* (D-S-A) sono stati per la prima volta razionalizzati da Marcus [6]. Di grande utilità sono stati, inoltre, i successivi studi di Hush [7] che nel 1960 ha fornito un modello teorico che ha permesso di correlare le caratteristiche (energia, assorbività, larghezza di banda) delle bande di assorbimento relative a processi di trasferimento elettronico ottico ai parametri introdotti dalla teoria di Marcus. Ancora oggi lo studio dei processi di trasferimento elettronico in sistemi modello si basa principalmente sugli studi effettuati da Marcus e Hush.

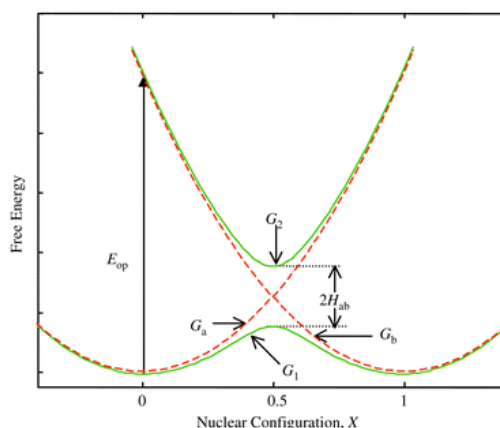
### 1.3 La teoria di Marcus ed Hush

Il processo di trasferimento elettronico in un sistema *donor-spacer-acceptor* (D-S-A<sup>+</sup>) implica generalmente una variazione dell'equilibrio di polarizzazione della sfera di solvatazione del sistema tra prima e dopo il trasferimento elettronico. L'intuizione di Marcus è stata che le fluttuazioni delle coordinate nucleari, come ad esempio le coordinate nucleari relative al sistema e quelle relative all'orientazione del solvente, possono portare il sistema ad uno stato di transizione in cui il trasferimento elettronico avviene nel rispetto dei principi di conservazione dell'energia e di Franck-Condon.

Le superfici di energia potenziale che descrivono il sistema prima (stato iniziale o reagenti) e dopo (stato finale o prodotti) il trasferimento elettronico sono espresse da un sistema di coordinate multidimensionali che dipendono dalle coordinate vibrazionali del sistema e da centinaia di coordinate relative all'orientazione delle molecole del solvente. Marcus ha dimostato che nel limite dell'approssimazione di responso lineare, nella quale un ipotetico cambio di carica dei reagenti produce un proporzionale cambiamento di polarizzazione del solvente, le energie libere di reagenti e prodotti possono essere espresse come semplici funzioni quadratiche di una singola coordinata di reazione ( $X$ ). Lo stato iniziale e finale possono quindi essere descritti mediante parabole armoniche aventi la stessa costante di forza.

In Figura 1.4 è mostrata l'energia libera dello stato iniziale (D-S-A<sup>+</sup>) opportunamente solvatato (parabola  $G_a$ ) e l'energia libera dello stato finale (D<sup>+</sup>-S-A) opportunamente solvatato (parabola  $G_b$ ) in funzione della coordinata globale di reazione  $X$  (parabole tratteggiate in Figura 1.4). Le costanti di forza sono pari a  $2\lambda$  dove  $\lambda$  è un parametro di riorganizzazione dell'energia che non è altro che la differenza di energia tra lo stato iniziale e finale alla configurazione di equilibrio (D-S-A<sup>+</sup>) ( $E_{op} = \lambda$ ). In presenza di accoppiamento elettronico ( $H_{ab}$ ) tra gli orbitali del gruppo donatore e gli orbitali del gruppo accettore si crea una separazione tra le curve di energia libera in prossimità del loro punto di intersezione. Questo dà origine a due nuove curve di energia libera, una inferiore ed una superiore (curve verdi in Figura 1.4), separate di una quantità pari a  $2H_{ab}$ . Il processo di trasferimento elettronico termico che avviene seguendo

la curva di energia libera inferiore è quindi molto facilitato in presenza di elevati valori di  $H_{ab}$ . Tuttavia è da sottolineare che la teoria espressa da Marcus è valida solo nelle condizioni di debole accoppiamento elettronico quindi con valori di  $H_{ab}$  molto piccoli. L'espressione della costante cinetica per un generico processo di

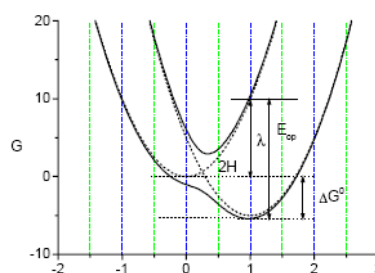


**Figura 1.4:** Rappresentazione delle curve di energia libera che descrivono il processo di trasferimento elettronico in funzione della coordinata globale di reazione  $X$  in un sistema con  $\Delta G^\circ = 0$ .

trasferimento elettronico con  $H_{ab} \cong 0$ , derivata dalla teoria dello stato di transizione, è data dalla seguente relazione:

$$k_{ET} = k_{el} \nu_n \exp \left[ -\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda k_b T} \right] \quad (1.1)$$

dove  $k_{el}$  è il coefficiente di trasmissione elettronica,  $\nu_n$  è la frequenza di vibrazione nucleare che ha il sistema nello stato di transizione,  $k_B$  è la costante di Boltzman e  $T$  è la temperatura. In più devono essere esplicitamente definite le quantità: (i) riorganizzazione dell'energia  $\lambda$  (già definita in precedenza) e la differenza di energia libera tra la configurazione all'equilibrio di reagenti e prodotti  $\Delta G^\circ$  (Figura 1.5). Per sistemi con debole accoppiamento elettronico ( $H_{ab} \cong 0$ , Teoria di Marcus), da considerazioni puramente geometriche, sono ricavate le seguenti relazioni per l'energia libera di attivazione  $\Delta G^\ddagger$ :



**Figura 1.5:** Rappresentazione delle curve di energia libera che descrivono il processo di trasferimento elettronico in un sistema con  $\Delta G^\circ \neq 0$ .

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \quad \text{quando } \Delta G^\circ = 0 \quad (1.2)$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda} \quad \text{quando } \Delta G^\circ \neq 0 \quad (1.3)$$

Quindi per processi moderatamente esoergonici il valore di  $\Delta G^\ddagger$  decresce e di conseguenza il valore di  $k_{ET}$  aumenta tanto più quanto il valore di  $\Delta G^\circ$  diventa più negativo. Quando  $-\Delta G^\circ = \lambda$ ,  $\Delta G^\ddagger = 0$  e  $k_{ET}$  raggiunge il valore massimo  $k_{el} \nu_n$ . Quando  $\Delta G^\circ$  diventa ancor più negativo,  $\Delta G^\ddagger$  inizia ad aumentare nuovamente e quindi  $k_{ET}$  decresce (regione inversa di Marcus).

Per una miglior comprensione del ruolo svolto dall'accoppiamento elettronico tra gli orbitali del gruppo donatore e accettore ( $H_{ab}$ ), il processo di trasferimento elettronico necessita di essere trattato da un punto di vista quantomeccanico.

Considerando che  $\psi_a$  e  $\psi_b$  rappresentano le funzioni d'onda di ordine zero iniziale (sistema diabatico, curva di energia libera  $G_a$  in Figura 1.4) e finale (sistema diabatico, curva di energia libera  $G_b$  in Figura 1.4), dalla loro combinazione lineare si ottengono due funzioni d'onda  $\psi_1$  e  $\psi_2$  (Equazioni 1.4 e 1.5) che descrivono il sistema di ordine uno o adiabatico

$$\psi_1 = c_a \psi_a + c_b \psi_b \quad (1.4)$$

$$\psi_2 = c_a \psi_b - c_b \psi_a \quad (1.5)$$

dove, in dettaglio, la funzione d'onda  $\psi_1$  descrive lo stato energetico fondamentale (curva energia libera  $G_1$  in Figura 1.4) e la funzione d'onda  $\psi_2$  descrive lo stato energetico eccitato (curva energia libera  $G_2$  in Figura 1.4). I coefficienti sono normalizzati,  $C_a^2 + C_b^2 = 1$ , e l'integrale di sovrapposizione  $S_{ab}$  è zero o trascurabile. L'energie degli stati adiabatici, ottenute risolvendo il determinante secolare di una matrice relativa a un sistema a due stati, sono date da:

$$G_1 = \frac{1}{2} \left\{ (G_b + G_a) - \left[ (G_b - G_a)^2 + 4H_{ab}^2 \right]^{0.5} \right\} \quad (1.6)$$

$$G_2 = \frac{1}{2} \left\{ (G_b + G_a) + \left[ (G_b - G_a)^2 + 4H_{ab}^2 \right]^{0.5} \right\} \quad (1.7)$$

Nell'Equazioni 1.6 e 1.7 si vede che compare il termine  $H_{ab}$  che quantifica il grado di accoppiamento tra il gruppo donatore e accettore. Le medesime equazioni sono valide anche per la determinazione delle curve di energia libera dello stato fondamentale ed eccitato per sistemi con  $\Delta G^\circ \neq 0$  (asimmetrici, Figura 1.5). Considerando il parametro di accoppiamento elettronico  $H_{ab}$ , l'energia libera di attivazione ( $\Delta G^\ddagger$ ) in sistemi in cui  $\Delta G^\circ = 0$  (simmetrici, Figura 1.4) è data da:

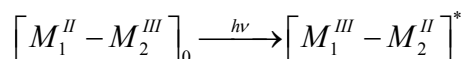
$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda - 2H_{ab})^2}{4\lambda} \quad (1.8)$$

mentre in sistemi in cui  $\Delta G^\circ \neq 0$  essa è data da:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} + \frac{\Delta G^\circ}{2} + \frac{\Delta G^\circ}{4(\lambda - 2H_{ab})} - H_{ab} + \frac{H_{ab}^2}{(\lambda + \Delta G^\circ)} \quad (1.9)$$

Dalle Equazioni 1.6, 1.7, 1.8 e 1.9 si evince che se l'accoppiamento elettronico è quasi nullo ( $H_{ab} \cong 0$ ) il valore di  $\Delta G^\ddagger$  è dato dalle Equazioni 1.2 e 1.3. Nel caso l'accoppiamento elettronico sia debole-moderato ( $0 < H_{ab} < \lambda/2$ ) il valore di  $\Delta G^\ddagger$ , dato dalle Equazioni 1.8 e 1.9, risulta inferiore rispetto al caso di accoppiamento elettronico nullo e la curva di energia libera che descrive lo stato fondamentale presenta due minimi. Mentre, nel caso l'accoppiamento sia forte ( $H_{ab} > \lambda/2$ ),  $\Delta G^\ddagger \cong 0$ , la curva che descrive l'energia libera dello stato fondamentale presenta un solo minimo. In questo terzo caso l'elettrone risulta completamente delocalizzato tra il gruppo donatore e accettore.

Nel 1960 Hush ha applicato il lavoro teorico di Marcus allo studio delle transizioni elettroniche dovute a processi di trasferimento elettronico nei complessi bimetallici a valenza mista [7]. Questi, ottenuti per ossidazione o riduzione chimica o elettrochimica, sono sistemi di struttura D-S-A in cui i gruppi donatore e accettore sono di natura metallica. Essi sono chiamati a valenza mista perchè in presenza di processi di trasferimento elettronico ciascun metallo può presentare due diversi stati di ossidazione. Generalmente i processi di trasferimento elettronico in questi complessi sono accompagnati da un assorbimento (banda IVCT, *intervalence charge transfer band*) nella regione del visibile o più comunemente nel vicino-IR. Hush ha correlato l'energia ( $\tilde{\nu}_{\max}$ ), il coefficiente di assorbimento ( $\epsilon_{\max}$ ) e la forma di queste bande ( $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ ) alle grandezze ricavate dalle teoria di Marcus. Secondo Hush ad una generica transizione del tipo:



(Schema 1.1)

è associata una banda IVCT la cui energia è definita dalla relazione seguente:

$$\tilde{\nu}_{\max} = \lambda + \Delta E_0 + \Delta E' \quad (1.10)$$



in cui  $\tilde{\nu}_{\max}$  è l'energia del massimo della banda,  $\lambda$  è il fattore di riorganizzazione dell'energia, somma delle energie di riorganizzazione della sfera interna ed esterna,  $\Delta E_0$  è la differenza di energia tra lo stato iniziale e finale, prima e dopo il trasferimento elettronico in assenza ipotetica di accoppiamento (nel caso di sistemi simmetrici è pari a zero) e  $\Delta E'$  è un'energia addizionale, dovuta all'accoppiamento spin-orbita e all'asimmetria. Ricavando i parametri  $\tilde{\nu}_{\max}$ ,  $\varepsilon_{\max}$  e la larghezza a mezza altezza della banda ( $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ ) è possibile stimare, attraverso il modello di Hush, il valore di  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^0$  delle bande IVCT per sistemi debolmente interagenti dalla relazione

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^0 = [16RT \ln(2) \tilde{\nu}_{\max}]^{1/2} \quad (1.11)$$

ed è inoltre possibile stimare il grado di accoppiamento tra il gruppo donatore ed accettore, ovvero tra i gruppi metallici, dalla relazione

$$H_{ab} = 2.06 \times 10^{-2} \frac{(\tilde{\nu}_{\max} \varepsilon_{\max} \Delta\tilde{\nu}_{1/2}^0)^{1/2}}{r_{ab}} \quad (1.12)$$

dove  $r_{ab}$  è la distanza in Å tra il centro donatore e accettore,  $\varepsilon$  è espresso in  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  e  $\tilde{\nu}_{\max}$ ,  $H_{ab}$  e  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^0$  in  $\text{cm}^{-1}$ . È importante ricordare che il modello di Hush è valido solo per sistemi con accoppiamento debole-moderato ( $0 < H_{ab} < \lambda/2$ ).

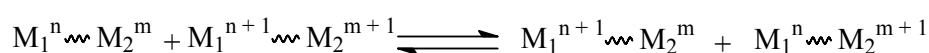
Nella determinazione dell'accoppiamento elettronico (Equazione 1.12) è necessaria la conoscenza della distanza tra donatore ed accettore al momento della transizione ( $r_{ab}$ ), la quale può risultare eguale o inferiore alla distanza geometrica ( $r_g$ ) tra i due centri ricavata da misure ai raggi-X. L'utilizzo di  $r_g$  induce quindi a valori di accoppiamento più bassi di quelli reali [8]. Per determinare correttamente  $r_{ab}$  si ricorre alla spettroscopia di elettroassorbimento (effetto Stark). Con tale tecnica è possibile determinare la distanza reale in cui avviene la transizione IVCT,  $r_{ab}$ , determinando la variazione del momento di dipolo  $\Delta\mu_{12}$  secondo le seguenti relazioni:

$$r_{12} = \frac{|\Delta\mu_{12}|}{e} \quad (1.13)$$

$$r_{ab} = \left[ (r_{12})^2 + (|\Delta\mu_{12}|)^2 \right]^{0.5} \quad (1.14)$$

Nel 1967, grazie agli studi effettuati da Hush sui complessi bimetallici a valenza mista, Robin e Day hanno introdotto una suddivisione di questi complessi in tre classi in funzione del grado di accoppiamento tra i due metalli [9]. Per ossidazione o riduzione chimica o elettrochimica di complessi neutri si possono presentare due situazioni:

- i) l'elettrone spaiato è localizzato (*trapped*) su un centro metallico generando un catione a valenza mista con carica e siti ben definiti (Schema 1.2)



(Schema 1.2)

- ii) l'elettrone spaiato è delocalizzato (*detrapped*) sull'intero sistema e il complesso a valenza mista ha entrambi i centri metallici con stato ossidativo pari a  $(n + m / 2)$  (Schema 1.3)



(Schema 1.3)

Da queste premesse segue quindi la definizione delle tre classi di Robin e Day:

-Classe I: sistemi in cui i due centri metallici non hanno alcuna interazione ( $H_{ab} \cong 0$ ) perciò si comportano indipendentemente l'uno dall'altro e il sistema a valenza mista è completamente localizzato (*trapped*)

-Classe II: tra i due centri metallici c'è un certo grado di interazione (debole-moderata,  $0 < H_{ab} < \lambda/2$ ), avviene il processo di trasferimento elettronico ma anche in questo caso la carica nel complesso a valenza mista rimane localizzata

-Classe III: nel sistema è presente un forte accoppiamento ( $H_{ab} > \lambda/2$ ) tra i due centri metallici e nel complesso a valenza mista la carica è delocalizzata (*detrapped*).

Esiste inoltre una situazione intermedia chiamata *borderline* Classe II / Classe III in cui il sistema presenta alcune caratteristiche tipiche della Classe II e altre tipiche della Classe III.

Un metodo per attribuire la classe di appartenenza ai complessi a valenza mista è stato fornito da Brunshwig, Creutz e Sutin [10]. Considerando gli scostamenti del valore sperimentale  $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$  dal valore teorico  $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}^0$  (Equazione 1.11) determinato attraverso la teoria di Hush valida solo per sistemi debolmente interagenti ( $0 < H_{ab} < \lambda/2$ ), essi hanno introdotto il seguente parametro:

$$\Gamma = 1 - \frac{\Delta \tilde{\nu}_{1/2}}{\Delta \tilde{\nu}_{1/2}^0} \quad (1.15)$$

Questo parametro tiene conto del fatto che sistemi con accoppiamenti elettronici maggiori di quelli attribuibili alla classe II di Robin e Day presentano bande di assorbimento IVCT con valori di  $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$  minori di quelli previsti dalla teoria di Hush. Quindi, per sistemi di Classe II debolmente interagenti il parametro è compreso tra 0 e 0.1 mentre se l'interazione è moderata  $\Gamma$  assume valori compresi tra 0.1 e 0.5; per sistemi borderline Classe II / Classe III il valore di  $\Gamma$  è 0.5 e, infine, per sistemi fortemente interagenti, Classe III, il parametro assume valori superiori a 0.5.

Un ulteriore criterio utilizzato per la classificazione dei complessi a valenza mista riguarda l'analisi dell'effetto solvente. L'Equazione 1.10 prevede che l'energia ottica della transizione è data dalla somma di tre contributi:  $\lambda$ ,  $\Delta E_0$  e  $\Delta E'$ . L'energia di riorganizzazione  $\lambda$  è costituita da due contributi indipendenti tra loro:  $\lambda_i$  e  $\lambda_o$  [7].

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \quad (1.16)$$

Il primo termine si riferisce alle energie per la riorganizzazione delle lunghezze e degli angoli di legame della molecola e il secondo termine è riferito all'energia di riorganizzazione del solvente (sfera esterna). Assumendo che il solvente venga descritto secondo il modello continuo del mezzo la sua energia di riorganizzazione è pari a :

$$\lambda_o = e^2 \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{d} \right) \left( \frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) = e^2 \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{d} \right) \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \quad (1.17)$$

dove  $a$  è il raggio molecolare,  $d$  la distanza tra il donatore ed accettore,  $\varepsilon_r$  la costante dielettrica relativa del mezzo e  $n$  l'indice di rifrazione del mezzo.

Il valore di  $\lambda_0$ , e quindi l'energia della transizione elettronica,  $\tilde{\nu}_{\max}$  (Equazione 1.10), varia linearmente con la coordinata solvente ( $1/n^2 - 1/\varepsilon_r$ ). Questo accade per i sistemi a valenza mista di Classe II a carica localizzata, mentre sistemi di Classe III o borderline Classe II / Classe III con carica delocalizzata risultano *solvent-independent* [11].

## 1.4 Principali tecniche utilizzate per lo studio dell'interazione *donor-acceptor*

La principale tecnica per lo studio dell'interazione *donor-acceptor* è senza alcun dubbio la spettroscopia elettronica UV-Vis e vicino-IR da cui risulta possibile ricavare il parametro di accoppiamento  $H_{ab}$  e altri parametri relativi al trasferimento elettronico. Accanto a questa tecnica assai utili risultano i dati ottenuti da uno studio combinato di altre tecniche come l'elettrochimica, la cristallografia a raggi X, la spettroscopia IR, EPR e NMR. Di seguito verranno presentate le tre principali tecniche utilizzate.

### 1.4.1 Elettrochimica

L'elettrochimica viene largamente utilizzata per lo studio dell'interazione metallo-metallo in sistemi bimetallici. Questo tipo di interazione è riconducibile all'interazione donatore-accettore in sistemi D-S-A in cui il gruppo donatore e accettore sono di natura metallica. Quindi, sebbene di seguito essa verrà presentata per sistemi bimetallici, è da ricordare che essa è applicabile in tutti quei sistemi D-S-A in cui i gruppi donatore e accettore, siano essi di natura organica o metallica, sono redox attivi ovvero presentano un processo di ossidazione o riduzione caratteristico.

Le comuni tecniche elettrochimiche usate per lo studio dell'interazione metallo-metallo in complessi bimetallici a valenza mista sono la polarografia e più recentemente la voltammetria ciclica [12]. La voltammetria ciclica (CV) è ampiamente usata per varie ragioni: è applicabile ad ogni sistema redox attivo solubile (a differenza di altre tecniche come la spettroscopia Mössbauer effettuabile solo su composti contenenti Fe o la spettroscopia ESR applicabile ai soli sistemi

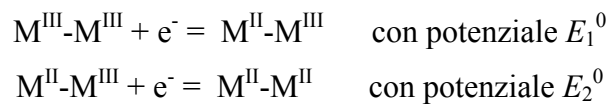
paramagnetici), è possibile utilizzare i composti nel loro stato redox più stabile (mentre altre tecniche prevedono l'isolamento di specie ridotte o ossidate che possono non essere stabili), inoltre l'apparecchiatura e l'esperimento sono relativamente semplici.

Considerando una molecola con  $n$  centri redox metallici equivalenti non interagenti la separazione tra il primo e l'ultimo evento redox è  $\Delta E = RT/F \ln 2^n$  [13]. Quindi, in una molecola con due centri equivalenti non interagenti a temperatura ambiente,  $\Delta E$  assume un valore pari a circa 36 mV non risolvibile nei comuni esperimenti di CV. Una separazione maggiore tra i due centri equivalenti può indicare un certo grado di interazione. L'aumento della separazione tra due eventi redox riflette l'aumento della costante di comproporzione ( $K_c$ ) e di conseguenza la stabilità del complesso a valenza mista [14]. Considerando l'equilibrio di comproporzionamento:



(Schema 1.4)

il  $\Delta G_c$  della reazione è legato alla separazione tra i due eventi redox



$$\Delta G_c = - \Delta E_c^0 F = - (E_1^0 - E_2^0) F \quad (1.18)$$

così la costante di comproporzionamento è

$$K_c = \exp\left(\frac{\Delta E_c^0 F}{RT}\right) \quad (1.19)$$

Anche nel caso di sistemi con due centri redox non equivalenti in cui vi è una separazione tra i processi redox intrinseca, è possibile determinare la separazione

degli eventi redox, il valore di  $\Delta G_c$  e il valore di  $K_c$ . Se la separazione degli eventi redox è maggiore rispetto a quella relativa ai due gruppi redox attivi presi singolarmente questo può indicare un certo grado di interazione. Di fatto, la CV dà solo informazioni riguardanti la stabilità termodinamica dei complessi a valenza mista, stabilizzazione che dipende da diversi fattori che possono essere di natura elettrostatica, elettronica o chimica.

### 1.4.2 Cristallografia a raggi-X

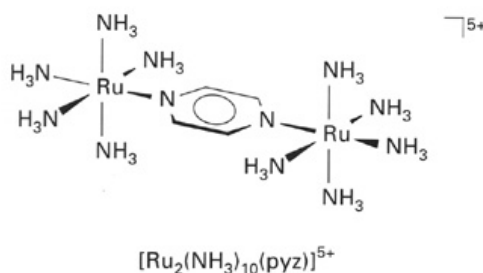
Analisi cristallografiche possono dare importanti informazioni riguardo la distanza tra il gruppo donatore e accettore e riguardo all'influenza di modifiche strutturali sull'accoppiamento elettronico. In particolare, strutture cristallografiche possono evidenziare come interazioni date da legami a idrogeno oppure fenomeni di risonanza degli elettroni  $\pi$  influiscano sulla planarità dello spaziatore. Inoltre, il confronto delle distanze di legame tra le specie neutre e ossidate oppure tra neutre e ridotte può indicare se la carica è localizzata o delocalizzata. In generale, questi metodi sono molto limitati per la difficoltà intrinseca di ottenere cristalli adatti alle analisi e sono usati principalmente per ricavare informazioni strutturali e distanze interatomiche.

### 1.4.3 Spettroscopia IR

Gruppi donatori o accettori che possiedono gruppi IR-attivi (come ad esempio gli assorbimenti caratteristici del gruppo  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ) costituiscono delle ottime sonde per la determinazione dello stato di ossidazione di ciascun gruppo in presenza di processi di trasferimento elettronico. Sistemi localizzati mostrano bande che sono caratteristiche di un determinato stato di ossidazione del gruppo donatore o accettore. Sistemi delocalizzati, invece, mostrano bande a numeri d'onda intermedi tra quelli caratteristici dei due possibili stati di ossidazione del gruppo donatore o accettore oppure nuove bande, in forma ed energia, caratteristiche di uno stato di ossidazione intermedio.

## 1.5 Molecole modello

La teoria sviluppata da Hush nel 1960 ha permesso di effettuare i primi studi sui processi di trasferimento elettronico in complessi bimetallici a valenza mista. Il primo complesso che è stato studiato è lo ione di Creutz-Taube (Figura 1.6) [15] che presenta due centri metallici di rutenio a diverso stato di ossidazione ( $\text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}$ ).



**Figura 1.6:** Ione di Creutz-Taube.

Numerose indagini sperimentali sono state effettuate al fine di comprendere se in questo complesso a valenza mista l'elettrone spaiato che può trasferirsi da un centro metallico all'altro è localizzato in uno dei due centri metallici oppure è totalmente delocalizzato. L'analisi delle bande IVCT attraverso la teoria di Hush ha permesso di attribuire questo complesso alla Classe II/Classe III della classificazione di Robin e Day. Lo ione di Creutz-Taube rappresenta quindi il primo sistema modello realizzato per lo studio dei processi di trasferimento elettronico. Il complesso può essere ricondotto alla rappresentazione schematica di un sistema simmetrico *donor-spacer-acceptor* dove il ruolo di gruppo donatore e accettore è svolto, rispettivamente, dal centro metallico a stato di ossidazione più basso ( $\text{Ru}^{\text{II}}$ ) e più alto ( $\text{Ru}^{\text{III}}$ ) mentre il ruolo di spaziatore è svolto dal gruppo pirazinico.

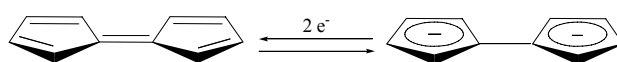
Contemporaneamente allo studio sui processi di trasferimento elettronico nello ione Creutz-Taube, che è un complesso bimetallico di coordinazione, l'attenzione è stata rivolta alla realizzazione e allo studio dei processi di trasferimento elettronico in complessi bimetallici a valenza mista metallorganici.

### 1.5.1 Donatore e accettore di natura metallica: complessi bimetallici metallorganici

#### *Lo spaziatore*

Complessi bimetallici metallorganici sono caratterizzati in generale dalla presenza di uno spaziatore idrocarburico insaturo al quale è possibile coordinare alle due estremità due centri metallici con uguali o diverse apicità. La struttura elettronica e geometrica dello spaziatore risulta determinante per la comunicazione elettronica tra i centri metallici ed è di fondamentale importanza per lo studio dei parametri che ne influenzano la natura.

Il primo tipo di spaziatore considerato per la realizzazione di sistemi bimetallici è stato il fulvalene e la sua forma ridotta il fulvalene dianione (Figura 1.7).



**Figura 1.7:** Fulvalene e fulvalene dianione.

Questo spaziatore su cui è possibile coordinare due centri metallici con apicità  $\eta^5$  ha permesso di realizzare complessi omo ed eterobimetalloccenici su cui sono state studiate le interazione metallo-metallo. Altri tipologie di spaziatori che sono stati utilizzati sono gli spaziatori di struttura pseudo-fulvalenica ovvero costituiti in generale da due anelli aromatici connessi direttamente tra loro. Alcuni esempi di spaziatori pseudo-fulvalenici sono mostrati in Figura 1.8 e come si vede offrono la possibilità di coordinare centri metallici anche con apicità  $\eta^6$ .



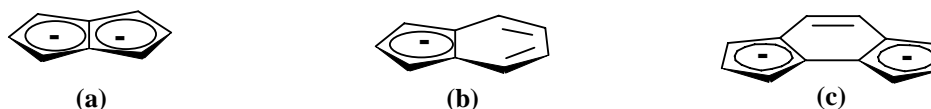
**Figura 1.8:** Spaziatori di struttura pseudo-fulvalenica.

Gli spaziatori fulvalenici e pseudo-fulvalenici presentano in genere un certo grado di flessibilità data la possibile rotazione attorno al legame  $\sigma$  che connette i due anelli. Per complessi bimetallici di questi spaziatori risulta perciò problematico



stabilire quale sia, in soluzione, l'orientazione e la distanza esatta tra i due centri metallici.

Un'altra categoria di spaziatori utilizzati è quella degli spaziatori di struttura rigida che sono generalmente costituiti da sistemi bi- e tri-ciclici aromatici condensati (Figura 1.9).



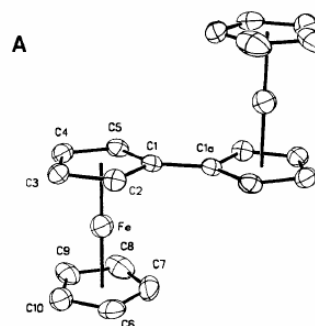
**Figura 1.9:** Spaziatori di struttura rigida, (a) pentalenica, (b) indenilica, (c) indacenilica.

Questi spaziatori, a differenza di quelli fulvalenici e pseudo-fulvalenici, sono eccellenti per la realizzazione di sistemi modello bimetallici in quanto la loro struttura rigida, fortemente delocalizzata, permette un esatto controllo della distanza tra gruppo metallico donatore e accettore. Essi permettono, inoltre, la realizzazione di coppie di isomeri che differiscono tra loro per la disposizione cisoide o transoide dei centri metallici rispetto al piano formato dallo spaziatore.

Di seguito verranno presentati alcuni esempi di complessi omobimetallici ed eterobimetallici di spaziatori di struttura flessibile e rigida che sono stati studiati dal punto di vista dell'interazione metallo-metallo.

### *Complessi omobimetallici*

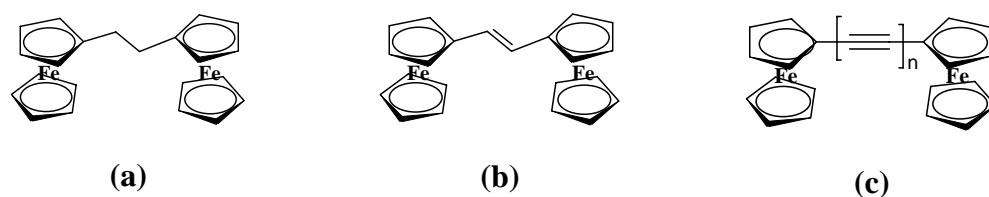
Le caratteristiche di elevata stabilità chimica nella forma ossidata e neutra e il comportamento redox reversibile hanno reso il ferrocene, scoperto nel 1951, il principale candidato per la realizzazione di complessi omobimetallici metallorganici. Il primo complesso a valenza mista metallorganico studiato è stato, infatti, il catione del biferrocene (Figura 1.10) [16,17] che presentando due centri metallici a diverso stato di ossidazione ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ) può essere



**Figura 1.10:** Biferrocene.

ricondotto, come nel caso dello ione di Creutz-Taube, ad un sistema simmetrico D-S-A dove lo spaziatore ha una struttura di tipo fulvalenilico. In questo complesso l'analisi degli assorbimenti IVCT nella regione del vicino-IR in diversi solventi ha permesso di attribuirlo alla Classe II di Robin e Day evidenziando una buona efficienza del ponte fulvalenico nella mediazione del trasferimento elettronico metallo-metallo.

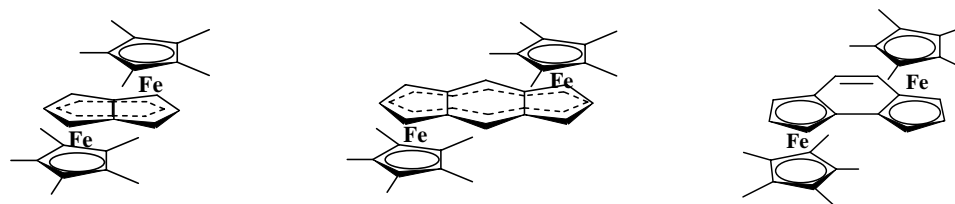
Grazie alla facilità di funzionalizzazione del ferrocene sono stati realizzati diversi sistemi a valenza mista biferrocenilici in cui le due unità metalliche sono separate da spaziatori organici di diversa struttura. Ferroceni connessi attraverso ponti olefinici, grazie alla delocalizzazione degli elettroni  $\pi$ , hanno presentato interazioni metallo-metallo maggiori di quelle esistenti, anche se rare, in sistemi connessi attraverso ponti idrocarburici saturi (Figura 1.11).



**Figura 1.11:** Complessi biferrocenilici con diverse tipologie di spaziatori di struttura flessibile.

Dallo studio degli assorbimenti IVCT dei cationi dei complessi mostrati in Figura 1.11 [18,19,20] e più in generale dallo studio dei processi di trasferimento elettronico in complessi cationici biferrocenilici è emerso, quindi, che l'accoppiamento tra i centri metallici è fortemente dipendente dalla struttura e dalla lunghezza del ponte che li connette [21].

Al fine di indagare ulteriormente quali modifiche strutturali influenzano i processi di trasferimento elettronico sono stati studiati anche complessi biferrocenilici con spaziatori di struttura rigida. In questi complessi la struttura rigida del ponte, come già accennato precedentemente, impone una distanza geometrica ben definita tra i centri metallici e inoltre, essendo inibita la rotazione delle unità ferroceniliche attorno al legame  $\sigma$  (complessi in Figura 1.11), impone una determinata disposizione dei due metalli rispetto la piano dello spaziatore. Alcuni esempi di questi complessi sono mostrati in Figura 1.12 [22].



**Figura 1.12:** Complessi biferrocenilici con diverse tipologie di spaziatori di struttura rigida.

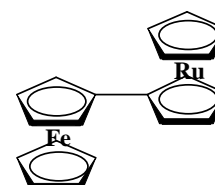
Le analisi elettrochimiche e spettroscopiche condotte nei cationi di questi complessi hanno rivelato un forte accoppiamento elettronico tra i centri metallici attribuibile alla planarità del legante a ponte che consente una estesa delocalizzazione degli elettroni- $\pi$ .

#### *Complesso eterobimetallici*

Sistemi *donor-spacer-acceptor* in cui le unità *donor* e *acceptor* sono di natura metallica diversa (complessi eterobimetallici) sono ideali per lo studio dei processi di trasferimento elettronico in sistemi asimmetrici ( $\Delta G^\circ \neq 0$ ). Inoltre, lo studio dei processi di trasferimento elettronico in questi complessi permette una indagine approfondita dell'effetto cooperativo responsabile delle loro innovative proprietà fisiche, chimiche e catalitiche. Proprietà che non sono presenti nei corrispondenti sistemi monometallici.

Il primo esempio di complesso eterobimetallico fulvalenilico è stato riportato nel 1981 da Neuse e Loonat (Figura 1.13) [23].

Successivamente, Sano e collaboratori hanno studiato le proprietà redox, spettroscopiche e magnetiche del composto neutro e del complesso a valenza mista cationico [24,25].



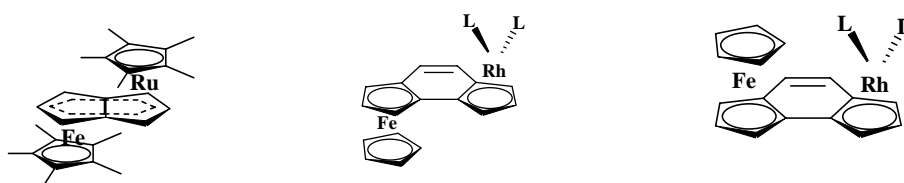
**Figura 1.13:** Ferrocenilrutenocene.

Come nel caso dei complessi omobimetallici anche per i complessi eterobimetallici sono stati studiati diversi sistemi costituiti da due unità metalliche connesse attraverso diversi spaziatori di struttura flessibile. Alcuni esempi sono riportati nella Figura 1.14 [25-28].



**Figura 1.14:** Complessi eterobimetallici con diverse tipologie di spaziatori di struttura flessibile.

Inoltre, numerosi studi sono stati effettuati anche su complessi eterobimetallici con spaziatori di struttura rigida. Alcuni esempi sono mostrati in Figura 1.15 [29].



**Figura 1.15:** Complessi eterobimetallici con diverse tipologie di spaziatori di struttura rigida.

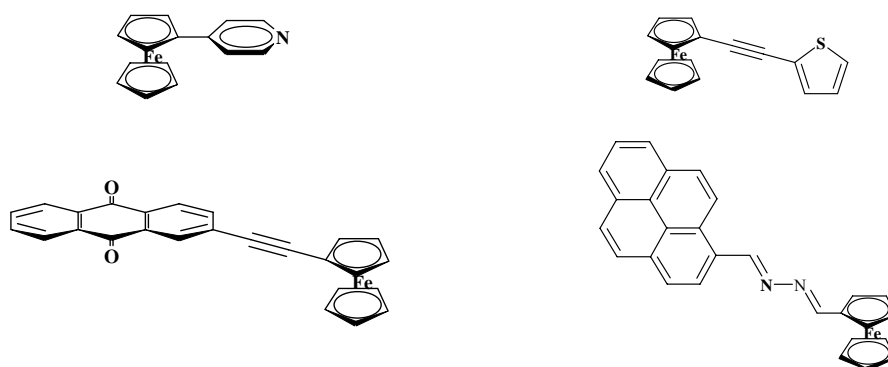
Il confronto tra l'interazione metallo-metallo in complessi omobimetallici ed eterobimetallici con lo stesso spaziatore ha evidenziato come essa dipenda dalla natura del metallo utilizzato ovvero da come gli orbitali del centro metallico interagiscono con gli orbitali dello spaziatore. L'analisi secondo il modello di Hush delle bande di assorbimento IVCT in complessi bimetallici ha evidenziato come l'intensità dell'accoppiamento elettronico è fortemente dipendente dalla struttura e dalla stereochimica del legante a ponte che connette i metalli e come essa incrementi se questo è forzato ad adottare una geometria planare [30]. La planarità dello spaziatore utilizzato, i gruppi metallici utilizzati, la loro distanza e la loro orientazione giocano quindi un ruolo fondamentale sul grado di accoppiamento elettronico metallo-metallo.

### 1.5.2 Donatore di natura organica e accettore di natura metallica: complessi monometallici metallorganici

Un possibile approccio per un'indagine più accurata di come lo spaziatore influisce sui processi di trasferimento elettronico è quello di studiare i processi di trasferimento elettronico, se esistenti, tra lo spaziatore e un gruppo metallico.

I sistemi bimetallici, come visto in precedenza, sono generalmente costituiti da uno spaziatore di natura organica, da una unità ferrocenilica per le sue proprietà di elevata stabilità nella forma neutra ed ossidata e da un'altra unità metallica. Nei complessi a valenza mista ottenuti per ossidazione monoelettronica chimica o elettrochimica l'ossidazione solitamente avviene sull'unità ferrocenilica che quindi funge da gruppo accettore. Sistemi costituiti da una unità ferrocenilica connessa a gruppi organici elettron-donatori possono essere quindi degli ottimi sistemi modello per la comprensione dei fattori che governano i processi di trasferimento elettronico tra lo spaziatore e l'unità ferrocenilica ossidata (ferricinio). Questi sistemi possono essere ricondotti schematicamente a sistemi D-S-A in cui il ruolo di gruppo accettore è svolto dal ferricinio mentre il ruolo di gruppo donatore è svolto da un generico gruppo organico elettron-donatore.

In passato maggior attenzione è sempre stata posta allo studio dei processi di trasferimento elettronico in complessi bimetallici ferrocenilici mentre un'indagine approfondita in sistemi monometallici metallorganici è stata solo recentemente presa in considerazione. Sono stati sviluppati e studiati diversi sistemi con leganti arilici come fenile [31], naftalene, antracene, pirene [32], fluorene [33], acridine, antrachinone [34], piridine [31,35] e tiofene [36] direttamente legati o, attraverso un frammento idrocarburico insaturo, ad un gruppo ferrocenilico. Alcuni esempi di sistemi studiati sono mostrati in Figura 1.16.



**Figura 1.16:** Complessi ferrocenilici utilizzati per lo studio di processi di trasferimento elettronico tra gruppo organico e ferricinio.

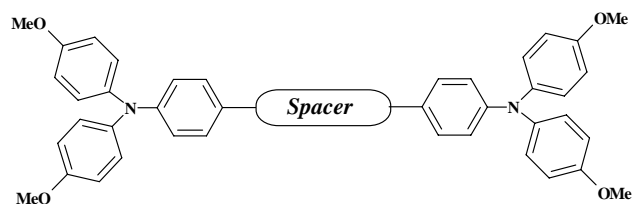
L'ossidazione dell'unità ferrocenilica porta tipicamente alla scomparsa nella regione dell'UV delle bande di assorbimento caratteristiche del frammento ferrocenilico, alla comparsa di bande di trasferimento di carica *ligand-to-metal* (LMCT) nella regione del visibile ed in alcuni casi anche alla comparsa di bande nella regione del vicino-IR attribuibili a transizioni elettroniche tra il gruppo arilico ed il ferricinio.

Il classico modello di trasferimento elettronico di Hush, sviluppato per l'interpretazione delle bande di assorbimento IVCT in complessi bimetallici è stato esteso anche per l'interpretazione delle bande di assorbimento LMCT (*ligand-to-metal charge transfer*) [37]. E' stato notato, che la differenza tra il potenziale di ossidazione del metallo e il potenziale di ossidazione del gruppo organico donatore è strettamente correlata con l'energia delle bande di assorbimento nel vicino infrarosso: minore è la differenza di potenziale di ossidazione dei due gruppi e minore è l'energia ottica necessaria per far avvenire il trasferimento elettronico [7,38,39].

### 1.5.3 Donatore e accettore di natura organica

Lo studio dei processi di trasferimento elettronico utilizzando come sistemi modello complessi bimetallici è generalmente reso problematico dalla difficoltà di una corretta assegnazione delle bande IVCT in quanto queste possono essere sovrapposte a bande LMCT o MLCT dovute a processi di trasferimento elettronico tra lo spaziatore o tra i leganti ancillari e il centro metallico.

Rispetto all'esteso studio effettuato in complessi a valenza mista bimetallici sia organometallici che di coordinazione, minore attenzione è stata posta allo studio dei processi di trasferimento elettronico in sistemi a valenza mista puramente organici. Recentemente sono stati condotti degli studi preliminari su sistemi a valenza mista che presentano come gruppo donatore e accettore dei gruppi triarilamminici. Questi sistemi offrono il vantaggio di poter effettuare una corretta analisi delle bande IVCT in quanto queste sono piuttosto intense e ben separate da altre bande [40].



**Figura 1.17:** Sistema *donor-spacer-acceptor* con gruppo terminali triarilamminici. L'ossidazione monoelettronica porta a un sistema a valenza mista dove un gruppo funge da donatore e l'altro da accettore.

In Figura 1.17 è mostrato un generico esempio di sistema triarilamminico. L'ossidazione monoelettronica del composto neutro porta alla formazione di sistema a valenza mista simmetrico in cui il ruolo di gruppo donatore e accettore è svolto dai due gruppi organici in diverso stato di ossidazione.

## 1.6 Complessi trimetallici

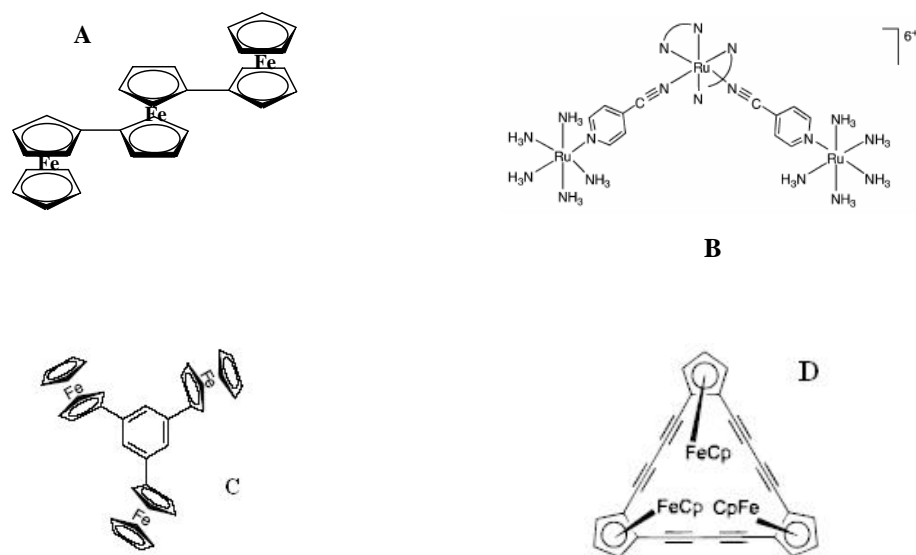
Come già accennato precedentemente, le ben definite proprietà chimiche ed elettrochimiche del ferrocene hanno reso i complessi bimetallici diferrocenilici degli ottimi sistemi modello per lo studio dei processi di trasferimento elettronico metallo-metallo. Il classico modello di Hush, sviluppato per l'interpretazione delle bande IVCT (*inter valence charge transfer*) nei complessi bimetallici a valenza mista (MV), ha permesso di chiarire quali sono i principali fattori che governano i processi di trasferimento elettronico.

Il grande interesse per lo studio dei complessi bimetallici non è stato però accompagnato da una attenzione di pari entità verso i processi di trasferimento elettronico in sistemi modello trimetallici, probabilmente a causa della complessità della sintesi e delle interazioni che possono presentare. Appare evidente che la caratterizzazione delle proprietà redox e lo studio delle interazioni metallo-metallo in complessi con più di due centri metallici offre la possibilità di una ulteriore e più approfondita comprensione dei processi di trasferimento elettronico in complessi multinucleari e dell'origine delle transizioni IVCT ad essi associate.

Mentre ci si può aspettare una notevole complessità dell'analisi teorica delle bande IVCT in complessi trinucleari, i modelli classici sviluppati per complessi bimetallici sono stati applicati con successo a sistemi trimetallici debolmente

interagenti. Qualitativamente le bande IVCT assomigliano a quelle dei corrispondenti complessi bimetallici a valenza mista e le proprietà delle transizioni (energia, intensità, larghezza di banda) sono facilmente interpretate considerando la degenerazione delle transizioni e lo stato di ossidazione del complesso. Più specificatamente, l'aumento del numero di metalli si manifesta con un incremento dell'intensità delle bande IVCT e con un loro spostamento a energie maggiori con l'aumentare dello stato di ossidazione del complesso [41].

In letteratura sono presenti solo alcuni esempi di complessi trinucleari che possono essere suddivisi in base alle loro proprietà strutturali: (i) composti lineari o angolati, (ii) sistemi ciclici e di tipo “star-shaped” (sistemi nei quali i metalli sono periferici e legati ad un ponte organico centrale) (Figura 1.18).

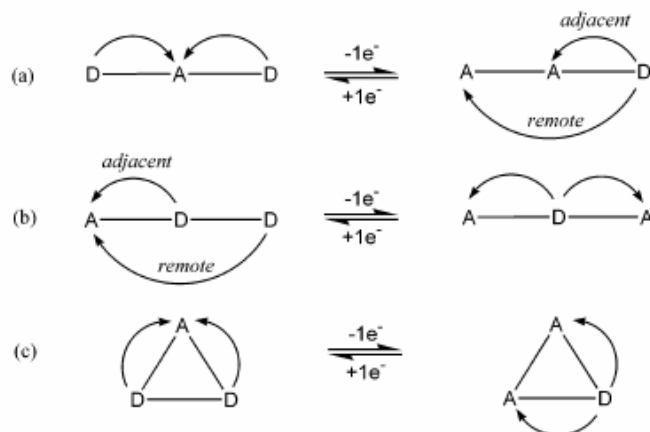


**Figura 1.18:** Esempi di complessi trimetallici riportati in letteratura: A) lineari [42b], B) angolati [42a], C) “star-shaped” [42c], D) ciclici [42d].

E' importante sottolineare che con l'aumentare del grado di interazione elettronica, i modelli teorici sviluppati per sistemi debolmente interagenti non sono più appropriati per l'interpretazione delle transizioni IVCT che, in questo caso, mostrano proprietà sostanzialmente differenti da quelle dei corrispondenti sistemi bimetallici. I complessi lineari e a struttura triangolare presentano due stati a valenza mista derivanti da due successive ossidazioni monoelettroniche dove, nel caso di



sistemi lineari, il primo processo di ossidazione può avvenire sul metallo centrale o terminale (Figura 1.19).



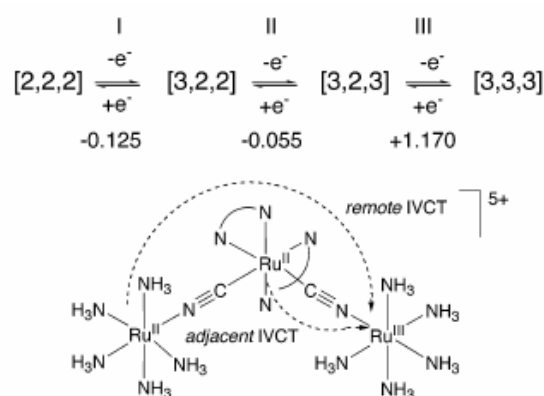
**Figura 1.19:** Rappresentazione schematica dei due stati a valenza mista in complessi trinucleari lineari o a triangolo. Le frecce indicano le possibili interazioni tra il centro metallico accettore ossidato e quello donatore non ossidato.

Come si può vedere dalla Figura 1.19 i complessi trimetallici nel loro primo stato a valenza mista possono essere ricondotti a sistemi con due gruppi donatori e un gruppo accettore. L'ossidazione del metallo centrale porta ad un sistema (Figura 1.19 a) nel quale il trasferimento elettronico può avvenire da due donatori degeneri (D) verso il metallo accettore (A). In questo caso, se i centri metallici sono debolmente interagenti, ci si può aspettare una transizione IVCT doppiamente degenera con intensità doppia rispetto a quella dei corrispondenti complessi bimetallici. Se l'interazione metallo-metallo è forte, la banda IVCT può dividersi in due transizioni di simile intensità e con energia poco differente [43]. Questo sdoppiamento può essere attribuito ad una discreta interazione tra i due centri metallici terminali. Diversamente, se il primo processo di ossidazione avviene in uno dei metalli terminali si ottiene un sistema (Figura 1.19 b) che può presentare due transizioni IVCT dovute a processi di trasferimento elettronico tra metalli adiacenti o remoti [43]. Nel caso di un sistema trimetallico triangolare, l'ossidazione di uno dei centri metallici equivalenti genera un sistema (Figura 1.19 c) analogo a quello prima descritto (Figura 1.19 a). Per questo sistema il trasferimento elettronico può avvenire secondo gli stessi meccanismi del sistema descritto in Figura 1.19 a con l'unica differenza che solo il trasferimento elettronico adiacente è possibile.

### 1.6.1 Complessi trimetallici di coordinazione di rutenio (II) angolati e un esempio di complesso metallorganico di ferro “star-shaped”

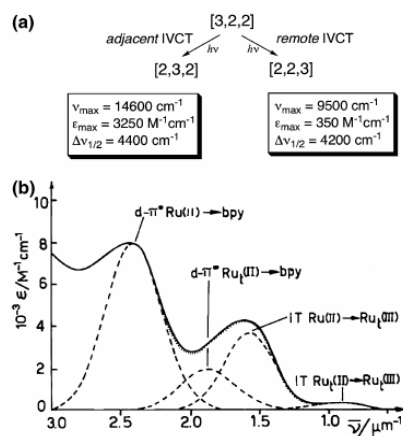
I primi studi sui processi di trasferimento elettronico sono stati effettuati, come visto in precedenza, in sistemi D-S-A costituiti da un complesso bimetallico di coordinazione a valenza mista (ione di Creutz-Taube, Figura 1.6). Analogamente, nel caso dei processi di trasferimento elettronico in sistemi multicomponente i primi studi sono stati effettuati su complessi trimetallici di coordinazione a valenza mista.

L'ossidazione dei complessi tipo (polipiridile)Ru(II) rappresenta la situazione schematizzata in Figura 1.19 **b**. Il complesso  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{CN}-\text{Ru}(\text{bpy})_2-\text{CN}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$  di struttura angolata (Figura 1.20) è rappresentato nella forma non ossidata con la notazione [2,2,2] che indica lo stato di ossidazione degli atomi di Ru [43,44].



**Figura 1.20:** Struttura del complesso  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{CN}-\text{Ru}(\text{bpy})_2-\text{CN}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$  ( $n = 4\div 7$ ). Sono riportati i potenziali di ossidazione in acqua (V vs SCE). Il primo sito ad ossidarsi è il Ru terminale.

Gli studi sul primo stato a valenza mista, [3,2,2], ottenuto per ossidazione monoelettronica di un atomo di rutenio periferico hanno evidenziato la presenza di due bande a  $14600\text{ cm}^{-1}$  e a  $9600\text{ cm}^{-1}$  che sono state attribuite a transizioni di tipo IVCT rispettivamente tra il metallo terminale ossidato e il metallo centrale donatore e tra il metallo ossidato e il metallo terminale donatore (Figura 1.21).



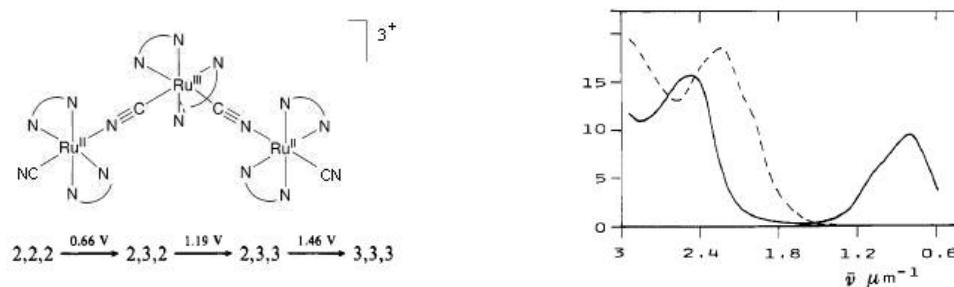
**Figura 1.21:** Spettro UV-Vis-NIR del  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{CN}-\text{Ru}(\text{bpy})_2-\text{CN}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  (monoossidato) in DMF. Transizioni IVCT e MLCT come Gaussian estrapolate dallo spettro totale.

Le rimanenti due bande sono state attribuite a transizioni di tipo MLCT. Quella ad energie inferiori relativa all'atomo di rutenio remoto (indicata come  $d-\pi^* \text{Ru}_t(\text{II}) \rightarrow \text{bpy}$ ) e quella ad energie superiori all'atomo di rutenio adiacente ( $d-\pi^* \text{Ru}(\text{II}) \rightarrow \text{bpy}$ ).

Gli studi sul secondo stato a valenza mista, [3,2,3], che potrebbe dar luogo a due processi di trasferimento elettronico, hanno evidenziato la presenza di una sola banda a  $15200 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon_{\max} = 15700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 4400 \text{ cm}^{-1}$ ) che è stata attribuita ad un processo IVCT doppiamente degenere tra i due metalli terminali e il metallo centrale. Sono stati quindi calcolati i parametri  $H_{ab}$  e  $\alpha^2$  rispettivamente pari a  $1800 \text{ cm}^{-1}$  e 0.14 caratteristici di un sistema in cui i metalli sono moderatamente accoppiati. Sistemi simili, nel secondo stato a valenza mista, come ad esempio il  $trans-[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\mu\text{-pyz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-pyz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{7+}$ , hanno mostrato invece la presenza di due assorbimenti che sono stati attribuiti a distinte transizioni IVCT tra i centri metallici [45].

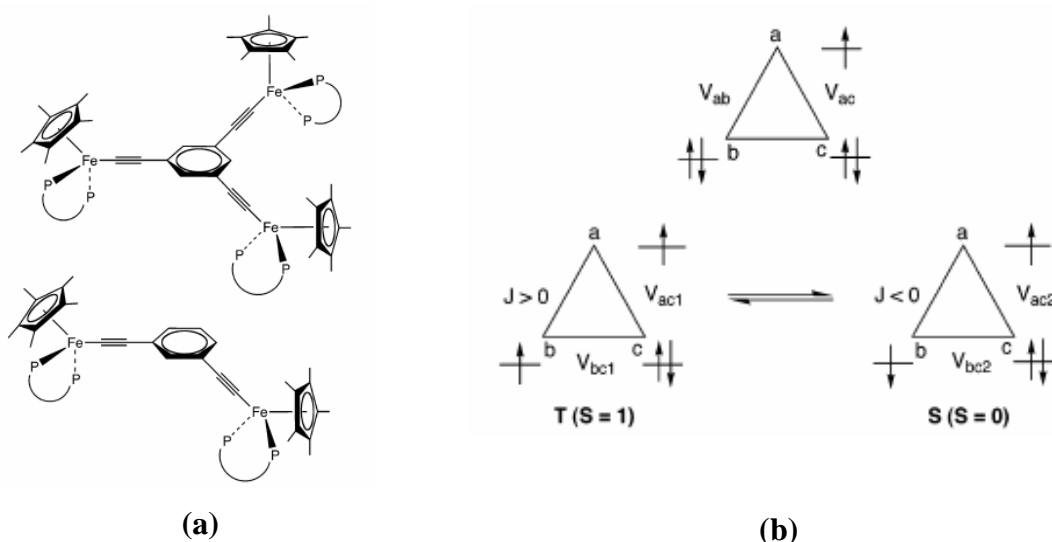
Generalmente passando da monocatione a dicatione si osserva uno spostamento delle bande ad energie maggiori e un incremento della loro intensità. La modifica dei leganti ancillari, dello spaziatore che connette i tre metalli e della simmetria dei complessi modula l'interazione elettronica tra i centri metallici che si riflette sull'energia, la larghezza e la molteplicità delle bande [43]. Un esempio è il complesso  $[\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2-\text{NC}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2-\text{CN}]^{2+}$  [46] (Figura 1.22) dove per il primo stato a valenza mista (Figura 1.19 a) ci si aspetta una sola banda

IVCT doppiamente degenere e di intensità doppia rispetto a quella dei corrispondenti complessi bimetallici. Dagli studi condotti è stata evidenziata invece la presenza di due bande di energia molto simile e uguale intensità a causa di un discreto accoppiamento elettronico tra i centri metallici terminali.



**Figura 1.22:** Struttura del complesso  $[\text{NC-Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{-CN-Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{-NC-Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{-CN}]^{n+}$  ( $n = 3 \div 5$ ). Si riporta lo spettro nel Vis e *near*-IR (NIR) del complesso [2,2,2] (---) e [2,3,2] (—).

Un'altra classe di composti che sono stati studiati sono i complessi metallorganici di tipo “star-shaped”. Un esempio molto importante è riportato in Figura 1.23 a [47].



**Figura 1.23:** (a) Sistemi “star-shaped” studiati da Lapinte, sono riportati il complesso bimetallico e trimetallico. (b) Combinazioni di spin nel sistema trinucleare biossidato.

Lo spettro del *near*-IR nel complesso monoossidato ha mostrato una banda IVCT a  $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 5460 \text{ cm}^{-1}$  che è stata messa in relazione con quella osservata per

l'analogo complesso bimetallico a valenza mista. Una situazione più interessante è stata notata nel dicatione a valenza mista per il quale sono state osservate due bande IVCT dovute all'interazione magnetica tra i due centri radicali, ovvero dovute a due transizioni distinte che corrispondono allo stato di singoletto o tripletto nel complesso a valenza mista. La rappresentazione schematica di questo fenomeno è mostrata in Figura 1.23 **b**. Siccome i due stati non hanno la stessa popolazione questo ha portato ad avere di intensità relative delle due bande in proporzioni 1:3 (S:T).

Tutti i sistemi fino ad ora illustrati sono caratterizzati da un debole a moderato accoppiamento elettronico e sono stati trattati utilizzando la teoria di Marcus-Hush. Con l'aumentare della interazione elettronica questo modello, sviluppato per sistemi debolmente interagenti, può non essere adatto all'interpretazione delle transizioni IVCT in sistemi trimetallici. Nel futuro sarà necessario, attraverso lo sviluppo e lo studio di sistemi trimetallici modello, realizzare modelli teorici più accurati che permettano una razionalizzazione migliore dei complessi processi di trasferimento elettronico presenti in sistemi multicomponente.



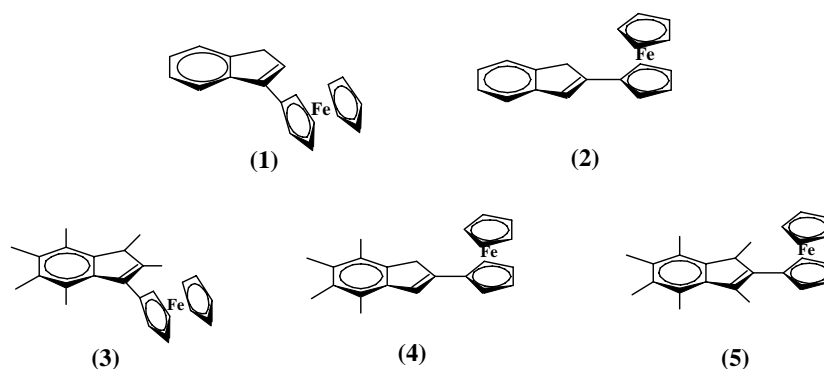
## In questa tesi...

La prima parte del lavoro di questa tesi riguarda lo studio dei processi di trasferimento elettronico in sistemi D-S-A dove il ruolo di gruppo accettore è svolto da un gruppo metallico mentre il ruolo di gruppo donatore è svolto da un gruppo organico.

Come già accennato, le caratteristiche di elevata stabilità chimica nella forma ossidata e neutra, e il comportamento redox reversibile, hanno reso il ferrocene il principale candidato per la realizzazione di sistemi modello D-S-A. Generalmente il ferrocene viene impiegato come gruppo donatore e solo recentemente sono stati riportati studi in cui vengono evidenziate le sue proprietà di gruppo accettore nella forma ossidata, il ferricinio. Al fine di una migliore comprensione di quali sono i fattori che regolano i processi di trasferimento elettronico in sistemi donatore-organico e accettore-metallico si è pensato di studiare i cationi di una serie di complessi monometallici costituiti da una unità ferrocenilica connessa ad una unità indenica.

Sono stati quindi sintetizzati dei complessi di tipo ferrocenil-indenico che si differenziano tra loro per la posizione dell'unità ferrocenilica rispetto al frammento vinilico dell'unità indenica e per il grado di metilazione dell'unità indenica. Queste modifiche che modulano le proprietà elettroniche e steriche dei complessi possono contribuire a chiarire come queste influenzano i processi di trasferimento elettronico. Qui viene riportata la sintesi, l'indagine elettrochimica, la caratterizzazione spettroscopica di questi complessi e una accurata analisi, utilizzando la teoria di Hush, dei processi di trasferimento elettronico esistenti nei monocationi.

I complessi ferrocenil-indenici studiati sono riportati in Figura 1.25.



**Figura 1.25:** Complessi monometallici ferrocenil-indenici.

Inoltre, si è voluto indagare come la sostituzione del gruppo metilenico dell'unità indenica con un atomo di zolfo può modificare i processi di trasferimento elettronico tra il gruppo organico e il ferricinio. Per questo viene riportata la sintesi, l'indagine elettrochimica, la caratterizzazione spettroscopica di altri due complessi monometallici di struttura ferrocenil-benzotiofenica (Figura 1.26) e un'accurata analisi, utilizzando la teoria di Hush, dei processi di trasferimento elettronico esistenti nei monocationi.

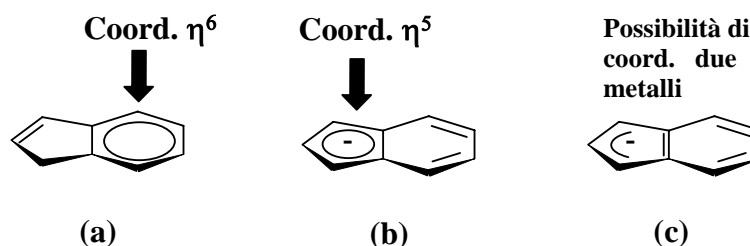


**Figura 1.26:** Complessi monometallici ferrocenil-benzotiofenici.

La seconda parte di questo lavoro di tesi riguarda lo studio dei processi di trasferimento elettronico in sistemi D-S-A in cui il ruolo di gruppo donatore e accettore è svolto da due gruppi metallici di diversa natura. Di conseguenza questa parte riguarda lo studio delle interazioni metallo-metallo in complessi eterobimetallici.

Complessi monometallici costituiti da una unità ferrocenilica connessa direttamente ad una unità indenica non sono solo importanti per lo studio dei processi di trasferimento elettronico tra un gruppo organico e il ferricinio ma sono importanti anche perchè rappresentano i materiali di partenza per la sintesi di complessi eterobimetallici o trimetallici su cui studiare i processi di trasferimento elettronico nei derivati a valenza mista. Infatti, l'unità indenica può coordinare un metallo con apiticità  $\eta^6$  nell'anello benzenico, come ad esempio  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , oppure per deprotonazione dell'anello pentatomico (unità indenilica) può coordinare un metallo con apiticità  $\eta^5$ , come ad esempio  $\text{Rh}(\text{COD})$ . Nell'unità indenilica è possibile inoltre, grazie alla flessibilità di coordinazione  $\eta^3$ ,  $\eta^5$  e  $\eta^6$ , ancorare due metalli ottenendo così complessi trimetallici a struttura ferrocenil-indenilica (Figura 1.27).

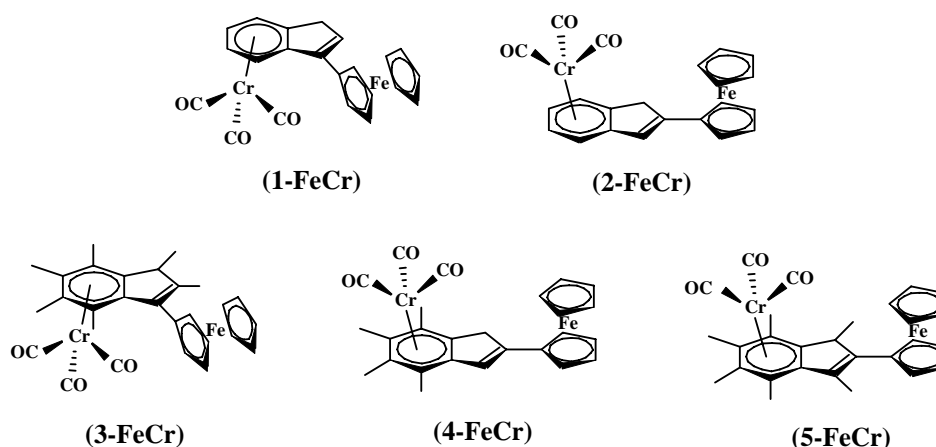




**Figura 1.27:** (a) Unità indenica con possibilità di coordinazione  $\eta^6$ . (b) Unità indenica con possibilità di coordinazione  $\eta^5$ . (c) L'unità indenica offre la possibilità di coordinazione di due gruppi metallici.

Viene quindi riportata la sintesi, l'indagine elettrochimica e la caratterizzazione spettroscopica di una serie di complessi eterobimetallici Fe/Cr ottenuti per complessazione dei complessi monometallici ferrocenil-indenici con  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Lo studio è stato condotto attraverso una accurata analisi, secondo la teoria di Hush, dei processi di trasferimento di carica nei complessi a valenza mista.

I complessi eterobimetallici Fe/Cr studiati sono riportati in Figura 1.28.



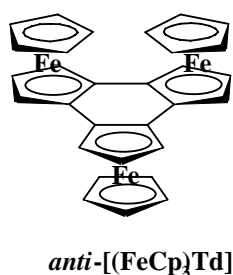
**Figura 1.28:** Complessi eterobimetallici Fe/Cr di struttura ferrocenil-indenica.

La terza parte di questo lavoro di tesi riguarda lo studio dei processi di trasferimento elettronico in sistemi trimetallici. Negli ultimi anni sono stati presentati solo pochi studi su questi complessi con l'intento di chiarire il meccanismo dei processi di trasferimento elettronico in sistemi polinucleari. Questo testimonia come

questo campo della ricerca scientifica sia ancora in parte inesplorato nonostante rappresenti l'anello di congiunzione tra l'interpretazione dei processi che avvengono in sistemi dinucleari e l'interpretazione di processi che avvengono in grandi sistemi multicomponente. Mentre in letteratura sono presenti alcuni studi su sistemi triferrocenilici lineari [42b,48] e "star-shaped" [42c,47], ad oggi, per quel che riguarda i sistemi triferrocenilici ciclici, ne è riportato soltanto uno (Figura 1.18 d[42d]).

Al fine di condurre una indagine accurata delle interazioni metallo-metallo in sistemi trinucleari ci si è proposti di realizzare un sistema trimetallico ciclico modello costituito di tre unità ferroceniliche. Si è pensato, inoltre, di utilizzare uno spaziatore di struttura rigida in modo da avere una esatta disposizione e distanza tra i centri metallici.

In questa parte viene quindi presentata la sintesi, l'indagine elettrochimica e l'analisi spettroscopica del complesso *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Trindene-triide] (*anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td], Figura 1.29) e un'accurata analisi, utilizzando la teoria di Hush, dei processi di trasferimento elettronico esistenti nel suo primo stato a valenza mista ottenuto per ossidazione monoelettronica chimica ed elettrochimica del complesso neutro.



**Figura 1.29:** Complessi trimetallico *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td].

## Capitolo II

Complessi monometallici di struttura ferrocenil-indenica e ferrocenil-benzotiofenica



## Introduzione

Come già accennato nell'introduzione di questa tesi, sistemi costituiti da un gruppo organico  $\pi$ -coniugato legato ad una unità ferrocenilica riscuotono notevole interesse in quanto possono essere utilizzati come *building-blocks* per la sintesi di sistemi poliferrocenilici coniugati che sono attesi avere proprietà sostanzialmente differenti da quelle delle convenzionali molecole organiche coniugate o come materiali di partenza per la preparazione di nuovi complessi omo- ed etero-bimetallici con proprietà fisiche innovative. Derivati ferrocenilici connessi a gruppi organici  $\pi$ -coniugati rappresentano inoltre degli ottimi modelli per lo studio dei processi di trasferimento elettronico tra una unità organica e l'unità ferrocenilica ossidata (ferricinio) e per la comprensione del ruolo dello spaziatore organico in sistemi polimetallici.

In questo Capitolo, oltre alla sintesi e alla caratterizzazione spettroscopica ed elettrochimica, viene presentato uno studio approfondito, utilizzando la teoria di Hush, dei processi di trasferimento elettronico esistenti nei monocationi di complessi di struttura ferrocenil-indenica e benzotiofenica.

### 2.1 Sintesi dei complessi ferrocenil-indenici

Tutti i complessi sintetizzati sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia  $^1\text{H}$ -NMR e  $^{13}\text{C}$ -NMR, HRMS (ESI-TOF) e analisi elementare (Capitolo V). Se disponibili cristalli adatti, i composti sono stati caratterizzati anche attraverso analisi cristallografica a raggi-X.

#### 2.1.1 Sintesi dei complessi (3-ferrocenil)-indene (1) e (2-ferrocenil)-indene (2)

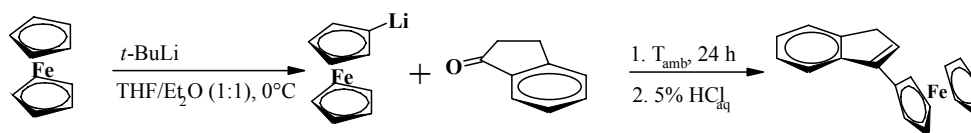


**Figura 2.1:** (a) (2-ferrocenil)-indene (2). (b) (3-ferrocenil)-indene (1).

Gli isomeri (3-ferrocenil)-indene (**1**) e (2-ferrocenil)-indene (**2**) sono stati preparati secondo la procedura descritta da Plenio [49a]. La procedura di sintesi di questi ferrocenil derivati avviene principalmente attraverso un processo a due stadi:

- Metallazione del ferrocene con basi di litio;
- Reazione del sale di litio con 1-indanone o 2-indanone rispettivamente per la sintesi del 3-ferrocenil-indene e del 2-ferrocenil-indene, e successiva disidratazione dell'alcool formatosi.

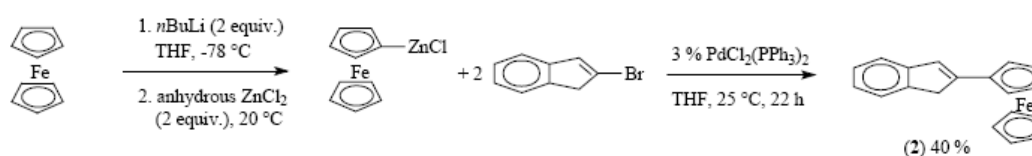
La scelta del chetone da utilizzare permette quindi di ottenere due differenti isomeri e di seguito è riportato, a titolo di esempio, lo Schema 2.1 per la sintesi di **1**.



(Schema 2.1)

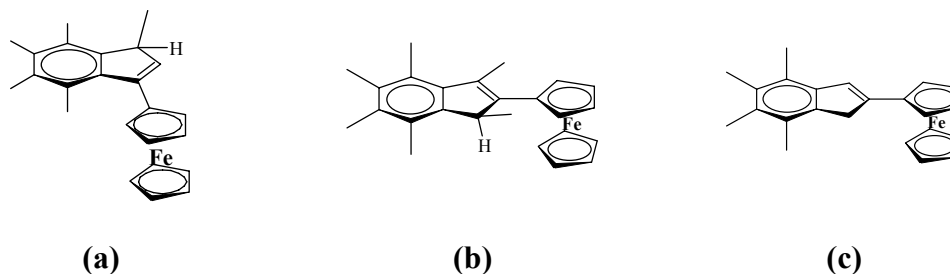
Questa via di sintesi permette di ottenere rese discrete per il complesso **1**, circa 40%, mentre ciò non si verifica nel caso del complesso **2** dove si ottengono rese del 12% causate probabilmente dalla presenza simultanea nel sistema di reazione di una base forte, il litio-ferrocene, e del 2-indanone che con quattro protoni benilici in posizione  $\alpha$  rispetto alla funzione carbonilica rende possibile la formazione di un enolato che inibisce la formazione del prodotto.

Una resa maggiore del complesso **2** è stata ottenuta con la reazione di Negishi che consiste nella reazione di *cross-coupling* tra 1,1'-dizincferrocene e (2-bromo)-indene catalizzata da complessi di Pd(0) [49b]. La procedura è stata modificata variando alcuni parametri che hanno permesso di ottenere il complesso **2** con rese del 40%, senza sottoprodotti e utilizzando blande condizioni di reazione (Schema 2.2).



(Schema 2.2)

### 2.1.2 Sintesi dei complessi (3-ferrocenil)-esametilindene (3), (2-ferrocenil)-esametilindene (5), (2-ferrocenil)-tetrametilindene (4)

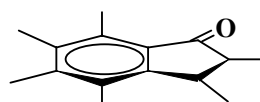


**Figura 2.2:** (a) (3-ferrocenil)-esametilindene (3). (b) (2-ferrocenil)-esametilindene (5). (c) (2-ferrocenil)-tetrametilindene (4).

La sintesi dei derivati metilati nell'unità indenica (3, 4 e 5) richiede, secondo la procedura di Plenio precedentemente descritta per la sintesi di 1, la preparazione dei corrispondenti indanoni metilati che, a differenza del 1-indanone e 2-indanone utilizzati per la preparazione di 1 e 2, non sono disponibili commercialmente.

#### 2.1.2.1 Sintesi del 2,3,4,5,6,7-esametilindan-1-one

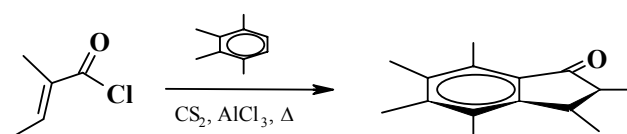
Il chetone 2,3,4,5,6,7-esametilindan-1-one (Figura 2.3)



**Figura 2.3:** 2,3,4,5,6,7-esametilindan-1-one.

è stato sintetizzato seguendo una procedura precedentemente riportata in letteratura [50] per reazione tra il tigloil cloruro e il 1,2,3,4-tetrametilbenzene.

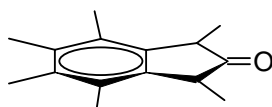
Lo schema di reazione è il seguente:



(Schema 2.3)

### 2.1.2.2 Sintesi del 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-one

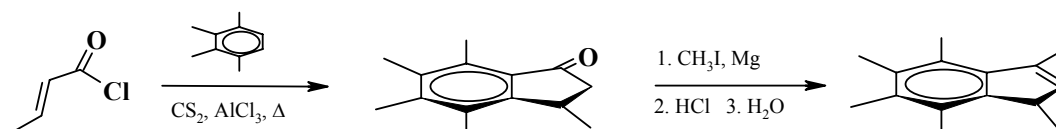
Il chetone 1,3,4,5,6,7- esametilindan-2-one (Figura 2.4)



**Figura 2.4:** 1,3,4,5,6,7- esametilindan-2-one.

è stato sintetizzato a partire dal 1,3,4,5,6,7-esametilindene ottenuto per reazione tra il cloruro di crotonile e il 1,2,3,4-tetrametilbenzene.

Lo schema di reazione è il seguente:



(Schema 2.4)

Grazie ad uno studio accurato delle metodologie di ossidazione di alcheni a chetoni sono state individuate due possibili strategie di conversione del 1,3,4,5,6,7-esametilindene a 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-one:

- epossidazione del doppio legame indenico e successivo trattamento con acido di Lewis
- idroborazione-ossidazione del 1,3,4,5,6,7-esametilindene per formare 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-olo e successiva ossidazione dell'alcool con miscela cromica.

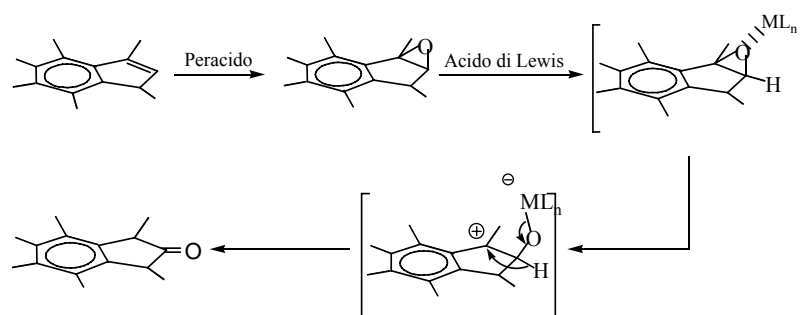
L'obiettivo di sintetizzare con buone rese il prodotto desiderato ha portato a percorrere entrambe queste vie di sintesi.



*Sintesi del 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-one via epossido*

In questa strategia di sintesi è previsto un primo stadio di epossidazione del 1,3,4,5,6,7-esametilindene e un secondo stadio dove, per trattamento dell'eossido con un acido di Lewis, si ha la formazione di un carica positiva all'interno dell'anello epossidico localizzata nel carbonio più sostituito, la quale spinge il sistema alla migrazione di idruro e la conseguente formazione del chetone (Schema 2.5).

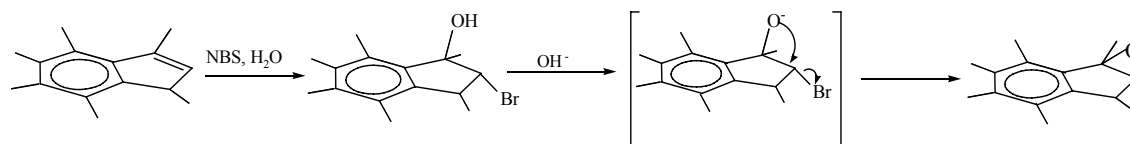
Lo schema di reazione è il seguente:



(Schema 2.5)

Uno studio effettuato in letteratura ha evidenziato un'elevata sensibilità agli acidi degli ossirani arilici che li rende particolarmente instabili nelle usuali condizioni di epossidazione diretta [51]. Per questo motivo il primo tentativo di epossidazione del 1,3,4,5,6,7-esametilindene è stato effettuato utilizzando come agente epossidante l'acido *m*-cloroperbenzoico e un sistema di reazione bifasico, cloruro di metilene e tampone acquoso a pH 8, al fine di limitare la quantità di acido a diretto contatto con il prodotto e quindi minimizzare i possibili fenomeni di apertura dell'anello epossidico [52]. L'analisi <sup>1</sup>H-NMR dei prodotti di reazione purificati mediante cromatografia su colonna ha però rivelato che il prodotto principale è il monoestere che si ottiene per attacco dell'anello epossidico da parte dell'acido *m*-clorobenzoico e che non vi è nessuna traccia di eossido.

Riscontrata quindi una elevata sensibilità del 1,3,4,5,6,7-esametilindene ossido agli acidi deboli, è stato effettuato un ulteriore tentativo di epossidazione utilizzando una via di sintesi indiretta attraverso un intermedio aloidrinico che non prevede l'utilizzo dei peracidi come mostrato nello schema seguente (Schema 2.6):



(Schema 2.6)

La sintesi dell'aloidrina è stata effettuata utilizzando come agente bromurante la NBS in soluzione di THF e acqua, ma dalle analisi  $^1\text{H-NMR}$  effettuate non è stato possibile identificare nessun prodotto probabilmente a causa delle note proprietà bromuranti della NBS nei confronti dei carboni allilici e benilici che danno una serie di prodotti difficilmente identificabili e separabili.

Dati gli insuccessi ottenuti nei vari tentativi di sintesi del 1,3,4,5,6,7-esametilindene ossido, che ne hanno però rivelato una elevata instabilità nei sistemi di reazione anche debolmente acidi, si è deciso di trovare una via di sintesi alternativa del 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-one che non prevedesse l'utilizzo di un intermedio epossidico.

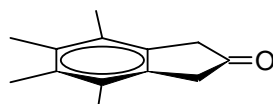
#### *Sintesi del 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-one via alchilborano*

In questa strategia di sintesi è previsto un primo stadio di idroborazione-ossidazione che permette la conversione del 1,3,4,5,6,7-esametilindene nel 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-olo sfruttando, sia le capacità del  $\text{BH}_3$  di addizionarsi al doppio legame degli alcheni per formare alchilborani, sia la possibilità di ossidazione degli stessi con  $\text{H}_2\text{O}_2$  ed  $\text{NaOH}$  permettendo, grazie al carattere elettrofilo del boro, l'addizione anti-Markovnikov di  $\text{H}_2\text{O}$  al doppio legame e la conseguente formazione dell'alcool. Con questa tecnica è stato possibile isolare l'1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-olo con resa dell'80%.

Nel secondo stadio, l'ossidazione dell'alcool ottenuto e la conseguente formazione del chetone, è stato utilizzato come agente ossidante l'acido cromico contenuto nella miscela cromica e un sistema di reazione bifasico che ha permesso la protezione del prodotto da reazioni indesiderate ed una resa del 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-one del 40%.

### 2.1.2.3 Sintesi del 4,5,6,7-tetrametilindan-2-one

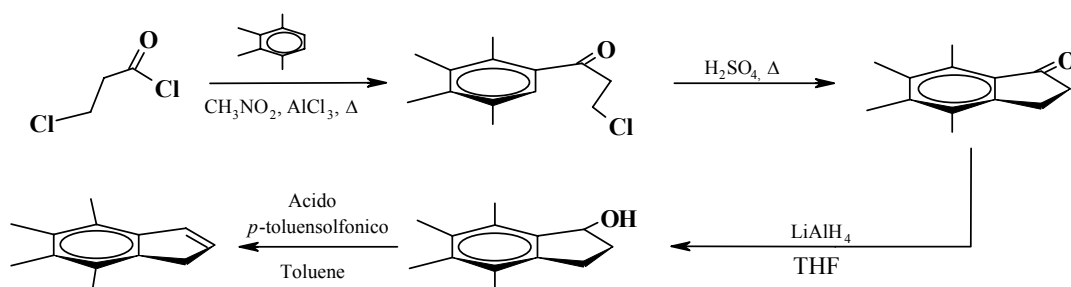
Il chetone 4,5,6,7- tetrametilindan-2-one (Figura 2.5)



**Figura 2.5:** 4,5,6,7- tetrametilindan-2-one.

è stato sintetizzato a partire dal 4,5,6,7-tetrametilindene ottenuto per reazione tra il 2-cloro-propionilcloruro e il 1,2,3,4-tetrametilbenzene.

Lo schema di reazione è il seguente:



(Schema 2.7)

Lo stadio di disidratazione con acido *p*-toluensolfonico necessita di particolare attenzione in quanto la sua resa dipende dalla quantità di solvente utilizzato. Le diverse prove effettuate hanno evidenziato che la resa aumenta al diminuire della concentrazione di alcool in soluzione e tale dipendenza è stata attribuita alla probabile reazione di dimerizzazione tra il carbocatione indenilico, ottenuto dall'eliminazione del gruppo idrossilico di una molecola di 4,5,6,7-tetrametilindan-1-olo, e le prime molecole di 4,5,6,7-tetrametilindene formate, come già verificato nella reazione di disidratazione del 1-indanolo [53]. Verosimilmente, quindi, la diluizione favorisce la reazione intramolecolare di eliminazione aumentando la resa.

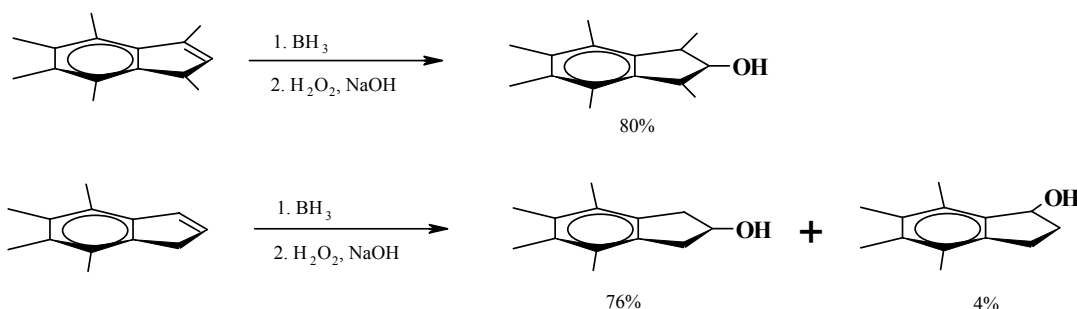
La successiva conversione del 4,5,6,7-tetrametilindene a 4,5,6,7-tetrametilindan-2-one è stata effettuata, analogamente alla sintesi del 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-one, secondo una procedura a due stadi:

- idroborazione-ossidazione del 4,5,6,7-tetrametilindene per formare 4,5,6,7-tetrametilindan-2-olo
- ossidazione del tetrametilindan-2-olo con miscela cromica per formare 4,5,6,7-tetrametilindan-2-one.

1° Stadio: reazione di idroborazione-ossidazione

In analogia con quanto già detto per la sintesi del 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-olo il primo stadio di idroborazione-ossidazione permette la conversione del 4,5,6,7-tetrametilindene nel 4,5,6,7-tetrametilindan-2-olo.

E' importante notare come l'analisi <sup>1</sup>H-NMR del grezzo di reazione della reazione di idroborazione-ossidazione con il 4,5,6,7-tetrametilindene ha evidenziato la formazione di due prodotti il 4,5,6,7-tetrametilindan-2-olo e il 4,5,6,7-tetrametilindan-1-olo (Schema 2.8) diversamente a quanto ottenuto con la stessa reazione con 1,3,4,5,6,7-esametilindene dove è stato isolato un solo prodotto, l'1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-olo, con rese del 80%.



(Schema 2.8)

Questa differenza è stata attribuita al fatto che, mentre nel 1,3,4,5,6,7-esametilindene l'addizione di BH<sub>3</sub> avviene ad un doppio legame tra un carbonio

secondario e uno terziario, nel caso del 4,5,6,7-tetrametilindene l'addizione di  $\text{BH}_3$  avviene ad un doppio legame tra un carbonio secondario benzilico e un normale carbonio secondario.

La mancanza di una netta distinzione tra i due carboni ha provocato una diminuzione di selettività nell'addizione del  $\text{BH}_3$  e quindi la formazione di un 4% di 4,5,6,7-tetrametilindan-1-olo non separabile dall'isomero 4,5,6,7-tetrametilindan-2-olo.

#### 2° Stadio: ossidazione del 4,5,6,7-tetrametilindan-2-olo con miscela cromica

Data l'impossibilità di separare i due prodotti di reazione, il secondo stadio, l'ossidazione con miscela cromica, è stato effettuato utilizzando come reagente la miscela dei due alcoli. L'ossidazione degli alcoli ha portato alla formazione dei rispettivi chetoni, il 4,5,6,7-tetrametilindan-2-one e il 4,5,6,7-tetrametilindan-1-one.

Dopo un lungo processo di separazione dei due chetoni mediante cromatografia su colonna è stato isolato il chetone 4,5,6,7-tetrametilindan-2-one con una resa del 24% rispetto alle moli totali iniziali di 4,5,6,7-tetrametilindene.

#### **2.1.2.4 Reazione tra Li-ferrocene e corrispondenti indanoni metilati (procedura di Plenio)**

La sintesi del complesso **3** a partire dal ferrocene e dal corrispondente indanone esametilato ha portato all'ottenimento del prodotto desiderato con una resa del 40%.

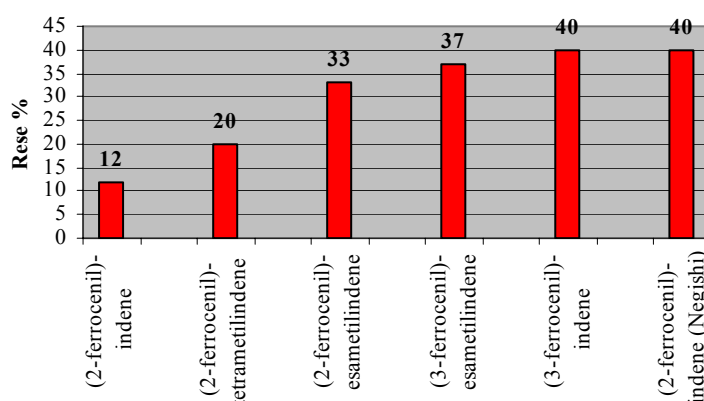
Per quel che riguarda la sintesi del complesso **5**, dopo aver fatto reagire il sale di litio con l'1,3,4,5,6,7-esametil-indan-2-one al fine di ottenere l'1,3,4,5,6,7-esametil-2-ferrocenil-indan-2-olo, sono stati effettuati, come da procedura, più lavaggi con una soluzione acquosa di HCl al 5% per disidratare l'alcool ed ottenere il prodotto desiderato. Dall'analisi  $^1\text{H-NMR}$  effettuata sul prodotto di reazione è stato constatato che non si era ottenuto con una resa del 33% il composto atteso, ma l'alcool, 1,3,4,5,6,7-esametil-2-ferrocenil-indan-2-olo. Questo risultato è stato attribuito alla presenza dei gruppi metilici che, rendendo l'alcool solubile solo nella fase organica, ne impediscono il contatto con la soluzione acquosa di HCl e quindi la disidratazione. Ottimi risultati sono stati ottenuti, infatti, effettuando la disidratazione in fase omogenea utilizzando come solvente il toluene e come catalizzatore l'acido *p*-

toluensolfonico che hanno permesso una conversione quasi quantitativa da 1,3,4,5,6,7-esametil-2-ferrocenil-indan-2-olo a 1,3,4,5,6,7-esametil-2-ferrocenil-indene.

Nella sintesi del complesso **4**, diversamente dalla sintesi del complesso **5**, i lavaggi effettuati con la soluzione acquosa di HCl al 5% hanno portato alla totale conversione dell'intermedio 4,5,6,7-tetrametil-2-Fc-indan-2-olo a 4,5,6,7-tetrametil-2-Fc-indene. La mancanza dei gruppi metilici nelle posizioni 1 e 3 rispetto alla sintesi di **5** ha permesso una maggiore interazione tra alcool, solubile nella fase organica, e la soluzione acquosa acida di HCl rendendo non necessaria una successiva reazione di disidratazione con acido *p*-toluensolfonico. E' stato possibile ottenere il prodotto desiderato **4** (Resa 17%) con un solo passaggio in analogia a quanto avvenuto per la sintesi del complesso **1** e **3**.

### 2.1.3 Le rese delle sintesi dei complessi monometallici ferrocenil-indenici

Le differenti rese nella sintesi dei complessi **1**, **2**, **3**, **4**, **5** sono da attribuirsi, come già detto, alla differente acidità dei protoni in  $\alpha$  rispetto alla funzione carbonilica degli indanoni che in presenza di una base forte quale il Li-ferrocene rende possibile la formazione dei corrispettivi enolati inibendo la formazione del prodotto. Infatti, l'impiego della reazione di Negishi che non prevede l'utilizzo di chetoni come substrati di partenza, ha portato alla sintesi del complesso **2** con maggiori rese (Grafico 2.1).

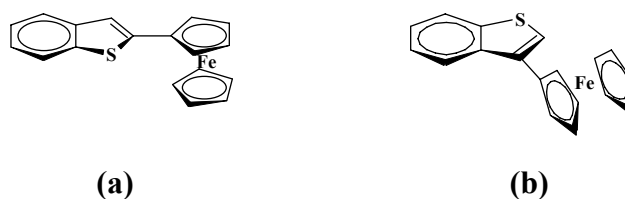


**Grafico 2.1:** Rese delle reazioni tra Li-ferrocene e i vari indanoni metilati e resa della reazione di Negishi per la sintesi di **2**.

## 2.2 Sintesi dei complessi ferrocenil-benzotiofenici

I complessi sintetizzati sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  e analisi elementare (Capitolo V).

### 2.2.1 Sintesi dei complessi (3-ferrocenil)-benzotiofene (1-S) e (2-ferrocenil)-benzotiofene (2-S)



**Figura 2.6:** (a) (2-ferrocenil)-benzotiofene (2-S). (b) (3-ferrocenil)-benzotiofene (1-S).

La coppia di isomeri (3-ferrocenil)-benzotiofene (1-S) e (2-ferrocenil)-benzotiofene (2-S) sono stati preparati, utilizzando la reazione di Negishi, nelle condizioni descritte nello Schema 2.2 a partire dal 3-bromobenzotiofene e 2-bromobenzotiofene disponibili commercialmente.

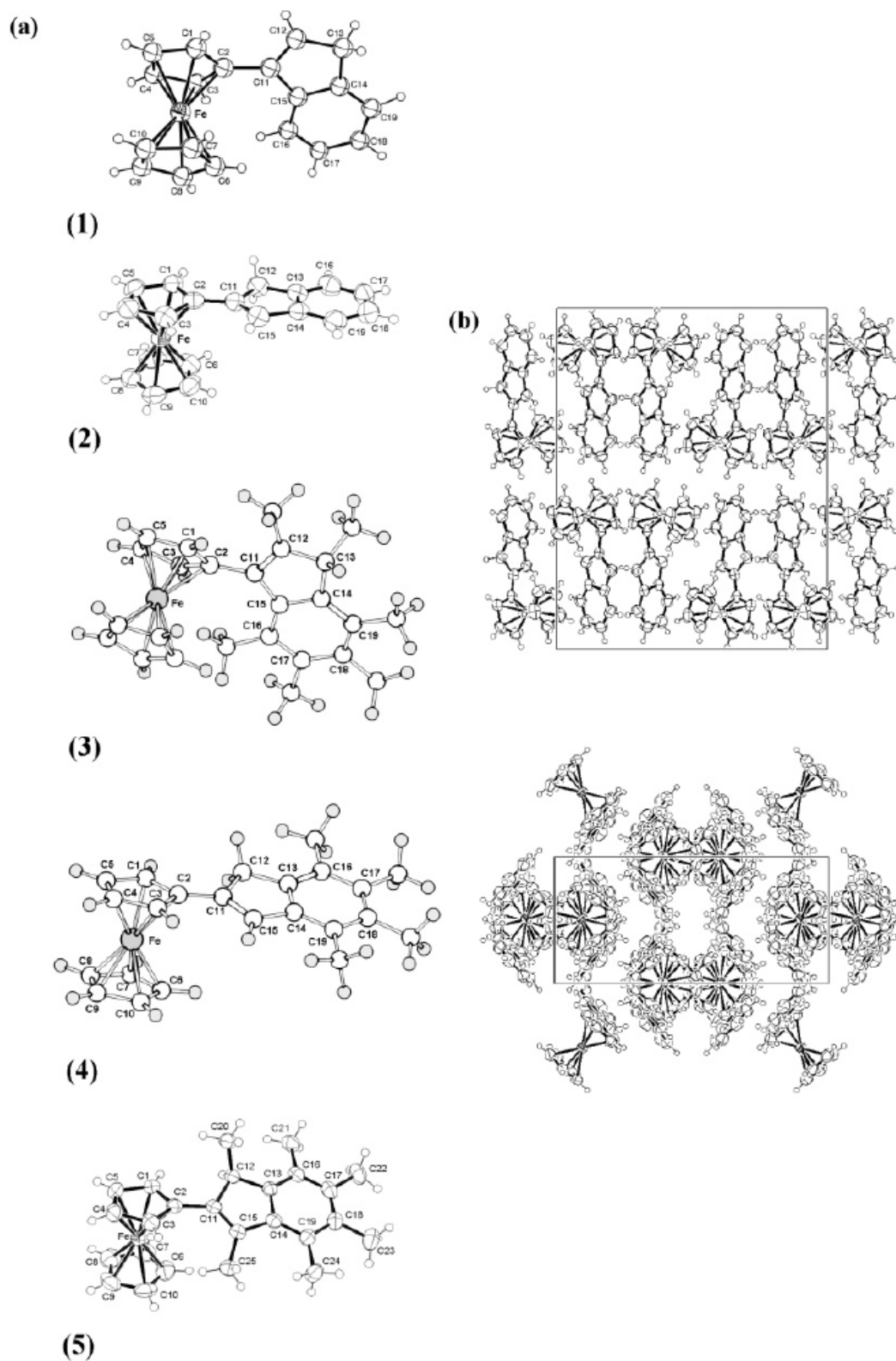
### 2.3 Strutture molecolari

Le strutture molecolari dei complessi (3-ferrocenil)-indene (**1**) e (2-ferrocenil)-indene (**2**) sono state già precedentemente riportate in letteratura [54]. Nel complesso **1** il legante Cp-indene assume una geometria non planare con l'anello benzenico orientato verso il ferro al fine di diminuire le interazioni repulsive tra gli atomi di idrogeno H1 e H3 dell'anello ciclopentadienilico e H12 e H16 dell'unità indenica.

La struttura molecolare osservata è ottenibile attraverso una rotazione di 25°-26° del piano dell'unità indenica attorno al legame C2-C11. Nel caso del complesso **2**, invece, il legante Cp-indene è quasi planare come imposto da una effettiva risonanza degli elettroni  $\pi$  e dalla necessità di minimizzare le interazioni di contatto tra H1 e H12, H12'. Rispetto alla conformazione calcolata mediante calcoli DFT, l'angolo di torsione attorno al legame C2-C11 è apprezzabilmente differente. Si nota, infatti, che la struttura a raggi-X del complesso **2** è influenzata da forze di campo cristallino che sono responsabili delle differenze strutturali che riguardano principalmente l'angolo di torsione attorno al legame C2-C11. Un'indagine sul modo di aggregarsi del complesso **2** (Figura 2.7 b) mostra una chiara organizzazione delle molecole nella quale i piani degli anelli Cp dei gruppi ferrocenilici si avvicinano agli anelli esatomici dei gruppi indenici a distanze di Van der Waals nell'intervallo di 3.6-3.8 Å. Questa caratteristica induce un parallellismo tra i piani e di conseguenza un angolo di torsione vicino a 0°.

Nella struttura molecolare ottenuta per il complesso (2-ferrocenil)-esamentilindene (**5**) il gruppo indenico e l'anello Cp dell'unità ferrocenilica sono distanti dalla coplanarità al fine di bilanciare e ottimizzare le interazioni di non legame tra H1-H12 (2.42 Å) e tra H1-C20 (3.27 Å). L'angolo di torsione attorno al legame C2-C11 ha un valore di 25°-26° quasi identico a quello riscontrato per il complesso **1**. La presenza dei gruppi metilici impedisce qualsiasi rotazione attorno al legame C2-C11 e quindi la molecola può essere considerata come un centro prochirale che può dare origine a due distinti atropoisomeri [55]. Data la presenza di un centro stereoisomerico, C12, è prevedibile la formazione per ciascun atropoisomero di due stereoisomeri sebbene l'orientazione transoide del gruppo ferrocenilico rispetto al gruppo metilico in C20 sembri essere preferita. La conformazione non planare del complesso **5** può rendere meno efficiente la risonanza degli elettroni  $\pi$  nell'intero sistema molecolare.

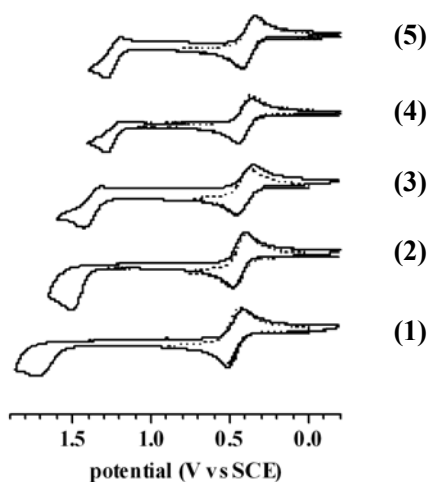




**Figura 2.7:** (a) Struttura molecolare di **1** (raggi-X), **2** (raggi-X), **3** (geometria ottimizzata DFT), **4** (geometria ottimizzata DFT), **5** (raggi-X). (b) Modo di aggregazione del complesso **2**.

## 2.4 Elettrochimica

Gli esperimenti di voltammetria ciclica per i complessi **1-5** sono stati effettuati utilizzando come solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e come elettrolita di supporto  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  0.1 M. Tutti i complessi mostrano due onde di ossidazione in una finestra di potenziale tra 0 e 2 V vs SCE (Figura 2.8, Tabella 2.1).



**Figura 2.8:** Voltammetria ciclica complessi **1-5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/$  0.1 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  con velocità di scansione  $v = 0.5$  V/s eccetto per **3**  $v = 5$  V/s.

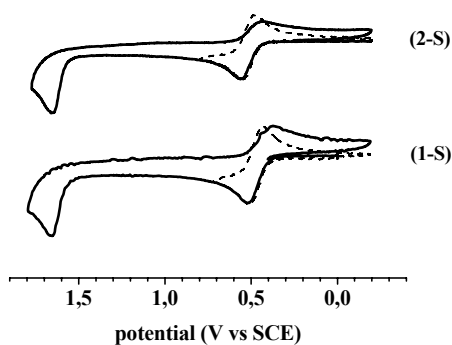
Compl.	$E_{pa1}$	$E_{pa1}-E_{pc1}$	$E_{pa2}$	$E_{pa2}-E_{pc2}$	$\Delta E^b$
<b>1</b>	0.51 <sup>c</sup>	0.086 <sup>c</sup>	1.85	-	1.34 <sup>c</sup>
<b>2</b>	0.46 <sup>d</sup>	0.078 <sup>d</sup>	1.54	-	1.08 <sup>d</sup>
<b>3</b>	0.46 <sup>e</sup>	0.085 <sup>e</sup>	1.43	0.107 <sup>e</sup>	0.97 <sup>e</sup>
<b>4</b>	0.44	0.077	1.28	0.100	0.84
<b>5</b>	0.42	0.078	1.28	0.091	0.86

**Tabella 2.1:** Solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/$  0.1 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ . Potenziale V vs SCE. Elettrodo Au  $d = 0.5$  mm.  $T = 20^\circ\text{C}$ . Velocità di scansione 0.5 V/s. <sup>b</sup>  $\Delta E = E_{pa2}-E_{pa1}$ . <sup>c</sup>  $v = 50$  V/s. <sup>d</sup>  $v = 10$  V/s. <sup>e</sup>  $v = 5$  V/s.

La prima onda di ossidazione, attribuibile all'ossidazione dell'unità ferrocenilica, è chimicamente ed elettrochimicamente reversibile e il suo potenziale decresce all'aumentare della metilazione dell'unità indenica in un intervallo di potenziale tra 0.42 V e 0.51 V. La seconda onda di ossidazione, attribuibile all'unità indenica, è irreversibile ma  $E_p$  raggiunge un valore costante all'aumentare della

velocità di scansione. La sua reversibilità chimica è evidente nei complessi metilati e il suo potenziale di ossidazione, in funzione del grado di metilazione e della posizione del ferrocene rispetto al residuo vinilico, decresce fortemente in un intervallo di potenziale tra 1.8 V e 1.3 V. La posizione del ferrocene e la metilazione regolano la coplanarità e quindi la coniugazione  $\pi$  tra l'unità indenica e l'anello ciclopentadienilico del legante a ponte. La planarità viene quasi raggiunta in assenza di metili nell'anello pentatomico dell'unità indenica e quando il ferrocene è legato in posizione 2. La coniugazione  $\pi$  del legante a ponte e la presenza di gruppi metilici rendono più facile l'ossidazione dell'unità indenica. La minor differenza tra il potenziale di ossidazione del gruppo organico coniugato  $\pi$  e il potenziale del metallo è un requisito fondamentale per l'aumento della conduttività di materiali costituiti da molecole organiche  $\pi$ -coniugate legate a metalli di transizione [36c,d].

Gli esperimenti di voltammetria ciclica per i complessi **1-S** e **2-S** sono stati effettuati utilizzando come solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e come elettrolita di supporto  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  0.1 M. Tutti i complessi mostrano due onde di ossidazione in una finestra di potenziale tra 0 e 2 V vs SCE (Figura 2.9, Tabella 2.2).



**Figura 2.9:** Voltammetria ciclica complessi **(1-2)-S** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / 0.1 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  con velocità di scansione  $v = 10$  V/s per **(2-S)** e  $v = 20$  V/s per **(1-S)**.

Compl.	$E_{\text{pa1}}$	$E_{\text{pa1}} - E_{\text{pc1}}$	$E_{\text{pa2}}$	$\Delta E^b$
<b>1-S</b>	0.51 <sup>d</sup>	0.080 <sup>d</sup>	1.65	1.14 <sup>d</sup>
<b>2-S</b>	0.55 <sup>c</sup>	0.068 <sup>c</sup>	1.65	1.10 <sup>c</sup>

**Tabella 2.2:** Solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / 0.1 M  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ . Potenziale V vs SCE. Elettrodo Au  $d = 0.5$  mm.  $T = 20^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup>  $\Delta E = E_{\text{pa2}} - E_{\text{pa1}}$ . <sup>c</sup>  $v = 10$  V/s. <sup>d</sup>  $v = 20$  V/s.

La prima onda di ossidazione, chimicamente e elettrochimicamente reversibile, è attribuibile all'unità ferrocenilica. La seconda onda di ossidazione, attribuibile all'unità benzotiofenica, è irreversibile ma  $E_p$ , che sembra non dipendere dalla posizione del ferrocene rispetto al residuo vinilico del benzotiofene, raggiunge un valore costante all'aumentare della velocità di scansione. Dal confronto dei dati relativi ai complessi **1-S** e **2-S** con i rispettivi complessi ferrocenil-indenici **1** e **2** sembra che la sostituzione del gruppo metilenico dell'unità indenica con un atomo di zolfo renda il sistema meno sensibile alle variazioni geometriche dovute alla posizione del ferrocene.

## 2.5 Spettroscopia ottica

Gli spettri UV-Vis dei complessi monometallici **1-5** nell'intervallo di lunghezze d'onda tra 250 e 800 nm sono riportati di seguito (Figura 2.10).

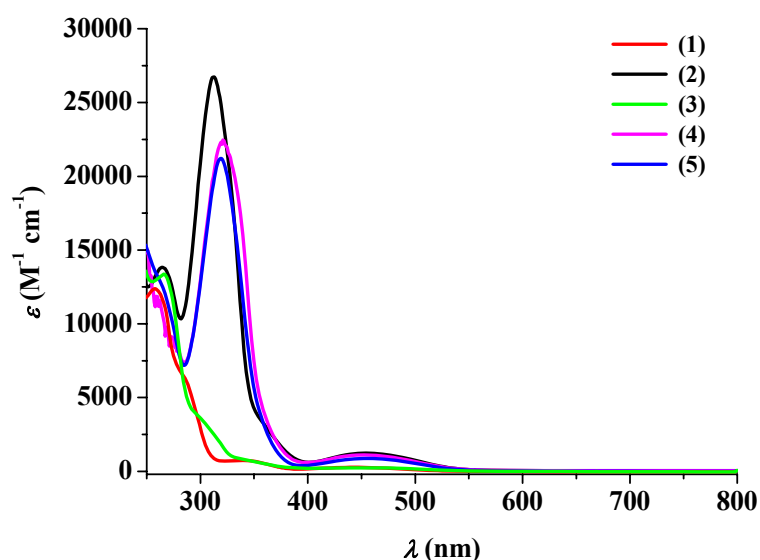


Figura 2.10: Spettri UV-Vis dei complessi **1-5**.

Tutti i complessi mostrano due bande poco intense a ca. 340 e 450 nm che sono generalmente assegnate a transizioni d-d del gruppo ferrocenilico [32c,56]. Gli spettri dei complessi **2**, **4** e **5** mostrano intense bande di assorbimento a 312, 320 e 318 nm che sono generalmente attribuite a transizioni  $\pi$ - $\pi^*$  del gruppo arilico legato al ferrocene [56]. Nel caso dei complessi **1** e **3** queste bande sono molto meno intense e spostate ad energie superiori: 286 nm per il complesso **1** e 300 nm per il complesso **3**. Questo spostamento può essere attribuito alla minore capacità elettrondonatrice del ferrocene quando si trova in posizione 3 rispetto alla posizione 2.

Gli spettri dei cationi **1<sup>+</sup>-5<sup>+</sup>** (Figura 2.11), ottenuti per ossidazione dei composti neutri in cella spettroelettrochimica variando il potenziale in un intervallo compreso tra 0.0 V e 0.6 V, mostrano una quasi completa reversibilità ( $\geq 95\%$ ) quando il potenziale viene riportato a 0.0 V eccetto per il complesso **3<sup>+</sup>** che probabilmente decompone. Le bande di assorbimento ad alta energia caratteristiche di transizioni  $\pi$ - $\pi^*$  del gruppo arilico legato al ferrocene si spostano ad energie leggermente superiori (ca. 32 nm) a causa della natura elettrone-attrattrice dello ione

ferricinio. Le bande nella regione del visibile vengono sostituite da gruppi strutturati di bande, la cui struttura ed intensità dipende dalla posizione del ferricinio e dalla metilazione.

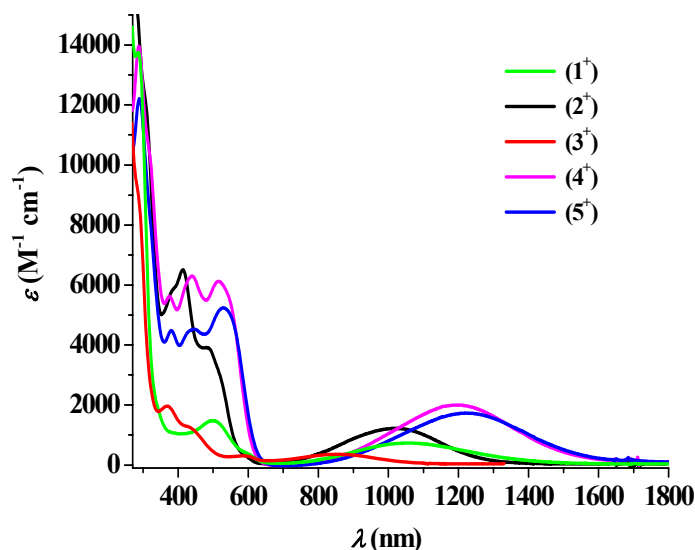


Figura 2.11: Spettri UV-Vis-NIR dei complessi  $1^+$ - $5^+$ .

Catione	$\nu_{\max}^b$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon_{\max}$ [ $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ]	$f \times 10^3^c$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$1^+$	11620	360	5.54
$2^+$	9830	1223	15.36
$3^+$	9480	734	14.46 <sup>d</sup>
$4^+$	8200	1998	28.00
$5^+$	8370	1729	23.90

Tabella 2.3: Solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , elettrolita di supporto  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ .  $T = 20^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup>  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>c</sup> Forza dell'oscillatore delle bande LMCT,  $f = (4.6 \times 10^{-9}) \epsilon_{\max} \Delta\nu_{1/2}$ . <sup>d</sup>  $3^+$  decompone durante l'acquisizione dello spettro.

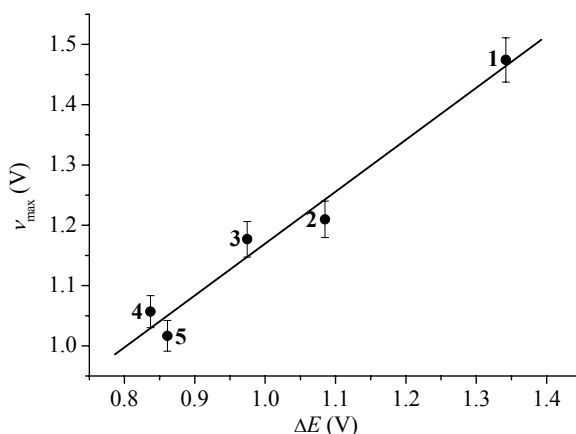
Il principale cambiamento nello spettro, passando dai complessi neutri a ossidati, avviene nella regione spettrale del vicino infrarosso dove i cationi presentano una larga banda a bassa energia tra 840 e 1200 nm (Tabella 2.3). Simili assorbimenti sono stati osservati in altri complessi ferrocene-arile coniugati e sono stati attribuiti a processi di trasferimento *ligand-to-metal* (LMCT) tra l'unità arilica e quella ferrocenilica [36c,d]. Anche in questo caso l'energia di queste bande dipende

dalla posizione del gruppo ferrocenilico rispetto all'indene e dal grado di metilazione. Infine, l'energia delle bande LMCT correla con la differenza tra il potenziale di ossidazione del gruppo indenico e il potenziale di ossidazione dell'unità ferrocenilica (Grafico 2.2).

I risultati spettroscopici ed elettrochimici possono essere interpretati secondo il classico modello di trasferimento elettronico di Hush applicato alle transizioni LMCT e MLCT [37]. L'energia ottica  $E_{op} = \nu_{max}$  associata alla transizione LMCT è legata alla differenza di potenziale tra le due onde di ossidazione ( $\Delta E$ ) dalla relazione [7b]:

$$\tilde{\nu}_{max} = \Delta E + \Delta E' + \lambda \quad (2.1)$$

dove  $\Delta E'$  rappresenta la differenza tra il potenziale di ossidazione dell'unità indenica con il ferrocene non ossidato e il potenziale di ossidazione dell'unità indenica misurato, e  $\lambda$  rappresenta l'energia di riorganizzazione. Nell'ipotesi che  $\Delta E'$  e  $\lambda$  nella serie considerata siano costanti, ne segue che  $\nu_{max}$  dipende linearmente da  $\Delta E$  come si verifica per i complessi  $1^+ - 5^+$  nei quali l'unica variabile è la struttura e la posizione dell'indene rispetto al ferrocene. Il *fitting* lineare dei dati sperimentali (Grafico 2.2) dà un valore di pendenza pari  $0.86 \pm 0.09$  con  $R = 0.98$  in buon accordo con il valore teorico atteso che è 1. Questa correlazione indica che più piccola è la differenza di potenziale tra donatore e accettore e più bassa è l'energia della transizione ottica risultante.



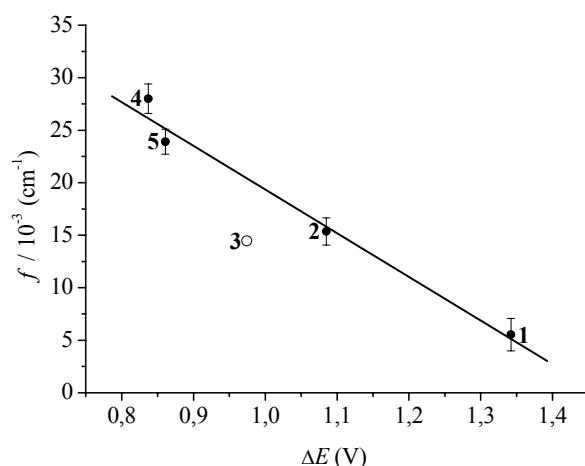
**Grafico 2.2:** Energia ottica ( $\tilde{\nu}_{max}$ ) vs differenza tra i potenziali di ossidazione ( $\Delta E$ ) per i complessi  $1^+ - 5^+$ .

Il coefficiente di estinzione molare ( $\epsilon_{\max}$ ) (Tabella 2.3) delle bande LMCT nei complessi ossidati  $1^+ - 5^+$  segue un andamento inversamente proporzionale al valore di  $\Delta E$  (Tabella 2.1). Per un picco di forma gaussiana la forza dell'oscillatore ( $f$ ) è in relazione con  $\epsilon_{\max}$  e può essere sperimentalmente determinato secondo l'equazione:

$$f = (4.6 \times 10^{-9}) \epsilon_{\max} \Delta \tilde{\nu}_{1/2} \quad (2.2)$$

dove  $\Delta \nu_{1/2}$  rappresenta la larghezza di banda a mezza altezza [7b,38].

Il valore di  $f$  calcolato per i complessi  $1^+ - 5^+$  correla linearmente con i valori di  $\Delta E$  ( $R = 0.995$ ) (Grafico 2.3) ad eccezione del complesso  $3^+$  che, come già detto precedentemente, probabilmente decompone durante l'acquisizione dello spettro.



**Grafico 2.3:** Forza dell'oscillatore ( $f$ ) delle transizioni nel vicino-IR vs differenza tra i potenziali di ossidazione ( $\Delta E$ ) per i complessi  $1^+ - 5^+$ .

Questo comportamento indica chiaramente che più piccola è la differenza di potenziale tra donatore e accettore e più grande è la forza dell'oscillatore delle transizioni associate. La relazione tra l'intensità delle bande di trasferimento di carica e l'accoppiamento elettronico tra donatore e accettore dimostrata da Hush è evidente se si confronta l'Equazione 2.2 con la seguente espressione teorica di  $f$ :

$$f = (1.85 \times 10^{11}) G \tilde{\nu}_{\max} M^2 / e^2 \quad (2.3)$$

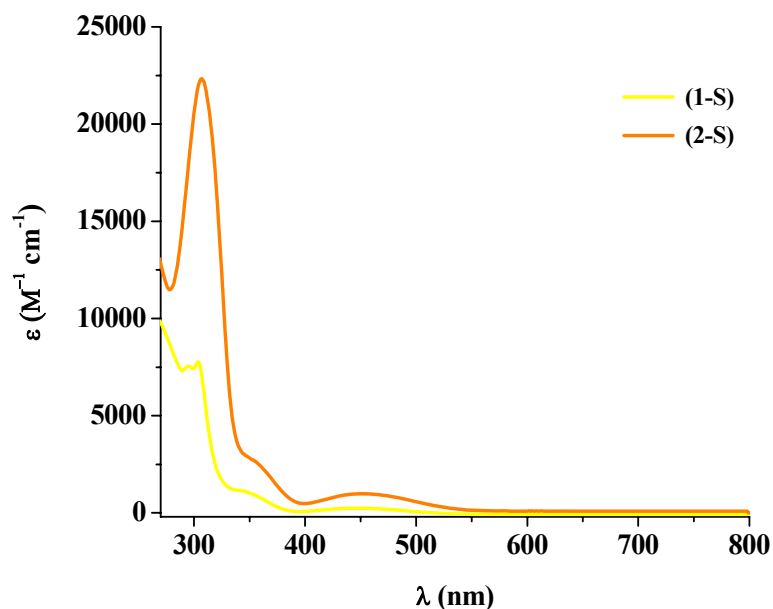
$$M^2 \approx (\alpha^2 e^2 R^2) \quad (2.4)$$



dove  $G$  è la degenerazione degli stati coinvolti,  $M$  è il momento di dipolo di transizione del trasferimento di carica (Equazione 2.4) ed ( $e$ ) è la carica elementare.  $M$  a sua volta è relazionato ad  $R$  che è la lunghezza del dipolo di transizione e ad  $\alpha$  che è un coefficiente che misura la delocalizzazione della carica, strettamente correlato all'accoppiamento tra donatore e accettore. E' ragionevole pensare che  $R$  non vari significativamente nelle serie di complessi  $1^+-5^+$  e quindi a maggiori valori di  $M$  corrispondono maggiori valori di  $\alpha$  (delocalizzazione di carica). Sulla base delle dipendenze lineari di  $\nu_{\max}$  e  $f$  con  $\Delta E$  trovate nei complessi  $1^+-5^+$  è chiaro che  $M$  correla con  $\Delta E$ . A piccole differenze di potenziale tra donatore e accettore corrisponde un maggiore momento di dipolo di transizione e un trasferimento di carica più efficace. Il maggior valore di  $f$  si ha per l'isomero-2 tetrametilato  $4^+$  nel quale l'assenza di gruppi metilici in posizione 1,3 garantisce una maggiore planarità del legante a ponte. Infatti, l'introduzione di due gruppi metilici nell'anello pentatomico dell'unità indenica, come nel caso di  $5^+$ , provoca una torsione tra l'unità indenica e ciclopentadienilica di  $26^\circ$ . Sorprendente è il dato relativo a  $3^+$  che, nonostante la struttura distorta (angolo di torsione  $32^\circ-33^\circ$ ), presenta un discreto valore di  $f$  maggiore di quello presentato dallo stesso isomero non sostituito  $1^+$  e simile a quello del complesso  $2^+$ .

Si può concludere che nella serie di complessi  $1^+-5^+$  la metilazione dell'unità indenica regola l'intensità del momento di dipolo di transizione e, di conseguenza, l'efficacia del trasferimento elettronico tra l'unità indenica e il ferricinio. Simili considerazioni possono essere effettuate anche per lo spostamento a basse energie delle bande LMCT al diminuire di  $\Delta E$ . Il valore di  $\nu_{\max}$  decresce in ordine  $1^+ > 2^+ > 3^+ > 4^+ \geq 5^+$ .

Gli spettri UV-Vis dei complessi **1-S** e **2-S** nell'intervallo di lunghezze d'onda tra 270 e 800 nm sono riportati di seguito (Figura 2.12).



**Figura 2.12:** Spettri UV-Vis dei complessi **1-S** e **2-S**.

I complessi mostrano due bande poco intense a ca. 350 e 450 nm che sono generalmente assegnate a transizioni d-d del gruppo ferrocenilico [32c,56] mentre ad energie maggiori mostrano bande più intense attribuibili a transizioni  $\pi$ - $\pi^*$  dell'unità benzotiofenica.

Gli spettri dei cationi **1-S<sup>+</sup>** e **2-S<sup>+</sup>** (Figura 2.13), ottenuti per ossidazione dei composti neutri in cella spettroelettrochimica variando il potenziale in un intervallo compreso tra 0.0 V e 0.7 V, mostrano una quasi completa reversibilità ( $\geq 95\%$ ) quando il potenziale viene riportato a 0.0 V. Come nel caso dei complessi ferrocenil-indenici, il principale cambiamento nello spettro passando da complessi neutri ad ossidati, avviene nella regione spettrale del vicino infrarosso dove i cationi presentano una larga banda a bassa energia compresa tra 650 e 1250 nm (Tabella 2.4).

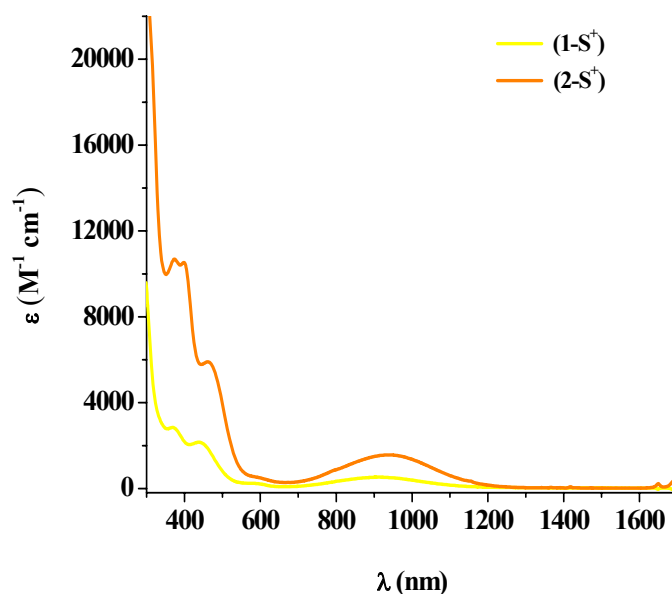
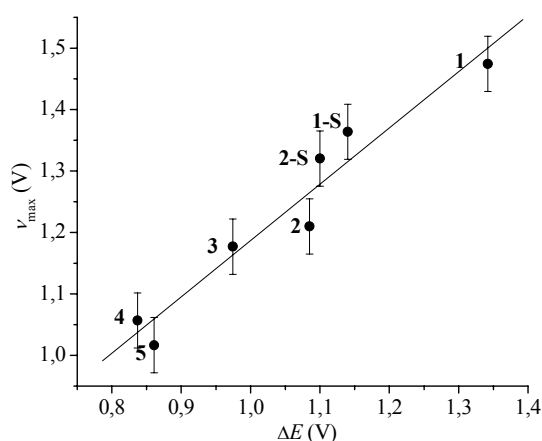


Figura 2.13: Spettri UV-Vis-NIR dei complessi 1-S<sup>+</sup> e 2-S<sup>+</sup>.

Catione	$\nu_{\max}^a$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_{\max}$ [mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$f \times 10^3^b$ [cm <sup>-1</sup> ]
6 <sup>+</sup>	10650	1563	23,72
7 <sup>+</sup>	11000	525	7,66

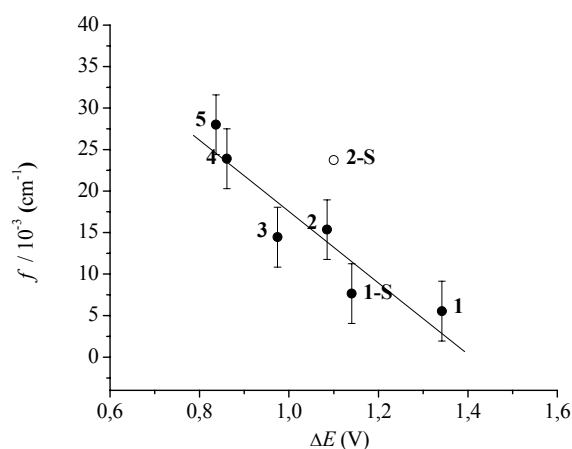
Tabella 2.4: Solvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, elettrolita di supporto *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. *T* = 20°C. <sup>a</sup> ± 4 cm<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Forza dell'oscillatore delle bande LMCT,  $f = (4.6 \times 10^{-9}) \epsilon_{\max} \Delta \tilde{\nu}_{1/2}$ .

Questi assorbimenti possono essere attribuiti a processi di trasferimento elettronico *ligand-to-metal* (LMCT) tra l'unità benzotiofenica e quella ferrocenilica. In questo caso l'energia di queste bande, come il valore di  $\Delta E$ , non subisce grosse variazioni in funzione della posizione del gruppo ferrocenilico rispetto al benzotiofene. Il piccolo aumento di  $\Delta E$  (Tabella 2.2) accompagnato da un leggero incremento di  $\nu_{\max}$  (Tabella 2.4) suggerisce però che le considerazioni precedentemente effettuate per i complessi 1-5, riguardanti la correlazione lineare tra  $\nu_{\max}$  e  $\Delta E$ , possono ora essere estese anche ai complessi 1-S e 2-S. Infatti, il *fitting* lineare (Grafico 2.4) dei dati ottenuti per tutta la serie dei sette complessi monometallici dà un valore di pendenza pari  $0.91 \pm 0.1$  con  $R = 0.97$  in buon accordo con il valore teorico atteso che è 1.



**Grafico 2.4:** Energia ottica ( $\tilde{\nu}_{\max}$ ) vs differenza tra i potenziali di ossidazione ( $\Delta E$ ) per tutti i complessi monometallici trattati sia ferrocenil-indenici  $1^+-5^+$  che ferrocenil-benzotiofenici  $1-S^+$  e  $2-S^+$ .

Questa correlazione indica come piccole variazioni strutturali, quali la metilazione dell'unità indenica, la sostituzione del gruppo metilenico dell'unità indenica con un atomo di zolfo e la posizione del ferrocene rispetto al residuo vinilico, possano modulare la differenza di potenziale tra gruppo donatore e accettore e di conseguenza, considerando costanti  $\Delta E'$  e  $\lambda$ , modulare l'energia ottica associata al trasferimento elettronico *ligand-to-metal*. Si nota, inoltre, come nell'intera serie di complessi vi sia una progressiva diminuzione della forza dell'oscillatore ( $f$ ) all'aumentare di  $\Delta E$  (Grafico 2.5) e quindi una diminuzione dell'efficacia del trasferimento elettronico, come già discusso nel caso dei complessi **1-5**.



**Grafico 2.5:** Forza dell'oscillatore ( $f$ ) delle transizioni nel *near-IR* vs differenza tra i potenziali di ossidazione ( $\Delta E$ ) per tutti i complessi monometallici trattati sia ferrocenil-indenici  $1^+-5^+$  che ferrocenil-benzotiofenici  $1-S^+$  e  $2-S^+$ .

Il valore di  $f$  calcolato per il complesso **2-S**<sup>+</sup> è molto più elevato rispetto al valore atteso secondo la correlazione lineare tra  $f$  e  $\Delta E$ . Questo indica, in base alle considerazioni precedentemente effettuate per i complessi **1**<sup>+</sup>-**5**<sup>+</sup>, che in **2-S** vi è un processo di trasferimento elettronico più efficace probabilmente dovuto alla presenza dell'atomo di zolfo che con i suoi orbitali d incrementa notevolmente le interazioni tra gruppo donatore-accettore, dalle quali  $f$  è fortemente dipendente.

## 2.6 Conclusioni

I risultati spettroscopici ed elettrochimici ottenuti per complessi monometallici **1-5** hanno dimostrato come sia possibile modulare l'interazione donatore-accettore agendo su diversi fattori quali la posizione del ferrocene rispetto al residuo vinilico dell'indene, la coplanarità del legante Cp-indene e la metilazione dell'unità indenica.

Nei complessi neutri il fattore dominante è la posizione del ferrocene. Infatti, lo spettro UV-Vis degli isomeri 2-ferrocenil-indene variamente metilati mostra, grazie all'estesa coniugazione tra indene e ferrocene, due bande caratteristiche intense e a bassa energia. L'effetto sostituente dei gruppi metilici sembra invece essere più forte nei complessi cationici rispetto ai complessi neutri. L'interazione elettronica è fortemente dipendente dal grado di metilazione dell'unità indenica mentre dipende in maniera minore dalla planarità del ponte Cp-indene che modula l'interazione donatore-accettore.

Agendo sullo stato di ossidazione dell'unità ferrocenilica è possibile attivare e disattivare gli assorbimenti LMCT nel vicino infrarosso che sono attribuibili a processi di trasferimento di carica tra il legante arilico e il ferrocene. Con i dati ottenuti è stato dimostrato inoltre che modificazioni strutturali, come la metilazione, che riducono la differenza di potenziale tra donatore e accettore abbassano l'energia delle bande LMCT e ne aumentano l'intensità, fenomeni a cui è stata associata una maggiore efficienza dell'interazione donatore-accettore.

La sostituzione del gruppo metilenico con un atomo di zolfo, complessi **1-S** e **2-S**, ha ulteriormente dimostrato come piccole variazioni strutturali del legante a ponte possono variare l'interazione donatore-accettore. Nel caso del complesso **2-S** la partecipazione degli orbitali d dello zolfo al processo di trasferimento elettronico ne incrementa notevolmente l'efficienza.

# Capitolo III

Complessi bimetallici Fe/Cr di struttura ferrocenil-indenica





## Introduzione

Studi su complessi ferrocenilici connessi ad una unità organica alla quale è possibile poi coordinare un ulteriore centro metallico sono notevolmente importanti per la comprensione del ruolo degli spaziatori organici nei processi di trasferimento elettronico in sistemi bimetallici. La scelta di realizzare e studiare complessi monometallici di struttura ferrocenil-indenica (Capitolo II) nasce dall'opportunità di integrare i dati relativi a questi complessi con quelli relativi a complessi bimetallici strutturalmente correlati. Infatti, l'unità indenica può coordinare uno o due metalli con diverse apticità  $\eta^3$ ,  $\eta^5$  e  $\eta^6$  permettendo la realizzazione di complessi bimetallici e trimetallici.

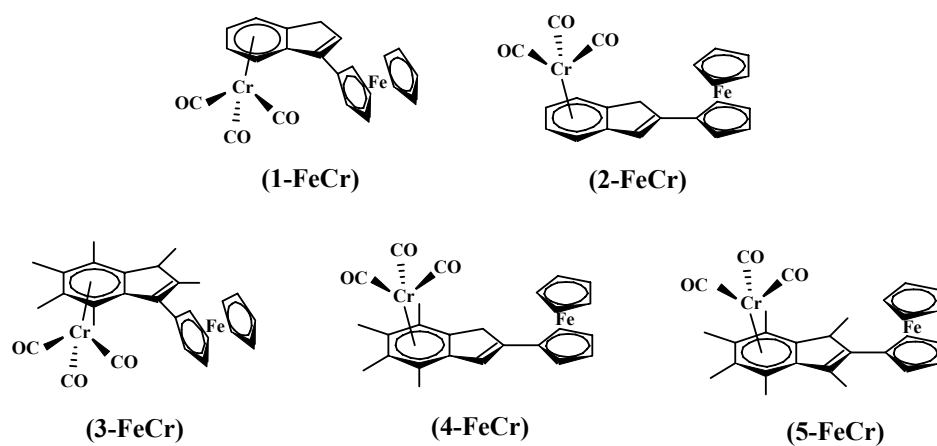
E' possibile, quindi, realizzare sistemi etero-bimetallici e studiare i processi di trasferimento elettronico nei derivati a valenza mista ottenuti per ossidazione monoelettronica chimica o elettrochimica.

In questo Capitolo viene presentata la sintesi, l'indagine elettrochimica e la caratterizzazione spettroscopica di complessi etero-bimetallici Fe/Cr di struttura ferrocenil-indenica. L'analisi dei processi di trasferimento elettronico esistenti nei monocationi è stata razionalizzata utilizzando la teoria di Hush.

### 3.1 Sintesi dei complessi eterobimetallici Fe/Cr ferrocenil-indenici

I complessi bimetallici  $[\eta^6\text{-(3-ferrocenile)indene}]\text{-Cr(CO)}_3$  (**1-FeCr**),  $[\eta^6\text{-(2-ferrocenile)indene}]\text{-Cr(CO)}_3$  (**2-FeCr**),  $[\eta^6\text{-(3-ferrocenile)esametilindene}]\text{-Cr(CO)}_3$  (**3-FeCr**),  $[\eta^6\text{-(2-ferrocenile)tetrametilindene}]\text{-Cr(CO)}_3$  (**4-FeCr**) e  $[\eta^6\text{-(3-ferrocenile)esametilindene}]\text{-Cr(CO)}_3$  (**5-FeCr**) (Figura 3.1) sono stati ottenuti a partire dai corrispondenti complessi monometallici per complessazione con  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr(CO)}_3$  in THF come è descritto nel Capitolo V.

Tutti i complessi sintetizzati sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  e analisi elementare (Capitolo V). Se disponibili cristalli adatti, i composti sono stati caratterizzati anche attraverso analisi cristallografica a raggi-X.



**Figura 3.1:** Complessi eterobimetallici Fe/Cr di struttura ferrocenil-indenica.

### 3.2 Strutture molecolari

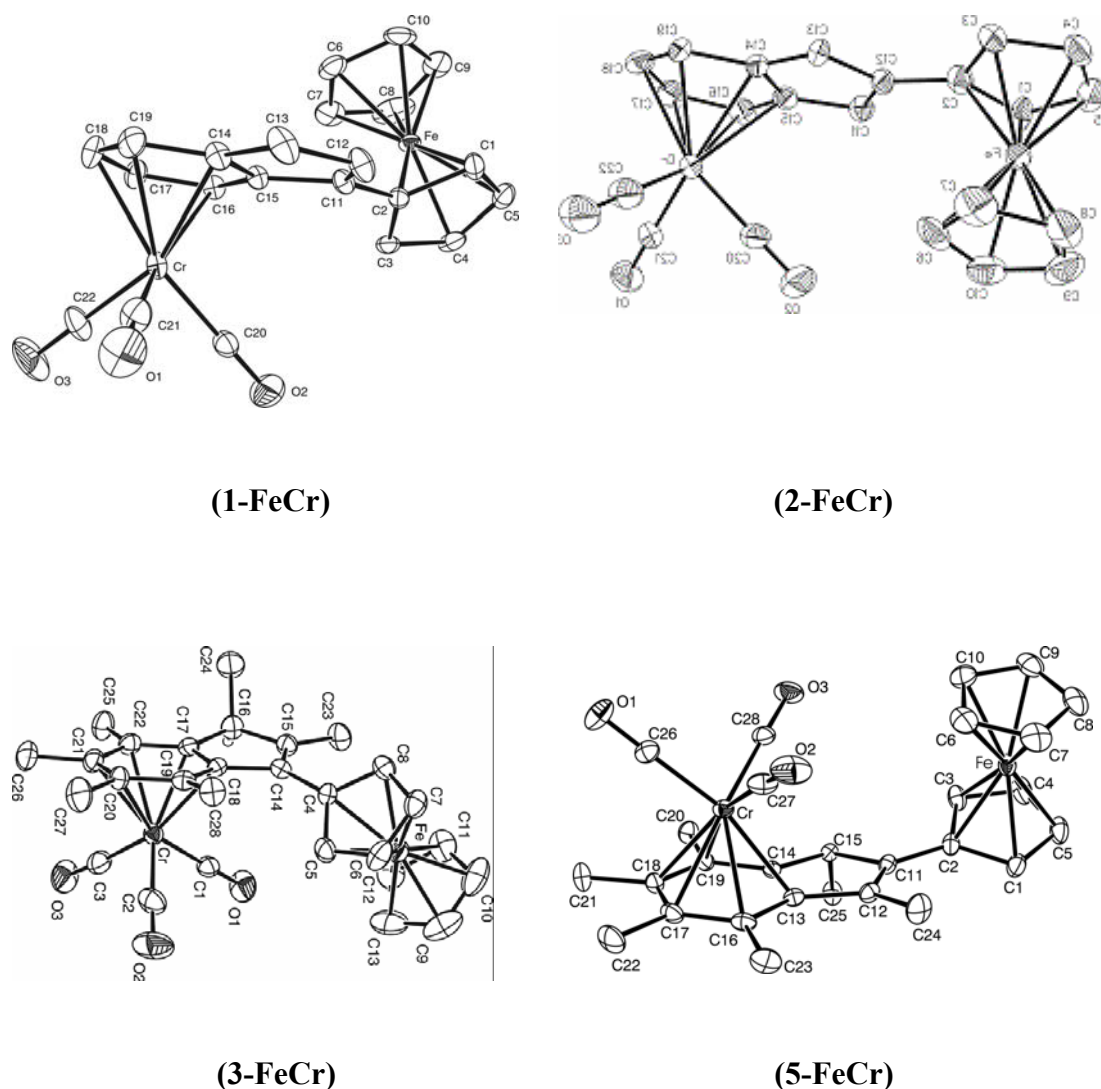
Le strutture molecolari dei complessi  $[\eta^6\text{-(3-ferrocenile)indene}]\text{-Cr(CO)}_3$  (**1-FeCr**),  $[\eta^6\text{-(2-ferrocenile)indene}]\text{-Cr(CO)}_3$  (**2-FeCr**) sono state già precedentemente riportate in letteratura [57]. Il complesso **1-FeCr** (Figura 3.2) mostra una orientazione transoide dei due metalli rispetto al piano dell'indene con un angolo di torsione attorno al legame C2-C11 di ca.  $35^\circ$ . È interessante notare che la non planarità del sistema Cp-indene esclude in questo caso una effettiva risonanza degli elettroni  $\pi$ . Il complesso **2-FeCr** (Figura 3.2), invece, mostra una orientazione cisoide dei due metalli rispetto al piano dell'indene con un angolo di torsione attorno al legame C2-C12 di ca.  $6^\circ$ . Questa conformazione è favorita grazie ad una interazione di legame a idrogeno tra H6 e il gruppo carbonilico C20=O2. La planarità del legante Cp-indene porta ad una effettiva risonanza degli elettroni  $\pi$  dell'intero sistema.

La conformazione cisoide di **2-FeCr** e transoide di **1-FeCr** è giustificabile in termini di coesistenza di deboli interazioni intermolecolari di legame a idrogeno e di competitive interazioni repulsive di Van der Waals che rendono le due conformazioni quasi isoenergetiche.

La struttura molecolare di  $[\eta^6\text{-(3-ferrocenile)esametilindene}]\text{-Cr(CO)}_3$  (**3-FeCr**) (Figura 3.2) supporta questa ipotesi almeno per il caso del complesso **1-FeCr**. Nel complesso **3-FeCr** il gruppo ferrocenilico è legato all'unità indenica con orientazione cisoide rispetto al gruppo  $\text{Cr(CO)}_3$  diversamente da quanto avviene per il complesso **1-FeCr** a causa di una interazione a legame idrogeno tra H12 e il gruppo carbonilico C1=O1 che sono ad una distanza di 2.84 Å. La struttura molecolare osservata è tollerata nonostante la presenza di gruppi metilici stericamente ingombranti che producono interazioni repulsive di non legame tra gli atomi di carbonio C28...C5 che sono ad una distanza 3.04 Å. E' da notare che nel caso del complesso **1-FeCr** una analoga conformazione cisoide produrrebbe la stessa interazione a legame a idrogeno e una interazione repulsiva tra H5 e H19 che si troverebbero ad una distanza di ca. 2.00 Å, come può essere calcolato scambiando il gruppo metilico C28 con un atomo di H nel complesso **3-FeCr**. L'angolo di torsione attorno al legame C4-C14 che connette il gruppo ferrocenilico a quello indenilico nel complesso **3-FeCr** è di ca.  $50^\circ$  il che escluderebbe qualsiasi effetto di risonanza nel sistema Cp-indene. Questi risultati portano a concludere che una conformazione

cisoide per il complesso **1-FeCr** potrebbe essere possibile sebbene leggermente meno stabile di quella transoide osservata. L'orientazione cisoide del gruppo  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  rispetto al gruppo metilico C24 nel complesso **3-FeCr** è chiaramente sfavorita per ragioni steriche.

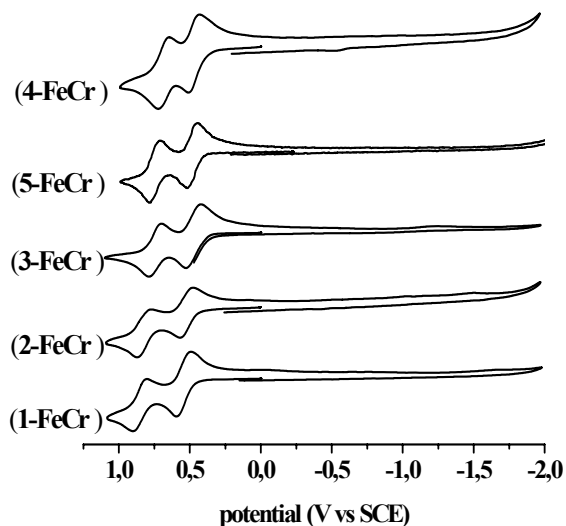
Il complesso **5-FeCr** (Figura 3.2) mostra una orientazione cisoide dei due metalli rispetto al piano dell'indene con un angolo di torsione attorno al legame C2-C11 di ca.  $25^\circ$ . Questa orientazione è favorita grazie ad una interazione a legame idrogeno tra H6 e il gruppo carbonilico C27=O2. La non planarità del sistema Cp-indene sembra escludere una effettiva risonanza degli elettroni  $\pi$ .



**Figura 3.2:** (a) Struttura molecolare di **1-FeCr** (raggi-X), **2-FeCr** (raggi-X), **3-FeCr** (raggi-X), **5-FeCr** (raggi-X).

### 3.3 Elettrochimica

Gli esperimenti di voltammetria ciclica per i complessi **1-FeCr**, **2-FeCr**, **3-FeCr**, **4-FeCr** e **5-FeCr** sono stati effettuati utilizzando come solvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e come elettrolita di supporto *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1 M (Figura 3.3, Tabella 3.1).



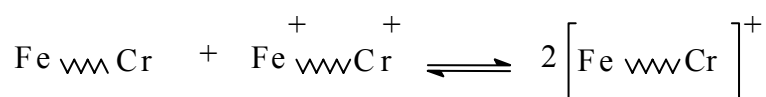
**Figura 3.3:** Voltammetria ciclica complessi (1-5)-FeCr in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> con velocità di scansione  $v = 0.5$  V/s.

Complessi	$E_p$ (V)		$E_{1/2}$ (V)		$\Delta E_{1/2}^a$ (V)	$\Delta E$ (V)	$K_c$
	Fe	Cr	Fe	Cr			
<b>1-FeCr</b>	0.59	0.89	0.55	0.85	0.30	0.02	$1,4 \times 10^5$
<b>2-FeCr</b>	0.57	0.87	0.53	0.83	0.30	0.02	$1,4 \times 10^5$
<b>3-FeCr</b>	0.53	0.79	0.49	0.75	0.26	0.14	$3,0 \times 10^4$
<b>4-FeCr</b>	0.51	0.72	0.47	0.68	0.21	0.09	$4,0 \times 10^3$
<b>5-Fe-Cr</b>	0.52	0.78	0.48	0.74	0.26	0.14	$3,0 \times 10^4$
<b>Ferrocene</b>	0.51	-	0.48	-			
<b>IndeneCr(CO)<sub>3</sub></b>	-	0.81	-	0.76			
<b>Indene*Cr(CO)<sub>3</sub><sup>b</sup></b>	-	0.64	-	0.60			

**Tabella 3.1:** Solvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. Potenziale V vs SCE. Elettrodo Au  $d = 0.5$  mm.  $T = 20^\circ\text{C}$ . Velocità di scansione 0.5 V/s. <sup>a</sup> $\Delta E_{1/2} = E_{1/2\text{Cr}} - E_{1/2\text{Fe}}$ . <sup>b</sup> indene\* = eptametilindene (indene permetilato).

I complessi presentano due eventi redox chimicamente ed elettrochimicamente reversibili per velocità di scansione superiori a 0.5 V/s. La prima ossidazione è attribuibile all'unità ferrocenilica mentre la seconda al cromo. Il potenziale di ossidazione dell'unità ferrocenilica è leggermente superiore rispetto a quello dei corrispondenti complessi monometallici come atteso sulla base della natura elettrone-attrattiva del gruppo Cr(CO)<sub>3</sub>. Similmente, il secondo processo di ossidazione nei complessi **1-FeCr** e **2-FeCr** e nei complessi **3-FeCr**, **4-FeCr** e **5-FeCr** avviene, rispettivamente, a potenziali leggermente più positivi dei corrispondenti potenziali di ossidazione di indeneCr(CO)<sub>3</sub> e indene<sup>\*</sup>Cr(CO)<sub>3</sub> come atteso dalla natura elettrone-attrattiva del catione ferricinio.

Considerando la reazione di comproportazione



(schema 3.1)

il valore di  $\Delta E_{1/2}$  permette di calcolare i relativi valori  $K_c$  e  $\Delta G_c$  secondo le relazioni:

$$K_c = \exp(\Delta E_{1/2}F/RT) \quad (3.1)$$

$$\Delta G_c = - \Delta E_{1/2}F \quad (3.2)$$

I valori  $K_c$  ottenuti per i complessi ferrocenil-indenici Fe/Cr (Tabella 3.1) indicano una elevata stabilità termodinamica dei complessi a valenza mista e la possibilità di un loro isolamento.

Tra i fenomeni che influenzano il valore di  $\Delta E_{1/2}$  e quindi  $K_c$  e  $\Delta G_c$  vi sono le interazioni elettrostatiche tra i centri metallici, fenomeni di solvatazione, l'entropia e l'interazione tra i centri metallici. Maggiore è la stabilizzazione dovuta all'interazione metallo-metallo maggiore è il valore di  $\Delta E_{1/2}$  e quindi, nel caso di complessi omobimetallici con centri equivalenti, il valore di  $\Delta E_{1/2}$  può essere indicativo di una probabile comunicazione elettronica.

Nel caso di complessi eterobimetallici dove vi è già una intrinseca differenza dei potenziali di ossidazione dei due metalli, una valutazione più adeguata

dell'interazione elettronica, utilizzando i dati elettrochimici, non deve più essere fatta considerando la separazione tra le due onde reversibili ( $\Delta E_{1/2}$ ) ma bensì valutando la differenza tra  $\Delta E_{1/2}$  e la differenza di potenziale tra le ossidazioni monoelettroniche dei complessi monometallici di riferimento ( $\Delta E = \Delta E_{1/2} - (E_{1/2}^{\text{rif(Cr)}} - E_{1/2}^{\text{rif(Fe)}})$ ), eccetto eventualmente l'effetto sostituito dovuto alla presenza dell'altro metallo.

La separazione tra le onde di ossidazione, corretta per i potenziali di ossidazione dei complessi monometallici di riferimento, ( $\Delta E$ ), raggiunge il valore massimo di 0.14 V per i complessi **3-FeCr** e **5-FeCr** (Tabella 3.1), un valore troppo esiguo per confermare l'esistenza di una interazione metallo-metallo. Sulla base di questi risultati appare evidente che le voltammetrie dei complessi bimetallici sono approssimativamente la somma delle voltammetrie dei corrispondenti complessi monometallici.

### 3.4 Spettroscopia ottica

#### 3.4.1 Indagine nella regione spettrale del IR

Disponendo di complessi eterobimetallici Fe/Cr contenenti l'unità  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  è possibile, monitorando lo spostamento delle bande di *stretching* carbonilico dopo una selettiva ossidazione dell'unità ferrocenilica, avere una indicazione sull'interazione elettronica tra i centri metallici.

Le misure, riportate in Tabella 3.2, sono state eseguite in cella spettroelettrochimica alla temperatura di  $-25^\circ\text{C}$  per limitare eventuali fenomeni di decomposizione.

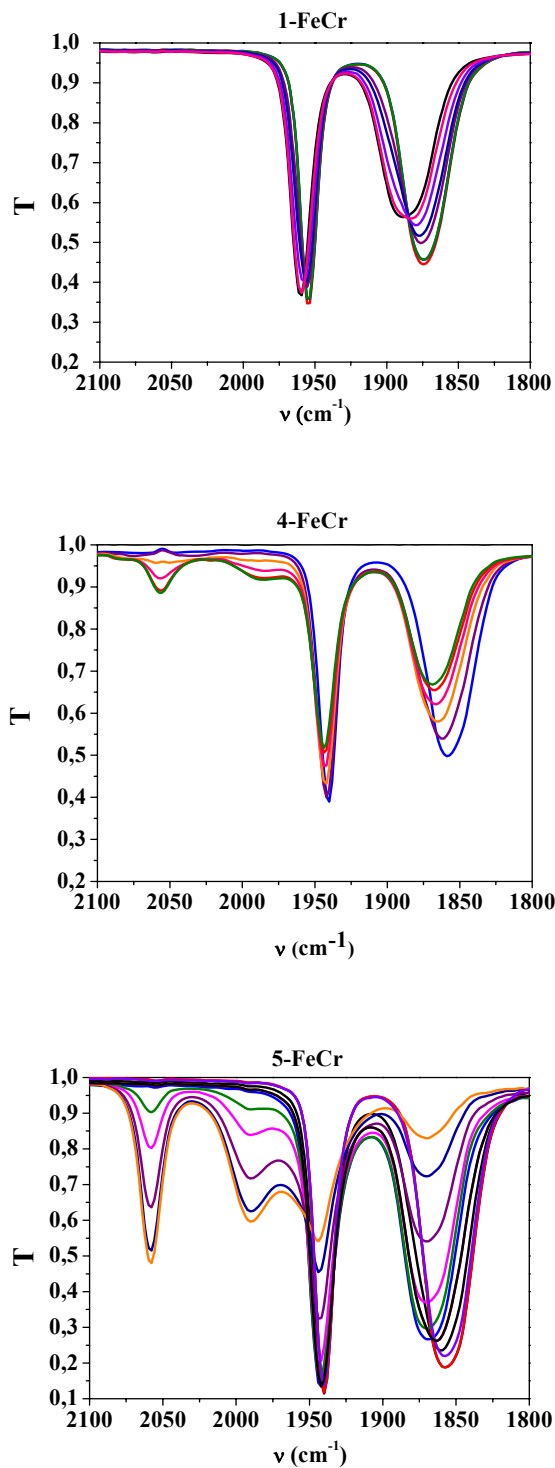
Compl.	Neutro $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Monocazione $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Dicazione $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Monocat-Neutro $\delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
	A <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub>	E
<b>1-FeCr</b>	1956	1875	1961	1884	//	//	<b>5</b>	<b>9</b>
<b>2-FeCr</b>	1954	1874	1960	1886	//	//	<b>6</b>	<b>12</b>
<b>3-FeCr</b>	1940	1854	1944	1862	2053	1980	<b>4</b>	<b>8</b>
<b>4-Fe/Cr</b>	1940	1856	1943	1868	2055	~1987	<b>3</b>	<b>12</b>
<b>5-Fe/Cr</b>	1940	1856	1943	1868	2058	~1990	<b>3</b>	<b>12</b>

**Tabella 3.2:** Dati nel medio-IR dei complessi eterobimetallici Fe/Cr neutri, monocazione e dicazione. T =  $-25^\circ\text{C}$ . Solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Incrementando il potenziale fino a circa 0,5 V è stato possibile ossidare l'unità ferrocenilica dei complessi **1-FeCr**, **2-FeCr**, **3-FeCr**, **4-FeCr** e **5-FeCr** e registrare lo spettro dei rispettivi monocazioni nella regione del medio-IR. Come si può vedere dai dati riportati in Tabella 3.2 l'ossidazione dell'unità ferrocenilica provoca uno spostamento a frequenze più alte di 8-12  $\text{cm}^{-1}$  della banda E di *stretching* carbonilico del gruppo  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  per i cinque complessi. Tale spostamento, seppur lieve, dovuto ad una diminuzione di densità elettronica sul cromo prova che il secondo centro metallico (Cr) risente di una carica positiva centrata sull'atomo di ferro. Questo effetto è indicativo dell'esistenza di una interazione metallo-metallo.



In Figura 3.4 sono riportati a titolo di esempio gli esperimenti eseguiti in cella spettroelettrochimica per gli isomeri bimetallici Fe/Cr 2-ferrocenil-indene ovvero per i complessi **1-FeCr**, **4-FeCr** e **5-FeCr**.



**Figura 3.4:** Esperimenti in cella spettroelettrochimica ottenuti incrementando il potenziale fino a 0.5 V per i complessi **1-FeCr**, **4-FeCr**, **5-FeCr**. Solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Elettrolita di supporto  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  0.1 M.  $T = -25^\circ\text{C}$ . Formazione nel tempo delle specie mono- e se presenti dicationiche.

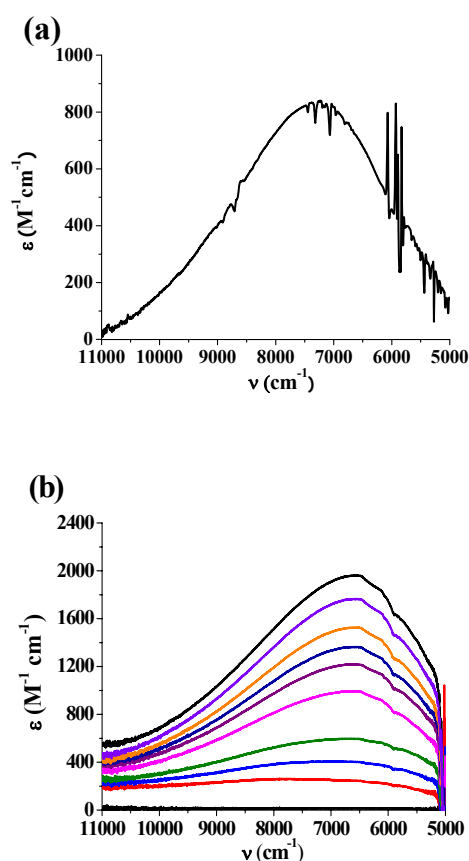
Confrontando i dati relativi ai complessi neutri **1-FeCr**, **2-FeCr**, **3-FeCr**, **4-FeCr** e **5-FeCr** e ai rispettivi monocationi è possibile notare come l'introduzione di gruppi metilici nell'unità indenica per ciascuna serie di isomeri (**2-FeCr**, **4-FeCr**, **5-FeCr** e **1-FeCr**, **3-FeCr**) provochi, in accordo con la loro natura elettrondonatrice, uno spostamento a basse frequenze delle bande  $A_1$  e E del gruppo  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Confrontando i dati relativi ai complessi neutri e cationi, **4-FeCr** e **5-FeCr**, sembra però che l'introduzione di due gruppi metilici nell'anello pentatomico dell'unità indenica non sortisca alcun effetto.

Dagli esperimenti condotti per complessi **3-FeCr**, **4-FeCr** e **5-FeCr** si può notare, inoltre, la presenza delle bande relative ai dicazioni  $[\mathbf{3-FeCr}]^{++}$ ,  $[\mathbf{4-FeCr}]^{++}$  (Figura 3.4) e  $[\mathbf{5-FeCr}]^{++}$  (Figura 3.4) che si generano secondo l'equilibrio di comproporzione accennato nel Paragrafo 3.3. Questo rivela come l'introduzione dei gruppi metilici abbia un effetto stabilizzante nei confronti dei dicazioni  $[\mathbf{3-FeCr}]^{++}$ ,  $[\mathbf{4-FeCr}]^{++}$  e  $[\mathbf{5-FeCr}]^{++}$  rispetto ai dicazioni dei complessi **1-FeCr** e **2-FeCr** che non sono rilevabili a causa della loro veloce decomposizione.

### 3.4.2 Indagine nella regione spettrale del *near-IR*

Gli spettri dei cationi dei complessi **3-FeCr**, **4-FeCr** e **5-FeCr** sono stati ottenuti per ossidazione dei composti neutri in cella spettroelettrochimica variando il potenziale in un intervallo compreso tra 0.0 V e 0.65 V. Gli esperimenti sono stati condotti alla temperatura di  $-45^\circ\text{C}$  per limitare eventuali fenomeni di decomposizione. Per i complessi **1-FeCr** e **2-FeCr** lo spettro dei rispettivi monocationi, generati mediante ossidazione chimica con acetilferricinio, sono stati acquisiti, per evitare la loro veloce decomposizione, alla temperatura di  $-80^\circ\text{C}$  connettendo allo spettrofotometro una fibra ottica in quarzo come modulo esterno. La fibra ottica è stata immersa in una apposita cella contenente la soluzione del campione in esame.

In Figura 3.5 è riportato a titolo di esempio l'esperimento condotto per il complesso **2-FeCr** (Figura 3.5 a) e l'esperimento condotto in cella spettroelettrochimica per il complesso **5-FeCr** (Figura 3.5 b).



**Figura 3.5:** (a) Ossidazione di **1-FeCr** con acetilferricinio. Registrazione spettro con fibra ottica.  $T = -80^{\circ}C$ . Solvente  $CH_2Cl_2$ . (b) Ossidazione in cella spettroelettrochimica di **5-FeCr**.  $T = -45^{\circ}C$ . Elettrolita di supporto  $n-Bu_4NPF_6$  0,1 M. Solvente  $CH_2Cl_2$ . Formazione nel tempo del monocatione.

Gli spettri dei complessi neutri non presentano nessun assorbimento nella regione del vicino infrarosso e con molta probabilità gli assorbimenti dei monocationi sono attribuibili a processi di trasferimento di carica metallo-metallo, IVCT.

La larghezza, l'intensità e la frequenza delle bande attribuibili a processi IVCT sono fortemente dipendenti dal grado di interazione esistente tra i centri metallici. Con l'aumentare dell'interazione elettronica metallo-metallo le bande si spostano, diventando più strette e di maggior intensità, ad energie inferiori. Utilizzando la relazione di Hush

$$\Delta \tilde{\nu}_{1/2}^0 = [16RT \ln(2) \tilde{\nu}_{\max}]^{1/2} \quad (3.3)$$

è possibile, conoscendo il valore  $\tilde{\nu}_{\max}$  (frequenza massima della banda IVCT) e  $E_0$  (differenza di energia tra stato finale e iniziale), calcolare il valore teorico di larghezza della banda alla semialtezza ( $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^0$ ) per complessi a valenza mista in cui i centri metallici sono debolmente interagenti. Attraverso un fitting gaussiano è possibile ricavare i parametri  $\tilde{\nu}_{\max}^{\text{fit}}$  e  $\Delta\tilde{\nu}_{\max}^{\text{fit}}$  relativi alle bande IVCT dei cinque complessi mentre i valori di  $E_0$  sono ricavabili dai dati ottenuti negli esperimenti di voltammetria ciclica.

La differenza di energia tra stato finale ed iniziale ( $E_0$ ) nel caso dei complessi **1-FeCr** e **2-FeCr** è stato valutato come la differenza tra il potenziale  $E_{1/2}$  del complesso indeneCr(CO)<sub>3</sub> meno l'effetto sostituito del ferrocene di circa 0,080 V e il potenziale  $E_{1/2}$  di ossidazione del ferro, rispettivamente, dei complessi **1-FeCr** e **2-FeCr** mentre, nel caso dei complessi **3-FeCr**, **4-FeCr** e **5-FeCr**, il valore di  $E_0$  è stato calcolato come la differenza tra il potenziale  $E_{1/2}$  del complesso indene\*Cr(CO)<sub>3</sub> meno l'effetto sostituito del ferrocene di circa 0,080 V e il potenziale  $E_{1/2}$  di ossidazione del ferro, rispettivamente, dei complessi **3-FeCr**, **4-FeCr** e **5-FeCr**.

In Tabella 3.3 sono riportati i dati relativi agli assorbimenti nel *near*-IR per tutta la serie di complessi bimetallici.

Compl.	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]		$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ [cm <sup>-1</sup> ]		$E_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Gamma^c$
	Sper. <sup>d</sup>	Interp. <sup>a</sup>	Interp. <sup>a</sup>	Calc.		
<b>1-FeCr</b> <sup>+b</sup>	9300	9050	3000	3430	1130	0.12
<b>2-FeCr</b> <sup>+b</sup>	7300	7480	3080	3030	1290	≈ 0
<b>3-FeCr</b> <sup>+</sup>	7410	7130	3240	3476	242	0.07
<b>4-Fe/Cr</b> <sup>+</sup>	6598	6598	2571	3297	403	0.22
<b>5-Fe/Cr</b> <sup>+</sup>	6580	6855	2841	3385	323	0,16

**Tabella 3.3:** Soluzioni 3 mM in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. T = -45°C. Elettrolita di supporto NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 0,15 M. <sup>a</sup> Interpolazione Gaussiana. <sup>b</sup> Ossidazione chimica, spettro acquisito con fibra ottica, T = - 80°C. <sup>c</sup>  $\Gamma = 1 - ((\Delta\nu)_{\text{obs}}/(\Delta\nu)_{\text{calc}})$ . <sup>d</sup>  $\pm 4$  cm<sup>-1</sup>.

Dai dati ottenuti appare che la larghezza di banda dei cationi dei complessi **1-FeCr**, **2-FeCr** e **3-FeCr** (Tabella 3.3),  $\Delta\nu_{1/2} \approx 3000$ , approssima i valori teorici previsti dalla relazione di Hush consentendo di descriverli come specie a valenza

mista con centri debolmente interagenti, ovvero, secondo la classificazione di Robin e Day, complessi a valenza mista di Classe II. Nel caso dei cationi dei complessi **4-FeCr** e **5-FeCr**, invece, la larghezza di banda alla semialtezza ( $\Delta\nu_{1/2}$ ) è ca.  $600\text{ cm}^{-1}$  inferiore al valore teorico previsto secondo Hush. Questa discrepanza suggerisce un probabile incremento di interazione elettronica tra i centri metallici. Il parametro  $\Gamma$  introdotto da Brunshwig, Creutz e Sutin [10] per classificare i complessi a valenza mista e definito

$$\Gamma = 1 - ((\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{obs}}/(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{calc}}) \quad (3.4)$$

sulla base della discrepanza tra larghezza di banda osservata e calcolata, mostra come i complessi **1-FeCr**, **2-FeCr** e **3-FeCr** possono essere classificati tra i complessi di Classe II debolmente interagenti ( $0 < \Gamma < 0.1$ ), mentre i complessi **4-FeCr** e **5-FeCr** possono essere classificati come complessi di Classe II moderatamente interagenti ( $0.1 < \Gamma < 0.5$ ). Nessuno dei cinque complessi può essere considerato *borderline* tra Classe II e Classe III ( $\Gamma \approx 0,5$ ) e nemmeno delocalizzato di Classe III ( $\Gamma > 0,5$ ).

### 3.5 Conclusioni

I risultati spettroscopici ed elettrochimici ottenuti per i complessi **1-FeCr**, **2-FeCr**, **3-FeCr**, **4-FeCr** e **5-FeCr** hanno dimostrato come sia possibile modulare l'interazione metallo-metallo agendo sulla metilazione dell'unità indenica e sulla posizione del ferrocene rispetto al residuo vinilico dell'indene. I dati mostrano come negli isomeri-2 rispetto agli isomeri-3 vi sia una maggiore interazione elettronica metallo-metallo probabilmente dovuta ad una migliore coniugazione  $\pi$  del legante a ponte. Il maggior valore di  $T$ , parametro che da una misura dell'interazione metallo-metallo, è stato ottenuto per l'isomero-2 tetrametilato **4-FeCr<sup>+</sup>** nel quale l'assenza di gruppi metilici in posizione 1,3 garantisce una maggiore planarità del legante a ponte.

Inoltre, le misure spettroelettrochimiche effettuate nella regione del medio infrarosso hanno evidenziato come l'introduzione dei gruppi metilici dia una maggiore stabilità alle specie **[3-FeCr]<sup>++</sup>**, **[4-FeCr]<sup>++</sup>** e **[5-FeCr]<sup>++</sup>** rispetto alle specie **[1-FeCr]<sup>++</sup>** e **[2-FeCr]<sup>++</sup>** che non sono rilevabili a causa della loro veloce decomposizione. Questo riflette anche la maggiore stabilità dei monocationi dei complessi **[3-FeCr]**, **[4-FeCr]** e **[5-FeCr]** le cui bande IVCT sono rilevabili a -45°C senza nessuna decomposizione.

# Capitolo IV

Complesso trimetallico: *anti*- $[(\text{FeCp})_3\text{Trindene-triide}]$





## Introduzione

L'importanza di uno studio dei processi di trasferimento elettronico in sistemi trimetallici risiede nel fatto che la conoscenza di questi processi di interazione tra tre siti contribuisce a chiarire i fenomeni di trasferimento elettronico nei sistemi polimetallici di più complessa struttura.

In letteratura sono presenti solo pochi studi che riguardano complessi trimetallici e generalmente questi studi sono relativi a sistemi trinucleari lineari/angolati [42b,48] o “star-shaped” [42c,47]. Vi è una quasi totale assenza, se non fosse per un solo esempio riportato [42d], di studi relativi a complessi trimetallici ciclici.

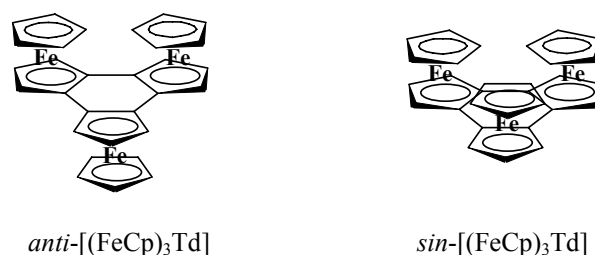
Il punto di partenza per un'indagine relativa ai sistemi trinucleari ciclici è la realizzazione e lo studio di un sistema modello semplice ovvero di un sistema ciclico costituito da tre unità uguali, di note proprietà chimiche ed elettrochimiche, con una esatta disposizione spaziale.

Con questo proposito è stato realizzato il complesso *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Trindene-triide] (*anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]) che può essere considerato un sistema triferrocenilico ciclico in cui le tre unità ferroceniliche sono connesse tra loro attraverso un legame  $\sigma$ . La rigidità del ponte che connette i tre atomi di ferro conferisce una esatta disposizione spaziale alle unità ferroceniliche.

In questo Capitolo, oltre alla sintesi e alla caratterizzazione spettroscopica ed elettrochimica, viene presentato uno studio approfondito, utilizzando la teoria di Hush, dei processi di trasferimento elettronico nel primo stato a valenza mista del complesso *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td].

### 4.1 Sintesi dei complessi *sin* e *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]

Il trindene-triide è stato utilizzato per la prima volta nella sintesi di complessi trimetallici nel 1991 [58]. Da allora, tuttavia, sono stati preparati solo complessi di Rh, Re, Mn. Nessun complesso metallocenico costituito da una o più unità FeCp coordinate al triindene è stato fino ad ora riportato.



**Figura 4.1:** Complesso *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td] e *sin*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td].

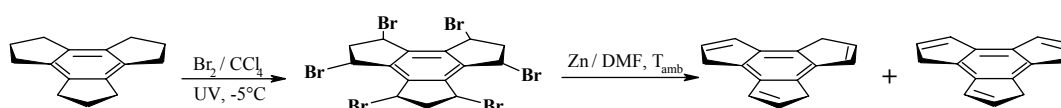
La sintesi del complesso [(FeCp)<sub>3</sub>Td] si divide sostanzialmente in due parti:

- sintesi dell'idrocarburo precursore del legante a ponte, il diidro-1H-trindene;
- preparazione del corrispondente trianione e complessazione del trianione con tre unità FeCp.

#### *Sintesi del diidro-1H-trindene*

Il diidro-1H-trindene è stato preparato, secondo la procedura descritta in letteratura da Katz [58a], a partire dal trindano come mostrato nello Schema 4.1.

Il trindano è stato precedentemente preparato a partire dal ciclopentanone secondo la procedura descritta da Mayer [59].



(Schema 4.1)

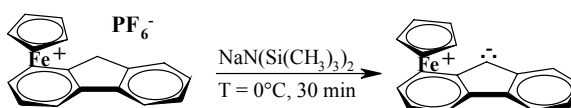
Il primo stadio della sintesi è la reazione di formazione del 1,3,4,6,7,9-esabromo-2,3,4,5,6,7,8,9-ottaidro-1H-trindene. Questa reazione è stata effettuata per bromurazione radicalica del trindano con Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub> a -5 °C irradiando i reagenti con una lampada ad incandescenza a 200 W.

Il secondo stadio della sintesi è la deidrobromurazione del composto esabromurato per ottenere il diidro-1H-trindene (TdH<sub>3</sub>). Questa reazione è stata condotta in DMF a temperatura ambiente in presenza di polvere di Zn. E' stato

ottenuto come prodotto una miscela di due isomeri del diidro-1*H*-trindene che per completa deprotonazione portano alla formazione del trianione del trindene.

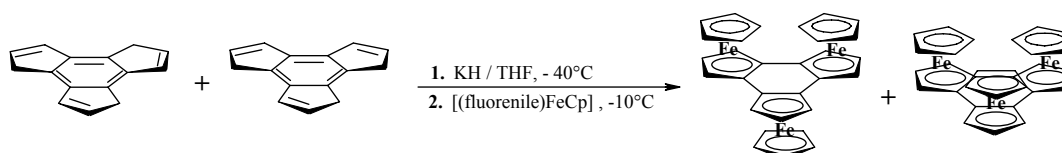
#### Preparazione del trindene trianione e complessazione con tre unità FeCp

Il trindene trianione è stato preparato per reazione del trindene con KH alla temperatura di -40°C. La coordinazione a quest'ultimo di tre unità FeCp è stata effettuata in THF alla temperatura di -10°C per reazione con tre equivalenti di (FeCp)fluorenilico. Questa metodologia, già nota in letteratura dal 1999 grazie a Chung [60], prevede quindi l'utilizzo del sale trasferitore attivo, (FeCp)fluorenilico, che è ottenuto per deprotonazione del suo sale precursore come mostrato nello Schema 4.2.



(Schema 4.2)

Lo schema di reazione per la sintesi dei complessi *sin*- e *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td] è riportato di seguito (Schema 4.3).



(Schema 4.3)

L'analisi <sup>1</sup>H-NMR del grezzo di reazione ha rivelato la presenza dei due isomeri *sin*- e *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td], di fluorene e di ferrocene.

La fase più difficoltosa è stata la purificazione del grezzo di reazione. Inizialmente è stata tentata la purificazione mediante cromatografia su colonna ma l'utilizzo di diverse fasi stazionarie come allumina basica, allumina neutra e silice ha dato come unico risultato la totale decomposizione dei prodotti trimetallici. Data la minor solubilità degli isomeri triferrocenilici in solventi apolari rispetto al fluorene, è

stata tentata anche la separazione per precipitazione a bassa temperatura in solventi come esano e pentano. Anche in questo caso sono stati ottenuti risultati insoddisfacenti. Separazioni mediante TLC preparativa di allumina neutra, utilizzando come eluente etere di petrolio/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1), hanno portato invece, dopo estrazione dei prodotti dall'allumina con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, all'ottenimento dell'isomero *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td] puro. L'isomero *sin*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td] non è stato possibile isolarlo a causa della sua decomposizione durante le fasi di purificazione.

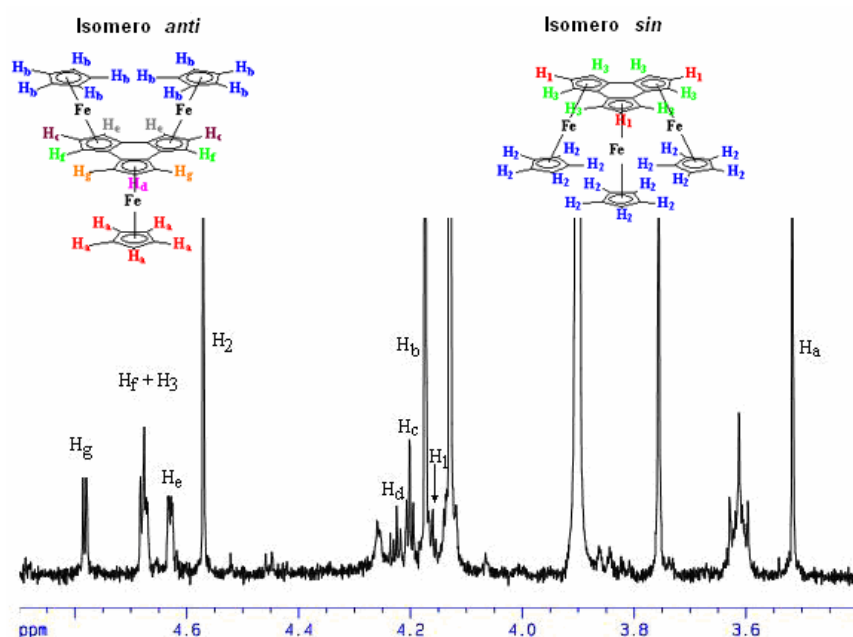


Figura 4.2: Spettro <sup>1</sup>H-NMR del grezzo di reazione nella zona 3.50 - 4.75 ppm.

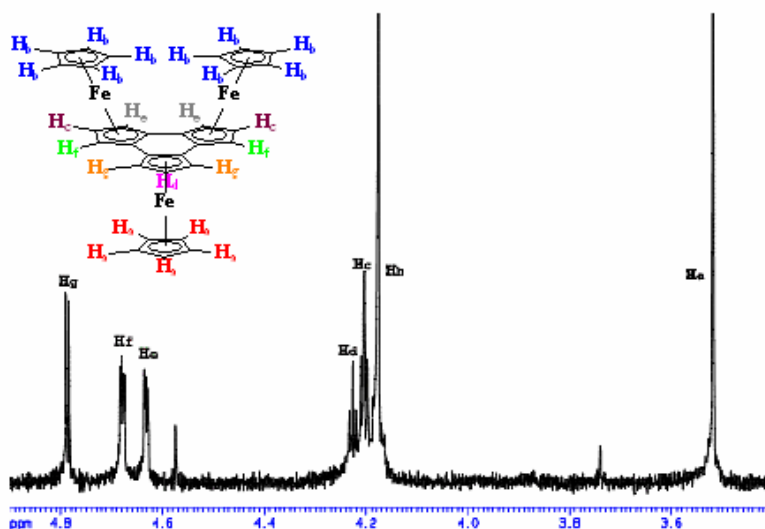


Figura 4.3: Spettro <sup>1</sup>H-NMR del complesso *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td].

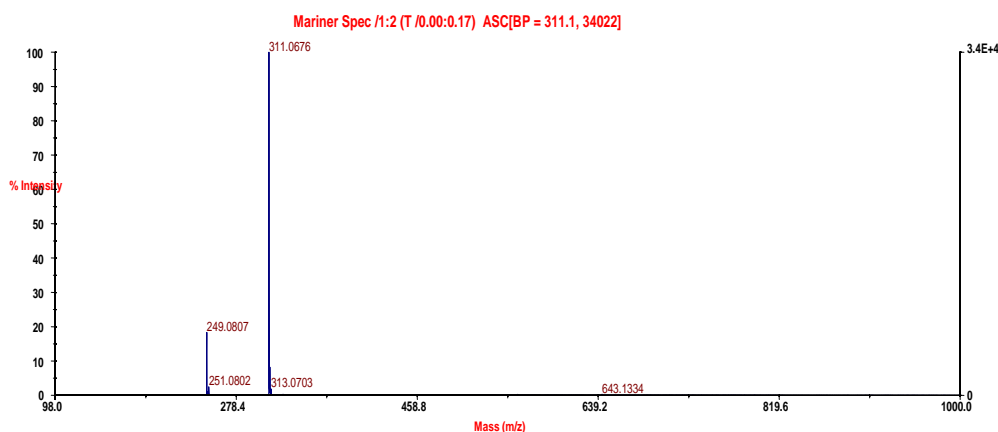
## 4.2 Sintesi del complesso monometallico [(FeCp)TdH<sub>2</sub>]

Il composto monometallico [(FeCp)TdH<sub>2</sub>] è il reagente di partenza per la sintesi di complessi etero-bi e etero-trimetallici del trindene. E' stata tentata, quindi, la sintesi di questo complesso monometallico utilizzando una procedura analoga a quella descritta per la sintesi del complesso trimetallico *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]. Le varianti introdotte rispetto alla procedura precedentemente riportata sono state: l'utilizzo di un solo equivalente di base per la sintesi del monoanione del trindene e l'utilizzo di un solo equivalente di sale di fluorene per trasferire un solo gruppo FeCp.

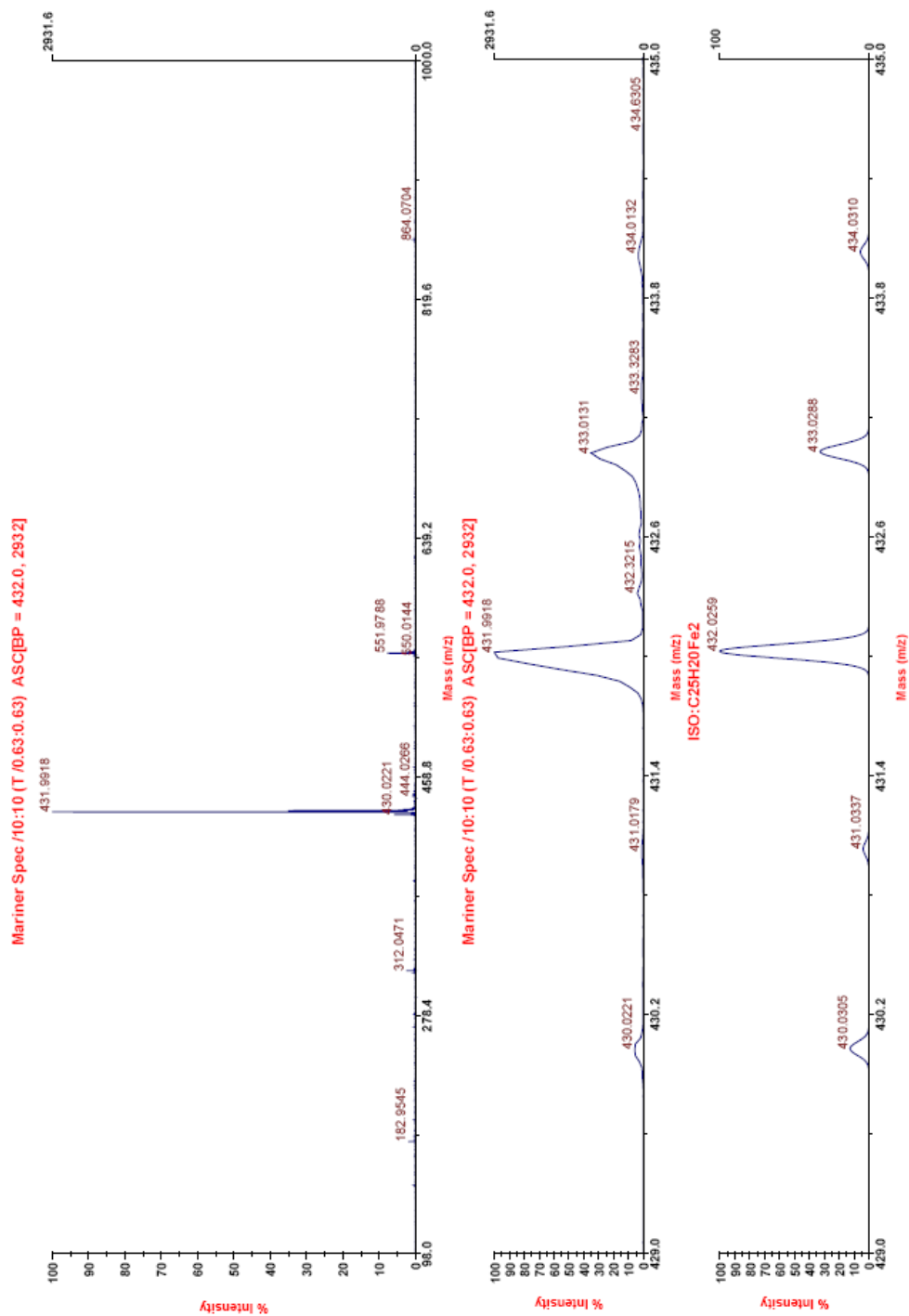
L'analisi <sup>1</sup>H-NMR della miscela di reazione ha rivelato la presenza di quattro prodotti principali che dopo separazione su TLC preparativa sono stati caratterizzati mediante analisi HRMS (ESI-TOF) (Figura 4.4, Figura 4.5, Figura 4.6). La macchia bordeaux con R<sub>f</sub> maggiore presenta una massa pari a quella del complesso monometallico atteso, la macchia arancione con R<sub>f</sub> minore presenta una massa pari a quella del complesso trimetallico mentre la più intensa delle due macchie con R<sub>f</sub> intermedio presenta una massa pari a quella del complesso bimetallico.

La spiegazione della comparsa di più prodotti risiede in una serie di equilibri acido-base che governano la distribuzione degli anioni del trindene in soluzione. Probabilmente, la mono-deprotonazione non quantitativa del trindene porta alla formazione di una miscela di mono-anione, di-anione e tri-anione e alla conseguente formazione di una miscela costituita dal complesso mono-, bi- e tri-metallico.

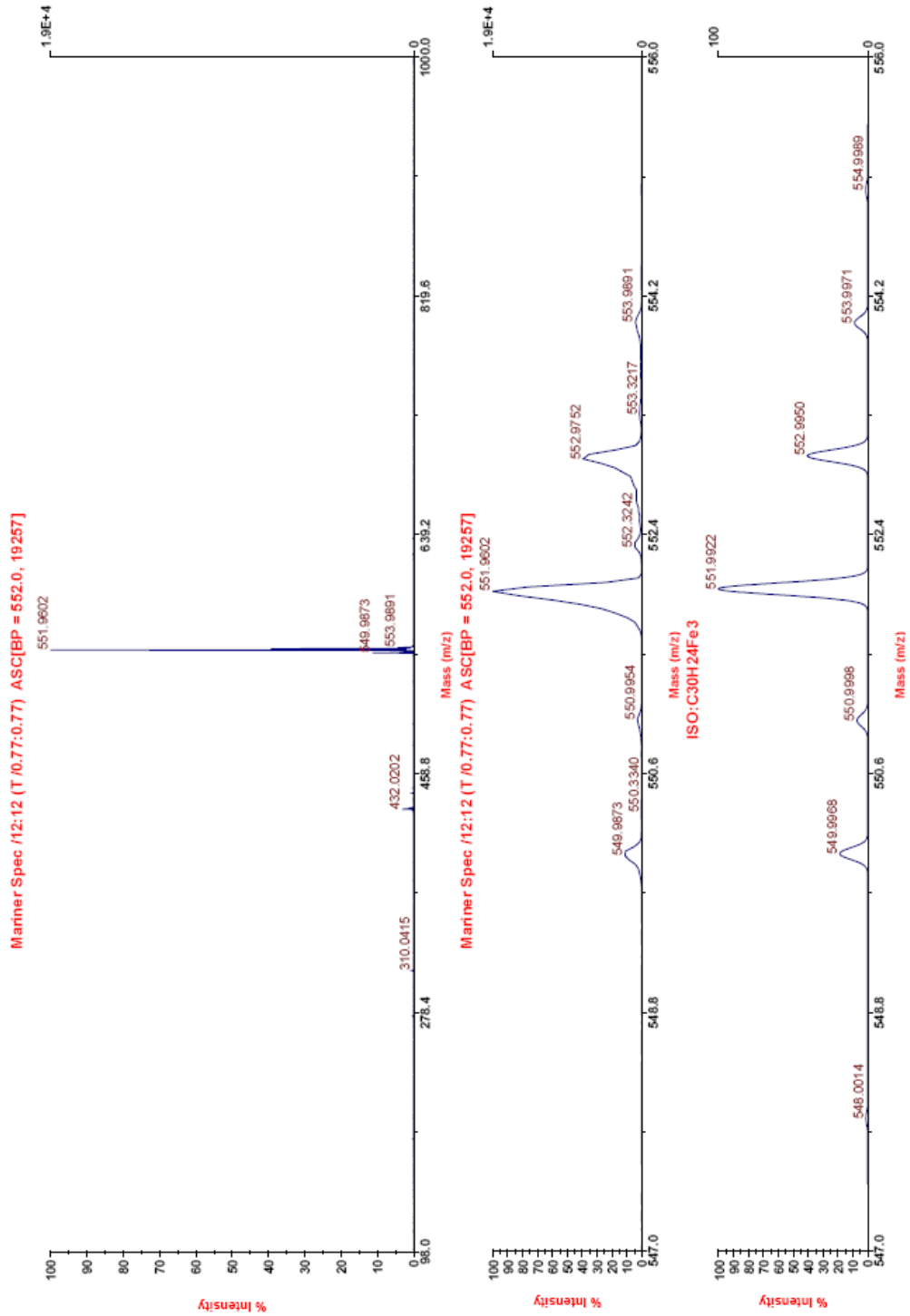
Lo studio degli equilibri tra i vari anioni del trindene mediante misure <sup>1</sup>H-NMR a varie temperature è stato impedito dall'insolubilità del trianione. Per la complessità e la difficoltà incontrate non si è quindi proceduto ad una ulteriore sintesi e caratterizzazione del complesso monometallico [(FeCp)TdH<sub>2</sub>].



**Figura 4.4:** Spettro HRMS (ESI-TOF) della macchia con R<sub>f</sub> maggiore. Massa 311.0676 corrispondente a quella del complesso monometallico (FeCp)TdH<sub>2</sub>-1H.



**Figura 4.5:** Spettro HRMS (ESI-TOF) macchia con Rf intermedio. Massa 431.9918 corrisponde a quella del complesso bimetallico  $(FeCp)_2TdH$ . Confronto tra spettro acquisito e spettro calcolato.



**Figura 4.6:** Spettro HRMS (ESI-TOF) macchia con Rf minore. Massa 551.9602 corrisponde a quella del complesso trimetallico (FeCp)<sub>3</sub>Td . Confronto tra spettro acquisito e spettro calcolato.

### 4.3 Struttura molecolare

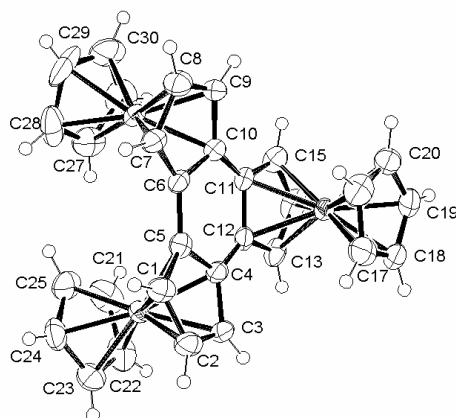
Il ciclo esatomico centrale del complesso *anti*- $[(FeCp)_3Td]$  è a struttura tipicamente aromatica con lunghezze di legame C-C comprese tra 1.435 Å e 1.456 Å. In qualsiasi caso, anche assumendo un'alternanza di legami singoli e doppi, il sistema coniugato risulterebbe altamente risonante (Tabella 4.1).

I tre cicli pentatomici condensati all'anello esatomico centrale sono tutti di tipo ciclopentadienilico. I due cicli che portano in posizione *sin* i rispettivi ferrocenili hanno i loro piani inclinati di ca. 12-13° rispetto al piano del ciclo esatomico centrale mentre il terzo, con ferrocenile in posizione *anti*, è perfettamente coplanare ad esso. La deviazione dalla planarità dei due anelli ciclopentadienilici è dovuta alla necessità di rilassare le interazioni intramolecolari tra gli atomi dei due gruppi ferrocenilici in posizione *sin* che mostrano distanze C...C di ca. 3.5 Å e H...H di 2.4-2.5 Å.

E' interessante notare che per tutti e tre i gruppi ferrocenilici i relativi anelli ciclopentadienilici sono quasi in conformazione perfettamente eclissata tra loro.

Legame	Lunghezza [Å]	Legame	Lunghezza [Å]
C4-C5	1.434	C12-C4	1.459
C5-C6	1.456	C27...C25	3.58
C6-C10	1.437	H27...H25	2.39
C10-C11	1.456	H28...H25	2.56
C11-C12	1.434	H27...H21	2.55

**Tabella 4.1:** Alcune lunghezze di legame e distanze intramolecolari del complesso *anti*- $[(FeCp)_3Td]$ .

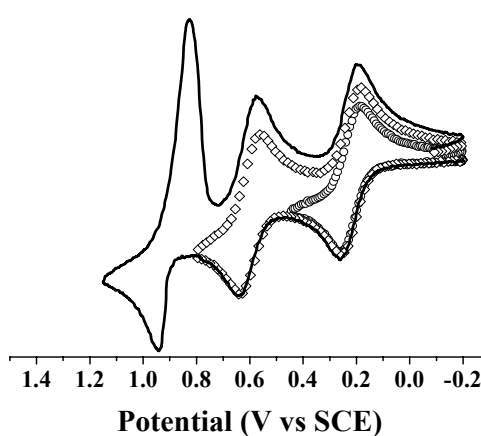
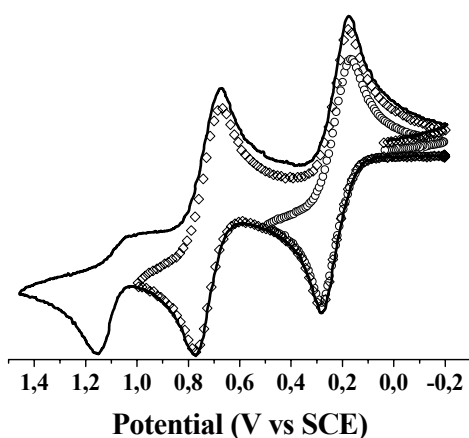


**Figura 4.7:** Struttura molecolare di *anti*- $[(FeCp)_3Td]$  (Raggi-X).



#### 4.4 Elettrochimica *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]

Gli esperimenti di voltammetria ciclica del complesso *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td] sono stati effettuati utilizzando come solvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e come elettrolita di supporto *n*-Bu<sub>4</sub>NB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 0.1 M e *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1 M. Entrambi gli esperimenti mostrano che il complesso presenta tre onde di ossidazione in una finestra di potenza tra 0 e 1.5 V vs SCE (Figura 4.8, Figura 4.9, Tabella 4.2, Tabella 4.3).



**Figura 4.8:** Voltammetria ciclica in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> con velocità di scansione  $v = 0,5$  V/s. Elettrodo Au  $d = 0.5$  mm.  $T = 20$  °C.

**Figura 4.9:** Voltammetria ciclica in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> con velocità di scansione  $v = 0.5$  V/s. Elettrodo Au  $d = 0.5$  mm.  $T = 20$  °C.

**Elettrolita di supporto: *n*-Bu<sub>4</sub>NB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 0.1 M**

1° Picco			2° Picco			3° Picco	
$E_{pa}^1$	$E_{pa}^1 - E_{pc}^1$	$E_{1/2}^1$	$E_{pa}^2$	$E_{pa}^2 - E_{pc}^2$	$E_{1/2}^2$	$E_{pa}^3$	$E_{1/2}^3$
0.289	0.090	0.255	0.771	0.082	0.741	1.150	1.100
$\Delta E_{1/2}^{21} (K_{c1})$					$\Delta E_{1/2}^{32} (K_{c2})$		
0.49 ( $1.6 \times 10^8$ )					0.36 ( $1.2 \times 10^6$ )		

**Tabella 4.2:** Solvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Potenziale V vs SCE. Elettrodo Au  $d = 0.5$  mm.  $T = 20$ °C. Velocità di scansione 0.5 V/s.  $\Delta E_{1/2}^{21} = E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1$ .  $\Delta E_{1/2}^{32} = E_{1/2}^3 - E_{1/2}^2$ .

**Elettrolita di supporto: *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1 M**

1° Picco			2° Picco			3° Picco	
$E_{pa}^1$	$E_{pa}^1 - E_{pc}^1$	$E_{1/2}^1$	$E_{pa}^2$	$E_{pa}^2 - E_{pc}^2$	$E_{1/2}^2$	$E_{pa}^3$	$E_{1/2}^3$
0.258	0.066	0.229	0.640	0.062	0.610	0.941	0.929
$\Delta E_{1/2}^{21} (K_{c1})$					$\Delta E_{1/2}^{32} (K_{c2})$		
0.38 ( $2.8 \times 10^6$ )					0.32 ( $2.5 \times 10^5$ )		

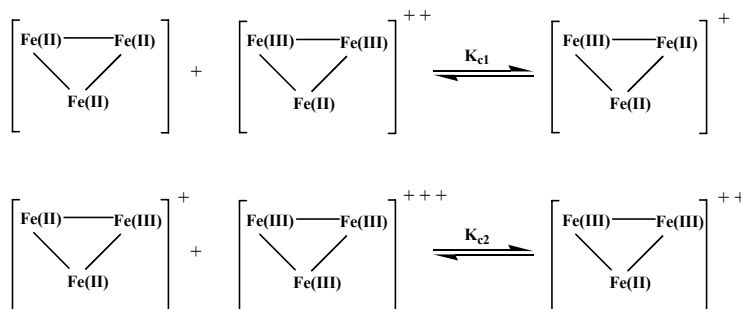
**Tabella 4.3:** Solvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. Potenziale V vs SCE. Elettrodo Au d = 0.5 mm. T = 20°C. Velocità di scansione 0.5 V/s.  $\Delta E_{1/2}^{21} = E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1$ .  $\Delta E_{1/2}^{32} = E_{1/2}^3 - E_{1/2}^2$ .

I tre processi di ossidazione, i primi due chimicamente ed elettrochimicamente reversibili in entrambi gli elettroliti di supporto, sono attribuibili alle tre unità ferroceniliche. Usando l'elettrolita *n*-Bu<sub>4</sub>NB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> la terza onda di ossidazione è irreversibile ma  $E_p$  raggiunge un valore costante all'aumentare della velocità di scansione. Analogamente, la terza onda di ossidazione, usando l'elettrolita *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, è chimicamente irreversibile con un picco di assorbimento nella sua controparte catodica. Questo fenomeno è dovuto ad una minore solubilità del tricatione *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]<sup>3+</sup> in presenza dell'anione PF<sub>6</sub><sup>-</sup> rispetto all'anione B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> che ne provoca la precipitazione sull'elettrodo di Au.

La separazione tra i vari processi di ossidazione permette di valutare i valori di  $\Delta E_{1/2}^{21}$  e  $\Delta E_{1/2}^{32}$  (Tabella 4.2, Tabella 4.3) dai quali si possono ricavare, attraverso la relazione (Equazione 4.1)

$$K_c = \exp(\Delta E_{1/2} F / RT) \quad (4.1)$$

i valori di  $K_{c1}$  e  $K_{c2}$  dei seguenti equilibri di comproporzione:



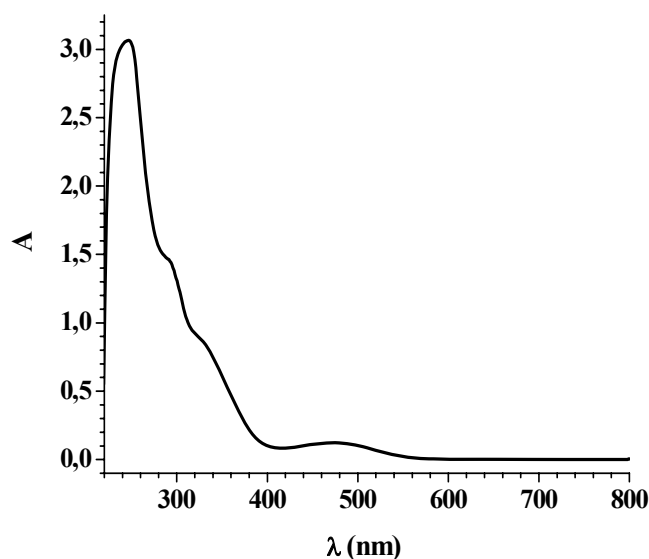
**Figura 4.10:** Equilibri di comproporzione del complesso trimetallico *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td].

Gli elevati valori di  $K_c$ ,  $1.6 \times 10^8$  per  $\text{anti}-[(\text{FeCp})_3\text{Td}]^+$  e  $1.2 \times 10^6$  per  $\text{anti}-[(\text{FeCp})_3\text{Td}]^{++}$  (Tabella 4.2), con  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  come contro-ione, indicano una elevata stabilità termodinamica dei complessi a valenza mista e la possibilità del loro l'isolamento.

Si può notare inoltre che la separazione tra i processi ossidativi aumenta di circa 100 mV passando da  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  a  $n\text{-Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  come elettrolita di supporto. Questo effetto si verifica perchè l'anione  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  crea con i cationi del  $\text{anti}-[(\text{FeCp})_3\text{Td}]$  coppie ioniche più deboli rispetto a quelle formate dall'anione  $\text{PF}_6^-$  posticipando i successivi potenziali di ossidazione.

#### 4.5 Spettroscopia UV-Vis e near-IR

Lo spettro UV-Vis del complesso  $\text{anti}-[(\text{FeCp})_3\text{Td}]$  nell'intervallo di lunghezze d'onda tra 220 e 800 nm è riportato in Figura 4.11.

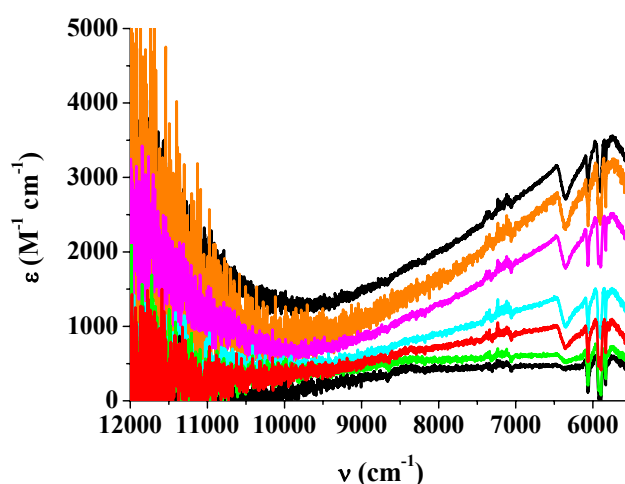


**Figura 4.11:** Spettro UV-Vis del complesso  $\text{anti}-[(\text{FeCp})_3\text{Td}]$ .

Il complesso neutro mostra un intenso assorbimento per lunghezze d'onda inferiori a 400 nm e una banda poco intensa a ca. 450 nm che può essere attribuita a transizioni d-d dei gruppi ferrocenilici [32c,56].

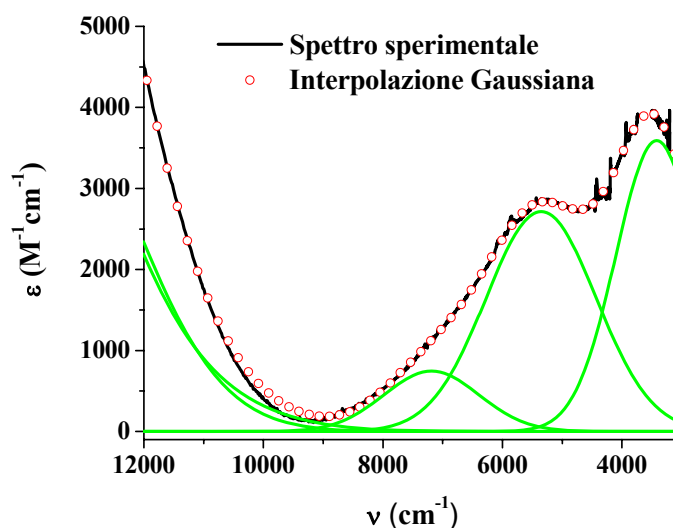
Lo spettro del catione  $\text{anti}-[(\text{FeCp})_3\text{Td}]^+$ , ottenuto per ossidazione del complesso neutro in cella spettroelettrochimica variando il potenziale in un intervallo

compreso tra 0.0 V e 0.4 V, mostra una quasi completa reversibilità ( $\geq 95\%$ ) quando il potenziale viene riportato a 0.0 V. Il principale cambiamento nello spettro, passando dal complesso neutro a ossidato, avviene nella regione spettrale del vicino infrarosso dove il catione, differentemente dal complesso neutro, presenta un largo assorbimento tra 1100 nm ( $9000\text{ cm}^{-1}$ ) e 1800 nm ( $5500\text{ cm}^{-1}$ ) tipico di transizioni di tipo IVCT (*Inter-Valence Charge Transfer*). In Figura 4.12 è mostrata la comparsa di questo largo assorbimento relativo alla formazione nel tempo della specie *anti*- $[(FeCp)_3Td]^+$ .



**Figura 4.12:** Ossidazione in cella spettroelettrochimica di *anti*- $[(FeCp)_3Td]$ .  $T = 20^\circ\text{C}$ . Elettrolita di supporto  $NBu_4PF_6$  0.1 M. Solvente  $CH_2Cl_2$ . Formazione nel tempo del monocatione.

A causa di problemi di carattere strumentale non è stato possibile, attraverso esperimenti spettroelettrochimici (Figura 4.12), indagare gli assorbimenti del catione *anti*- $[(FeCp)_3Td]^+$  a numeri d'onda minori di  $5500\text{ cm}^{-1}$ . Per una visione completa dello spettro, indispensabile per una accurata analisi delle bande IVCT, è stato quindi necessario generare il catione *anti*- $[(FeCp)_3Td]^+$  mediante ossidazione chimica del complesso neutro e registrarne lo spettro (Figura 4.13).



**Figura 4.13:** Ossidazione chimica con ferricinio di *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]. T = 20°C. Solvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Spettro del catione *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]<sup>+</sup> in un intervallo tra 12000 cm<sup>-1</sup> e 3000 cm<sup>-1</sup> e deconvoluzione Gaussiana.

Lo spettro del monocatione ottenuto per ossidazione chimica con l'acetilferricinio<sup>+</sup>(BF<sub>4</sub>)<sup>-</sup> o con ferricinio<sup>+</sup>(BF<sub>4</sub>)<sup>-</sup> presenta due massimi a ca. 5300 cm<sup>-1</sup> e 3490 cm<sup>-1</sup> (Figura 4.13). La deconvoluzione dello spettro con il numero minimo di picchi a forma Gaussiana mostra che questo spettro corrisponde alla sovrapposizione di tre picchi. L'inclusione, nella deconvoluzione, della banda presente nella regione del visibile a 615 nm (16260 cm<sup>-1</sup>), che parzialmente si sovrappone agli assorbimenti nella regione del *near*-IR, migliora di molto il *fitting* dei dati sperimentali (Tabella 4.4).

$\tilde{\nu}_{\max}^a$ [cm <sup>-1</sup> ] Interp.	$\epsilon_{\max}^a$ [mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ] interp.	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^a$ (cm <sup>-1</sup> ) interp.	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> ) calcolato	$\Gamma^b$
3430	3590	1380	2790	0.51
5310	2715	1740	3470	0.50
7030	745	1780	3990	0.55

**Tabella 4.4:** Solvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. T = 20°C. <sup>a</sup> Deconvoluzione Gaussiana. <sup>b</sup>  $\Gamma = 1 - ((\Delta\nu)_{\text{obs}}/(\Delta\nu)_{\text{calc}})$ .

Considerando i tre centri metallici equivalenti\*, è possibile confrontare la larghezza di banda sperimentale ( $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$  interp.) con quella calcolata (Tabella 4.4,  $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$  calc.) utilizzando la seguente relazione di Hush per sistemi debolmente interagenti (Equazione 4.2)

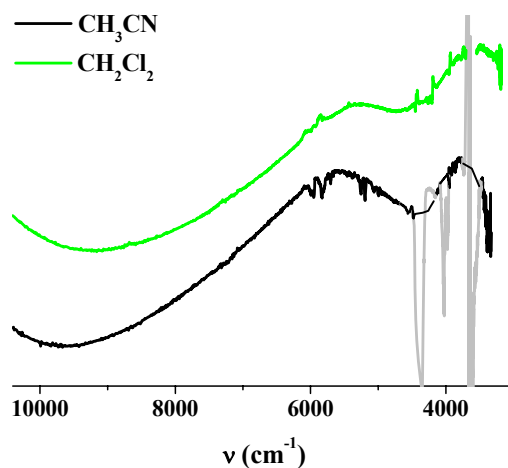
$$\Delta \tilde{\nu}_{1/2}^0 = [16RT \ln(2) \tilde{\nu}_{\max}]^{1/2} \quad (4.2)$$

Il parametro  $\Gamma$  introdotto da Brunshwig, Creutz e Sutin [10] per classificare i complessi a valenza mista (Equazione 4.3)

$$\Gamma = 1 - ((\Delta \tilde{\nu}_{1/2})_{\text{obs}} / (\Delta \tilde{\nu}_{1/2})_{\text{calc}}) \quad (4.3)$$

definito sulla base della discrepanza tra larghezza di banda osservata e calcolata assume, nel caso del monocatione *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]<sup>+</sup>, un valore medio per le tre bande pari a  $0.52 \pm 0.02$  caratteristico di un sistema a valenza mista *borderline* Classe II-Class III.

In Figura 4.14 è mostrato, inoltre, il confronto tra gli spettri acquisiti con due solventi differenti, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>CN, per il complesso *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]<sup>+</sup>.



**Figura 4.14:** Spettro del catione *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]<sup>+</sup> in due diversi solventi CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>CN.

\* Sulla base dei dati elettrochimici ottenuti per complessi strutturalmente correlati *sin-as*-indacene-(FeCp)<sub>2</sub> e *anti-as*-indacene-(FeCp)<sub>2</sub> [61] in cui vi è una piccola differenza di valore del primo potenziale di ossidazione è possibile in buona approssimazione considerare i tre centri metallici di *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td] equivalenti.

L'energia delle bande del catione  $anti-[(FeCp)_3Td]^+$  è sostanzialmente indipendente dalla polarità del solvente ( $CH_2Cl_2$  e  $CH_3CN$ ) come atteso per complessi a valenza mista *borderline* Classe II-Classse III o per complessi Classe III (Capitolo I, Paragrafo 1.3).

Sulla base dei dati sperimentali ottenuti appare evidente che nel catione  $anti-[(FeCp)_3Td]^+$  è presente una forte interazione metallo-metallo e che sono presenti processi di trasferimento elettronico veloci.

## 4.6 Conclusioni

Le ben note proprietà chimiche ed elettrochimiche del ferrocene e la rigidità dello spaziatore trindene rendono il complesso *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td] un sistema modello ideale per lo studio delle interazioni elettroniche in sistemi trimetallici ciclici.

I risultati preliminari ottenuti attraverso indagini di tipo elettrochimico e spettroscopico hanno evidenziato l'esistenza di una forte interazione metallo-metallo nel complesso *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td].

I dati elettrochimici hanno dimostrato, infatti, che sia il complesso a valenza mista *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]<sup>+</sup> che il complesso a valenza mista *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]<sup>++</sup> presentano una elevata stabilità termodinamica con valori di *K*<sub>c</sub> compresi tra 10<sup>5</sup> e 10<sup>8</sup>. I valori di separazione tra il primo e il secondo processo ossidativo ( $\Delta E_{1/2}^{21}$ ) e tra il secondo e il terzo processo ossidativo ( $\Delta E_{1/2}^{32}$ ) compresi tra 0.32 V e 0.49 V sono indicativi di una discreta interazione metallo-metallo.

La forte interazione esistente tra i tre centri metallici è stata confermata dall'indagine spettroscopica degli assorbimenti del catione *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]<sup>+</sup> nella regione del *near*-IR. La deconvoluzione dello spettro del catione *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]<sup>+</sup>, in una regione spettrale compresa tra 9000 cm<sup>-1</sup> e 3400 cm<sup>-1</sup>, ha evidenziato la presenza di tre bande probabilmente attribuibili a transizioni di tipo IVCT. L'analisi delle bande ha permesso di constatare l'esistenza di un forte grado di accoppiamento tra i centri metallici e in particolare, il parametro  $\Gamma$  (0.52) calcolato sulla media delle tre bande e la mancanza di un effetto solvente, hanno indicato che il complesso può essere considerato appartenente alla classe dei sistemi *borderline* fortemente interagenti (Classe II-Class III).

L'indagine strutturale a raggi-X del complesso *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td] permette, in via preliminare, di attribuire l'elevata interazione tra i centri metallici alla struttura tipicamente aromatica dell'anello esatomico centrale che garantisce un'elevata delocalizzazione degli elettroni- $\pi$  nell'intero spaziatore.



## Conclusioni finali

Nella prima parte di questa tesi sono stati studiati i processi di trasferimento elettronico nei monocationi ferricinio di una serie di complessi di struttura ferrocenil-indenica. Dagli studi eseguiti è emerso come l'interazione elettronica tra l'unità organica (indenica) e l'unità ferrocenilica ossidata sia fortemente dipendente dal grado di metilazione dell'unità indenica. Modificazioni strutturali, come la metilazione, che riducono la differenza di potenziale tra donatore e accettore abbassano l'energia delle bande LMCT e ne aumentano l'intensità, fenomeni a cui è stata associata una maggiore efficienza dell'interazione donatore-accettore.

Questi studi eseguiti su un sistema costituito da una unità ferrocenilica connessa ad una unità organica riscuotono una notevole importanza nell'ambito di una più estesa comprensione del ruolo degli spaziatori organici nei processi di trasferimento elettronico in sistemi bimetallici.

Infatti, nella seconda parte di questa tesi sono stati condotti degli studi approfonditi sui processi di trasferimento elettronico esistenti nelle specie a valenza mista di una serie di complessi etero-bimetallici Fe/Cr di struttura ferrocenil-indenica ottenuti per complessazione con  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  dei precursori monometallici.

Dagli studi eseguiti è emerso che la metilazione dell'unità indenica favorisce un incremento dell'interazione metallo-metallo. In particolare, gli isomeri-2 bimetallici tetra ed esametilato hanno mostrato la maggior interazione elettronica metallo-metallo leggermente a favore del complesso tetrametilato nel quale l'assenza di gruppi metilici in posizione 1,3 garantisce una maggiore planarità del legante a ponte. Confrontando i dati ottenuti per i complessi monometallici e per i complessi bimetallici emerge come modifiche strutturali che aumentano l'interazione tra lo spaziatore organico e il ferricinio (complessi monometallici) si ripercuotono poi sull'interazione metallo-metallo nei complessi Fe/Cr. E' possibile concludere quindi che un'accurata analisi dei processi di trasferimento elettronico tra un gruppo organico e il ferricinio permette di prevedere quale complesso monometallico ferrocenilico è più adatto alla preparazione di complessi bimetallici con centri interagenti.

Gli studi sui fenomeni di interazione tra siti metallici sono stati estesi poi, nella terza parte di questa tesi, allo studio dei processi di trasferimento elettronico nel primo stato a valenza mista del complesso trimetallico *anti*- $[(\text{FeCp})_3\text{Td}]$ . Questa

indagine, come già accennato, risulta importante in quanto rappresenta un contributo alla comprensione dei trasferimenti elettronici in sistemi multicomponente.

Dai dati ottenuti è emerso che nel catione *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]<sup>+</sup> i centri metallici sono fortemente interagenti differentemente da quanto constatato per sistemi bimetallici strutturalmente correlati *sin-as*-indacene-(FeCp)<sub>2</sub> e *anti-as*-indacene-(FeCp)<sub>2</sub> [61]. E' ragionevole ipotizzare che responsabile di tale interazione sia la preservata aromaticità dell'anello esatomico centrale come confermato dalla struttura a raggi-X.

# Capitolo V

## Parte Sperimentale



## 5.1 Procedura generale

Tutte le reazioni sono state eseguite in atmosfera di Argon in assenza di ossigeno e umidità secondo le tecniche Schlenck standard o in Mecaplex *glovebox*. Tutti i solventi sono stati disidratati a riflusso con l'apposito agente disidratante e distillati in atmosfera protetta di Argon. Il solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (purezza per misure spettroscopiche, Carlo Erba) utilizzato per esperimenti elettrochimici e spettroelettrochimici è stata purificato ulteriormente per distillazione da  $\text{CaH}_2$  in atmosfera di Argon e degasato secondo le tecniche Schlenck standard. L'elettrolita di supporto  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  (Fluca) è stato utilizzato senza nessuna ulteriore purificazione mentre  $n\text{-Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  è stato preparato come descritto di seguito in questo capitolo. Il ferrocene (Acros, 98%) è stato purificato per sublimazione sotto vuoto alla temperatura di  $40^\circ\text{C}$ . Lo zinco (8.7 g) è stato attivato nel seguente modo: lavaggi su gooch con HCl 3% ( $3 \times 32$  mL), acqua ( $2 \times 20$  mL), etanolo ( $2 \times 20$  mL), acetone ( $2 \times 20$  mL), etere dietilico ( $2 \times 20$  mL) ed infine DMF ( $2 \times 20$  mL). La soluzione di acido cromico (1 L) è stata preparata dissolvendo parzialmente  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (17.8 g, 60.5 mmol) in acqua (200 mL), aggiungendo goccia a goccia  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (13.0 mL, 242 mmol) alla temperatura di  $0^\circ\text{C}$  e portando a volume con acqua. Tutti gli altri reagenti se non specificato nelle procedure sperimentali sono stati impiegati con purezza commerciale.

## 5.2 Strumentazione utilizzata

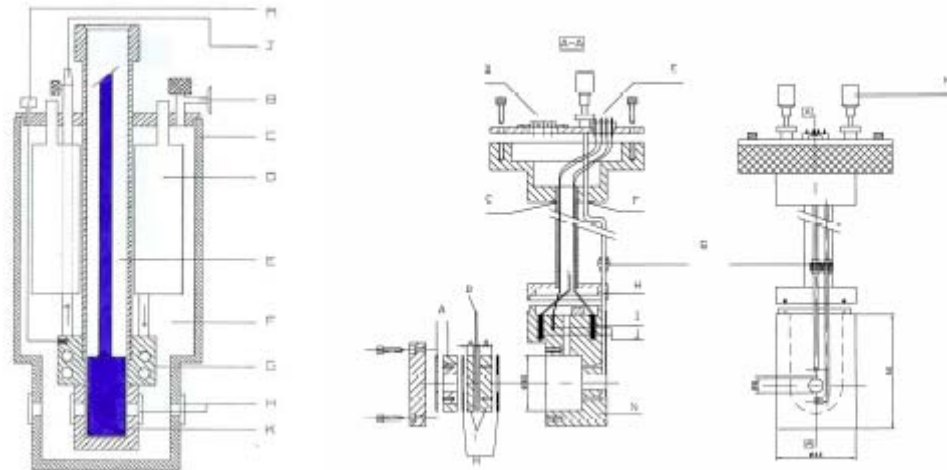
Le strutture cristallografiche a raggi X sono state ottenute a temperatura ambiente utilizzando un diffrattometro a cristallo singolo Philips PW 1100 (FEBO system) seguendo le procedure standard. Gli spettri HRMS sono stati ottenuti utilizzando uno spettrometro di massa ESI-TOF Mariner 5220 (Applied Biosystem) con iniezione diretta del campione. Gli spettri IR sono stati acquisiti utilizzando uno spettrometro Bruker Equinox 55 FT-IR. Gli spettri  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ -NMR sono stati ottenuti utilizzando uno spettrometro Bruker Avance operante rispettivamente alle frequenze 400.13 MHz e 100.61 MHz. L'assegnamento delle risonanze dei protoni è stato eseguito secondo le correlazioni standard dei chemical shift e attraverso esperimenti NOESY. Le risonanze dei carboni  $^{13}\text{C}$  sono state attribuite attraverso esperimenti 2D-

eterocorrelati HMBC e HMQC. La larghezza spettrale utilizzata per gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  è di 10 ppm.

Gli esperimenti di CV sono stati eseguiti in una cella a tre elettrodi connessa alla linea vuoto/Argon. Come elettrodo di riferimento è stato utilizzato un elettrodo SCE (Tacussel ECS C10) separato dalla soluzione da un compartimento riempito con lo stesso solvente/elettrolita utilizzato nella cella. Come controelettrodo è stata utilizzata una spirale di platino di circa  $1\text{ cm}^2$  di area superficiale. Come elettrodo di lavoro è stato utilizzato un elettrodo a disco ottenuto dalla sezione trasversale di un filo di oro del diametro di 0.5 mm. Tra ogni scansione CV l'elettrodo di lavoro è stato pulito su allumina secondo le procedure standard e sonicato prima dell'uso. Come generatore di funzione è stato utilizzato un EG&G PAR-175 e le curve corrente/potenziale sono state registrate con un oscilloscopio Lecroy 9310L. Come potenziostato ("positive feedback loop" per la compensazione della caduta ohmica) è stato utilizzato un potenziostato costruito in casa [62].

Gli spettri nella regione spettrale UV, Vis, *near-IR*, dei composti neutri, dei cationi puri e dei cationi generati per ossidazione chimica a temperatura ambiente sono stati acquisiti utilizzando uno spettrofotometro Cary 5 a doppio raggio.

Negli esperimenti di ossidazione chimica a temperatura controllata gli spettri *near-IR* sono stati acquisiti con un spettrometro Bruker Equinox 55 FT-IR equipaggiato con una fibra ottica per misure nella regione *near-IR* su liquidi. Negli esperimenti spettroelettrochimici gli spettri Vis, *near-IR* e IR sono stati acquisiti con un spettrometro Bruker Equinox 55 FT-IR equipaggiato con una cella OTTLE (Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical) munita di criostato (basse temperature e  $T > 223\text{ K}$ ) (IDEAS! UvA B.V., University of Amsterdam, The Netherlands [63]) e finestre di  $\text{CaF}_2$ . L'elettrodo di lavoro è una griglia al Pt (80% trasmittanza), il controelettrodo è una minigriglia di Pt e l'elettrodo di riferimento è un elettrodo di pseudo-riferimento costituito da un filamento di Ag. I tre elettrodi sono fissati in uno spaziatore isolante di polietilene con cammino ottico pari a 0.024 cm.



**Figura 5.1:** Struttura completa della cella OTTLE a bassa temperatura.

La cella completa è costituita di tre parti principali:

1. un criostato costituito da due serbatoi per l' $N_2$  liquido, una camera di isolamento e da uno scambiatore di calore munito di una termocoppia Pt-100 e di una uscita a velocità regolabile per l' $N_2$  freddo gassoso. Inoltre, il criostato presenta una cavità cilindrica interna munita di due coppie ortogonali di finestre di  $CaF_2$  (IR) e Quarzo (UV-VIS).
2. una cella interna (low-T OTTLE) posizionata nella cavità cilindrica del criostato a stretto contatto con lo scambiatore di calore. La cella è equipaggiata con due resistenze riscaldanti, una termocoppia Pt-100, un sistema a tre elettrodi fissato nello spaziatore di polientilene, due porte per l'introduzione della soluzione nella cavità formata dallo spaziatore e due finestre di  $CaF_2$ .
3. un processore DTron per la termoregolazione costituito da una unità di alimentazione connessa alle resistenze riscaldanti della cella e una unità di controllo connessa alle termocoppie Pt-100 (situate nello scambiatore di calore e nella cella low-T OTTLE).

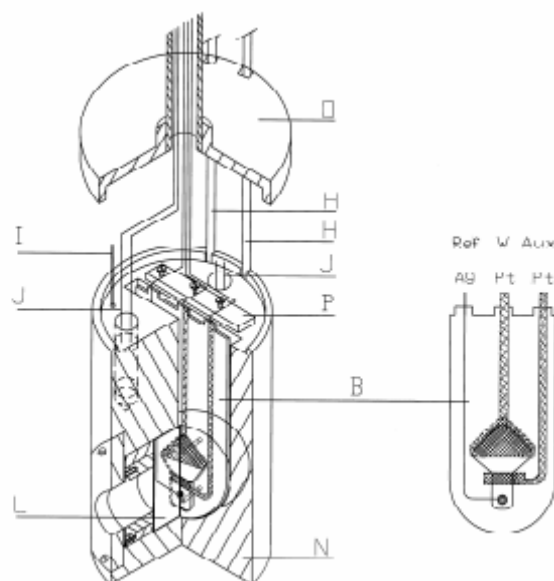
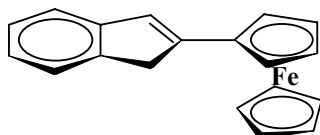


Figura 5.2: Struttura nel dettaglio della cella low-T OTTLE.

### 5.3 Complessi ferrocenil-indenici e ferrocenil-benzotiofenici

#### 5.3.1 Sintesi del (2-ferrocenil)-indene (2)

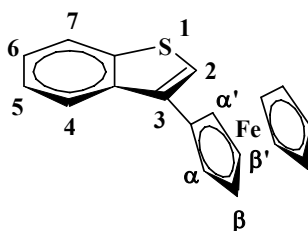


Ad una soluzione di ferrocene (195 mg, 1 mmol) in THF anidro è stata aggiunta, alla temperatura di 0°C sotto atmosfera di Argon, una soluzione di *t*-BuLi (1.2 mL, 2 mmol). Dopo aver agitato per 30 minuti alla soluzione arancio-scuro risultante è stata aggiunta una soluzione di ZnCl<sub>2</sub> anidro in THF (2.2 mL, 1 mmol). La miscela risultante è stata agitata per ulteriori 30 minuti, portata alla temperatura di 25°C e agitata per 1 ora. Alla sospensione arancione risultante è stata aggiunta prima una soluzione di 2-bromoindene (200 mg, 1 mmol) in THF (3 mL) e successivamente una sospensione di PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (24 mg, 0.03 mmol) in THF (1mL). Dopo aver agitato per 10 ore, la miscela è stata versata in 15 mL di una soluzione acquosa satura di NaCl e la fase organica separata. La fase acquosa è stata estratta con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 × 10 mL) e successivamente le fasi organiche riunite sono state anidificate con



Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrate, concentrate a 2 ml ed eluite in una colonna di gel di silice (esano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4:1). Il prodotto finale **2** (120 mg, 40%) è un solido di color arancio. La caratterizzazione <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR e altri dati analitici corrispondono a quelli già riportati in letteratura [49a].

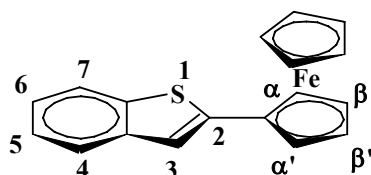
### 5.3.2 Sintesi del (3-ferrocenil)-benzotiofene (1-S)



Il complesso **1-S** è stato preparato seguendo la stessa procedura utilizzata per la preparazione di **2**. I materiali di partenza utilizzati sono: ferrocene (0.283 g, 1.5 mmol) in THF anidro (2 mL), soluzione di *t*-BuLi in pentano (1.4 mL, 2.4 mmol), soluzione di ZnCl<sub>2</sub> anidro in THF (4.2 mL, 2.1 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (45 mg, 0.064 mmol) e 3-bromobenzotiofene (0.13 mL, 1.0 mmol) in THF anidro (3 mL) utilizzato a posto del 2-bromoindene. Dopo la purificazione del prodotto grezzo per cromatografia su colonna di gel silice utilizzando come eluente etere di petrolio/etere dietilico (95:5) è stato ottenuto il complesso **1-S** (0.102 g, 0.32 mmol, 32%), un solido di colore giallo-arancione.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 8.25 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 7.88 (m, 1H, H<sub>7</sub>), 7.45 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 7.37 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 7.34 (s, 1H, H<sub>2</sub>), 4.78 (br, 2H, H<sub>α</sub>, H<sub>α'</sub>), 4.46 (br, 2H, H<sub>β</sub>, H<sub>β'</sub>), 4.21 (s, 5H, Cp). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 141.97 (C<sub>7a</sub>), 139.17 (C<sub>3a</sub>), 135.53 (C<sub>3</sub>), 124.28 (C<sub>6</sub>), 124.15 (C<sub>5</sub>), 123.66 (C<sub>4</sub>), 123.02 (C<sub>7</sub>), 121.73 (C<sub>2</sub>), 82.92 (C<sub>j</sub>), 69.91 (CCp), 68.97 (C<sub>β</sub>, C<sub>β'</sub>), 67.93 (C<sub>α</sub>, C<sub>α'</sub>). Anal. Calc. per C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>FeS: C, 67.94; H, 4.43; S, 10.08. Trovato: C, 67.57; H, 4.51; S, 10.92.

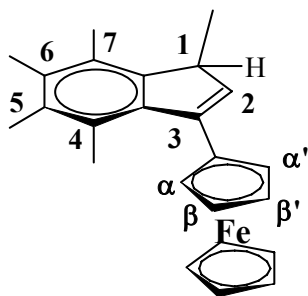
### 5.3.3 Sintesi del (2-ferrocenil)-benzotiofene (2-S)



Il complesso **2-S** è stato preparato seguendo la stessa procedura utilizzata per la preparazione di **2**. I materiali di partenza utilizzati sono: ferrocene (0.285 g, 1.5 mmol) in THF anidro (2 mL), soluzione di *t*-BuLi in pentano (1.2 mL, 2.0 mmol), soluzione di ZnCl<sub>2</sub> anidro in THF (4.0 mL, 2.0 mmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (38 mg, 0.054 mmol) e 2-bromobenzotiofene (0.216, 1.0 mmol) in THF anidro (2.5 mL) utilizzato a posto del 2-bromoindene. Dopo la purificazione del prodotto grezzo per cromatografia su colonna di gel silice utilizzando come eluente etere di petrolio/etere dietilico (95:5) è stato ottenuto il complesso **2-S** (0.153 g, 0.48 mmol, 48%), un solido di colore giallo-arancione.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 7.75 (m, 1H, H7), 7.62 (m, 1H, H4), 7.30 (m, 1H, H5), 7.21 (m, 1H, H6), 7.10 (s, 1H, H3), 4.88 (br, 2H, H<sub>α</sub>, H<sub>α'</sub>), 4.55 (br, 2H, H<sub>β</sub>, H<sub>β'</sub>), 4.26 (s, 5H, Cp). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 144.24 (C2), 140.75 (C3a), 139.78 (C7a), 124.57 (C5), 124.16 (C6), 123.09 (C4), 122.09 (C7), 118.71 (C3), 71.72 (CCp), 70.72 (C<sub>β</sub>, C<sub>β'</sub>), 68.22 (C<sub>α</sub>, C<sub>α'</sub>). Anal. Calc. per C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>FeS: C, 67.94; H, 4.43; S, 10.08. Trovato: C, 68.38; H, 4.71, S, 10.64.

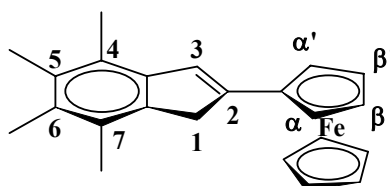
### 5.3.4 Sintesi del (3-ferrocenil)-esametilindene (3)



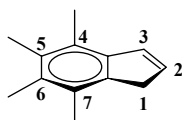
Il prodotto intermedio 2,3,4,5,6,7-esametilindan-1-one è stato preparato secondo la procedura già precedentemente descritta in letteratura [50]. Il complesso **3** è stato preparato con la stessa procedura usata per la sintesi di **4**. Ferrocene (2.98 g, 16 mmol), *t*-BuLi in pentano (9,41 mL, 16 mmol), 2,3,4,5,6-esametilindan-1-one (3.4 g, 15.7 mmol) sono stati utilizzati per la sintesi di (3-ferrocenil)-esametilindene (**3**) (2.23 g, 5.8 mmol, 37%).

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm, 298 K, TMS):  $\delta$  4.38 (m, 1H,  $\text{H}_{\alpha'}$ ), 4.37 (m, 1H,  $\text{H}_{\alpha}$ ), 4.28 (m, 1H,  $\text{H}_{\beta}$ ), 4.26 (m, 1H,  $\text{H}_{\beta'}$ ), 4.13 (s, 5H, Cp), 3.28 (q, 1H,  $J(\text{H}, \text{CH}_3) = 7$  Hz, H1), 2.46 (s, 3H, 2- $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s, 3H, 7- $\text{CH}_3$ ), 2.21 (s, 3H, 6- $\text{CH}_3$ ), 2.14 (s, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 1.92 (s, 3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 1.27 (d, 3H,  $J(\text{H}, \text{CH}_3) = 7$  Hz, 1- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm, 298 K, TMS):  $\delta$  146.71 (C2), 144.42 (C7a), 141.17 (C3a), 134.30 (C5), 132.27 (C3), 130.86 (C6), 127.94 (C7), 126.33 (C4), 84,91 (Cj), 71.43 ( $\text{C}_{\alpha}$ ), 71,29 ( $\text{C}_{\alpha'}$ ), 69.32 (CCp), 66.74 ( $\text{C}_{\beta}$ ), 66.46 ( $\text{C}_{\beta'}$ ), 47.60 (C1), 19.03 (4- $\text{CH}_3$ ), 16.57 (1- $\text{CH}_3$ ), 16.42 (7- $\text{CH}_3$ ), 16.10 (5- $\text{CH}_3$ ), 15.77 (6- $\text{CH}_3$ ), 14.94 (2- $\text{CH}_3$ ). HRMS (ESI $^+$ ):  $m/z$  calc. per  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Fe}$  ( $\text{M}^+$ ), 348.1535; trovato 384.1414. Anal. Calc. per  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Fe}$ : C, 78.13; H, 7.34. Trovato: C, 77.84; H, 7.51.

### 5.3.5 Sintesi del (2-ferrocenil)-tetrametilindene (**4**)



Preparazione del 4,5,6,7-tetrametilindene.



La sintesi del 4,5,6,7-tetrametilindene è stata precedentemente riportata in letteratura [64]. Qui viene riportata una procedura alternativa e una caratterizzazione maggiormente dettagliata. Il prodotto intermedio 4,5,6,7-tetrametilindan-1-one è stato preparato con una metodologia simile a quella precedentemente riportata in

letteratura da R. B. Woodward e collaboratori [65] per la sintesi di *s*-idroindacen-1-one. I materiali di partenza utilizzati sono: 1,2,3,4-tetrametilbenzene (10.8 g, 80.4 mmol), AlCl<sub>3</sub> (40.4 g, 303 mmol),  $\beta$ -cloropropionilcloruro (7.4 mL, 89.9 mmol) e 80 mL di CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. Come intermedio di reazione è stato ottenuto un olio grezzo di color marrone, il 3-cloro-1-(2,3,4,5-tetrametilfenil)-propan-1-one, che dopo esser stato trattato con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (108 mL) ha portato all'ottenimento del chetone grezzo. Dalla purificazione per cromatografia su colonna di gel silice utilizzando come eluente etere di petrolio/etere dietilico (9:1) è stato ottenuto il 4,5,6,7-tetrametilindan-1-one (7.57 g, 40.0 mmol, 50 %), una polvere di colore bianco. In un pallone da tre colli da 500 mL equipaggiato con un imbuto gocciolatore, un condensatore a bolle e un agitatore magnetico è stato introdotto, sotto atmosfera di Argon, LiAlH<sub>4</sub> (26 mL, 1 M in THF, 26 mmol) e disciolto in 100 mL di THF anidro. Sotto vigorosa agitazione la miscela di reazione è stata portata alla temperatura di 0°C e successivamente, in un periodo di 15 minuti, goccia a goccia, è stata aggiunta una soluzione di 4,5,6,7-tetrametilindan-1-one (4.02 g, 21.2 mmol) in 90 mL di THF anidro che era stata precedentemente trasferita via cannula all'imbuto gocciolatore. La soluzione risultante è stata portata a riflusso per 4 ore e successivamente raffreddata alla temperatura di 0°C. Poi lentamente sono stati aggiunti: acetato di etile (5 mL), THF acquoso al 5 % (20 mL), acqua (20 mL) e HCl acquoso al 10% (25 mL). La miscela di reazione è stata estratta con CHCl<sub>3</sub> (4 × 60 mL) e le fasi organiche riunite sono state lavate con acqua (50 mL), con una soluzione acquosa satura di NaHCO<sub>3</sub> (2 × 50 mL), con acqua (2 × 50 mL), con una soluzione acquosa satura di NaCl (25 mL) e successivamente anidificate con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dopo aver separato l'anidrificante per filtrazione e aver allontanato il solvente all'evaporatore rotante il residuo è stato lavato con pentano per dare una polvere bianca di 4,5,6,7-tetrametilindan-1-olo (3.45 g, 18.0 mmol, 85%). In un pallone da 1 L equipaggiato con agitatore magnetico e refrigerante a bolle è stato disciolto 4,5,6,7-tetrametilindan-1-olo (3.0 g, 15.7 mL) in 600 mL di toluene anidro. Successivamente è stata aggiunta una quantità catalitica di acido *p*-toluensolfonico (0.15 g, 0.79 mmol) e la soluzione è stata riscaldata a 65°C per 2 ore. Dopo aver raffreddato a temperatura ambiente, la miscela di reazione è stata lavata con H<sub>2</sub>O (3 × 300 mL), con una soluzione acquosa satura di NaCl (2 × 240 mL) e successivamente anidificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dopo aver separato l'anidrificante per filtrazione e aver allontanato il solvente all'evaporatore rotante il residuo è stato eluito in una colonna di gel di silice utilizzando etere di petrolio come

eluente. Il prodotto intermedio 4,5,6,7-tetrametilindene (2.45 g, 14.2 mmool, 90%) è un solido di color bianco.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm, 298 K, TMS):  $\delta$  6.99 (m, 1H, H3), 6.46 (m, 2H, H2), 3.30 (m, 2H, H1), 2.35 (s, 3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 3H, 7- $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 2.23 (s, 3H, 6- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm, 298 K, TMS):  $\delta$  140.42 (C3a), 139.40 (C7a), 132.55 (C4), 131.62 (C2), 131.07 (C6), 130.70 (C3), 128.40 (C7), 125.61 (C5), 38.53 (C1), 15.91 (7- $\text{CH}_3$ ), 15.59 (4- $\text{CH}_3$ ), 15.41 (5- $\text{CH}_3$ ), 15.34 (6- $\text{CH}_3$ ). Anal. Calc. per  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ : C, 90.63; H, 9.37. Trovato: C, 90.42; H, 9.58.

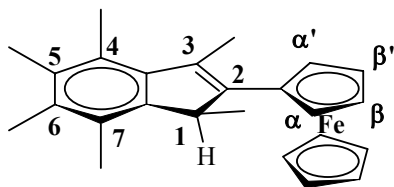
*Preparazione del 4,5,6,7-tetrametilindan-2-one.* La reazione di idroborazione-ossidazione con diborano (12.7 mL, 1 M in THF, 12.7 mmol) in THF (15 mL) per la conversione di 4,5,6,7-tetrametilindene (2.2 g, 12.7 mmol) al corrispondente 4,5,6,7-tetrametilindan-2-olo è stata condotta secondo una procedura precedentemente descritta in letteratura da P. A. Marshall e collaboratori [66] per la conversione dell'indene. La procedura di *workup* consiste nell'aggiunta di etere dietilico (130 ml) alla miscela di reazione che è stata poi lavata con acqua  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \times 70$  mL), con una soluzione acquosa satura di NaCl ( $2 \times 70$  mL) e successivamente anidrificata con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Dopo aver separato l'anidrificante per filtrazione e aver allontanato il solvente all'evaporatore rotante il residuo è stato lavato con piccole porzioni di pentano per dare una miscela di 4,5,6,7-tetrametil-indan-2-olo/4,5,6,7-tetrametilindan-1-olo (2.31 g, 16:1) sottoforma di polvere bianca. In un pallone da 500 mL equipaggiato con agitatore magnetico e condensatore a bolle la miscela è stata disciolta con etere dietilico (150 mL). Successivamente, sotto vigorosa agitazione, alla soluzione raffreddata alla temperatura di  $-5^\circ\text{C}$  è stata aggiunta una soluzione di acido cromico ( $2 \times 66$  mL). Poi, la miscela di reazione bifasica risultante è stata riscaldata alla temperatura di  $30^\circ\text{C}$  e dopo 4 ore è stata aggiunta una terza aliquota di soluzione di acido cromico (66 mL). La miscela è stata mantenuta sotto vigorosa agitazione tutta la notte. Dopo 20 ore dalla prima aggiunta di ossidante la fase acquosa verde scuro è stata rimossa con l'utilizzo di una cannula e sostituita con una soluzione fresca di acido cromico (66 mL). 4 ore più tardi la miscela di reazione è stata raffreddata a temperatura ambiente. La fase acquosa è stata estratta con etere dietilico ( $2 \times 60$  mL) e le fasi organiche riunite sono state lavate con una soluzione acquosa di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 M,  $4 \times 80$  mL), con acqua ( $3 \times 60$  mL), con una

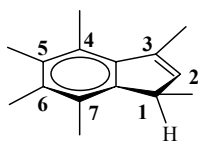
soluzione acquosa saturata di NaCl (120 mL) e successivamente anidificate con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dopo aver separato l'anidificante per filtrazione e aver allontanato il solvente all'evaporatore rotante il residuo è stato eluito in una colonna di gel di silice (etere di petrolio/eteredietilico, 4:1). Il prodotto intermedio 4,5,6,7-tetrametilindan-2-one (0.58 g, 3.1 mmol, resa 24% rispetto al 4,5,6,7-tetrametilindene) è un solido di colore bianco la cui caratterizzazione è stata precedentemente riportata in letteratura [67].

*Preparazione del (2-ferrocenil)-tetrametilindene (4)*. Il complesso **4** è stato preparato secondo una procedura precedentemente riportata in letteratura [49a]. I materiali di partenza utilizzati sono: ferrocene (0.532 g, 2.8 mmol), soluzione di *t*-BuLi in pentano (1.64 mL, 12.8 mmol) e 4,5,6,7-tetrametilindan-2-one (0.5 g, 2.7 mmol). Dopo la purificazione del prodotto grezzo per cromatografia su colonna di gel silice utilizzando come eluente etere di petrolio/etere dietilico (95:5) è stato ottenuto il complesso **4** (0.167 g, 0.47 mmol, 17%), un solido di colore arancione.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 6.92 (m, 1H, H<sub>3</sub>), 4.56 (m, 2H, H<sub>α</sub>, H<sub>α'</sub>), 4.30 (m, 2H, H<sub>β</sub>, H<sub>β'</sub>), 4.08 (s, 5H, Cp), 3.56 (m, 2H, H<sub>1</sub>), 2.33 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 6H, 5-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 144.34 (C<sub>2</sub>), 142.22 (C<sub>7a</sub>), 139.05 (C<sub>3a</sub>), 133.51 (C<sub>4</sub>), 131.15 (C<sub>6</sub>), 128.85 (C<sub>7</sub>), 125.35 (C<sub>5</sub>), 123.54 (C<sub>3</sub>), 82,23 (C<sub>j</sub>), 69.73 (CCp), 69,20 (C<sub>β</sub>, C<sub>β'</sub>), 66.50 (C<sub>α</sub>, C<sub>α'</sub>), 40.00 (C<sub>1</sub>), 16.64 (7-CH<sub>3</sub>), 16.31 (4-CH<sub>3</sub>), 16.13 (5-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>). HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calc. per C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 356.1222; trovato 356.1139. Anal. Calc. per C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>Fe: C, 77.54; H, 6.79. Trovato: C, 77.02; H, 6.93.

### 5.3.6 Sintesi del (2-ferrocenil)-esametilindene (5)



*Preparazione del 1,3,4,5,6,7-esametilindene.*

Ad una miscela di  $\text{AlCl}_3$  (38.2 g, 286 mmol) in  $\text{CS}_2$  (150 mL) sotto vigorosa agitazione e alla temperatura di  $-5^\circ\text{C}$  è stata aggiunta nell'arco di tempo di 1 ora una miscela di 1,2,3,4-tetrametilbenzene (26.0 g, 194 mmol) e *trans*-crotonilcloruro (18.8 mL, 195 mmol). La miscela risultante di color arancione è stata portata a temperatura ambiente e agitata tutta la notte. Successivamente è stata riscaldata alla temperatura di  $50^\circ\text{C}$  per 2 ore e, una volta raffreddata a temperatura ambiente, è stata versata in una miscela di ghiaccio e HCl concentrato (400 g di ghiaccio, 400 mL di HCl conc.). La miscela risultante è stata estratta più volte con etere dietilico e successivamente le fasi organiche riunite sono state anidrificate con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Dopo aver separato l'anidrificante per filtrazione e aver allontanato il solvente all'evaporatore rotante il residuo è stato lavato con piccole porzioni di pentano per dare 3,4,5,6,7-pentametilindan-1-one (24.93 g, 123.2 mmol, 64%).

Una sospensione di Mg (4.5 g, 185 mmol) in etere dietilico (33 mL) è stata mantenuta sotto vigorosa agitazione per 5 minuti in un pallone da 3 colli equipaggiato con 2 imbuti gocciolatori, condensatore a bolle e agitatore magnetico. Una soluzione di  $\text{CH}_3\text{I}$  (30 g, 211 mmol) in 23 mL di etere dietilico è stata aggiunta lentamente e la miscela risultante è stata poi portata a riflusso per 1 ora. Alla soluzione grigia risultante, raffreddata a  $-5^\circ\text{C}$ , è stata aggiunta una soluzione di 3,4,5,6,7-pentametilindan-1-one (22.2 g, 110 mmol) in 250 mL di etere dietilico. La miscela è stata portata a riflusso nuovamente per 2.5 ore e poi raffreddata a  $-5^\circ\text{C}$ . A questo punto è stata aggiunta acqua (88 mL) e successivamente, goccia a goccia, HCl concentrato (44 mL). La miscela di reazione è stata mantenuta sotto vigorosa agitazione a temperatura ambiente tutta la notte. La fase acquosa è stata estratta con etere dietilico ( $4 \times 100$  mL) e le fasi organiche riunite sono state lavate con una soluzione acquosa di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0.3 M,  $4 \times 100$  mL), con acqua ( $2 \times 100$  mL), con una soluzione acquosa satura di NaCl ( $2 \times 100$  mL) e successivamente anidrificate con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Dopo aver separato l'anidrificante per filtrazione e aver allontanato il solvente all'evaporatore rotante il residuo è stato eluito in una colonna di gel di silice

(etere di petrolio) per dare il prodotto intermedio 1,3,4,5,6,7-esametilindene (14.3 g, 71.4 mmol, 65%), un solido di colore bianco.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm, 298 K, TMS):  $\delta$  6.05 (s, 1H, H2), 3.42 (q, 1H,  $J(\text{H}, \text{CH}_3) = 7$  Hz, H1), 2.51 (s, 6H, 4- $\text{CH}_3$ , 7- $\text{CH}_3$ ), 2.36 (s, 3H, 3- $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 6H, 5- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ ), 1.26 (d, 3H,  $J(\text{H}, \text{CH}_3) = 7$  Hz, 1- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm, 298 K, TMS):  $\delta$  146.50 (C3a), 139.73 (C1a), 139.16 (C3), 137.84 (C2), 133.84 (C5), 131.95 (C4), 129.99 (C7), 127.38 (C6), 42.18 (C1), 18.81 (3- $\text{CH}_3$ ), 16.31 (1- $\text{CH}_3$ , 5- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ ), 15.66 (4- $\text{CH}_3$ , 7- $\text{CH}_3$ ). Anal. Calc. per  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}$ : C, 89.94; H, 10.06. Trovato: C, 89.95; H, 10.26.

*Preparazione del 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-one.* Il prodotto intermedio 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-olo è stato preparato seguendo la stessa procedura utilizzata per la preparazione del 4,5,6,7-tetrametilindan-2-olo descritta sopra. Facendo reagire 1,3,4,5,6,7-esametilindene (11.0 g, 55.9 mmol) con una soluzione in THF di diborano (100 mL, 50 mmol) è stato ottenuto 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-olo (9.6 g, 44 mmol, 80%). 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-one è stato ottenuto per ossidazione con acido cromico seguendo la stessa procedura descritta per la preparazione di 4,5,6,7-tetrametilindan-2-one. La reazione di 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-olo (4.4 g, 20.1 mmol) con acido cromico ( $4 \times 108$  mL) in etere dietilico (240 mL) ha dato il prodotto 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-one (1.74 g, 8.04 mmol, 40%), un solido di colore bianco.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm, 298 K, TMS):  $\delta$  3.45 (q, 2H,  $J(\text{H}, \text{CH}_3) = 7$  Hz, H1, H3), 2.25 (s, 6H, 5- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 6H, 4- $\text{CH}_3$ , 7- $\text{CH}_3$ ), 1.44 (d, 6H,  $J(\text{H}, \text{CH}_3) = 7$  Hz, 1- $\text{CH}_3$ , 3- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm, 298 K, TMS):  $\delta$  222.38 (C2), 138.18 (C1a, C3a), 134.59 (C4, C7), 129.82 (C5, C6), 47.73 (C1, C3), 19.31 (1- $\text{CH}_3$ , 3- $\text{CH}_3$ ), 16.32 (4- $\text{CH}_3$ , 7- $\text{CH}_3$ ), 16.05 (5- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ ). Anal. Calc. per  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$ : C, 83.27; H, 9.32. Trovato: C, 82.81; H, 9.58.

*Preparazione del (2-ferrocenil)-esametillindene (5).* Il complesso **5** è stato preparato seguendo la stessa procedura utilizzata per la preparazione di **4**. La reazione di 1,3,4,5,6,7-esametilindan-2-one (1.0 g, 4.6 mmol) con ferrocene (0.876 g, 4.7 mmol) e *t*-BuLi (2.77 mL, 1.7 M in pentano, 4.7 mmol) ha dato il prodotto intermedio 1,3,4,5,6,7-esametil-2-ferrocenilindan-2-olo (0.608 g, 1.51 mmol, 33%), un solido di colore giallo. Quest'ultimo (0.5 g, 1.24 mmol) è stato disciolto, sotto atmosfera di



Argon, in 150 mL di toluene anidro. Successivamente è stata aggiunta una quantità catalitica di acido *p*-toluensolfonico (10 mg, 0.052 mmol) e la soluzione è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 5 ore. La miscela di reazione è stata lavata con una soluzione satura di NaHCO<sub>3</sub> (3 × 50 mL), e anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dopo aver separato l'anidrificante per filtrazione e aver allontanato il solvente all'evaporatore rotante è stato ottenuto il prodotto **5** (0.457 g, 1.19, mmol, 96%), un solido di color arancione. Cristalli adatti ad analisi cristallografica a raggi X sono stati ottenuti per lenta diffusione di pentano in una soluzione di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> alla temperatura di -30°C.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 4.51 (m, 1H, H<sub>α</sub>), 4.47 (m, 1H, H<sub>α'</sub>), 4.32 (m, 2H, H<sub>β</sub>, H<sub>β'</sub>), 4.11 (s, 5H, Cp), 3.57 (q, 1H, *J*(H, CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, H1), 2.60 (s, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 2.53 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3H, 5-CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>), 1.15(d, 3H, , *J*(H, CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, 1-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 145.14 (C7a), 143.43 (C2), 140.93 (C3a), 133.74 (C5), 133.37 (C3), 131.12 (C6), 127.78 (C7), 126.51 (C4), 81,39 (Cj), 69.35 (C<sub>α</sub>), 69,21 (C<sub>β'</sub>), 68.95 (CCp), 67.94 (C<sub>β</sub>), 67.68 (C<sub>α'</sub>), 44.95 (C1), 17.53 (1-CH<sub>3</sub>), 16.89 (3-CH<sub>3</sub>), 16.11 (6-CH<sub>3</sub>), 16.03 (4-CH<sub>3</sub>), 15.86 (5-CH<sub>3</sub>), 16.47 (7-CH<sub>3</sub>). HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calc. per C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 384.1535; trovato 384.1389. Anal. Calc. per C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Fe: C, 78.13; H, 7.34. Trovato: C, 77.82; H, 7.46.

#### 5.4 Sintesi dei sali tetrafluoroborati dei cationi 1<sup>+</sup>-5<sup>+</sup>

Di seguito è riportata la tipica procedura utilizzata per la preparazione dei sali tetrafluoroborati dei cationi 1<sup>+</sup>-5<sup>+</sup>.

**[4][BF<sub>4</sub>]**. Ad una soluzione in agitazione di **4** (25 mg, 0.07 mmol) in etere dietilico (20 mL) è stato aggiunto a temperatura ambiente AgBF<sub>4</sub> solido (13.7 mg, 0.07 mmol). Dopo 30 minuti il solvente è stato rimosso sotto vuoto e il residuo è stato estratto con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL). Dopo filtrazione su Celite l'estratto di colore nero è stato ridotto di volume fino a circa 1 mL. Successivamente è stato aggiunto etere dietilico (50 mL). Il precipitato è stato poi purificato ulteriormente per dissoluzione con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e riprecipitazione con etere dietilico (50 mL) al fine di ottenere **[4][BF<sub>4</sub>]** (21.5 mg, 0.048 mmol, 68%) puro.

HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  calc. per C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 356.1222; trovato 356.1215. Anal. Calc. per C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>FeBF<sub>4</sub>: C, 62.34; H, 5.46. Trovato: C, 62.13; H, 5.13.

**[1][BF<sub>4</sub>]**. Per reazione di **1** (60 mg, 0,20 mmol) con AgBF<sub>4</sub> (38.9 mg, 0.2 mmol) seguendo la procedura descritta sopra per **[4][BF<sub>4</sub>]** è stato ottenuto **[1][BF<sub>4</sub>]** (24 mg, 0.062 mmol, 31%).

HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  calc. per C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 300.0596; trovato 300.0665. Anal. Calc. per C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>FeBF<sub>4</sub>: C, 58.97; H, 4.17. Trovato: C, 58.62; H, 4.06

**[2][BF<sub>4</sub>]**. Per reazione di **2** (90 mg, 0,30 mmol) con AgBF<sub>4</sub> (58.4 mg, 0.3 mmol) seguendo la procedura descritta sopra per **[4][BF<sub>4</sub>]** è stato ottenuto **[2][BF<sub>4</sub>]** (75 mg, 0.19 mmol, 63%).

HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  calc. per C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 300.0596; trovato 300.0645. Anal. Calc. per C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>FeBF<sub>4</sub>: C, 58.97; H, 4.17. Trovato: C, 58.79; H, 4.29.

**[3][BF<sub>4</sub>]**. Per reazione di **3** (50 mg, 0,13 mmol) con AgBF<sub>4</sub> (25.3 mg, 0.13 mmol) seguendo la procedura descritta sopra per **[4][BF<sub>4</sub>]** è stato ottenuto **[3][BF<sub>4</sub>]** (22 mg, 0.047 mmol, 36%).

HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  calc. per C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 384.1535; trovato 384.1058. Anal. Calc. per C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>FeBF<sub>4</sub>: C, 63.73; H, 5.99. Trovato: C, 63.32; H, 6.12.

**[5][BF<sub>4</sub>]**. Per reazione di **5** (90 mg, 0,23 mmol) con AgBF<sub>4</sub> (45.0 mg, 0.23 mmol) seguendo la procedura descritta sopra per **[4][BF<sub>4</sub>]** è stato ottenuto **[5][BF<sub>4</sub>]** (58 mg, 0.12 mmol, 52%).

HRMS (ESI<sup>+</sup>):  $m/z$  calc. per C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 384.1535; trovato 348.1381. Anal. Calc. per C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>FeBF<sub>4</sub>: C, 63.73; H, 5.99. Trovato: C, 63.22; H, 6.02.

## 5.5 Sintesi dei complessi bimetallici Fe/Cr

Alcuni anni fa nei nostri laboratori di ricerca sono stati sintetizzati con successo i complessi  $\eta^6$ -*s*-indaceneCr(CO)<sub>3</sub> e  $\eta^6$ -indeneCr(CO)<sub>3</sub> utilizzando (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> come agente complessante per l'unità Cr(CO)<sub>3</sub>. Quindi sono stati effettuati alcuni tentativi di reazione del (3-ferrocenil)-indene (**1**) con (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> in diossano a differenti temperature e con tempi di reazione diversi. Sfortunatamente il complesso [ $\eta^6$ -(3-ferrocenil)indene]-Cr(CO)<sub>3</sub> (**1-FeCr**) è stato ottenuto con basse rese e con apprezzabili quantità del complesso idrogenato [ $\eta^6$ -(3-ferrocenil)indano]-Cr(CO)<sub>3</sub> (**1-H<sub>2</sub>-FeCr**).

Successivamente è stato deciso di utilizzare come agente complessante (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> che contiene i leganti acetonitrile più labili e quindi più facilmente sostituibili. Questo agente complessante è stato preparato *in situ* e fatto reagire con (3-ferrocenil)indene. La reazione è stata condotta a differenti temperature al fine di valutare le condizioni ottimali per avere la maggior resa e il maggior rapporto tra complesso dell'indene e dell'indano.

	(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>			(CH <sub>3</sub> CN) <sub>3</sub> Cr(CO) <sub>3</sub>		
	T <sub>reaz</sub> = 122°C (6h)	T <sub>reaz</sub> = 106°C (9h)	T <sub>reaz</sub> = 90°C (11h)	T <sub>reaz</sub> = 50°C (24h)	T <sub>reaz</sub> = 60°C (24h)	T <sub>reaz</sub> = 70°C (24h)
Resa totale (%)	32.6	45.0	28.0	50	60	60
n <sub>1-FeCr</sub> /n <sub>1-H<sub>2</sub>-FeCr</sub>	0.95	1.3	5.6	8	9	3

**Tabella 5.1:** Condizioni e rese per la complessazione dell'unità indenica con Cr(CO)<sub>3</sub>.

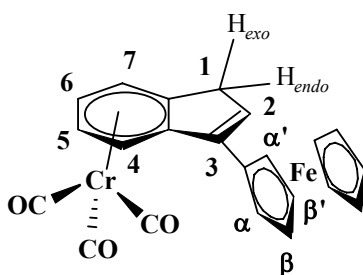
Il migliore risultato è stato ottenuto alla temperatura di 60°C e la purificazione del complesso **1-FeCr** è stata effettuata per cromatografia su colonna di silice flash utilizzando come eluente etere di petrolio/etere dietilico (4:1). I complessi **2-FeCr**, **3-FeCr**, **4-FeCr** e **5-FeCr** sono stati ottenuti con la stessa procedura partendo dai corrispondenti complessi monometallici **2**, **3**, **4** e **5**. È interessante notare che in queste reazioni non si è vista la formazione dei corrispettivi complessi idrogenati. Ad oggi, il meccanismo coinvolto nella formazione del complesso idrogenato **1-H<sub>2</sub>-FeCr** durante la reazione di complessazione del (3-ferrocenil)indene (**1**) non è stato ancora spiegato.

Un'altro aspetto importante da considerare è che la complessazione del complesso **5** porta alla formazione di due complessi bimetallici isomeri, *exo*-(**5-FeCr**) o *endo*-(**5-FeCr**), a seconda dell'orientazione del gruppo CH<sub>3</sub> legato al carbonio sp<sup>3</sup> dell'anello pentatomico dell'unità indenica rispetto al gruppo Cr(CO)<sub>3</sub>. Il prodotto predominante è l'isomero *exo* che ha il gruppo CH<sub>3</sub> rivolto dalla parte opposta rispetto al gruppo Cr(CO)<sub>3</sub>. Si nota, invece, la formazione solo dell'isomero *exo* nella reazione di complessazione del complesso **3** per ottenere **3-FeCr**.

Tutti i complessi sono stati caratterizzati attraverso spettroscopia IR, <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR. I complessi **1-FeCr** e **1-H<sub>2</sub>-FeCr** mostrano, nello spettro IR, le stesse bande CO in quanto la simmetria locale C<sub>3v</sub> del gruppo Cr(CO)<sub>3</sub> non è influenzata dall'idrogenazione del doppio legame dell'anello pentatomico dell'indene.

La coordinazione del gruppo Cr(CO)<sub>3</sub> all'anello benzenico dell'indene determina diversi cambiamenti nello spettro <sup>1</sup>H-NMR dei complessi bimetallici rispetto a quello dei corrispondenti complessi monometallici. Per i complessi **1-FeCr** e **2-FeCr** i protoni H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub> e H<sub>7</sub>, ovvero quelli dell'anello benzenico dell'indene, sono spostati a campi più alti rispetto ai corrispettivi protoni dei complessi monometallici **1** e **2** a causa dell'anisotropia magnetica dei gruppi CO del gruppo Cr(CO)<sub>3</sub>. Inoltre, i protoni metilenici non risultano più equivalenti e il loro segnale diventa un quartetto AB: il protone *endo*, più vicino al gruppo Cr(CO)<sub>3</sub>, è spostato a campi più bassi rispetto al protone *exo*. Per il complesso **5-FeCr** si nota che l'isomero CH<sub>3</sub>-*endo* presenta i segnali relativi al gruppo CH<sub>3</sub>, responsabile dell'isomeria, a campi più bassi rispetto agli stessi protoni dell'isomero *exo* e uno spostamento a campi più bassi se confrontati con i segnali del corrispondente complesso monometallico **5**.

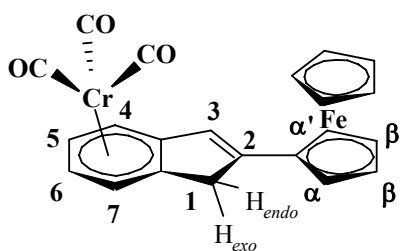
### 5.5.1 Sintesi di [η<sup>6</sup>-(3-ferrocenil)indene]-Cr(CO)<sub>3</sub> (**1-FeCr**)



Il complesso  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  è stato preparato *in situ* aggiungendo  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (0.4 g, 1.9 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (20 mL) e portando la miscela a riflusso tutta la notte. Dopo aver rimosso il solvente sotto vuoto è stato ottenuto un residuo di colore giallo, il complesso  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ , a cui è stata aggiunta una soluzione di **1** (0.3 g, 1 mmol) in THF anidro (20 mL). La miscela di reazione sotto agitazione è stata riscaldata alla temperatura di  $60^\circ\text{C}$  per tutta la notte. Una volta raffreddata a temperatura ambiente la miscela è stata filtrata su Celite e alla soluzione risultante è stato allontanato il solvente sotto vuoto. Il residuo è stato purificato per cromatografia su colonna di silice flash MPLC utilizzando come eluente etere di petrolio/etere dietilico (4:1). È stato ottenuto il complesso **1-FeCr** (0.235 g, 0.54 mmol, 54%), un solido di colore giallo. Cristalli adatti ad analisi cristallografica a raggi X sono stati ottenuti per lenta diffusione di *n*-esano in una soluzione di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  alla temperatura di  $-20^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $\delta$  ppm, 298 K, TMS):  $\delta$  6.65 (m, 1H, H6), 6.59 (m, 2H, H2, H4), 6.15 (m, 1H, H7), 5.60 (m, 1H, H5), 4.64 (m, 1H, H $_{\alpha}$ ), 4.62 (m, 1H, H $_{\alpha'}$ ), 4.38 (m, 1H, H $_{\beta}$ ), 4.37 (m, 1H, H $_{\beta'}$ ), 4.23 (s, 5H, Cp), 3.67 (quartetto AB, 1H,  $J(\text{H}, \text{H}) = 24$  Hz, H1 $_{\text{endo}}$ ), 3.14 (quartetto AB, 1H,  $J(\text{H}, \text{H}) = 24$  Hz, H1 $_{\text{exo}}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.61 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $\delta$  ppm, 298 K, TMS):  $\delta$  235.25 ( $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ), 140.69 (C3), 131.68 (C2), 117.22 (C7a), 116.17 (C3a), 93.41 (C6), 92.21 (C5), 91.91 (C7), 91.07 (C4), 79.24 (C $_{\text{j}}$ ), 70.03 (CCp), 69.70 (C $_{\beta'}$ ), 69.36 (C $_{\beta}$ ), 68.10 (C $_{\alpha}$ ), 67.08 (C $_{\alpha'}$ ), 38.83 (C1). Anal. Calc. per  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{CrO}_3\text{Fe}$ : C, 52.31; H, 3.70. Trovato: C, 52.96; H, 3.82.

### 5.5.2 Sintesi di $[\eta^6\text{-(2-ferrocenil)indene}]\text{-Cr}(\text{CO})_3$ (**2-FeCr**)

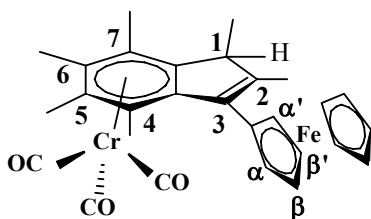


Il complesso **2-FeCr** è stato ottenuto con la medesima procedura descritta sopra per il complesso **1-FeCr** a partire dal complesso **2**. Dopo purificazione del grezzo per

cromatografia su colonna è stato ottenuto il complesso **2-FeCr** (resa 60%), un solido di colore arancione. Cristalli adatti ad analisi cristallografica a raggi X sono stati ottenuti per lenta diffusione di *n*-esano in una soluzione di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> alla temperatura di -20°C.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 6.61 (s, 1H, H3), 6.14 (d, 1H, *J*(H, H) = 6 Hz, H7), 5.95 (d, 1H, *J*(H, H) = 6 Hz, H4), 5.53 (m, 1H, H5), 5.49 (m, 1H, H6), 4.68 (m, 1H, H<sub>α</sub>), 4.59 (m, 1H, H<sub>α'</sub>), 4.38 (m, 2H, H<sub>β</sub>, H<sub>β'</sub>), 4.17 (s, 5H, Cp), 3.81-3.91 (quartetto AB, 2H, *J*(H, H) = 22 Hz, H1<sub>endo</sub>, H1<sub>exo</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 235.65 (Cr(CO)<sub>3</sub>), 152.47 (C2), 120.64 (C3), 120.06 (C3a), 114.13 (C7a), 93.42 (C5), 92.74 (C7), 91.71 (C6), 89.20 (C4), 79.70 (C<sub>γ</sub>), 70.59 (C<sub>β</sub>, C<sub>β'</sub>), 70.27 (CCp), 67.91 (C<sub>α</sub>), 67.32 (C<sub>α'</sub>), 40.65 (C1).  
Anal. Calc. per C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>CrO<sub>3</sub>Fe: C, 52.31; H, 3.70. Trovato: C, 52.50; H, 3.80.

### 5.5.3 Sintesi del [η<sup>6</sup>-1,2,4,5,6,7-esametil-(3-ferrocenil)indene]-Cr(CO)<sub>3</sub> (3-FeCr)

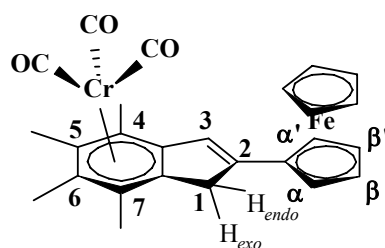


Il complesso **3-FeCr** è stato ottenuto con la medesima procedura descritta sopra per il complesso **1-FeCr** a partire dal complesso **3**. Dopo purificazione del grezzo per cromatografia su colonna è stato ottenuto il complesso **3-FeCr** (resa 58%), un solido di colore giallo. Cristalli adatti ad analisi cristallografica a raggi X sono stati ottenuti per lenta diffusione di *n*-esano in una soluzione di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> alla temperatura di -20°C.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 4.67 (m, 1H, H<sub>α</sub>), 4.30 (m, 2H, H<sub>β</sub>, H<sub>β'</sub>), 4.25 (m, 1H, H<sub>α'</sub>), 4.19 (s, 5H, Cp), 3.43 (q, 1H, *J*(H, CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, H1), 2.44 (s, 3H, 2-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.09 (s, 3H, 5-CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 1.30 (d, 3H, *J*(H, CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, 1-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 236.32 (Cr(CO)<sub>3</sub>), 148.45 (C2), 131.18 (C3), 120.66 (C7a), 112.18 (C3a), 106.98 (C5), 105.89 (C4, C6), 104.11 (C7), 82.69 (C<sub>j</sub>), 71.85 (C<sub>α'</sub>), 71.62 (C<sub>α</sub>), 67.58 (C<sub>β'</sub>), 69.91 (CCp), 66.77 (C<sub>β</sub>), 47.89

(C1), 17.81 (4-CH<sub>3</sub>), 17.35 (7-CH<sub>3</sub>) 17.11 (1-CH<sub>3</sub>), 16.84 (5-CH<sub>3</sub>), 16.14 (6-CH<sub>3</sub>), 15.31 (2-CH<sub>3</sub>). Anal. Calc. per C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>CrO<sub>3</sub>Fe: C, 64.63; H, 5.42. Trovato: C, 64.92; H, 5.51.

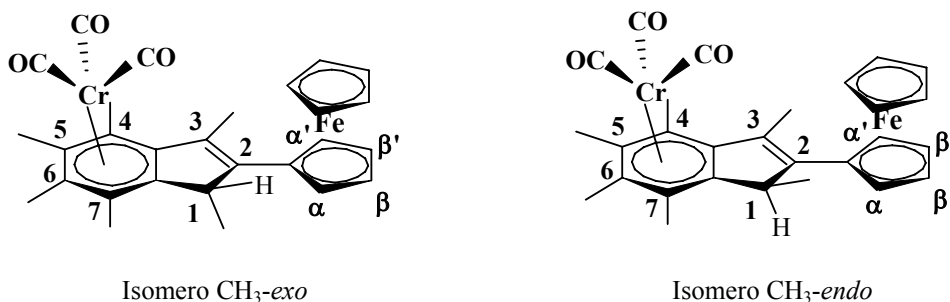
#### 5.5.4 Sintesi del [ $\eta^6$ -4,5,6,7-tetrametil-(2-ferrocenil)indene]-Cr(CO)<sub>3</sub> (4-FeCr)



Il complesso **4-FeCr** è stato ottenuto con la medesima procedura descritta sopra per il complesso **1-FeCr** a partire dal complesso **4**. Il residuo è stato purificato effettuando dei lavaggi con una soluzione al 5% di Et<sub>2</sub>O in etere di petrolio. E' stato ottenuto il complesso **4-FeCr** (resa 40%), un solido di colore arancione.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta$  ppm, 298 K, TMS):  $\delta$  6.61 (m, 1H, H<sub>3</sub>), 4.58 (m, 1H, H <sub>$\alpha'$</sub> ), 4.49 (m, 1H, H <sub>$\alpha$</sub> ), 4.38 (m, 1H, H <sub>$\beta'$</sub> ), 4.36 (m, 1H, H <sub>$\beta$</sub> ), 4.17 (s, 5H, Cp), 3.71-3,80 (quartetto AB, 2H,  $J$ (H, H) = 22 Hz, H<sub>1 $endo$</sub> , H<sub>1 $exo$</sub> ), 2.37 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>), 2.23(s, 3H, 5-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta$  ppm, 298 K, TMS):  $\delta$  119.71 (C<sub>3</sub>), 119.57 (C<sub>2</sub>), 116.77 (C<sub>3a</sub>), 111.48 (C<sub>7a</sub>), 106.92 (C<sub>5</sub>), 105.10 (C<sub>6</sub>), 104.53 (C<sub>7</sub>), 101.10 (C<sub>4</sub>), 69.77 (C <sub>$\beta$</sub> , C <sub>$\beta'$</sub> ), 69.71 (CCP), 67.03 (C <sub>$\alpha$</sub> ), 66.30 (C <sub>$\alpha'$</sub> ), 40.19 (C<sub>1</sub>), 16.28 (4-CH<sub>3</sub>, 7-CH<sub>3</sub>), 15.81 (5-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>). Anal. Calc. per C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>CrO<sub>3</sub>Fe: C, 63.43; H, 4.91. Trovato: C, 63.81; H, 5.39.

#### 5.5.5 Sintesi del [ $\eta^6$ -1,3,4,5,6,7-esametil-(2-ferrocenil)indene]-Cr(CO)<sub>3</sub> (5-FeCr)



Il complesso **5-FeCr** è stato ottenuto con la medesima procedura descritta sopra per il complesso **1-FeCr** a partire dal complesso **5**. Dal processo di purificazione sono stati ottenuti i due isomeri, *exo*-(**5-FeCr**) (resa 43%) e *endo*-(**5-FeCr**) (resa 8%). Cristalli adatti ad analisi cristallografica a raggi-X del complesso *exo*-(**5-FeCr**) sono stati ottenuti per lenta diffusione di *n*-esano in una soluzione di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> alla temperatura di -30°C.

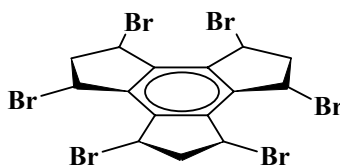
*exo*-(**5-FeCr**). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 4.49 (m, 1H, H<sub>α</sub>), 4.38 (m, 1H, H<sub>α'</sub>), 4.35 (m, 2H, H<sub>β</sub>, H<sub>β'</sub>), 4.19 (s, 5H, Cp), 3.71 (q, 1H, *J*(H, CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, H1), 2.53 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.50 (d, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 3H, 5-CH<sub>3</sub>), 1.20 (d, 3H, *J*(H, CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, 1-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 236.32 (Cr(CO)<sub>3</sub>), 148.46 (C2), 131.27 (C3), 120.54 (C7a), 114.69 (C3a), 108.49 (C5), 106.99 (C6), 104.35 (C7), 104.26 (C4), 70.04 (C<sub>α'</sub>), 69.65 (C<sub>β</sub>), 68.59 (C<sub>β'</sub>), 69.61 (CCp), 68.46 (C<sub>α</sub>), 45.70 (C1), 18.31 (1-CH<sub>3</sub>), 17.32 (7-CH<sub>3</sub>), 16.62 (3-CH<sub>3</sub>), 16.50 (5-CH<sub>3</sub>), 16.27 (6-CH<sub>3</sub>), 16.09 (4-CH<sub>3</sub>). Anal. Calc. per C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>CrO<sub>3</sub>Fe: C, 64.63; H, 5.42. Trovato: C, 64.83; H, 5.35.

*endo*-(**5-FeCr**). <sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 4.51 (m, 1H, H<sub>α'</sub>), 4.43 (m, 1H, H<sub>α</sub>), 4.37 (m, 2H, H<sub>β</sub>, H<sub>β'</sub>), 4.14 (s, 5H, Cp), 3.60 (q, 1H, *J*(H, CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, H1), 2.51 (s, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 3H, 5-CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>), 1.41 (d, 3H, *J*(H, CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, 1-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 236.52 (Cr(CO)<sub>3</sub>), 150.06 (C2), 130.98 (C3), 120.77 (C3a), 118.04 (C7a), 111.55 (C5), 109.51 (C7), 101.50 (C6), 97.99 (C4), 79.70 (C<sub>γ</sub>), 70.88 (C<sub>α'</sub>), 69.70 (CCp), 69.45 (C<sub>β'</sub>), 69.00 (C<sub>β</sub>), 68.56 (C<sub>α</sub>), 45.29 (C1), 22.98 (1-CH<sub>3</sub>), 16.65 (4-CH<sub>3</sub>), 16.56 (3-CH<sub>3</sub>), 16.52 (5-CH<sub>3</sub>), 16.44 (6-CH<sub>3</sub>), 16.12 (7-CH<sub>3</sub>). Anal. Calc. per C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>CrO<sub>3</sub>Fe: C, 64.63; H, 5.42. Trovato: C, 64.66; H, 5.58.



## 5.6 Sintesi dei complessi *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td] e [(FeCp)TdH<sub>2</sub>]

### 5.6.1 Sintesi del 1,3,4,6,7,9-esabromo-2-3-4-5-6-7-8-9-ottaidro-1H-trindene



In un pallone da 500 mL da tre colli munito di agitatore meccanico, di refrigerante a bolle con tubo a calcio cloruro e di un imbuto gocciolatore da 250 mL è stato introdotto trindano (5 g, 25.2 mmol) in 150 mL di CCl<sub>4</sub> (filtrato su allumina neutra attivata) distillato e trattato su setacci (4 Å). L'imbuto gocciolatore è stato riempito con una soluzione di Br<sub>2</sub> (8 mL, 24,94 g, 156 mmol) in 100 mL di CCl<sub>4</sub>. A questo punto il pallone di reazione è stato raffreddato con un bagno di ghiaccio e sale ad una temperatura inferiore a 0°C ed è stata accesa la lampada ad incandescenza utilizzando uno schermo di alluminio per convogliare i raggi riflessi sul pallone. Successivamente è stata aggiunta goccia a goccia la soluzione di Br<sub>2</sub> per far avvenire la reazione radicalica tra Br<sub>2</sub> e il trindano. Dopo l'aggiunta di Br<sub>2</sub> durata un periodo di circa 3 ore è stata mantenuta l'illuminazione per altre 2 ore. Il decorso della reazione è stato seguito mediante l'utilizzo di lastre TLC (la macchia corrispondente al prodotto è quella con R<sub>f</sub> maggiore). A reazione avvenuta il pallone è stato riscaldato alla temperatura di 60°C per allontanare HBr e Br<sub>2</sub> e successivamente la miscela di reazione è stata filtrata su gooch. Il solido è stato lavato con etere dietilico (3 × 5 mL). Il filtrato è stato tirato a secco e al residuo ottenuto è stato aggiunto etere dietilico (100 mL) per ottenere un precipitato bianco sporco. Il liquido surnante è stato allontanato mediante l'utilizzo di una cannula e il precipitato lavato con due aliquote di etere dietilico. I due residui solidi riuniti sono stati essiccati in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sotto vuoto per tutta la notte. È stato ottenuto il prodotto 1,3,4,5,6,7,9-esabromo-2-3-4-5-6-7-8-9-ottaidro-1H-trindene (5.8 g, 8.6 mmol, 34%). Ulteriore prodotto è stato recuperato per lenta evaporazione del liquido surnante. Dopo diverse evaporazioni (da 100 mL a 20 mL) è stato ottenuto un solido sporco che è stato lavato con piccole aliquote di etere dietilico e acetone ed essiccato su P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sotto vuoto tutta la notte. Sono stati ottenuti ulteriori 2.2 g di

prodotto. Le due frazioni ottenute sono state caratterizzate all' $^1\text{H-NMR}$  ed entrambe corrispondono al prodotto desiderato. Gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  della seconda frazione presentano oltre ai segnali del prodotto due tripletti a 5.838 ppm e a 3.312 ppm attribuibili ad una impurezza non identificata. La resa totale è del 47%.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm, 298 K, TMS):  $\delta$  5.55-5.95 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{benzilici}}$ ), 2.92-3.50 (m, 6H).

### 5.6.2 Sintesi del diidro-1H-trindene



In un pallone da 3 colli da 500 mL sono stati introdotti 8.7 g di zinco attivato in 110 mL di DMF distillata. Alla temperatura di  $0^\circ\text{C}$  è stata introdotta una miscela di 1,3,4,6,7,9-esabromo-2-3-4-5-6-7-8-9-ottaidro-1H-trindene (5.8 g, 8.6 mmol) e  $\text{NEt}_3$  (3 mL) in diverse aliquote in un periodo di 15 minuti. Successivamente la miscela di reazione è stata lasciata in agitazione per 2 ore alla temperatura di  $0^\circ\text{C}$  e poi per altre 18 ore a temperatura ambiente. La miscela diventa di colore nero. Il decorso della reazione è stato seguito mediante l'utilizzo di lastre TLC utilizzando come eluente etere di petrolio. La macchia relativa al prodotto presenta un  $R_f$  maggiore di quelle dei reagenti che a reazione completata scompaiono quasi totalmente. La miscela di reazione è stata filtrata su Celite e la soluzione giallo-pallido ottenuta è stata versata in una miscela di acqua distillata e ghiaccio. Il solido biancastro è stato isolato per filtrazione su gooch e lavato con diverse aliquote di etere dietilico fino a completa estrazione del diidro-1H-trindene. La fase acquosa è stata estratta con etere di petrolio e le fasi organiche riunite sono state anidificate con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Dopo aver separato l'anidificante per filtrazione e aver allontanato il solvente all'evaporatore rotante il residuo è stato eluito in una colonna di gel di silice (etere di petrolio) per dare il prodotto diidro-1H-trindene (0.76 g, 4.0 mmol, 46.5%), un solido di colore bianco.

L'analisi  $^1\text{H-NMR}$  rivela la presenza di due isomeri del diidro-1H-trindene.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm, 298 K, TMS):  $\delta$  3.34-3.36 (m, 6H,  $\text{H}_a$ ), 6.50-6.60 (m, 3H,  $\text{H}_b$ ), 7.0-7.1 (m, 3H,  $\text{H}_c$ ).

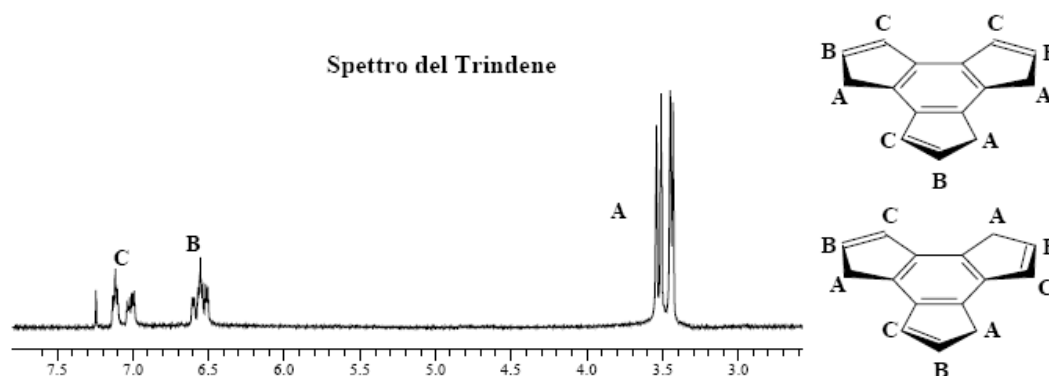
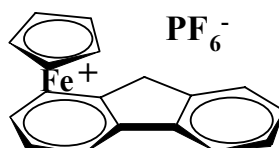


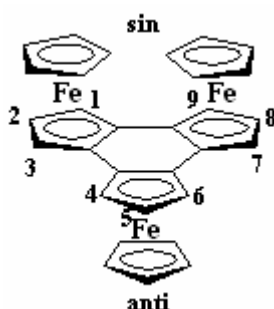
Figura 5.3: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del diidro-1H-trindene.

### 5.6.3 Sintesi del complesso $[\text{CpFe}(\text{fluorene})]\text{PF}_6$ [60]



Una soluzione di ferrocene (2.0 g, 11 mmol), fluorene (1.79 g, 11 mmol) e  $\text{AlCl}_3$  (5.73 g, 44 mmol) in metilcicloesano anidro è stata portata a riflusso per 20 ore. Una volta a temperatura ambiente la soluzione è stata versata in una miscela di ghiaccio e acqua (70 mL). Il solido rimasto nel pallone di reazione è stato disciolto con una soluzione di acqua/metanolo (1:1, 10 mL) e con una soluzione di  $\text{HCl}$ /acqua (1:1, 10 mL). La soluzione acquosa ottenuta è stata poi versata nella soluzione di acqua e ghiaccio. La fase organica è stata separata e la fase acquosa lavata con etere dietilico ( $2 \times 50$  mL). Un eccesso di  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (2 equivalenti) è stato aggiunto alla soluzione acquosa e la miscela risultante è stata agitata per 1 ora e mezza. Il precipitato è stato filtrato e successivamente disciolto con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La soluzione di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  è stata anidrificata con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Dopo aver allontanato l'anidrificante per filtrazione la soluzione è stata concentrata a circa 1 mL e il prodotto fatto precipitare per aggiunta di un eccesso di etere dietilico. È stato così ottenuto il prodotto,  $[\text{CpFe}(\text{fluorene})]\text{PF}_6$  (2.20 g, 5.2 mmol, 45%), un solido di colore verdastro la cui caratterizzazione è stata precedentemente riportata in letteratura [60].

#### 5.6.4 Sintesi del complesso *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]



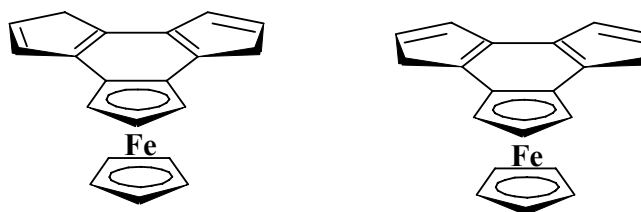
In un tubo Schlenck è stata preparata, in atmosfera di Argon alla temperatura di  $-40^{\circ}\text{C}$ , una miscela di KH (0.4 g, 9.97 mmol) in THF (30 mL) anidro a cui è stato aggiunto, sotto agitazione, diidro-1H-trindene (60 mg, 0.31 mmol). Successivamente la miscela di colore giallo-arancio è stata lasciata raggiungere la temperatura di  $0^{\circ}\text{C}$ . Parallelamente in un pallone Schlenck con camicia di termostatazione è stata aggiunta, alla temperatura di  $0^{\circ}\text{C}$ , ad una soluzione precedentemente preparata di  $\text{Fe}(\text{Cp})(\text{fluorene})\text{PF}_6$  (0.411 g, 0.95 mmol) in THF (11 mL), una soluzione di  $\text{NaN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$  (1 mL, 1 mmol) in THF. È stato ottenuto così il sale trasferitore di FeCp deprotonato.

Dopo 30 minuti di agitazione la soluzione di trindene trianione precedentemente preparata è stata trasferita, mediante l'utilizzo di una cannula munita di filtro, nella soluzione di sale trasferitore posta alla temperatura di  $-10^{\circ}\text{C}$ . La soluzione risultante è stata portata a temperatura ambiente e successivamente riscaldata a  $65^{\circ}\text{C}$  per tutta la notte. Una volta a temperatura ambiente la miscela di reazione è stata filtrata su Celite e la soluzione ottenuta portata a secchezza sotto vuoto. Dall'analisi  $^1\text{H-NMR}$  del grezzo di reazione è stata rivelata la presenza dei due isomeri *sin*- e *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td], di fluorene e di ferrocene. A causa della decomposizione dei prodotti la purificazione mediante cromatografia su colonna di silice e allumina non ha portato ai risultati sperati. Invece, separazioni attraverso TLC preparativa di allumina neutra hanno permesso di ottenere piccole quantità del prodotto puro, *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]. Sono state quindi eseguite ripetute estrazioni del grezzo di reazione con pentano fino alla totale estrazione del prodotto. Il residuo ottenuto per allontanamento del pentano sotto vuoto è stato lavato con 3 piccole aliquote di pentano al fine di eliminare la maggior parte del fluorene. Il solido rossastro ricco di *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td] è stato separato attraverso TLC preparativa di allumina neutra eluita con etere di

petrolio/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1). Mediante una estrazione veloce dall'allumina con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> del composto puro è stato ottenuto il complesso trimetallico *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td] di color rosso con una resa del 7%.

<sup>1</sup>H-NMR (400.13 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 4.79 (d, 2H, *J*(H, H) = 2.4 Hz, H4, H6), 4.68 (dd, 2H, *J*(H, H) = 2.4 Hz, 1.2 Hz, H3, H7), 4.63 (dd, 2H, *J*(H, H) = 2.4 Hz, 1.2 Hz, H1, H9), 4.23 (t, 1H, *J*(H,H) = 2.4 Hz, H5), 4.20 (t, 2H, *J*(H,H) = 2.4 Hz, H2, H8), 4.18 (s, 10H, Cp<sub>sin</sub>), 3.52 (s, 5H, Cp<sub>anti</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100.61 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 70.49 (CCp<sub>anti</sub>), 69.79 (CCp<sub>sin</sub>), 67.40 (C5), 66.59 (C2, C8), 64.98 (C1, C9), 63.88 (C4, C6), 62.15 (C7, C3). HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calc. per C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>Fe<sub>3</sub> (M<sup>+</sup>), 551.9922; trovato 551.9502. Anal. Calc. per C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>Fe<sub>3</sub>: C, 65.27; H, 4.38. Trovato: C, 65.32; H, 4.47.

### 5.6.5 Sintesi del complesso monometallico [(FeCp)TdH<sub>2</sub>]



Il complesso monometallico [(FeCp)TdH<sub>2</sub>] è stato preparato con la medesima procedura descritta sopra per la sintesi di *anti*-[(FeCp)<sub>3</sub>Td]. In un tubo Schlenk è stata preparata una soluzione del monoanione TdH<sub>2</sub> per reazione tra una soluzione di *n*-BuLi (0.4 mL, 0.64 mmol) in esano e diidro-1H-trindene (114.9 mg, 0.6 mmol) in THF anidro (40 mL). Parallelamente in un pallone Schlenk con camicia di termostatazione è stata aggiunta, alla temperatura di 0°C, ad una soluzione precedentemente preparata di Fe(Cp)(fluorene)PF<sub>6</sub> (0.257 g, 0.59 mmol) in THF (10 mL), una soluzione di NaN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.65 mL, 0.65 mmol) in THF. E' stato ottenuto così il sale trasferitore di FeCp deprotonato. Con le stesse modalità descritte precedentemente la soluzione di monoanione TdH<sub>2</sub> è stata trasferita nella soluzione di sale trasferitore e la miscela di reazione risultante è stata mantenuta a 65°C per tutta la notte. Una volta a temperatura ambiente la miscela di reazione è stata filtrata su Celite e la soluzione ottenuta portata a secchezza sotto vuoto. Mediante analisi TLC sono stati osservati 4 prodotti principali. Sono state eseguite una serie di

separazioni mediante TLC preparativa di allumina neutra utilizzando come eluente etere di petrolio/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1) al fine di recuperare una quantità di prodotti sufficiente per una caratterizzazione ESI.

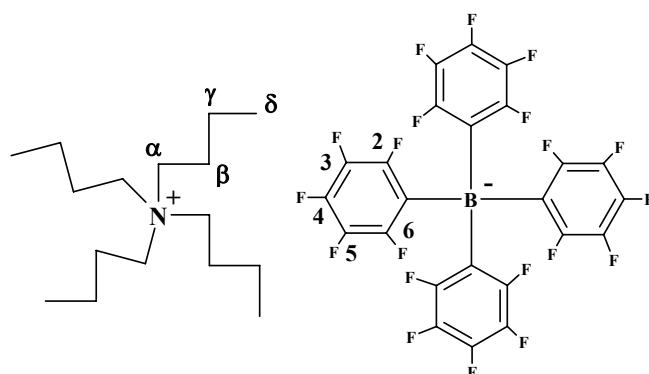
Risultati ESI<sup>+</sup>:

**1** macchia R<sub>f</sub> maggiori (colore bordeaux): [(FeCp)TdH<sub>2</sub>]. HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calc. per C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Fe (M<sup>+</sup>-1H), 311.0492; trovato 311.0676.

**3** macchia: (colore arancio): [(FeCp)<sub>2</sub>TdH]. HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calc. per C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>Fe<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>), 432.0259; trovato 431.9918.

**4** macchia R<sub>f</sub> minori (colore arancio): [(FeCp)<sub>3</sub>Td]. HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calc. per C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>Fe<sub>3</sub> (M<sup>+</sup>), 552.9922; trovato 551.9602.

## 5.7 Sintesi del tetrabutylammonio tetrakis(pentafluorofenil)-borato



La sintesi del prodotto intermedio litio tetrakis(pentafluorofenil)-borato è stata precedentemente riportata in letteratura [68]. Qui viene riportata una procedura alternativa e maggiormente dettagliata. In un pallone da 3 colli equipaggiato con 2 imbuto gocciolatori graduati e agitatore magnetico bromopentafluorobenzene (5.6 mL, 44.92 mmol) è stato disciolto sotto atmosfera di Argon in 150 mL di pentano anidro. La miscela di reazione è stata degasata gorgogliando Argon per circa 5 minuti e successivamente raffreddata alla temperatura di -78°C. Una soluzione di *n*-BuLi (28 mL, 44.8 mmol) in esano è stata trasferita, attraverso il setto ingomma, in un imbuto gocciolatore mediante l'utilizzo di una cannula e successivamente aggiunta goccia a goccia alla miscela di reazione posta sotto vigorosa agitazione. La miscela risultante di litio pentafluorofenile è stata mantenuta in agitazione per ulteriori 10 minuti. Successivamente, una soluzione di BCl<sub>3</sub> (11.23 mL, 11.23 mmol)

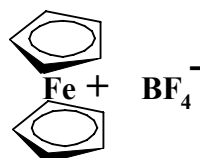
in esano è stata trasferita, attraverso il setto ingomma, nell'altro imbuto gocciolatore mediante l'utilizzo di una cannula e successivamente aggiunta goccia a goccia, in un periodo di 15 minuti, alla miscela di reazione. Questa è stata mantenuta in agitazione per 40 minuti e lasciata lentamente raggiungere la temperatura ambiente. **Attenzione:** *Fare attenzione nel maneggiare  $BCl_3$  che può reagire in maniera esplosiva e inoltre un eccesso di litio pentafluorofenile può decomporre esplosivamente se riscaldato troppo velocemente.* Una volta a temperatura ambiente la miscela di reazione è stata filtrata ed è stato ottenuto un solido polveroso bianco. Il solido è stato estratto con  $CH_2Cl_2$  (150 mL) e la soluzione risultante filtrata. Successivamente per allontanamento del solvente all'evaporatore rotante è stato ottenuto un solido gommoso giallo-pallido. Questo è stato triturato con esano e mediante aggiunta di piccole porzioni di  $CH_2Cl_2$  è stato ottenuto un precipitato bianco. Per allontanamento del liquido surnatante mediante l'utilizzo di una cannula è stato ottenuto il prodotto intermedio litio tetrakis(pentafluorofenil)-borato, un solido bianco stabile all'aria.

Il sale tetrabuttilammonio tetrakis(pentafluorofenil)-borato è stato preparato per reazione di metatesi del litio tetrakis(pentafluorofenil)-borato con tetrabuttilammonio cloruro come precedentemente descritto in letteratura [69] e successivamente ricristallizzato da una miscela di  $CH_2Cl_2$ /etere dietilico (1:1). Resa 28%.

m.p. 136-138°C;  $^1H$  NMR (400.13 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K, TMS),  $\delta$  = 3.01 (m, 2H,  $H_\alpha$ ), 1.54 (m, 2H,  $H_\beta$ ), 1.33 (sestetto, 2H,  $^3J(H_{\beta,\gamma}) = ^3J(H_{\gamma,\delta}) = 7.4$  Hz,  $H_\gamma$ ), 0.94 (t, 3H,  $^3J(H_{\gamma,\delta}) = 7.4$  Hz,  $H_\delta$ ) ppm;  $^{19}F$  NMR (376.44 MHz,  $CDCl_3$ , 25 K,  $CCl_3F$ ),  $\delta$  = - 136.50 (m, 2F,  $F_{2,6}$ ), - 167.82 (t, 1F,  $^3J(F_{3,4}) = ^3J(F_{4,5}) = 20.3$  Hz,  $F_4$ ), - 171.75 (m, 2F,  $F_{3,5}$ ) ppm; Anal. Calc. per  $C_{40}H_{36}F_{20}BN$ : C, 52.13; H, 3.94; N, 1.52. Trovato: C, 52.40; H, 3.99; N, 1.51.

## 5.8 Sintesi degli ossidanti chimici

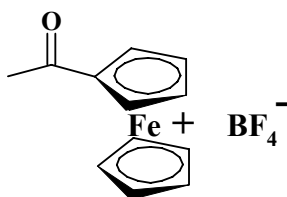
*Preparazione del ferricinio tetrafluoroborato.*



Ad una soluzione in agitazione di *p*-benzoquinone (0.70 g, 6.5 mmol) in etere dietilico (20 mL) è stato aggiunto, a temperatura ambiente, HBF<sub>4</sub>·OEt<sub>2</sub> (54% in etere dietilico; 3.7 mL, 26.9 mmol). A questa soluzione è stata aggiunta una soluzione di ferrocene (2.39 g, 12.85 mmol) in etere dietilico (40 mL). Subito è precipitato un solido di colore blu. Dopo aver agitato la soluzione per 10 minuti questa è stata lasciata a riposo per ulteriori 10 minuti. Il solido blu è stato rimosso per filtrazione, lavato con etere dietilico (2 × 10 mL) e seccato all'aria. Il prodotto grezzo è stato purificato per dissoluzione in acetone (100 mL), filtrazione e successiva precipitazione per addizione di etere dietilico (150 mL). Il prodotto finale, ferricinio tetrafluoroborato (2.49, 71%) è una polvere di colore blu.

Anal. Calc. per C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>: C, 44.00; H, 3.70; Trovato. C, 44.68; H, 3.89.

*Preparazione del acetilferricinio tetrafluoroborato.*



Ad una soluzione in agitazione di acetilferrocene (0.39 g, 1.71 mmol) in etere dietilico (150 mL) è stato aggiunto, a temperatura ambiente, AgBF<sub>4</sub> solido (0.32 g, 1.61 mmol). Dopo 30 minuti dalla miscela di reazione di colore blu-verde è stato allontanato il solvente e il residuo estratto con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Dopo filtrazione su Celite l'estratto di colore blu scuro è stato ridotto di volume fino a circa 5 mL. Successivamente è stato aggiunto etere dietilico (100 mL). Il precipitato è stato poi



purificato ulteriormente per dissoluzione con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e riprecipitazione con etere dietilico (100 mL) al fine di ottenere acetilferricinio (21.5 mg, 0.048 mmol, 68%) puro.

Anal. Calc. per  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{BF}_4\text{O}$ : C, 45.80; H, 3.80; Trovato. C, 45.52; H, 3.94.



**Bibliografia**

- [1] Dembinski, R., Bartik, T., Bartik, B., Jaeger, M., Gladysz, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 810.
- [2] Davis, W. B., Svec, W. A., Ratner, M. A., Wasielewski, M. R., *Nature* **1998**, *396*, 60.
- [3] Oudar, J. L., *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 446.
- [4] a) Oudar, J. L., Chemla, D. S., *J. Chem. Phys.*, **1977**, *66*, 2664; b) Cheng, L. T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G. R., Rikken, G., Marder, S. R., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 10631.
- [5] *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules*, VCH, Weinheim/Helvetica Chimica Acta, Basel, **1993**.
- [6] a) Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*, 966; b) Marcus, R.A., *Disc. Faraday Soc.*, **1960**, *29*, 21; c) Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.*, **1965**, *43*, 679.
- [7] a) Allen, C. C., Hush, N. S., *Prog. Inorg. Chem.*, **1967**, *8*, 357; b) Hush, N.S., *Prog. Inorg. Chem.*, **1967**, *8*, 391.
- [8] Demadis, K. D., Hartshorn, C. M., Meyer, T. J., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2655.
- [9] Robin, M. B., Day, P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, *10*, 247.
- [10] Brunschwig, B. S., Creutz, C., Sutin, N., *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, *31*, 168.
- [11] D'Alessandro, D. M., Keene, F. R., *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 424.
- [12] a) Kissinger, P., Heineman, W., *J. Chem. Edu.*, **1983**, *60*, 702; b) Mabbot, G. J., *Chem. Edu.*, **1983**, *60*, 697; c) Evans, D., O'Connell, K., Peterson, R., Kelly, M., *J. Chem. Edu.*, **1983**, *60*, 290.
- [13] Flanagan, J., Margel, S., Bard, A., Anson, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 4248.
- [14] Brunschwig, B. S., Sutin, N., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *187*, 233.
- [15] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 3988.
- [16] Cowan, D. O., Levanda, C., Park, J., Kaufman, F., *Acc. Chem. Res.*, **1973**, *6*, 1.
- [17] Le Vanda, C., Bechgaard, K., Cowan, D. O., Raush, M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 2964.
- [18] Morrison, W. H., Krogsrud, S., Hendrickson, D. N., *Inorg. Chem.*, **1973**, *12*, 1998.
- [19] Floris, B., Tagliatesta, P. *J. Chem. Res.*, **1993**, 42.

- [20] Yuan, Z., Stringer, G., Jobe, I. R., Kreller, D., Scott, K., Koch, L., Taylor, N. J., Marder, T. B., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 452, 115.
- [21] Ribou, A. C., Launay, J. -P., Sachtleben, M. L., Li, H., Spangler, C. V., *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3735.
- [22] Manriquez, J. M., Ward, M. D., Reiff, W. M., Calabrese, J. C., Jones, N., L., Carroll, P. J., Bunell, M. M., Miller, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6182.
- [23] Neuse, E. W., Loonat, M. S., *Transit. Met. Chem.*, **1981**, 6, 260.
- [24] Watanabe, M., Sano, H., *Chem. Lett.*, **1989**, 1345.
- [25] Watanabe, M., Sano, H., *Bull. Chem. Soc.*, **1990**, 63, 777.
- [26] Watanabe, M., Masuda, Y., Motoyama, I., Sano, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 61, 827.
- [27] Obendorf, D., Reichart, C., Rieker, H., Schottemberger, H., *Electrochim. Acta*, **1994**, 39, 2367.
- [28] Nock, H., Buchmeiser, M., Polin, J., Lukasser, J., Jaitner, P., Schottemberger, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A*, **1993**, 235, 237.
- [29] a) Manriquez, J. M., Ward, M. D., Reiff, W. M., Calabrese, J. C., Jones, N. L., Carroll, P. J., Bunel, E. E., Miller, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6182; b) Reiff, W. M., Manriquez, J. M., *Hyperfine Interaction*, **1990**, 53, 397; c) Reiff, W. M., Manriquez, J. M., Ward, M. D., Miller, J. S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 176, 423; d) Santi, S., Ceccon, A., Carli, F., Crociani, L., Bisello, A., Tiso, M., Venzo, A., *Organometallics*, **2002**, 21, 2679.
- [30] Benniston, A. C.; Harriman, A., *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 169.
- [31] Peris, E., *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 279.
- [32] a) Flood, A. H., McAdam, C. J., Gordon, K. C., Kjaergaard, H. G., Manning, A. M., Robinson, B. H., Simpson, J., *Polyhedron* **2007**, 26, 448; b) Martinez, R., Ratera, I., Tàrraga, A., Molina, P., Veciana, J., *Chem. Commun.*, **2006**, 3809; c) Cuffe, L., Rihard, D. A., Hudson, R. D. A., Gallagher, G. F., Jennings, S., McAdam, C. J., Connely, R. B. T., Manning, A. M., Robinson, B. H., Simpson, J., *Organometallics*, **2005**, 24, 2051; d) Butler, I. R., Hobson, L. J., Coles, S. J., Hursthouse, M. B., Abdul Malik, K. M., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 540, 27.
- [33] Thomas, K. R. J., Lin, J. T., Lin, H.-M., Chang, C.-P., Chuen, C.-H. *Organometallics*, **2001**, 20, 557.

- [34] McGale, E. M., Robinson, B. H., Simpson, J., *Organometallics*, **2003**, *22*, 931.
- [35] Paoluci, D., Marcaccio, M., Bruno, C., Braga, D., Polito, M., Paolucci, F., Grepioni, F., *Organometallics*, **2005**, *24*, 1198.
- [36] a) Chen, J., Burrell, A. K., Collis, G. E., Officer, D. L., Swiegers, G. F., Too, C.O., Wallace, G. G., *Electrochim. Acta*, 2002, *47*, 2715; b) Hudson, R. D. A., Asselberghs, I., Clays, K., Cuffe, L. P., Gallagher, J. F., Manning, A.R., Persoons, A., Wostyn, K., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *637–639*, 435; c) Zhu, Y., Wolf, M. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10121; d) Zhu, Y., Wolf, M. O., *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 2995.
- [37] a) Creutz, C., Newton, M. D., Sutin, N., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1994**, *82*, 47; b) Evans, C. E. B., Ducharme, D., Naklicki, M. L., Crutchley, R. J., *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 1350; c) Desjardins, P., Yap, G. P. A., Crutchley, R. J., *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5901.
- [38] Crutchley, R., *J. Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 273.
- [39] Creutz, C., *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1.
- [40] Lambert, C., Nöll G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8434.
- [41] D'Alessandro, D. M.; Keene F. R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2270.
- [42] a) Katz, N.E., Creutz, C., Sutin, N., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1687; b) Brown, G. M., Meyer, T. J., Cowan, D., LeVanda, C., Kaufman, F., Roling, P. V., Rausch, M. D., *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 506; c) Li Y., Tsang, E. M. W., Chan, A. Y. C., Yu, H.-Z., *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 951. d) Bunz, U. H. F., Roidl, G, Altmann, M., Enkelmann, V., Shimizu, K. D.m, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10719.
- [43] Scandola, F.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Chirboli, C.; Indelli, M. T.; Rampi, M. A. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 283-292.
- [44] a) Roffia, S., Paradisi, C., Bignozzi, C. A., *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *200*, 105; b) Bignozzi, C. A., Roffia, S., Scandola, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 1644; c) Bignozzi, C. A., Paradisi, C., Roffia, S., Scandola, F., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 408.
- [45] Von Kameke, A., Tom, G. M., Taube, H., *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 1790.
- [46] Bignozzi, C. A., Roffia, S., Chiorboli, C., Davila, J., Indelli, M. T., Scandola, F., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 4350.

- [47] Weyland, T., Costuas, K., Toupet, L., Halet, J.-F., Lapinte, C., *Organometallics*, **2000**, *19*, 4228.
- [48] a) Aoki, K., Chen, J., Nishihara, H., Hirao, T., *Electroanal. Chem.*, **1996**, *416*, 151; b) Horikoshi, T., Kubo, K., Nishihara, H., *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1999**, 3355; c) Nishihara, H., Horikoshi, T., *Synth. Met.*, **1999**, *102*, 1523.
- [49] a) Plenio, H., *Organometallics*, **1992**, *11*, 1856–1859; b) Anderson, J. C., White, C., Stenson, K. P., *Synlett.*, **2002**, *9*, 1511.
- [50] O'Hare, D., Green, J. C., Marder, T., Collins, S., Stringer, G., Kakkar, A. T., Kaltsoyannis, N., Kuhn, A., Lewis, R., Mehnert, C., Scott, P., Kurmoo, M., Pugh, S., *Organometallics*, **1992**, *11*, 48.
- [51] Yang, N. C., Chang, W., Leonov, D., Leonov, E., Bilyk, I., Kim, B., *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 3425.
- [52] Mitsuru, I., Ziffer, H., *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 8.
- [53] C. Artusi, *Tesi di laurea* **2002**.
- [54] Santi, S., Ceccon, A., Crociani, L., Gambaro, A., Ganis, P., Tiso, M., Venzo, A., Bacchi, A., *Organometallics*, **2002**, *21*, 565.
- [55] Complessazione sulle facce dell'unità indenica non è equivalente e può produrre due distinte configurazioni e i loro corrispondenti atropoisomeri. a) Hall, D. M., *Progr. Stereochem.*, **1969**, *4*, 1; b) Öki, M., *Top. Stereochem.*, **1983**, *14*, 1.
- [56] Sohn, Y. S., Hendrichson, D. N., Gray, H. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 3603.
- [57] Santi, S., Ceccon, A., Bisello, A., Durante, C., Ganis, P., Orian, L., Benetollo, F., Crociani, L., *Organometallics*, **2005**, *24*, 4691.
- [58] a) Katz, T., Slusarek, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 1058; b) Lynch, T., Helvenston, M., *Organometallics*, **1989**, *8*, 1959; c) Bang, H., Lynch, T., Basolo, F., *Organometallics*, **1992**, *11*, 40; d) Winter, R., Pierce, D. T., Geiger, W. E., Lynch, T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 1949.
- [59] Mayer, R., *Chem. Ber.*, **1956**, *89*, 1443.
- [60] Lee, S., Lee, S. S., Chung, Y. K., *Inorg. Chim. Acta.*, **1999**, *286*, 215.
- [61] Santi, S., Orian, L., Durante, C., Bencze, E., Bisello, A., Donoli, A., Ceccon, F., Benetollo, F., Crociani, L., *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 7933.
- [62] Amatore, C., Lefrou, C., Pflüger, F., *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *270*, 43.

- 
- [63] (a) Hartl, F., Luyten, H., Nieuwenhuis, H. A., Schoemaker, G. C., *Appl. Spectrosc.*, **1994**, *48*, 1522; (b) Mahabiersing, T., Luyten, H., Nieuwendam, R. C., Hartl, F., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2003**, *68*, 1687.
- [64] Ready, T. E., Chien, J. C. W., Rausch, M. D., *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *583*, 11.
- [65] Woodward, R. B., Hoye, T. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 8007.
- [66] Marshall, P. A., Prager, R. H., *Aust. J. Chem.*, **1979**, *32*, 1251.
- [67] Heldeweg, R. F.; Hogeveen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6040.
- [68] Massey, A. G., Park, A. J., Stone, F. G. A., *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 212.
- [69] LeSuer, R. J., Geiger, W. E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 248.





# Pubblicazioni

Articoli pubblicati su riviste internazionali durante il Dottorato.



# Charge Transfer through Isomeric Unsaturated Hydrocarbons. Redox Switchable Optical Properties and Electronic Structure of Substituted Indenes with a Pendant Ferrocenyl

Saverio Santi,\* Laura Orian, Alessandro Donoli, Christian Durante, Annalisa Bisello, Paolo Ganis, and Alberto Ceccon\*

*Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Padova, via Marzolo 1, 35131 Padova, Italy*

Laura Crociani and Franco Benetollo

*CNR, Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici, Corso Stati Uniti 4, 35127 Padova, Italy*

*Received July 5, 2007*

A family of (ferrocenyl)indenes, (2-ferrocenyl)indene, (2-ferrocenyl)tetramethylindene, (2-ferrocenyl)hexamethylindene, (3-ferrocenyl)indene, and (3-ferrocenyl)hexamethylindene, and the corresponding monooxidized cations have been prepared. The results of a structural and spectroelectrochemical study are discussed. The availability of pairs of isomers with known geometries and differently methylated indenenes allowed the detailed investigation of how slight geometric and electronic modifications affect their physical properties. The molecular structures have been determined by X-ray diffraction and compared with the fully optimized structures calculated with state-of-the-art DFT methods. Calculated and crystallographic structures agree in establishing the dependence of the orientation of the indene moiety and the ferrocenyl cyclopentadienyl rings on the degree of methylation. The UV-vis spectra and in particular the appearance upon oxidation of a new near-IR absorption, whose energy and intensity increase with the degree of methylation and cyclopentadienyl-indene planarity, are rationalized in the framework of the Hush theory and at quantum chemistry level by DFT and TD-DFT calculations.

## Introduction

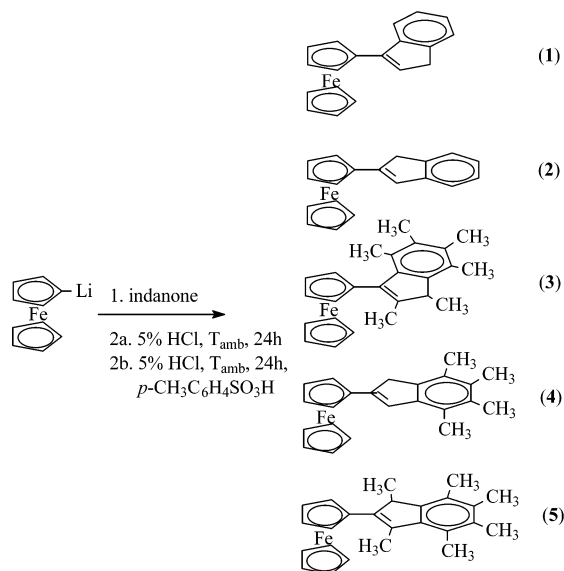
Metal-containing conjugated systems have emerged as an important category of materials.<sup>1</sup> The impetus for developing these materials is based on the premise that conjugated hydrocarbons containing metals are expected to possess properties significantly different from those of conventional organic conjugated molecules. Examples of these properties include electrical conductivity,<sup>2</sup> magnetic behavior,<sup>3</sup> luminescence,<sup>4</sup> and nonlinear optical (NLO) effects.<sup>5</sup>

Ferrocenyl-conjugated molecules are attracting much interest since they can be used as building blocks for the synthesis of (poly)ferrocenyl-conjugated systems<sup>6</sup> or as starting material for

preparing novel heterobimetallic<sup>7</sup> donor-acceptor complexes with unusual properties. In addition, ferrocenyl-conjugated derivatives represent suitable models for the study of the electronic communication between terminal subunits in terms of tuning the electron properties and the reactivity of materials.<sup>6-8</sup> Finally, the ferrocenyl unit possesses high chemical stability in both the neutral and oxidized states, chemical reversible redox behavior, and ease of functionalization.<sup>9</sup> For these reasons, the  $\pi$ -conjugated systems formed by the iron-coordinated cyclopentadienyl (Cp) ring and its aromatic substituent associated with the redox switchable electron donor/acceptor capability of the ferrocene/ferrocenium couple are expected to display attractive electronic and optical properties that depend on the

- (1) (a) Holliday, B. J.; Swager, T. M. *Chem. Commun.* **2005**, 23–36. (b) Wolf, M. O. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2006**, *16*, 189–199. (c) Stott, T. L.; Wolf, M. O. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 89–101. (2) Shirakawa, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574–2580. (3) Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385–415. (4) Fery-Forgues, S.; Delavaux-Nicot, B. J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *132*, 137–159. (5) (a) Zheng, Q.; He, G. S.; Lu, C.; Prasad, P. N. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3488–3493. (b) Powell, C. E.; Humphrey *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 725–756. (c) Barlow, S.; Marder, S. R. *Chem. Commun.* **2000**, 1555–1562. (d) Di Bella, S. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 355–366. (e) Heck, J.; Dabek, S.; Meyer-Friedrichsen, T.; Wong, H. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 1217–1254. (6) (a) Debroy, P.; Roy, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 203–221. (b) Lim, Y.-K.; Wallace, L.; Bollinger, J. C.; Chen, X.; Lee, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1694–1703. (c) Chebny, V. L.; Dhar, D.; Lindeman, S. V.; Rathore, R. J. *Org. Chem.* **2006**, *8*, 5041–5044. (d) Yu, Y.; Bond, A. D.; Leonard, P. W.; Lorenz, U. J.; Timofeeva, T. V.; Vollhardt, K. P. C.; Whitener, G. D.; Yakovenko, A. A. *Chem. Commun.* **2006**, 2572–2574. (e) Vives, G.; Carella, A.; Launay, J.-P.; Rapenne, G. *Chem. Commun.* **2006**, 2283–2285. (f) Yu, Y.; Bond, A. D.; Leonard, P. W.; V.; Vollhardt, K. P. C.; Whitener, G. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1794–1799.

- (7) (a) Ceccon, A.; Santi, S.; Orian, L.; Bisello, A. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 683–724. (b) Warratz, R.; Peters, G.; Studt, F.; Römer, R.-H.; Tuczek, F. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2531–2542. (c) Szesni, N.; Drexler, M.; Maurer, J.; Winter, R. F.; de Montigny, F.; Lapinte, C.; Steffens, S.; Heck, J.; Weibert, B.; Fischer, H. *Organometallics* **2006**, *25*, 5774–5787. (d) Gaede, P. E.; van Wullen, C. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 541–552. (e) Li, M.; Riache, N.; Tranchier, J.-P.; Rose-Munch, F.; Rose, E.; Herson, P.; Bossi, A.; Rigamonti, C.; Licandro, E. *Synthesis* **2007**, 277–283. (8) (a) Low, P. J.; Roberts, R. L.; Cordiner, R. L.; Hartl, F. J. *Solide State Electrochem.* **2005**, *9*, 717–731. (b) Jiao, J.; Long, G. J.; Rebbouh, L.; Grandjean, F.; Beatty, A. M.; Fehlner, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17819–17831. (c) Xu, G.-L.; Crutchley, R. J.; DeRosa, M. C.; Pan, Q.-J.; Zhang, H.-X.; Wang, X. P.; Ren, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13354–13363. (d) Jones, S. C.; Barlow, S.; O'Hare, D. *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 4473–4481. (e) Barlow, S.; O'Hare, D. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637–670. (f) Ribou, A.-C.; Launay, J.-P.; Sachtleben, M. L.; Li, H.; Spangler, C. W. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3735–3740. (g) Tolbert, L. M.; Zhao, X.; Ding, Y.; Bottomley, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12891–12892. (9) A special issue was dedicated to ferrocene and its derivatives: *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 1–875.

**Scheme 1. Synthesis of 1–5 Starting from Ferrocenyl Lithium and the Corresponding 2- and 3-Indanones**


nature and disposition of the organic substituent and on the redox state of the pendant ferrocenyl.

Understanding and control of electron and energy transfer processes both in mono- and in bimetallic complexes is of great importance since the knowledge of the factors that influence the mechanistic pathway is crucial for theoretical investigations and practical applications. In particular, in the class of mixed-valence bimetallic species formed by oxidation of one metal unit the magnitude of the electronic coupling is largely dependent on the structure and stereochemistry of the bridging ligand<sup>7a,8e,10</sup> and increases if the spacer is forced to adopt a planar geometry.<sup>11</sup> For instance, we have recently shown that the interaction between iron and chromium<sup>12</sup> and iron and rhodium<sup>13</sup> strongly depends on the geometry of the bridging ligand. In fact, the electronic coupling between iron and chromium in the mixed-valence ions of the two isomers [ $\eta^6$ -(2-ferrocenyl)indene]-Cr(CO)<sub>3</sub> and [ $\eta^6$ -(3-ferrocenyl)indene]Cr(CO)<sub>3</sub> is more pronounced in the former due to the almost coplanarity (torsion angle value 10°) of the indenyl and cyclopentadienyl moieties in the bridging ligand. In contrast, such planarity is lost in the 3-isomer, where the torsion angle is 31°. Similarly, in the pair of mixed-valence isomer cations [ $\eta^5$ -(2-ferrocenyl)indene]Rh(cod)<sup>+</sup> and [ $\eta^5$ -(3-ferrocenyl)indenyl]Rh(cod)<sup>+</sup> the 2-isomer displays valence delocalization and much stronger coupling than the 3-isomer.

While the charge or energy transfer phenomena in homo- and heterobimetallic mixed-valence complexes have been widely investigated, studies on systems where the ferrocenium is the acceptor of charge or energy from an organic donor have been recently intensified. The aim is the fine-tuning of the donor–acceptor moieties by varying their structural and electronic properties, and in this context numerous aryl ligands have been

employed such as phenyl,<sup>14</sup> naphthalene, anthracene, pyrene,<sup>15</sup> fluorene,<sup>16</sup> acridine, acridone, anthraquinone,<sup>17</sup> pyridine,<sup>14,18</sup> and thiophene,<sup>1c,6a,19</sup> directly bonded to the ferrocenyl group or connected by different  $\pi$ -linkages. However, only in a few cases<sup>15a,c,19c</sup> have the results been interpreted in the framework of the classical two-state Hush theory. The indene, which belongs to the class of the olefinic backbones, is the aryl ligand used in the present study. Its main feature is the possibility to be linked to the ferrocene in different positions through its vinyl fragment and to be easily functionalized by methyl groups, thus modulating both its donor and steric properties in the attempt to rationalize the intramolecular charge transfer with the Hush theory.

In fact, upon oxidation of aryl-ferrocenes, the electronic transition of the ferrocenyl in the UV region is typically replaced by ligand-to-metal (LMCT) charge transfer bands in the visible region and in some cases by new bands in the near-IR assigned to aryl  $\rightarrow$  ferrocenium transitions. The goal is to switch on or off the absorption of the near-IR radiation by mean of the ferrocenyl redox couple and to increase the absorption coefficient of the transition by modification of the arene group, the main requisite for technological applications. It has been demonstrated that in an electrochromic system the gap between the oxidation potentials of the metal group and the organic donor end group correlates with a low-energy band in the near-IR; the smaller the gap, the lower the near-IR transition occurs.<sup>20–22</sup> The classical electron transfer Hush model, developed for interpretation of the intervalence charge transfer (IT) bands of bimetallic<sup>21–23</sup> and organic<sup>24</sup> molecules, has been also extended to the LMCT and MLCT transfer processes to get insight into the delocalization in monometallic metal-based conjugated

(14) Peris, E. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 279–297.

(15) (a) Flood, A. H.; McAdam, C. J.; Gordon, K. C.; Kjaergaard, H. G.; Manning, A. M.; Robinson, B. H. *Polyhedron* **2007**, *26*, 448–455. (b) Martínez, R.; Ratera, I.; Tárraga, A.; Molina, P.; Veciana, J. *Chem. Commun.* **2006**, 3809–3811. (c) Cuffe, L.; Richard, D. A.; Hudson, R. D. A.; Gallagher, G. F.; Jennings, S.; McAdam, C. J.; Connely, R. B. T.; Manning, A. M.; Robinson, B. H. *Organometallics* **2005**, *24*, 2051–2060. (d) Butler, I. R.; Hobson, L. J.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Abdul Malik, K. M. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *540*, 27–40.

(16) Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Lin, H.-M.; Chang, C.-P.; Chuen, C.-H. *Organometallics* **2001**, *20*, 557–563.

(17) McGale, E. M.; Robinson, B. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 931–939.

(18) Paolucci, D.; Marcaccio, M.; Bruno, C.; Braga, D.; Polito, M.; Paolucci, F.; Grepioni, F. *Organometallics* **2005**, *24*, 1198–1203.

(19) (a) Chen, J.; Burrell, A. K.; Collis, G. E.; Officer, D. L.; Swiegers, G. F.; Too, C. O. Wallace, G. G. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2715–2724. (b) Hudson, R. D. A.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Cuffe, L. P.; Gallagher, J. F.; Manning, A. R.; Persoons, A.; Wostyn, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637–639*, 435–444. (c) Zhu, Y.; Wolf, M. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10121–10125. (d) Zhu, Y.; Wolf, M. O. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2995–3001.

(20) Hush, N. S. *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391–444.

(21) Crutchley, R. J. *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 273–325.

(22) Creutz, C. *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1–73.

(23) For a very recent review see: Kaim, W.; Lahiri, G. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1778–1796, and references therein.

(24) (a) Nelsen, S. F.; Adamus, J.; Wolff, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1589–1590. (b) Nelsen, S. F.; Trieber, D. A.; Wolff, J. J.; Powell, D. R.; Rogers-Crowley, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6873–6882. (c) Lambert, C.; Nöll, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8434–8442. (d) Holzapfel, M.; Lambert, C.; Selinka, C.; Stalke, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1553–1561. (e) Sun, D.-L.; Rosokha, S. V.; Lindeman, S. V.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15950–15963. (f) Amthor, S.; Noller, L.; Lambert, C. *Chem. Phys.* **2005**, *316*, 141–152. (g) Amthor, S.; Lambert, C. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1177–1189. (h) Heckmann, A.; Amthor, S.; Lambert, C. *Chem. Commun.* **2006**, 2959–2961. (i) Nelsen, S. F.; Konradsson, A. E. Teki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2902–2910.

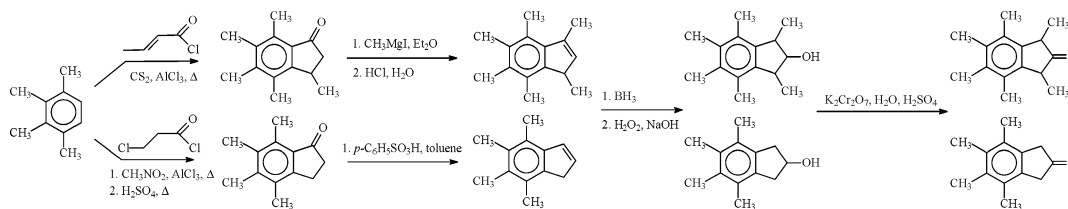
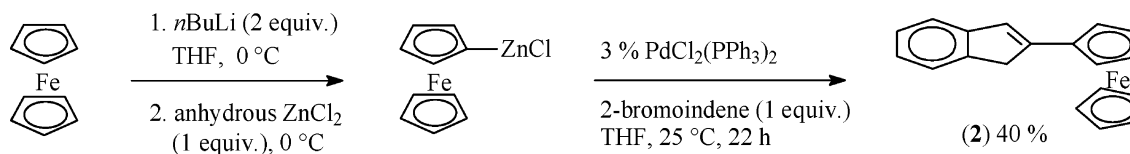
(10) (a) D'Alessandro, D. M.; Dinolfo, P. H.; Hupp, J. T.; Junk, P. C.; Keene, F. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *4*, 772–783. (b) Welter, S.; Brunner, K.; Hofstraal, J. W.; De Cola, L. *Nature* **2003**, *421*, 54–57. (c) Chen, J. Y.; Kao, C.-H.; Lin, S. J.; Tai, C.-C.; Kwan, K. S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 189–194.

(11) Benniston, A. C.; Harriman, A. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 169–179.

(12) Santi, S.; Cecon, A.; Bisello, A.; Durante, C.; Ganis, P.; Orian, L.; Benetollo, F.; Crociani, L. *Organometallics* **2005**, *24*, 4691–4694.

(13) Santi, S.; Orian, L.; Durante, C.; Bisello, A.; Benetollo, F.; Crociani, L.; Ganis, P.; Cecon, A. *Chem.–Eur. J.* **2007**, *13*, 1955–1968.

Scheme 2. Synthesis of Methylated 2-Indanones

Scheme 3. Synthesis of **2** via Negishi Reaction

systems.<sup>25</sup> To this purpose, we have prepared a series of (ferrocenyl)indenes, that is, (2-ferrocenyl)indene, (2-ferrocenyl)-tetramethylindene, (2-ferrocenyl)hexamethylindene, (3-ferrocenyl)indene, and (3-ferrocenyl)hexamethylindene. Here we describe the synthesis and the structural and spectroscopic characterization of the neutral precursors as well as the optical properties of the derived ferrocenium cations in the UV–vis and near-IR regions. The accurate analysis of the frontier orbitals and the calculation of the main electronic absorptions allow assessing the role of the geometric and electronic factors in the modulation of the energy and intensity of aryl-ferrocenium charge transfer bands.

## Results and Discussion

**Synthesis.** The isomeric (3-ferrocenyl)indene (**1**) and (2-ferrocenyl)indene (**2**) were prepared by Plenio<sup>26a</sup> (Scheme 1) starting from the commercial 2-indanone and 3-indanone and ferrocenyl lithium. Whereas the 3-isomer was produced in satisfactory yield (40%), the low yield of 2-isomer (12%) is due to the preferential formation of the enolate.

The synthesis of the methylated **3–5** required the preparation of the corresponding indanones. The procedure adopted for the preparation of the methylated 2-indanones is described in Scheme 2. Alternatively, a higher yield of **2** (40%) along with 1,1'-bis(2-indenyl)ferrocene (47%) could be obtained with the Negishi reaction consisting in the Pd(0)-catalyzed cross-coupling between 1,1'-zincated ferrocene and (2-bromo)indene.<sup>26c</sup> Lately, we have optimized the synthesis of **2** under milder conditions by using a modified procedure of the above-mentioned Pd-catalyzed reaction, obtaining complex **2** selectively and in good yield (40%) and only trace amount of 1,1'-bis(2-indenyl)ferrocene (Scheme 3).

The critical step was the conversion of the methylated indenenes to the corresponding 2-indanones. In fact, the commonly used methods via epoxidation with *m*-chlorobenzoic acid in biphasic CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (pH = 8) medium or with *N*-bromosuccinimide in THF/water, followed by ketone formation catalyzed by Lewis acids, were unsuccessful. The desired 2-indanones were obtained by hydroboration of 4,5,6,7-tetramethylindene and 1,3,4,5,6,7-hexamethylindene with BH<sub>3</sub> followed by oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH. The resulting 2-indanol derivatives (80%) were easily

converted to tetra- and hexamethylindanone by oxidation with a chromic mixture. The synthesis of the hexamethylindanone was previously reported.<sup>27</sup> Finally, addition of ferrocenyl-lithium followed by hydrolysis and elimination of water yielded (3-ferrocenyl)hexamethylindene (**3**), (2-ferrocenyl)tetramethylindene (**4**) (20%), and (2-ferrocenyl)hexamethylindene (**5**) (35%) (Scheme 1).

**Molecular Structures.** We have previously reported<sup>28</sup> the molecular structures of (3-ferrocenyl)indene (**1**) and (2-ferrocenyl)indene (**2**) (Figure 1a). In complex **1** the Cp-indene ligand assumes a nonplanar geometry with the benzene ring oriented toward iron in order to avoid repulsive interactions between the hydrogen atoms H1 and H3 of the cyclopentadienyl ring and H12 and H16 of the benzene ring.

The observed molecular structure is achieved by a rotation of 25–26° (Table 1) of the indene plane about C2–C11. On the contrary, in complex **2** the Cp-indene ligand is almost planar, as imposed by an operative  $\pi$ -electron resonance and in part by the requirement to make the Cp ring (C1 throughout C5) bisect the angle H12–C12–H12' such as to minimize the contact interactions between H1 and H12, H12'. With respect to the calculated conformation (Table 1) the torsion angle about C2–C11 is appreciably different. We note that the observed X-ray structure of **2** is also influenced by crystal field forces, which lead to the reported structural differences mainly regarding the torsion angle about C2–C11. An inspection of the mode of packing of **2** (Figure 1b) shows a clear organization of molecules in which the planes of the Cp rings of the ferrocenyl groups approach the six-membered ring of the indene group at short van der Waals distances in the range 3.6–3.8 Å. This feature might induce a parallelism of these planes and as a consequence a torsion angle about C2–C11 very close to 0°.

In the molecular structure obtained for (2-ferrocenyl)hexamethylindene (**5**) (Figure 1a, Table 2) the indene group and the  $\sigma$ -bonded Cp ring of the ferrocene moiety are far away from coplanarity in order to optimize and balance the nonbonded interactions between H1–H12 (2.42 Å) and H1–C20 (3.27 Å). The torsion angle C1–C2–C11–C12 here is ca. 25–26°, a value almost identical to that found for complex **1**. Any rotation about the bond C2–C11 is strongly prevented; thus the resulting

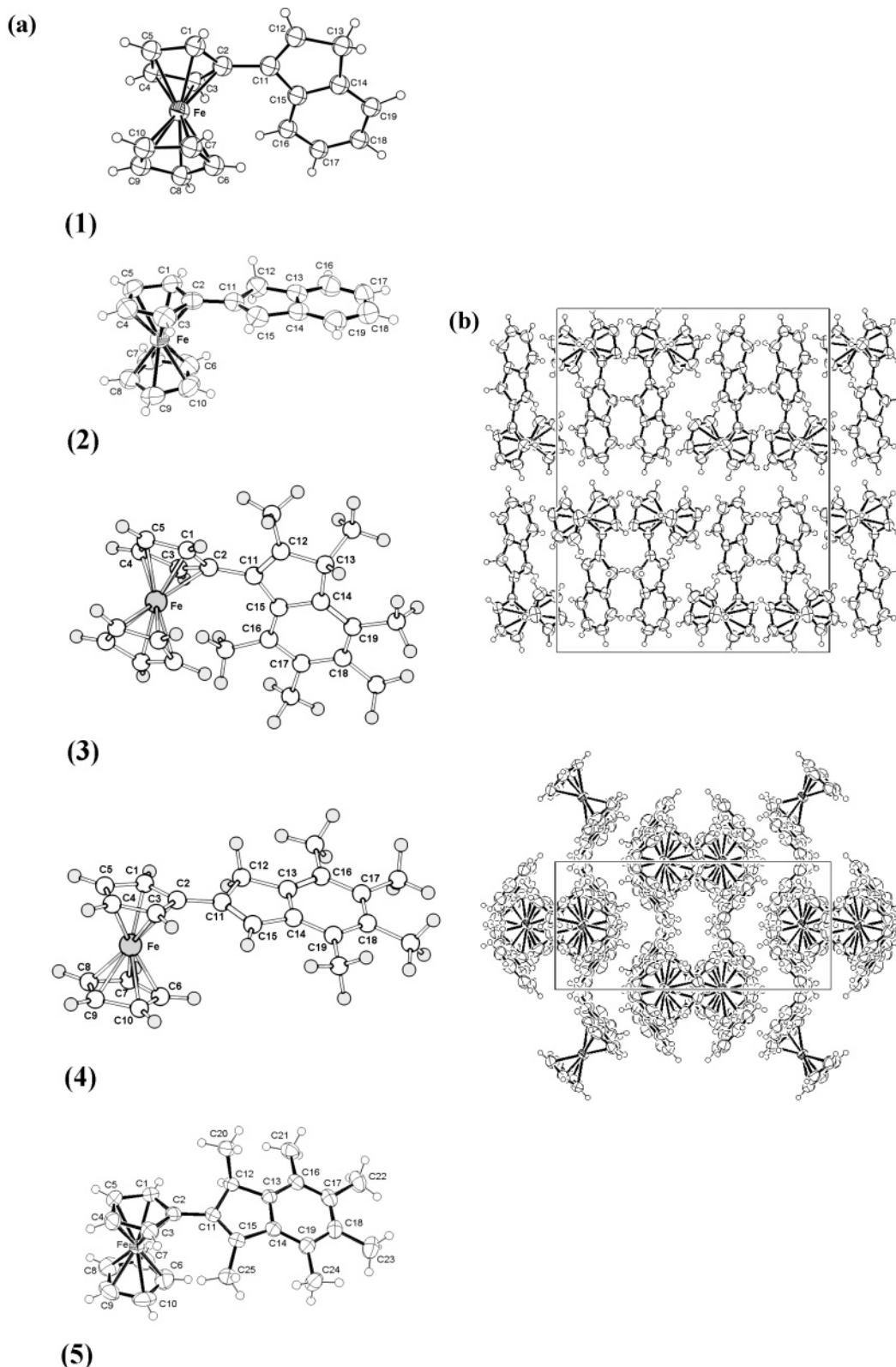
(25) (a) Creutz, C.; Newton, M. D.; Sutin, N. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *82*, 47–59. (b) Evans, C. E. B.; Ducharme, D.; Nakklicki, M. L.; Crutchley, R. J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1350–1354. (c) Desjardins, P.; Yap, G. P. A.; Crutchley, R. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5901–5905.

(26) (a) Plenio, H. *Organometallics* **1992**, *11*, 1856–1859. (b) Lee, S. G.; Lee, S. S.; Chung, Y. K. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *286*, 215–220. (c) Anderson, J. C.; White, C.; Stenson, K. P. *Synlett* **2002**, *9*, 1511–1513.

(27) (a) Westcott, S. A.; Kakkar, A. K.; Stringer, G.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 777–794. (b) O'Hare, D.; Green, J. C.; Marder, T.; Collins, S.; Stringer, G.; Kakkar, A. K.; Kaltsoyannis, N.; Kuhn, A.; Lewis, R.; Mehnert, C.; Scott, P.; Kurmoo, M.; Pugh, S. *Organometallics* **1992**, *11*, 48–55. (c) O'Hare, D.; Murphy, V. J.; Kaltsoyannis, N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 383–392.

(28) Santi, S.; Ceccon, A.; Crociani, L.; Gambaro, A.; Ganis, P.; Tiso, M.; Venzo, A.; Bacchi, A. *Organometallics* **2002**, *21*, 565–574.





**Figure 1.** (a) Molecular structures of **1** (X-ray), **2** (X-ray), **3** (DFT-optimized geometry), **4** (DFT-optimized geometry), and **5** (X-ray). Hydrogen atoms are not labeled for clarity. (b) Mode of packing of complex **2** as viewed along  $b$  (top) and  $\bar{a}$  (bottom).

molecule may be regarded as a *prochiral* center giving rise to two distinct *atropoisomers*.<sup>29</sup> Due to the presence of the stereoisomeric center on C12, two stereoisomers are predictable

(29) Complexation on either of the two faces of the indene moiety is not equivalent and would produce two distinct configurations and their corresponding atropoisomers. (a) Hall, D. M. *Progr. Stereochem.* **1969**, *4*, 1–42. (b) Öki, M. *Top. Stereochem.* **1983**, *14*, 1–81.

for each of the two *atropoisomeric* configurations, though the *transoid* orientation of the ferrocenyl group with respect to the methyl group C20 seems to be preferred for steric reasons (Figure 1a). The resulting nonplanar conformation of **5** might hamper significant  $\pi$ -electron resonance in the overall molecular system. Besides this feature, all the geometrical parameters are quite in the norm.

**Table 1.** Selected Intratomic Distances (Å) and Angles (deg) (crystallographic data are indicated in italics with their standard deviation)

	1	1 <sup>+</sup>	2	2 <sup>+</sup>	3	3 <sup>+</sup>	4	4 <sup>+</sup>	5	5 <sup>+</sup>
Fe–Q1 <sup>a</sup>	1.66 <i>1.638(3)</i>	1.72	1.67 <i>1.655(5)</i>	1.71	1.67	1.71	1.66	1.70	1.66 <i>1.653(4)</i>	1.70
Fe–Q2 <sup>a</sup>	1.67 <i>1.63(4)</i>	1.73	1.66 <i>1.648(5)</i>	1.72	1.67	1.72	1.67	1.71	1.67 <i>1.652(4)</i>	1.71
Q1–Fe–Q2	179 <i>179.1(3)</i>	179	179 <i>179.0(3)</i>	177	176	176	179	176	179 <i>178.7(3)</i>	176
D1(C1–C2–C11–C12) <sup>b</sup>	–25 <i>–23.0(4)</i>	–29	15 <i>–2.0(6)</i>	14	–32	–33	16	16	25 <i>26.0(4)</i>	24
D2(C3–C2–C11–C15) <sup>b</sup>	–27 <i>–25.8(5)</i>	–22	13 <i>–5.7(7)</i>	5	–39	–32	15	8	27 <i>27.1(5)</i>	18
D3(C1–C2–C11–C15) <sup>b</sup>	152 <i>153.8(3)</i>	154	–168 <i>–176.1(4)</i>	–168	139	144	–166	–165	–153 <i>–155.0(3)</i>	–160
D4(C3–C2–C11–C12) <sup>b</sup>	156 <i>157.5(3)</i>	155	–164 <i>–176.1(4)</i>	–173	151	151	–164	–171	–156 <i>–151.9(3)</i>	–157
γ <sup>c</sup>	26.4 <i>24.5(2)</i>	25.93	15.6 <i>3.9(2)</i>	13.4	31.2	31.7	16.7	14.9	21.6 <i>23.7(1)</i>	23.6

<sup>a</sup> Q1 and Q2 indicate the centroids of the Cp ring bonded to indene and of the free Cp ring respectively. <sup>b</sup> D1, D2, D3, and D4 are dihedral angles. <sup>c</sup> Angle between the planes containing rings C1–C2–C3–C4–C5 and C11–C12–C13–C14–C15.

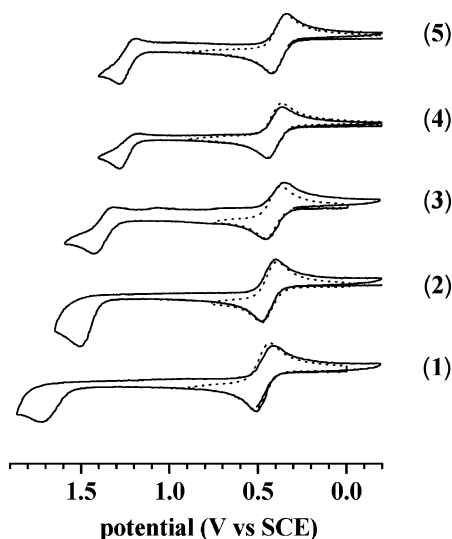
**Table 2.** Crystallographic Structure of **5**

formula	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> Fe
fw	384.32
cryst syst	triclinic
space group	<i>P</i> 1̄
<i>a</i> /Å	11.264(3)
<i>b</i> /Å	11.734(3)
<i>c</i> /Å	9.066(2)
α/deg	94.56(3)
β/deg	108.39(3)
γ/deg	117.58(3)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	970.9(4)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>calc</sub> /g cm <sup>–3</sup>	1.315
<i>F</i> (000)	408
μ(Mo Kα)/mm <sup>–1</sup>	0.782
λ(Å)	0.71073
<i>T</i>	293(2)
no. of reflns collected	4837
no. of reflns obsd [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	4311
final R1, wR2 <sup>a</sup>	0.045, 0.105

<sup>a</sup> R1 = Σ||*F*<sub>o</sub>| – |*F*<sub>c</sub>||/Σ|*F*<sub>o</sub>|; wR2 = [Σ[w(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup> – *F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]/Σw(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]<sup>1/2</sup>.

**Electrochemistry.** Cyclic voltammograms (CVs) of complexes **1–5** were recorded under argon in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>. All the complexes show two oxidation waves in the range from 0 to 2 V vs SCE (Figure 2, Table 3).

The first oxidation wave is chemically and electrochemically reversible as expected for a Fc/Fc<sup>+</sup> redox couple, and it occurs at a potential that decreases with methylation of the indene group in the range 0.42–0.51 V. The second wave is assigned to indene oxidation and is chemically irreversible, but *E*<sub>p</sub> reaches a constant value by increasing the scan rate. Its chemical reversibility is evident in the methylated complexes and its oxidation potential strongly decreases from 1.8 to 1.3 V depending on methylation and on varying the position of ferrocene from C3 to C2 double-bond carbon atoms. The coplanarity and the consequent π-conjugation of the Cp-indene are determined by the position of the ferrocenyl group and by the methyl substituents, being almost realized when the ferrocene is in 2-position and the methyls are absent in the Cp moiety of indene. Both π-conjugation of Cp-indene carbon atoms and the presence of electron-donating substituents make the oxidation of the indene group easier. In several materials containing a π-conjugated organic molecule linked to transition metal units redox-matching of the metal and organic components is a requisite for the enhancement of their conductivity.<sup>1,19c,d</sup>

**Figure 2.** Cyclic voltammetry of complexes **1–5** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> at scan rate *v* = 0.5 V s<sup>–1</sup> except **3**, at *v* = 5 V s<sup>–1</sup>.**Table 3.** Cyclic Voltammetric Data<sup>a</sup>

complex	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>1</sup>	<i>E</i> <sub>pa</sub> <sup>1</sup> – <i>E</i> <sub>pc</sub> <sup>1</sup>	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>2</sup>	<i>E</i> <sub>pa</sub> <sup>2</sup> – <i>E</i> <sub>pc</sub> <sup>2</sup>	Δ <i>E</i> <sup>b</sup>
<b>1</b>	0.51 <sup>c</sup>	0.086 <sup>c</sup>	1.85 <sup>c</sup>		1.34 <sup>c</sup>
<b>2</b>	0.46 <sup>d</sup>	0.078 <sup>d</sup>	1.54 <sup>d</sup>		1.08 <sup>d</sup>
<b>3</b>	0.46 <sup>e</sup>	0.085 <sup>e</sup>	1.43 <sup>e</sup>	0.107 <sup>e</sup>	0.97 <sup>e</sup>
<b>4</b>	0.44	0.077	1.28	0.100	0.84
<b>5</b>	0.42	0.078	1.28	0.091	0.86

<sup>a</sup> Solvent CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0.15 M *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>; potential volts vs SCE at a 0.5 mm diameter gold disk electrode, *T* = 20 °C; potential scan rate 0.5 V s<sup>–1</sup>. <sup>b</sup> Δ*E* = *E*<sub>pa</sub><sup>2</sup> – *E*<sub>pc</sub><sup>1</sup>. <sup>c</sup> At 50 V s<sup>–1</sup>. <sup>d</sup> At 10 V s<sup>–1</sup>. <sup>e</sup> At 5 V s<sup>–1</sup>.

**Optical Spectroscopy.** The UV–vis electronic spectra of the neutral complexes **1–5** between 270 and 800 nm are reported in Figure 3.

All the compounds display two weak bands at ca. 340 and 450 nm, which are commonly assigned to the metal-centered d–d transitions of the ferrocenyl group.<sup>5c,15c,30</sup> In addition, the spectra of the 2-isomers **2**, **4**, and **5** display a more intense absorption band at 312, 320, and 318 nm, respectively, usually attributed to the π–π\* transitions of the aryl group bonded to the ferrocene.<sup>30</sup> Interestingly, for the 3-isomers **1** and **3** this band is much less intense and blue-shifted at 286 and 300 nm,

(30) Sohn, Y. S.; Hendrikson, D. N.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3603–3612.

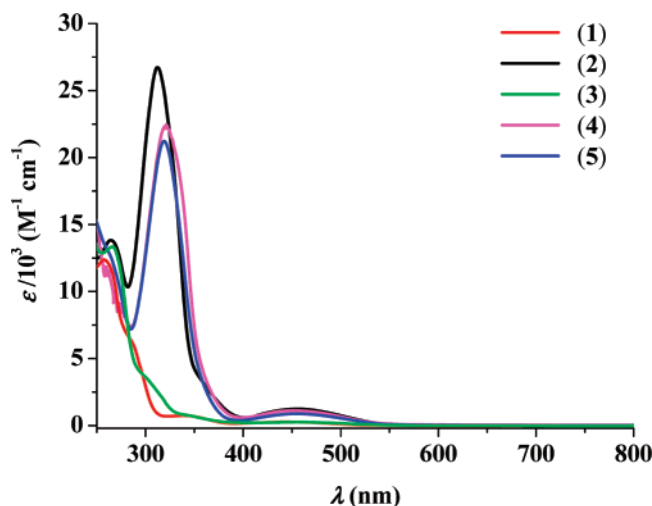


Figure 3. UV-vis spectra of **1**–**5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

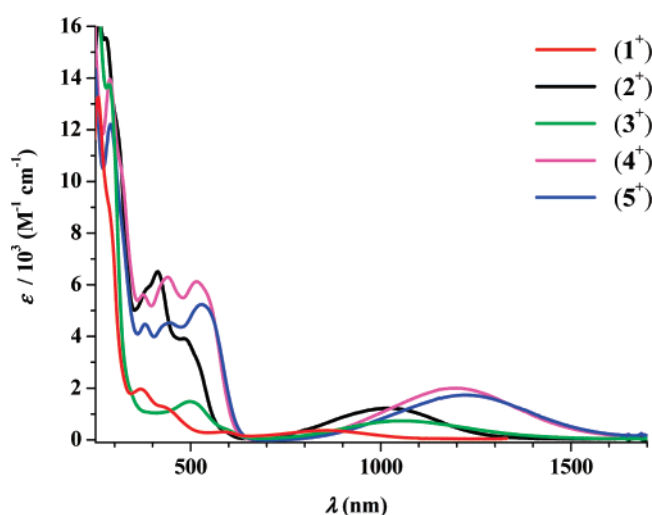


Figure 4. UV-vis-near-IR of **1**<sup>+</sup>–**5**<sup>+</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

respectively. This shift is due to the less efficient donor capability of the ferrocenyl substituent in the 3-position than in the 2-position.

The spectra of the cations **1**<sup>+</sup>–**5**<sup>+</sup> (Figure 4) obtained by stepwise oxidation in the range 0.0–0.6 V of the neutral compounds in an OTTLE spectroelectrochemical cell at room temperature display almost complete reversibility ( $\geq 95\%$ ) upon cathodic scan reversal except for **3**<sup>+</sup>, which partially decomposes. The band at highest energy undergoes a significant blue-shift (ca. 32 nm) due to the ferrocenium group acting as an electron-withdrawing group. The bands in the visible region are replaced by a structured band grouping covering a wide range from 350 to 650 nm, whose structure and intensity depend on the position of the ferrocenium group and on the methylation.

However, the most significant spectral change occurs in the near-IR region of the spectrum, where a new broad, low-energy absorption band appears in the range between 840 and 1220 nm (Table 4). Similar bands have been observed in other conjugated ferrocenyl aryl complexes and have been assigned to aryl to iron ligand-to-metal charge transfer (LMCT) transitions.<sup>15,19c,d</sup> Also the energy of these bands depends on the position of the ferrocenyl group with respect to the indene and on the degree of methylation. Moreover, the energy of the LMCT bands correlates with the oxidation potential difference  $\Delta E$  between the indene (donor) and the ferrocenium (acceptor) (Figure 5).

Table 4. Near-IR Data<sup>a</sup>

cation	$\tilde{\nu}_{\max}^b$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon_{\max}$ [ $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ]	$f \times 10^3^c$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>1</b> <sup>+</sup>	11620	360	5.54
<b>2</b> <sup>+</sup>	9830	1223	15.36
<b>3</b> <sup>+</sup>	9480	734	14.46 <sup>d</sup>
<b>4</b> <sup>+</sup>	8200	1998	28.00
<b>5</b> <sup>+</sup>	8370	1729	23.90

<sup>a</sup> Solvent was  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup>  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>c</sup> Oscillator strength of LMCT band calculated from the sum of fitted  $n$  Gaussians,  $f = (4.6 \times 10^{-9}) \sum_n (\epsilon_{\max} \Delta \tilde{\nu}_{1/2n})$ . See ref 25b. <sup>d</sup> **3**<sup>+</sup> decomposes during the acquisition of the spectrum.

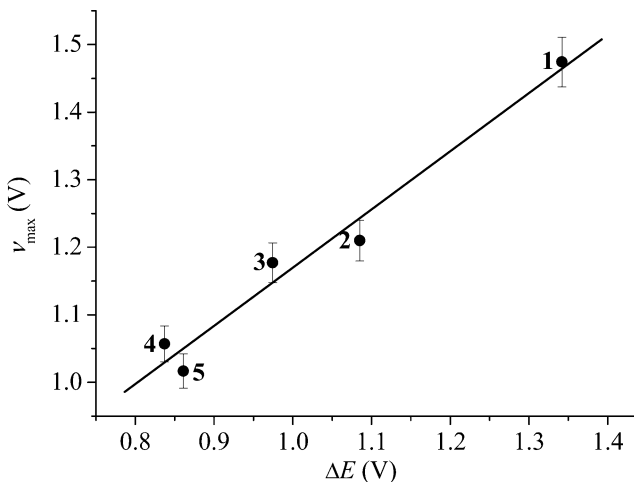


Figure 5. Optical energy ( $\nu_{\max}$ ) of the near-IR transition vs oxidation potential difference ( $\Delta E$ ) for **1**<sup>+</sup>–**5**<sup>+</sup>.

The electrochemical and spectroscopic results can be interpreted by using the classical two-state electron transfer model (Hush theory) applied to LMCT and MLCT transitions.<sup>25</sup> The optical energy  $E_{\text{op}} = \nu_{\max}$  of a LMCT band is related to the electrochemical potential difference  $\Delta E$  by eq 1:<sup>20</sup>

$$\nu_{\max} = \Delta E + \Delta E' + \lambda \quad (1)$$

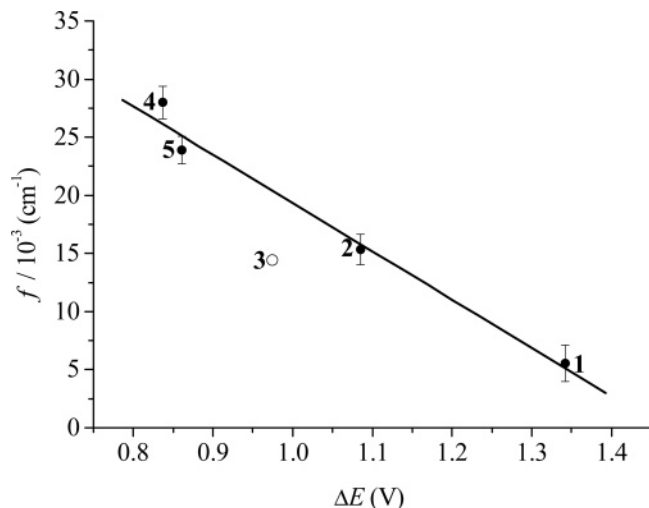
Here,  $\Delta E'$  represents the difference between the  $\text{Fe}^{\text{II/III}}$  oxidation potential with the oxidized indene and the measured  $\text{Fe}^{\text{II/III}}$  potential, and  $\lambda$  the reorganizational energy. Provided that  $\Delta E'$  and  $\lambda$  are constant, a plot of  $\nu_{\max}$  versus  $\Delta E$  is linear and this occurs for the **1**<sup>+</sup>–**5**<sup>+</sup> series, the only variable being the position and the structure of the indene. The least-square fit of the data (Figure 5) gave a slope of  $0.86 \pm 0.09$  with  $R = 0.98$ , in quite good agreement with the theoretical value of the unit. This correlation indicates that the smaller the oxidation potential difference between the donor and acceptor, the lower the energy of the optical transition.

The molar absorption coefficient ( $\epsilon_{\max}$ ) of the LMCT (Table 4) bands in the oxidized complexes **1**<sup>+</sup>–**5**<sup>+</sup> increases by decreasing the  $\Delta E$  (Table 3). For a Gaussian-shaped peak the oscillator strength ( $f$ ) is related to  $\epsilon_{\max}$  and can be experimentally determined by using eq 2, where  $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}$  represents the half-bandwidth:<sup>20,21</sup>

$$f = (4.6 \times 10^{-9}) \epsilon_{\max} \Delta \tilde{\nu}_{1/2} \quad (2)$$

A linear correlation ( $R = 0.995$ ) of  $f$  as a function of  $\Delta E$  within the series of the ferrocenyl cations **1**<sup>+</sup>–**5**<sup>+</sup> (Figure 6) is found, except **3**<sup>+</sup>, which decomposes during the acquisition of the spectrum.





**Figure 6.** Oscillator strength ( $f$ ) of near-IR transition vs oxidation potential difference ( $\Delta E$ ) for  $1^+ - 5^+$ .

This behavior clearly indicates that the smaller the potential difference between donor and acceptor, the greater the oscillator strength in the charge transfer transition. Hush demonstrated that the intensity of a charge transfer transition is related to the extent of coupling between donor and acceptor. The derivation begins by considering the theoretical expression for  $f$  (eq 3), where  $G$  is the degeneracy of the states concerned and  $D$  is the dipole strength of the electric dipole transition, which is related to the charge transfer transition dipole moment ( $M$ ) (eq 4) and the elementary charge ( $e$ ):

$$f = (1.85 \times 10^{11}) G \tilde{\nu}_{\max} D \quad (3)$$

$$M = eD^{1/2} \approx \alpha eR \quad (4)$$

In turn,  $M$  is related to the length of the transition dipole  $R$  and to the delocalization coefficient  $\alpha$ , which is a measure of the charge delocalization. Reasonably assuming that  $R$  does not vary significantly within the series  $1^+ - 5^+$ , larger dipole moments correspond to greater charge delocalization. On the basis of the linear correlation of both  $\tilde{\nu}_{\max}$  and  $f$  with  $\Delta E$  found for the series of cationic complexes studied, it is clear that also  $M$  correlates with  $\Delta E$ . Smaller differences in donor and acceptor oxidation potentials correspond to larger charge transfer transition dipole moments and more efficient charge transfer. Similar correlations have been previously observed for other LMCT transitions in Fc-conjugated cations.<sup>15a,c,19c</sup> The highest  $f$  value is found for the tetramethylated 2-isomer  $4^+$ , in which the absence of methyl groups in the 1,3 position assures the almost planarity of the Cp-indene ligand. In fact, the introduction of the two additional methyls in  $5^+$  imposes a rotation of ca.  $26^\circ$  around the C2–C11  $\sigma$ -bond linking the Cp and the indene moieties. Moreover, in spite of its distorted structure characterized by a Cp-indene dihedral angle of  $32-33^\circ$ , a significant value of  $f$  (underestimated because of its decomposition) is retained in the hexamethylated 3-isomer  $3^+$ , higher than in the unsubstituted  $1^+$  and at least similar to  $2^+$ . We can conclude that along the series  $1^+ - 5^+$  it is the methylation of the indene that mainly rules the extent of the charge transfer transition dipole moment  $M$  and, consequently, the efficiency of indene-to-iron charge transfer. Similar considerations can be made for the red-shift of the band energy, the values of  $\tilde{\nu}_{\max}$  decreasing in the order  $1^+ > 2^+ > 3^+ > 4^+ \approx 5^+$ .

**DFT Analysis.** The present computational analysis aims mainly at determining the structures of both the neutral and the

monooxidized iron complexes and at calculating their electronic spectra for a correct assignment of the UV–vis–near-IR absorptions and for a plausible explanation of the observed energy shifts when replacing four or six H atoms of the indene moiety with methyl groups.

The neutral complexes **1**, **2**, and **5** were optimized without any constraint (see Computational Details) starting from the crystallographic structures of 3-ferrocenylindene,<sup>28</sup> 2-ferrocenylindene,<sup>13</sup> and hexamethyl-2-ferrocenylindene (Figure 1a), respectively. For the full geometry optimization of **3** the initial structure was obtained by replacing six H atoms of the indene ring of **1** with methyl groups. Finally, the starting geometry of **4** was generated by replacing the methyl groups of **5** bonded to C12 and C15 with H atoms. A very good agreement is found between the calculated molecular geometries and the corresponding available crystallographic structures (Table 1). The strongest deviation is observed for the dihedral angle of **2** about the C2–C11  $\sigma$ -bond, which is larger in the computed geometry likely due to the absence of the previously discussed crystal-packing effect in the modeling. No significant differences are observed in the interatomic distances and angles of the ferrocenyl pendants of **1–5**. Instead, the average indene C–C bond length slightly increases with the number of methyl substituents ( $\approx 0.015$  Å), but bond alternation is maintained. As previously reported,<sup>12,13</sup> in **2** the Cp and the indene moieties are almost coplanar; on the contrary in **1** the Cp ring is tilted from the indene plane by approximately  $26^\circ$ . Complex **4** is structurally very similar to **2**, while in **5** a significant dihedral angle about the C2–C11  $\sigma$ -bond linking the Cp and the indene moieties is measured ( $\approx 26^\circ$ ). Interestingly, the value of this dihedral angle is the same as measured in **1**, but of opposite sign (Table 1 and Figure 1a). For complex **3** structural features analogous to those of **1** are calculated, with appreciable increase of the dihedral angle about the C2–C11  $\sigma$ -bond ( $\approx 35^\circ$ ), resulting from the steric hindrance of the methyl groups.

The HOMOs of **2**, **4**, and **5** have a strongly weighted contribution on the iron center, decreasing when increasing the number of methyl substituents on the indene moiety (Table 5).<sup>31</sup> In the HOMOs of **1** and **3** the percentage of iron is higher and essentially constant (Table 5). An analogous albeit opposite trend is found for the indene percentage contribution to the HOMOs, which increases when going from 3-isomers, **1** and **3**, to 2-isomers, **2**, **4**, and **5**, and increases in these last ones with increasing the number of methyl substituents. The LUMOs of **1**, **2**, and **4** are mainly indene-based molecular orbitals, although important contributions localized on the ferrocenyl unit are present (Table 5). Notably, in the hexamethylated complexes the percentage of iron in the LUMO becomes comparable (complex **5**) and even higher (complex **3**) than the percentage of indene. On the basis of the HOMO–LUMO gap, the electronic effect of the methylation is an enhanced stability of the neutral species.

Upon oxidation, the relevant structural changes involve the distances between the iron atom and the centroids of its coordinated Cp rings, which increase by  $\sim 0.05$  Å in all cases (Table 1).

In  $1^+$ ,  $2^+$ , and  $3^+$  the highest occupied  $\beta$ -spin orbital is the highest occupied level ( $H\beta$ ), while in  $4^+$  and  $5^+$  the highest occupied level is an  $\alpha$ -spin orbital ( $H\alpha$ ), which has qualitatively the same topology of the HOMOs of the neutral precursors. All the charged compounds are polarized; the spin density is

(31) Pictures of the frontier Kohn–Sham MOs of complexes  $1^{0/+1} - 5^{0/+1}$  calculated at ZORA/TZP small frozen core are included in the Supporting Information.

**Table 5. Significant Electronic Parameters (ZORA, TZP small frozen core level of theory) (energies of the Kohn–Sham MOs are in eV)**

	1	1 <sup>+</sup>	2	2 <sup>+</sup>	3	3 <sup>+</sup>	4	4 <sup>+</sup>	5	5 <sup>+</sup>
Fe <sup>a</sup>	-0.067	0.034	-0.065	0.019	-0.070	-0.001	-0.066	0.003	-0.068	-0.002
spin density <sup>b</sup>		1.01		0.89		0.74		0.75		0.72
IP (eV) <sup>c</sup>	6.47		6.29		6.14		6.01		5.95	
H-L	2.405		2.190		2.480		2.232		2.294	
H	-4.121		-4.147		-3.986		-3.993		-3.959	
L	-1.716		-1.957		-1.506		-1.761		-1.665	
H%Fe <sup>d</sup>	78.1		74.0		79.4		68.4		66.5	
H%Cp <sub>2</sub> <sup>d</sup>	10.5		7.2		11.0		6.1		8.6	
H%Ind <sup>d</sup>	2.2		3.4		2.1		8.5		12.5	
L%Fe <sup>e</sup>	21.3		25.4		38.8		28.7		32.8	
L%Cp <sub>2</sub> <sup>e</sup>	6.6		12.7		22.6		14.1		15.7	
L%Ind <sup>e</sup>	34.6		48.7		24.0		42.0		35.8	
Hα-Lα		2.097		2.117		2.158		2.065		2.097
Hβ-Lβ		0.371		0.588		0.268		0.571		0.567
Hα		-8.724		-8.591		-8.055		-8.068		-7.956
Lα		-6.627		-6.474		-5.897		-6.003		-5.859
Hβ		-8.660		-8.551		-7.938		-8.100		-8.000
Lβ		-8.289		-7.963		-7.670		-7.529		-7.433

<sup>a</sup> Voronoi atomic charges. <sup>b</sup> Mulliken spin densities. <sup>c</sup> Adiabatic ionization potentials. <sup>d</sup> Percentage contributions of the Cp rings (Cp<sub>2</sub>), iron (Fe), and indene (Ind) to the Kohn–Sham highest occupied molecular orbital (H). <sup>e</sup> Percentage contributions of the Cp rings (Cp<sub>2</sub>), iron (Fe), and indene (Ind) to the Kohn–Sham lowest occupied molecular orbital (L).

prominently localized on iron, decreasing in the order  $1^+ > 2^+ > 4^+ \approx 3^+ \approx 5^+$ , i.e., the same sequence established for the computed Voronoi charge of the iron nucleus (Table 5) that nicely compares to the trend of the extent of intramolecular charge transfer detected with the spectroelectrochemical measurements. As reported in Table 5, the gap between the highest occupied spin orbital and the corresponding lowest empty level is much larger in the methylated than in the nonmethylated ions.

The calculated adiabatic ionization potentials in vacuo well match the trend of the  $E_{1/2}$  of the voltammetric first wave (Table 3). The value of the couple  $1/1^+$  is higher than the value computed for the couple  $2/2^+$ , i.e., 6.47 versus 6.29 eV. In addition the presence of the methyl groups lowers the adiabatic ionization potentials, which are 6.14 eV ( $3/3^+$ ), 6.01 eV ( $4/4^+$ ), and 5.95 eV ( $5/5^+$ ). Two important observations can be drawn: (i) the greater the extent of planarity of the Cp-indene moiety, the easier the oxidation of the complex, as revealed by comparing the couples  $1/1^+$  and  $2/2^+$  and the couples  $3/3^+$  and  $5/5^+$ , and (ii) the electronic effect of the methyl groups bonded to the indene is a net lowering of the oxidation potential of the iron nucleus. The availability of the three couples  $3/3^+$ ,  $4/4^+$ , and  $5/5^+$  clearly allows a fine detection of the interplay between the planarity of the Cp-indene and the extent of methylation (Table 5).

PCM-TD-DFT calculations were carried out on the optimized geometries of the neutral and charged complexes to investigate in detail their electronic spectra at the B3LYP/LANL2DZ,6-31+G\* level of theory (see Computational Details). The lowest 15 excitation energies were computed covering approximately the range 3000–400 nm. The salient spectral features are well reproduced by PCM-TD-DFT calculations, especially those of the neutral complexes (Table 6).

No absorptions in the near-IR region are predicted for  $1-5$ , in agreement with the experimental results. The lowest computed absorption for each neutral complex occurs in the visible region in the range 455–475 nm and, as experimentally observed (range 443–454 nm), does not significantly change when increasing the number of methyls bonded to indene, i.e., from  $1$  to  $3$  and from  $2$  to  $4$  and to  $5$  (Table 6). For the 3-isomers this band occurs at slightly higher energy, i.e., much nearer to the band experimentally detected for ferrocene in the same conditions at 435 nm, which is commonly assigned to iron d–d transitions.<sup>30</sup> For the ferrocene derivatives  $1-5$  this band in the

visible region maintains d–d character, but is in part due also to Fe-to-indene charge transfer, that is, to a metal-to-ligand charge transfer (MLCT) process, which results in a more important contribution in 2-isomers rather than in 3-isomers (Table 6).<sup>32</sup> In the second relevant and much more intense electronic absorption of the neutral complexes  $1-5$ , which occurs in the experimental spectrum between 313 and 332 nm, and is computed in the range 301–334 nm, the HOMO–LUMO transition is dominating over the other contributions (Table 6). Since the HOMO–LUMO gap is larger in the 3-isomers than in the 2-isomers, in the spectra of  $1$  and  $3$  this band is slightly blue-shifted.

The lowest PCM-TD-DFT computed absorption of the radical cations  $1^+-5^+$  occurs in the near-IR region, in agreement with the experiments (Table 7).

The excitation energies nicely match the trend of the maxima obtained by deconvolution of the electronic spectra: 707 nm ( $1^+$ , expt 860 nm) < 848 nm ( $2^+$ , expt 1017 nm) < 946 nm ( $3^+$ , expt 1055 nm) < 992 nm ( $4^+$ , expt 1220 nm)  $\approx$  1017 nm ( $5^+$ , expt 1195 nm), within the range of error typically reported in similar large, open-shell complexes. These absorptions have mainly Hβ–Lβ and Hα–Lα contributions, and on the basis of the topology of these couples of spin molecular orbitals they can be assigned to ligand-to-metal charge transfer processes (LMCT), i.e., from the indene moiety to iron (Figure 7). Interestingly, a minor contribution of increasing importance going from  $1^+$  to  $5^+$  comes from a mono-electronic transition between (H-3)β, which is iron centered, to Lβ, which is in part indene centered; this can be associated with the reverse MLCT process. Finally, several absorptions have been calculated for  $1^+-5^+$  in the range 300–550 nm, but the numerous contributions from different mono-electronic transitions precluded a precise assignment. Anyway, the computed excitation energy values are in rather good agreement with the experimental peaks obtained by deconvolution: 450 nm (osc. strength 0.001) for  $1^+$  (expt 454 nm), 440 nm (osc. strength 0.11) and 413 nm (osc. strength 0.006) for  $2^+$  (expt 480 and 410 nm), 484 nm (osc. strength 0.002) for  $3^+$  (expt 498 nm), 540 nm (osc. strength 0.008) and 460 nm (osc. strength 0.15) for  $4^+$  (expt 535 and

(32) Pictures of selected Kohn–Sham MOs of complexes  $1^{0/+1}-5^{0/+1}$  calculated at PCM-B3LYP/LANL2DZ,6-31+G\* are included in the Supporting Information.

**Table 6. Computed Excitation Energies (PCM-B3LYP/LANL2DZ, 6-31+G\* level of theory) and Experimental Spectral Data of the Neutral Complexes 1–5**

	PCM-TD-DFT <sup>a</sup>	electronic	transitions <sup>b</sup>	assign.	exptl values <sup>c</sup>		
1	4.00 eV (0.027)	73 → 77	0.25154	H–L, MLCT	332 nm(w)		
	310 nm	73 → 74	0.54265				
	2.66 eV (0.0009)	465 nm	70 → 74	–0.21102	d–d, MLCT	448 nm(w)	
			70 → 75	0.26765			
70 → 77			0.33302				
72 → 76			0.36400				
3.79 eV (0.63)	327 nm	73 → 74	–0.21025	H–L	313 nm(i)		
		73 → 74	0.53150				
		2.61 eV (0.004)	475 nm	70 → 74	0.29970	MLCT, d–d	454 nm(w)
				70 → 77	0.35764		
72 → 76	0.37414						
73 → 74	0.14202						
4.12 eV (0.128)	301 nm	97 → 101	0.15363	H–L	327 nm		
		97 → 98	0.58916				
		2.67 eV (0.0014)	465 nm	96 → 99	0.30156	d–d	447 nm (w)
				95 → 100	–0.26190		
93 → 99	–0.29054						
93 → 100	0.24852						
3.71 eV (0.71)	334 nm	87 → 90	–0.24056	H–L, MLCT	322 nm (i)		
		89 → 90	0.56319				
		2.61 eV (0.0054)	475 nm	85 → 90	–0.30530	MLCT, d–d	443 nm (w)
				85 → 92	0.35524		
88 → 91	0.39245						
89 → 90	0.13257						
3.78 eV (0.62)	328 nm	95 → 98	–0.25859	H–L, MLCT	318 nm (i)		
		97 → 98	0.56441				
		2.61 eV (0.004)	474 nm	93 → 98	–0.31174	MLCT, d–d	447 nm (w)
				93 → 100	0.30975		
96 → 99	0.33472						
97 → 98	0.12828						

<sup>a</sup> Excitation energy (in eV and nm) and computed oscillator strength in parentheses. <sup>b</sup> The main mono-electronic transitions are reported with the corresponding CI coefficient. The HOMO and the LUMO are 73,74 (1), 73,74 (2), 97,98 (3), 89,90 (4), and 97,98 (5). <sup>c</sup> Values obtained by deconvolution of the electronic spectra with Gaussian functions; the maxima are labeled i (intense) and w (weak).

**Table 7. Computed Excitation Energies in the Near-IR Region (PCM-B3LYP/LANL2DZ,6-31+G\* level of theory) and Experimental Spectral Data of the Monooxidized Complexes 1<sup>+</sup>–5<sup>+</sup>**

	PCM-TD-DFT <sup>a</sup>	electronic transitions <sup>b</sup>	assign.	exptl values <sup>c</sup>	
1 <sup>+</sup>	1.75 eV (0.01)	73α → 74α 0.30145	LMCT	860 nm (w)	
	707 nm	72β → 73β 0.92817			
2 <sup>+</sup>	1.46 eV (0.027)	73α → 74α 0.49341	LMCT	1017 nm (w)	
	848 nm	69β → 73β –0.10037			
3 <sup>+</sup>	1.31 eV (0.014)	97α → 98α –0.25041	LMCT	1055 nm (w)	
					93β → 97β 0.16310
					96β → 97β 0.95050
4 <sup>+</sup>	1.25 eV (0.041)	89α → 90α 0.46075	LMCT	1220 nm (w)	
					85β → 89β –0.32540
					88β → 89β 0.86112
5 <sup>+</sup>	1.22 eV (0.043)	97α → 98α –0.42172	LMCT	1195 nm (w)	
					93β → 97β 0.42875
					96β → 97β 0.87184

<sup>a</sup> Excitation energy (in eV and nm) and computed oscillator strength in parentheses. <sup>b</sup> The main mono-electronic transitions are reported with the corresponding CI coefficient. <sup>c</sup> Values obtained by deconvolution of the electronic spectra with Gaussian functions; the maxima are labeled i (intense) and w (weak).

431 nm), and 551 nm (osc. strength 0.001) and 460 nm (osc. strength 0.15) for 5<sup>+</sup> (expt 551 and 440 nm).

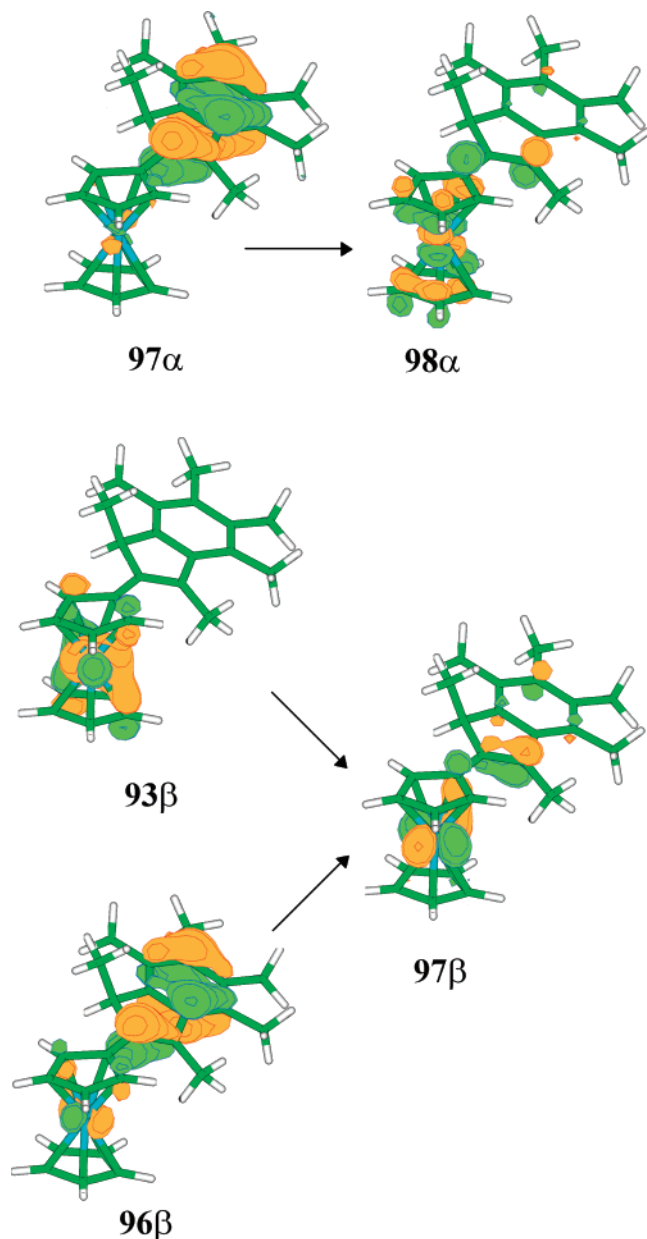
## Conclusions

The electrochemical and optical results obtained for the series of complexes 1–5 and of the corresponding monooxidized cations 1<sup>+</sup>–5<sup>+</sup> have shown that the modulation of the donor–acceptor interaction is feasible and proceeds from the interplay

of several factors, that is, the position of the ferrocene/ferrocenium with respect to the indene, the planarity of the Cp-indene ligand, and the degree of methylation. In the neutral compounds the dominant factor is the position of the ferrocene group. In fact, the UV–vis spectra of the 2-isomers display two characteristic, very intense, and low-energy bands due to a more extensive conjugation between ferrocene and indene. Conversely, the substituent effect of the methyl groups for the cationic complexes is much stronger than for the neutral derivatives. Here, the electronic interaction is strongly ruled by the methylation of the indene, which increases its donor capability, and to a lesser extent by the planarity of the Cp-indene moiety, which finely tunes the donor–acceptor interaction. The oxidation of ferrocene switches on the LMCT absorption in the near-IR region, which is due to an indene-to-ferrocenium electron transfer. The energy and the intensity of the band can be predicted for the oxidation potential of indene relative to that of ferrocene ( $\Delta E$ ). The  $\Delta E$  values of 1–5 reflect all the structural and electronic factors described above. In particular, the degree of redox matching of indene and ferrocene oxidation potentials, which is a requisite for the best efficiency of the donor–acceptor interaction, is increased by methylation, as suggested by the decrease of the energy and the increase of the intensity of the near-IR band. These electrochemical and optical results have been rationalized at the quantum chemistry level by DFT and PCM-TD-DFT calculations.

Our findings represent an important contribution to understanding the main factors ruling the charge transfer process. As recently outlined by Swager,<sup>1a</sup> it is desirable to match the redox potentials of the  $\pi$ -conjugated backbone and the pendant metal





**Figure 7.** Kohn–Sham molecular spin orbitals involved in the near-IR absorption of  $5^+$  (level: PCM-B3LYP/LANL2DZ,6-31+G\*).

group as closely as possible in order to obtain materials with enhanced conductivity, sensory response, and electrocatalytic activity. The challenge is to increase the intensity of the near-IR bands to obtain materials with technological significance.<sup>15c</sup> As for the model ferrocenyl-indene system, we have demonstrated that it is possible to increase the molar absorption coefficients of the near-IR transition by an order of magnitude through “simple” methylation of the  $\pi$ -conjugated hydrocarbon along the series in the order  $4^+ > 5^+ > 3^+ > 2^+ > 1^+$  accompanied by strong red-shift of the band energy.

### Experimental Section

**General Procedure.** All reactions and complex manipulations were performed in an oxygen- and moisture-free atmosphere utilizing standard Schlenk techniques or in a Mecaplex glovebox. Solvents were dried by reflux over the appropriate drying agent and distilled under a stream of argon. Commercial 1,2,3,4-tetramethylbenzene (Sigma-Aldrich) was employed. (3-Ferrocenyl)-

indene (**1**) was prepared according to the published procedures. The chromic acid solution (1 L) was prepared partially dissolving  $K_2Cr_2O_7$  (17.8 g, 60.5 mmol) in  $H_2O$  (200 mL), then adding dropwise  $H_2SO_4$  (13.0 mL, 242 mmol) to the resulting mixture, cooled to 0 °C, and finally  $H_2O$ .

**Physical Measurements.** The X-ray structures were obtained by collecting the intensity data at room temperature using a Philips PW1100 single-crystal diffractometer (FEBO system) using graphite-monochromated (Mo  $K\alpha$ ) radiation, following the standard procedures. All intensities were corrected for Lorentz polarization and absorption.<sup>33a</sup> The structure was solved by direct methods using SIR-97.<sup>33b</sup> Refinement was carried out by full-matrix least-squares procedures (based on  $F_o^2$ ) using anisotropic temperature factors for all non-hydrogen atoms. The H atoms were placed in calculated positions with fixed, isotropic thermal parameters ( $1.2U_{equiv}$  of the parent carbon atom). The calculations were performed with the SHELXL-97 program,<sup>33c</sup> implemented in the WinGX package.<sup>33d</sup> HRMS spectra were obtained using an ESI-TOF Mariner 5220 (Applied Biosystem) mass spectrometer with direct injection of the sample and collecting data in the positive mode. IR spectra were recorded on a Bruker Equinox 55 FT-IR spectrometer.  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectra were obtained on a Bruker Avance DRX spectrometer ( $T = 298$  K) operating at 400.13 and 100.61 MHz, respectively. The assignments of the proton resonances were performed by standard chemical shift correlation and NOESY experiments. The  $^{13}C$  resonances were attributed through 2D-heterocorrelated COSY experiments (HMQC<sup>34</sup> using pulsed field gradients for coherence and quadrature detection in F1 achieved by using the TPPI method<sup>34b–d</sup> for the H-bonded carbon atoms, HMBC<sup>34e,f</sup> for the quaternary ones). CV experiments were performed in an airtight three-electrode cell connected to a vacuum/argon line. The reference electrode was a SCE (Tacussel ECS C10) separated from the solution by a bridge compartment filled with the same solvent/supporting electrolyte solution used in the cell. The counter electrode was a platinum spiral with ca. 1 cm<sup>2</sup> apparent surface area. The working electrodes were disks obtained from cross section of gold wires of different diameters (0.5, 0.125, and 0.025 mm) sealed in glass. Between successive CV scans the working electrodes were polished on alumina according to standard procedures and sonicated before use. An EG&G PAR-175 signal generator was used. The currents and potentials were recorded on a Lecroy 9310L oscilloscope. The potentiostat was home-built with a positive feedback loop for compensation of ohmic drop.<sup>35</sup> Mid-IR, near-IR, and visible spectroelectrochemistry experiments at variable temperatures were carried out with a cryostated (low- $T$ ) optically transparent thin-layer electrochemical (OTTLE) cell (IDEAS!UvA B.V., University of Amsterdam, The Netherlands)<sup>36</sup> equipped with  $CaF_2$  windows. Pt working (80% transmittance) and Pt auxiliary minigrad electrodes and pseudo-reference Ag wire were

(33) (a) North, A. T. C.; Philips, D. C.; Mathews, F. S. *Acta Crystallogr. A* **1968**, *24*, 351–359. (b) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *SIR-97. J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119. (c) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*, Program for the Refinement of Crystal Structures; University of Göttingen: Germany, 1997. (d) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.

(34) (a) Bax, A.; Subramanian, S. *J. Magn. Reson.* **1986**, *67*, 565–569. (b) Parella, T. *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, 467–495. (c) Ruiz-Cabello, J.; Vuister, G. W.; Moonen, C. T. W.; van Gelderen, P.; Cohen, J. S.; van Zijl, P. *J. Magn. Reson.* **1992**, *100*, 282–302. (d) Wilker, W.; Leibfritz, D.; Kersebaum, R.; Bermel, W. *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 287–292. (e) Bax, A.; Summers, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093–2094. (f) Summers, M. F.; Marzilli, L. G.; Bax, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4285–4294.

(35) Amatore, C.; Lefrou, C.; Pflüger, F. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *270*, 43–59.

(36) (a) Hartl, F.; Luyten, H.; Nieuwenhuis, H. A.; Schoemaker, G. C. *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 1522–1528. (b) Mahabiersing, T.; Luyten, H.; Nieuwendam, R. C.; Hartl, F. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1687–1709.

melt-sealed in the insulating polyethylene spacer with an optical path of 0.019 cm.

**Computational Details.** Density functional theory (DFT) full geometry optimizations were carried out using the Amsterdam Density Functional (ADF) program.<sup>37</sup> Electron correlation was treated within the local density approximation (LDA) in the Vosko–Wilk–Nusair parametrization,<sup>38</sup> and the nonlocal corrections of Becke<sup>39</sup> and Perdew<sup>40</sup> were added to the exchange and correlation energies. The applied numerical integration procedure was developed by te Velde et al.,<sup>41</sup> and the Hessian matrix update method was implemented by Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno.<sup>42</sup> The basis sets used for the atoms in the optimization procedures are TZP (triple- $\zeta$  Slater-type orbital (STO) basis, extended with a single- $z$  polarization function) frozen core up to 2p for Fe, TZP frozen core up to 1s for C, and TZP for H. Spin contamination in the open-shell calculations was monitored: the expectation value was in all cases very close to the exact value 0.75. TD-DFT calculations were performed by employing the B3LYP hybrid functional and a standard LANL2DZ ECP basis<sup>43</sup> for Fe and 6-31+G<sup>43</sup> for the other atoms, O, C, and H (this level of theory is denoted in the text as B3LYP/LANL2DZ,6-31+G\*), as implemented in the software Gaussian03.<sup>44</sup> This methodological approach was adopted for both neutral and charged species, due to the well-known performance of hybrid functionals in TDDFT calculations. The assignment of the excitation energies to the experimental bands was performed on the basis of the energy values and oscillator strengths; the error falls within the typical range of similar large and open-shell compounds.<sup>13,45</sup> Solvent effects were accounted for using the Polarizable Continuum Model (PCM)<sup>46</sup> in the calculation of the electronic spectra; this level of theory is denoted in the text PCM-TD-DFT. A standard cavity was used, and the dielectric constant of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was 8.93.

**Synthesis of (2-Ferrocenyl)indene (2).** To a solution of ferrocene (195 mg, 1 mmol) in dry THF (1 mL) was added a pentane solution of *t*-BuLi (1.2 mL, 2 mmol) at 0 °C under argon

atmosphere, obtaining a dark orange solution. After stirring for 0.5 h, a solution of ZnCl<sub>2</sub> in THF (2.2 mL, 1 mmol) was added. After 0.5 h, the reaction mixture was warmed to 25 °C and stirred for 1 h to give an orange suspension. To the resulting mixture was added a THF solution (3 mL) of 2-bromoindene (200 mg, 1 mmol), followed by the addition of a THF suspension (1 mL) of PdCl<sub>2</sub>-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (24 mg, 0.03 mmol). After stirring for 10 h, the mixture was poured in 15 mL of brine and the organic layer was separated. The water layer was extracted in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 × 10 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, concentrated to 2 mL, and eluted on a silica gel column (hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4:1), yielding **2** as an orange solid (120 mg, 40%). <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR, and the analytical data corresponded to those previously reported.<sup>26a,b</sup>

**Synthesis of (3-Ferrocenyl)hexamethylindene (3).** The intermediate product 2,3,4,5,6,7-hexamethylindan-1-one was prepared according to the procedure previously described.<sup>27b</sup> Complex **3** was prepared by using the same procedure used for the synthesis of **4**. Ferrocene (2.98 g, 16 mmol), *t*-BuLi in pentane (9.41 mL, 16 mmol), and 2,3,4,5,6,7-hexamethylindan-1-one (3.4 g, 15.7 mmol) were used as starting materials for the synthesis of (3-ferrocenyl)-2,3,4,5,6,7-hexamethylindene (2.23 g, 5.8 mmol, 37%). <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  4.38 (m, 1H, Ha'), 4.37 (m, 1H, Ha), 4.28 (m, 1H, Hb), 4.26 (m, 1H, Hb'), 4.13 (s, 5H, Cp), 3.28 (q, 1H, J(H,CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, H1), 2.46 (s, 3H, 2-CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 3H, 5-CH<sub>3</sub>), 1.92 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 1.27 (d, 3H, J(H,CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, 1-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  146.71 (C2), 144.42 (C7a), 141.17 (C3a), 134.30 (C5), 132.27 (C3), 130.86 (C6), 127.94 (C7), 126.33 (C4), 84.91 (Cj), 71.43 (Ca), 71.29 (Ca'), 69.32 (CCp), 66.74 (Cb), 66.46 (Cb'), 47.60 (C1), 19.03 (4-CH<sub>3</sub>), 16.57 (1-CH<sub>3</sub>), 16.42 (7-CH<sub>3</sub>), 16.10 (5-CH<sub>3</sub>), 15.77 (6-CH<sub>3</sub>), 14.94 (2-CH<sub>3</sub>). HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calcd for C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 384.1535; found, 384.1414. Anal. Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Fe: C, 78.13; H, 7.34. Found: C, 77.84; H, 7.51.

**Synthesis of (2-Ferrocenyl)tetramethylindene (4). Preparation of 4,5,6,7-Tetramethylindene.** The synthesis of 4,5,6,7-tetramethylindene was previously reported.<sup>47</sup> Here we report an alternative method and a more detailed characterization. The intermediate product 4,5,6,7-tetramethylindan-1-one was prepared with a method similar to that previously described by R. B. Woodward et al.<sup>48</sup> for the synthesis of *s*-hydrindacen-1-one. 1,2,3,4-Tetramethylbenzene (10.8 g, 80.4 mmol), AlCl<sub>3</sub> (40.4 g, 303 mmol),  $\beta$ -chloropropionyl chloride (7.4 mL, 89.9 mmol), and 80 mL of CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> were used as starting materials. A crude brown oil of 3-chloro-1-(2,3,4,5-tetramethylphenyl)propan-1-one was obtained and subsequently treated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (108 mL) to give the crude ketone. Purification on a silica gel column using petroleum ether/diethyl ether (9:1) as eluent gave 4,5,6,7-tetramethylindan-1-one (7.57 g, 40.0 mmol, 50%) as a white powder. Lithium aluminum hydride (26 mL, 1 M in THF, 26 mmol) was dissolved under argon in 100 mL of dry THF in a 500 mL three-necked flask equipped with a pressure-equalized dropping funnel, reflux condenser, and stirrer bar. With vigorous stirring the reaction mixture was cooled to 0 °C, and a solution of 4,5,6,7-tetramethylindan-1-one (4.02 g, 21.2 mmol) in 90 mL of dry THF was transferred by cannula to the dropping funnel and added dropwise to the reaction vessel over 15 min. The resulting solution was refluxed for 4 h and cooled to 0 °C. Then, ethyl acetate (5 mL), 5% aqueous THF (20 mL), water (20 mL), and 10% aqueous HCl (25 mL) were slowly added. The reaction mixture was extracted in CHCl<sub>3</sub> (4 × 60 mL), and the combined organic layers were washed with water (50 mL), saturated NaHCO<sub>3</sub> aqueous solution of (2 × 50 mL), water (2 × 50 mL), and saturated NaCl aqueous solution (25 mL), and dried over anhydrous Na<sub>2</sub>

(37) (a) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; van Gisbergen, S. J. A.; Fonseca Guerra, C.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *Chemistry with ADF. J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967. (b) Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391–403. (c) *ADF 2006.01*; SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.

(38) Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Chem.* **1990**, *58*, 1200–1211.

(39) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524–4529. (b) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.

(40) (a) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.

(41) te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84–98.

(42) (a) Broyden, C. G. *IMA J. Math. Appl.* **1970**, *6*, 222–231. (b) Fletcher, R. *Comput. J.* **1970**, *13*, 317–322. (c) Goldfarb, D. *Math. Comput.* **1970**, *24*, 23–26. (d) Shanno, D. F. *Math. Comput.* **1970**, *24*, 647–656.

(43) Basis sets were obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 02/25/04, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multiprogram laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283. (b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298. (c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.

(44) Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 03*, Revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

(45) (a) Wang, F.; Ziegler, T. *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 2585–2595. (b) Medei, L.; Orian, L.; Semeikin, O. V.; Peterleitner, M. G.; Ustyynyuk, N. A.; Santi, S.; Durante, C.; Ricci, A.; Lo Sterzo, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *13*, 2582–2597. (c) Cotton, F. A.; Liu, C. Y.; Murillo, C. A.; Villagran, D.; Wang, X. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14822–14831.

(46) (a) Cancès, M. T.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032–3041. (b) Cossi, M.; Barone, V.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 253–260. (c) Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5151–5158. (d) Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 43–54.

(47) Ready, T. E.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 11–27.

(48) Woodward, R. B.; Hoye, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8007–8014.



SO<sub>4</sub>. The solvent was removed under vacuum and the residue washed with pentane, yielding a white powder of 4,5,6,7-tetramethylindan-1-ol (3.45 g, 18.0 mmol, 85%). In a 1 L round-bottom flask fitted with a stirrer bar and reflux condenser 4,5,6,7-tetramethylindan-1-ol (3.0 g, 15.7 mmol) was dissolved in 600 mL of anhydrous toluene. A catalytic amount of *p*-toluenesulfonic acid (0.15 g, 0.79 mmol) was added and the solution warmed to 65 °C for 2 h. After cooling to room temperature, the mixture was washed with H<sub>2</sub>O (3 × 300 mL) and saturated NaCl aqueous solution (2 × 240 mL) and dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After filtration, the solvent was removed under vacuum and the residue eluted on a silica gel column using petroleum ether as eluent. The final product 4,5,6,7-tetramethylindene (2.45 g, 14.2 mmol, 90%) was obtained as a white stable solid. <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298 K, TMS): δ 6.99 (m, 1H, H3), 6.46 (m, 2H, H2), 3.30 (m, 2H, H1), 2.35 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3H, 5-CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm, 298K, TMS): δ 140.42 (C3a), 139.40 (C7a), 132.55 (C4), 131.62 (C2), 131.07 (C6), 130.70 (C3), 128.40 (C7), 125.61 (C5), 38.53 (C1), 15.91 (7-CH<sub>3</sub>), 15.59 (4-CH<sub>3</sub>), 15.41 (5-CH<sub>3</sub>), 15.34 (6-CH<sub>3</sub>). Anal. Calcd for C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>: C, 90.63; H, 9.37. Found: C, 90.42; H, 9.58.

**Preparation of 4,5,6,7-Tetramethylindan-2-one.** Hydroboration–oxidation with diborane (12.7 mL, 1 M in THF, 12.7 mmol) in THF (15 mL) for the conversion of 4,5,6,7-tetramethylindene (2.2 g, 12.7 mmol) to the corresponding 4,5,6,7-tetramethylindan-2-ol was performed according to the method described for the indene by P. A. Marshall et al.<sup>49</sup> The workup procedure consisted in the addition of diethyl ether (130 mL) to the reaction mixture, which was then washed with water (2 × 70 mL) and saturated NaCl aqueous solution (2 × 70 mL) and dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After filtration, the solvent was removed under vacuum and the residue washed with small portions of pentane to give a mixture of 4,5,6,7-tetramethylindan-2-ol/4,5,6,7-tetramethylindan-1-ol (2.31 g, 16:1) as a white powder. In a 500 mL round-bottom flask fitted with a stirrer bar and reflux condenser the mixture was dissolved in ether (150 mL). Chromic acid solution (2 × 66 mL) was added under vigorous stirring to the solution cooled at –5 °C. The biphasic reaction mixture was warm to 30 °C, and after 4 h a chromic acid solution (66 mL) was added for the third time. Vigorous stirring at 30 °C was maintained overnight. Twenty hours after the first addition of oxidant agent the dark green aqueous phase was removed by cannula and replaced with fresh chromic acid solution (66 mL). Four hours later the reaction mixture was cooled to room temperature, the aqueous layer was extracted in diethyl ether (4 × 60 mL), and the combined organic layers were washed with an aqueous solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 M, 4 × 80 mL), water (3 × 60 mL), and a saturated aqueous solution of NaCl (120 mL) and dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After filtration, the solvent was removed under vacuum and the residue eluted on a silica gel column using petroleum ether/diethyl ether (4:1) as eluent to give 4,5,6,7-tetramethylindan-2-one (0.58 g, 3.1 mmol, yield 24% with respect to 4,5,6,7-tetramethylindene) as a white solid. The characterization of 4,5,6,7-tetramethylindan-2-one was previously reported.<sup>50</sup> Complex **4** was finally prepared according to the literature:<sup>26b</sup> ferrocene (0.52 g, 2.8 mmol), a pentane solution of *t*-BuLi (1.64 mL, 12.8 mmol), and 4,5,6,7-tetramethylindan-2-one (0.5 g, 2.7 mmol) were used as starting materials. After purification of the crude product on a silica gel column using petroleum ether/diethyl ether (95:5) as eluent, complex **4** (0.167 g, 0.47 mmol, yield 17%) was obtained as an orange stable solid. <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 6.92 (m, 1H, H3), 4.56 (m, 2H, Ha,Ha'), 4.30 (m, 2H, Hb,Hb'), 4.08 (s, 5H, Cp), 3.56 (m, 2H, H1), 2.33 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 6H, 5-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ

144.34 (C2), 142.22 (C7a), 139.05 (C3a), 133.51 (C4), 131.15 (C6), 128.85 (C7), 125.35 (C5), 123.54 (C3), 82.23 (Cj), 69.73 (CCp), 69.20 (Cb, Cb'), 66.50 (Ca, Ca'), 40.00 (C1), 16.64 (7-CH<sub>3</sub>), 16.31 (4-CH<sub>3</sub>), 16.13 (5-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>). HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calcd for C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 356.1222; found, 356.1139. Anal. Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>Fe: C, 77.54; H, 6.79. Found: C, 77.02; H, 6.93.

**Synthesis of (2-Ferrocenyl)hexamethylindene (5).** Preparation of **1,3,4,5,6,7-Hexamethylindene.** To the stirring mixture of AlCl<sub>3</sub> (38.2 g, 286 mmol) in CS<sub>2</sub> (150 mL) at –5 °C was slowly added a mixture of 1,2,3,4-tetramethylbenzene (26.0 g, 194 mmol) and *trans*-crotonyl chloride (18.8 mL, 195 mmol) in 1 h. The orange mixture was warmed to room temperature and stirred overnight. It was then heated at 50 °C for 2 h and finally poured onto ice (400 g) and concentrated HCl (400 mL). The mixture was then extracted in diethyl ether and the ether layer dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was removed under vacuum and the crude yellow solid washed with small portion of pentane, affording 3,4,5,6,7-tetramethylindan-1-one (24.93 g, 123.2 mmol, yield 64%).

A suspension of Mg (4.5 g, 185 mmol) in diethyl ether (33 mL) in a three-necked flask equipped with two pressure-equalized dropping funnels, reflux condenser, and stirrer bar was maintained under vigorous stirring for 5 min. A solution of CH<sub>3</sub>I (30 g, 211 mmol) in 23 mL of diethyl ether was slowly added, and then the mixture was refluxed over a period 1 h. To the resulting gray mixture cooled to –5 °C was added dropwise a solution of 3,4,5,6,7-pentamethylindan-1-one (22.2 g, 110 mmol) in 250 mL of diethyl ether. The obtained mixture was refluxed again for 2.5 h and then cooled to –5 °C. Water (88 mL) was added followed by dropwise addition of concentrated HCl (44 mL). Vigorous stirring was maintained overnight. The aqueous layer was extracted in diethyl ether (4 × 100 mL), and the combined organic layers were washed with an aqueous solution of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3 M, 4 × 100 mL), water (2 × 100 mL), and a NaCl-saturated aqueous solution (2 × 100 mL) and dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After filtration, the solvent was removed under vacuum and the residue eluted on a silica gel column using petroleum ether as eluent to give the final product 1,3,4,5,6,7-hexamethylindene (14.3 g, 71.4 mmol, 65%) as white stable solid. <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.05 (s, 1H, H2), 3.42 (q, 1H, J(H,CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, H1), 2.51 (s, 6H, 4-CH<sub>3</sub>, 7-CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 6H, 5-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>), 1.26 (d, 3H, J(H,-CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, 1-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 146.50 (C3a), 139.73 (C1a), 139.16 (C3), 137.84 (C2), 133.84 (C5), 131.95 (C4), 129.99 (C7), 127.38 (C6), 42.18 (C1), 18.81 (3-CH<sub>3</sub>), 16.31 (1-CH<sub>3</sub>, 5-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>), 15.66 (4-CH<sub>3</sub>, 7-CH<sub>3</sub>). Anal. Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>: C, 89.94; H, 10.06. Found: C, 89.95; H, 10.26.

**Preparation of 1,3,4,5,6,7-Hexamethylindan-2-one.** The intermediate product 1,3,4,5,6,7-hexamethylindan-2-ol was prepared following the same procedure utilized for the preparation of 4,5,6,7-tetramethylindan-2-ol described above. On reacting 1,3,4,5,6,7-hexamethylindene (11.0 g, 55.0 mmol) with a THF solution of diborane (100 mL, 50.0 mmol), we obtained 1,3,4,5,6,7-hexamethylindan-2-ol (9.6 g, 44 mmol, yield 80%). 1,3,4,5,6,7-Hexamethylindan-2-one was obtained by oxidation with chromic acid following the same procedure described for 4,5,6,7-tetramethylindan-2-one. The reaction of 1,3,4,5,6,7-hexamethylindan-2-ol (4.4 g, 20.1 mmol) with chromic acid solution (4 × 108 mL) in diethyl ether (240 mL) gave 1,3,4,5,6,7-hexamethylindan-2-one (1.74 g, 8.04 mmol, yield 40%) as a white stable solid. <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.45 (q, 2H, J(H,CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, H1, H3), 2.25 (s, 6H, 5-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 6H, 4-CH<sub>3</sub>, 7-CH<sub>3</sub>), 1.44 (d, 6H, J(H,-CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, 1-CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 222.38 (C2), 138.18 (C1a, C3a), 134.59 (C4, C7), 129.82 (C5, C6), 47.73 (C1, C3), 19.31 (1-CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>3</sub>), 16.32 (4-CH<sub>3</sub>, 7-CH<sub>3</sub>), 16.05 (5-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>). Anal. Calcd for C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O: C, 83.27; H, 9.32. Found: C, 82.81; H, 9.58.

Finally, complex **5** was prepared using the same procedure described for **4**. The reaction of 1,3,4,5,6,7-hexamethylindan-2-

(49) Marshall, P. A.; Prager, R. H. *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 1251–1260.

(50) Heldeweg, R. F.; Hogeveen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6040–6042.

one (1.0 g, 4.6 mmol with ferrocene (0.876 g, 4.7 mmol) and *t*-BuLi (2.77 mL, 1.7 M in pentane, 4.7 mmol) gave 1,3,4,5,6,7-hexamethyl-2-Fc-indan-2-ol (0.608 g, 1.51 mmol, 33%) as a yellow stable solid. The latter (0.5 g, 1.24 mmol) was dissolved under argon in 150 mL of anhydrous toluene, a catalytic amount of *p*-toluenesulfonic acid (10 mg, 0.052 mmol) was added, and the resulting solution was stirred at room temperature for 5 h. Subsequently the mixture was washed with an aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> (3 × 50 mL), dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and filtered. The solvent was removed under vacuum to give **5** (0.457 g, 1.19 mmol, 96%). Crystals suitable for X-ray analysis were grown from slow diffusion of *n*-pentane into a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution at -30 °C. <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 4.51 (m, 1H, Ha), 4.47 (m, 1H, Ha'), 4.32 (m, 2H, Hb, Hb'), 4.11 (s, 5H, Cp), 3.57 (q, 1H, J(H,-CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, H1), 2.60 (s, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), 2.53 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3H, 5-CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>), 1.15 (d, 3H, J(H,-CH<sub>3</sub>) = 7 Hz, 1-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 145.14 (C7a), 143.43 (C2), 140.93 (C3a), 133.74 (C5), 133.37 (C3), 131.12 (C6), 127.78 (C7), 126.51 (C4), 81.39 (Cj), 69.35 (Ca), 69.21 (Cb'), 68.95 (CCp), 67.94 (Cb), 67.68 (Ca'), 44.95 (C1), 17.53 (1-CH<sub>3</sub>), 16.89 (3-CH<sub>3</sub>), 16.11 (6-CH<sub>3</sub>), 16.03 (4-CH<sub>3</sub>), 15.86 (5-CH<sub>3</sub>), 16.47 (7-CH<sub>3</sub>). HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calcd for C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 384.1535; found, 384.1389. Anal. Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Fe: C, 78.13; H, 7.34. Found: C, 77.82; H, 7.46.

**Synthesis of Tetrafluoroborate Salts of Cations 1<sup>+</sup>–5<sup>+</sup>.** A typical preparation follows.

**[4][BF<sub>4</sub>].** Solid AgBF<sub>4</sub> (13.7 mg, 0.07 mmol) was added to a stirred solution of **4** (25 mg, 0.07 mmol) in diethyl ether (20 mL) at room temperature. After 0.5 h the solvent was removed under vacuum and the residue extracted in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL). After filtration through Celite, the volume of the dark extract was reduced under vacuum to ca. 1 mL, and diethyl ether (50 mL) was added. The dark red precipitate was then further purified from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/diethyl ether to give **[4][BF<sub>4</sub>]** (21.5 mg, 0.048 mmol, 68%). HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calcd for C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 356.1222; found, 356.1215. Anal. Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>FeBF<sub>4</sub>: C, 62.34; H, 5.46. Found: C, 62.13; H, 5.31.

**[1][BF<sub>4</sub>].** From **1** (60 mg, 0.20 mmol) and AgBF<sub>4</sub> (38.9 mg, 0.2 mmol): 24 mg, 0.062 mmol, 31%. HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calcd for C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 300.0596; found, 300.0665. Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>FeBF<sub>4</sub>: C, 58.97; H, 4.17. Found: C, 58.62; H, 4.06.

**[2][BF<sub>4</sub>].** From **2** (90 mg, 0.3 mmol) and AgBF<sub>4</sub> (58.4 mg, 0.3 mmol): 75 mg, 0.19 mmol, 63%. HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calcd for C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 300.0596; found, 300.0645. Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>FeBF<sub>4</sub>: C, 58.97; H, 4.17. Found: C, 58.79; H, 4.29.

**[3][BF<sub>4</sub>].** From **3** (50 mg, 0.13 mmol) and AgBF<sub>4</sub> (25.3 mg, 0.13 mmol): 22 mg, 0.047 mmol, 36%. HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calcd for C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 384.1535; found, 384.1058. Anal. Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>FeBF<sub>4</sub>: C, 63.73; H, 5.99. Found: C, 63.32; H, 6.12.

**[5][BF<sub>4</sub>].** From **5** (90 mg, 0.23 mmol) and AgBF<sub>4</sub> (45 mg, 0.23 mmol): 58 mg, 0.12 mmol, 52%. HRMS (ESI<sup>+</sup>): *m/z* calcd for C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>Fe (M<sup>+</sup>), 384.1535; found, 384.1381. Anal. Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>FeBF<sub>4</sub>: C, 63.73; H, 5.99. Found: C, 63.22; H, 6.02.

**Acknowledgment.** This work was supported by the Ministero dell'Università e della Ricerca (MUR) within PRAT 2006. CINECA (Consorzio di calcolo del Nord-Est, Casalecchio di Reno) is greatly acknowledged for the generous allocation of computational time on the IBM-SP5. We wish to gratefully acknowledge Mr. Samuele Zanatta for ESI-MS analysis.

**Supporting Information Available:** Cartesian coordinates of all the neutral and charged complexes; Kohn–Sham frontier molecular orbitals of the neutral and charged optimized complexes **1<sup>0/+1</sup>–5<sup>0/+1</sup>** (level: ZORA/TZP small frozen core); Kohn–Sham selected frontier molecular orbitals of the neutral and charged optimized complexes **1<sup>0/+1</sup>–5<sup>0/+1</sup>** (level: PCM-B3LYP/LANL2DZ, 6-31+G\*); complete ref 43. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

OM700673M





# Metal–Metal Electronic Coupling in *syn* and *anti* Stereoisomers of Mixed-Valent (FeCp)<sub>2</sub><sup>-</sup>, (RhL<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, and (FeCp)(RhL<sub>2</sub>)-*as*-Indacenediide Ions

Saverio Santi,<sup>\*[a]</sup> Laura Orian,<sup>[a]</sup> Christian Durante,<sup>[a]</sup> Eva Zsuzsanna Bencze,<sup>[a]</sup> Annalisa Bisello,<sup>[a]</sup> Alessandro Donoli,<sup>[a]</sup> Alberto Cecon,<sup>\*[a]</sup> Franco Benetollo,<sup>[b]</sup> and Laura Crociani<sup>[b]</sup>

**Abstract:** The extent of metal–metal electronic coupling was quantified for a series of *syn* and *anti* stereoisomers of (FeCp)<sub>2</sub><sup>-</sup>, (RhL<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> and (FeCp)(RhL<sub>2</sub>)- (L<sub>2</sub>=1,5-cyclooctadiene (cod), L=CO) *as*-indacenediide mixed-valent ions by spectroelectrochemical and DFT studies. The effect of the *syn/anti* orientation of the metal units with respect to the planar aromatic ligand indicates that electron transfer occurs through the bridge rather than through space.

The nature of the metal was found to be crucial: while homobimetallic diiron species are localised valence-trapped ions (Class II), the dirhodium analogues are almost delocalised mixed-valent ions (borderline and Class III).

**Keywords:** cyclopentadienyl ligands • iron • metal–metal interactions • mixed-valent compounds • rhodium

Finally, despite their redox asymmetry, even in the heterobimetallic iron–rhodium *as*-indacenediide complexes, strong metal–metal coupling is present. In fact, oxidation of the iron centre is accompanied by electron transfer from rhodium to iron and formation of a reactive 17-electron rhodium site. *syn* and *anti* Fe–Rh *as*-indacenediide complexes are rare examples of heterobimetallic systems which can be classified as borderline Class II/Class III species.

## Introduction

Intramolecular electron transfer is one of the most important chemical processes. A tremendous effort has been and currently is devoted to the study of organometallic molecules in which two metal centres are located in close proximity and connected by an organic spacer.<sup>[1,2]</sup> Electronic coupling may significantly modify the individual properties or results in the development of novel characteristics which are not present in the monometallic compounds. Indeed, it

is often sufficient to vary through simple reactions either the nature of the ancillary ligands of the metals or their redox state in order to induce new chemical and physical properties in the system.<sup>[3]</sup>

The greatest attention has been paid to complexes in which two equivalent metal moieties are bound through a hydrocarbon bridge, that is, homobimetallic complexes, whereas much less has been dedicated to heterobimetallic complexes.<sup>[1c,n,3],m,4a]</sup>

In complexes in which two transition metals are anchored to two cyclopentadienyl (Cp) rings, a variety of spacers connect the two Cp rings,<sup>[1d,n]</sup> in the most prominent of which the two rings are 1) directly linked by a  $\sigma$  bond (fulvalenyl);<sup>[4]</sup> 2) separated by saturated linkers –XR<sub>2</sub>– (X=C, Si, Ge);<sup>[5]</sup> 3) connected by unsaturated –(CH=CH)<sub>n</sub>–<sup>[6]</sup> or –(C≡C)<sub>n</sub>–<sup>[7]</sup> chains (molecular wires) or arylene groups –Ar–;<sup>[8]</sup> and 4) fused in rigid polycyclic aromatic systems (pentalene,<sup>[1n,9a–c,g]</sup> indacene,<sup>[1n,9d–h]</sup> dicyclopentanaphthalene<sup>[9i–k]</sup> dianions, etc.).

In bimetallic complexes and corresponding mixed-valent derivatives, exact knowledge of the geometric metal–metal distance  $r_g$  is essential for interpreting electron-transfer phenomena.<sup>[1j,3a,10]</sup> Owing to the flexibility of bimetallic complexes containing spacers of types 1–3 the intermetallic distance is not certain, because in solution the complexes may

[a] Prof. S. Santi, Dr. L. Orian, Dr. C. Durante, Dr. E. Z. Bencze, A. Bisello, A. Donoli, Prof. A. Cecon  
Dipartimento di Scienze Chimiche  
Università degli Studi di Padova  
via Marzolo 1, 35131 Padova (Italy)  
Fax: (+39)049-827-5239  
E-mail: saverio.santi@unipd.it

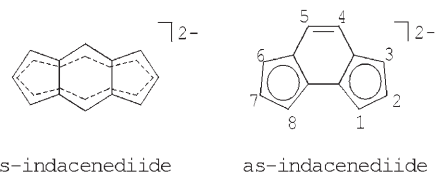
[b] Dr. F. Benetollo, Dr. L. Crociani  
CNR, Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici  
Corso Stati Uniti 4, 35127 Padova (Italy)

Supporting information (alternative synthesis of *syn*-Fe<sub>2</sub> and *anti*-Fe<sub>2</sub>; <sup>1</sup>H NMR spectra of *syn*-*anti*-Rh<sub>2</sub>, *syn*-*anti*-FeRh(cod) and *syn*-FeRh(CO)<sub>2</sub>; xyz coordinates of all the neutral and charged optimised complexes; and selected frontier orbitals of the neutral title compounds) for this article is available on the WWW under <http://www.chemeurj.org/> or from the author.

assume different conformations than that adopted in the crystal structure. Moreover, when the linker is of type 2, it has been recently shown for a series of homobimetallic complexes that through-space electronic coupling may be of importance.<sup>[5a]</sup>

In contrast, in the case of fused polycyclic systems of type 4, the possibility of formation of stable *anti* and *syn* stereoisomers exists: in the former the two metal groups are located on opposite sides of the bridge, while in the latter the two metal units are on the same side. The rigidity of the bridging ligand causes the *syn* or *anti* configuration to be fixed, even in solution, because *syn-anti* isomerisation is difficult. The distance  $r_g$  ought to be different in the two stereoisomers,<sup>[11]</sup> whereas the true electron transfer distance  $r_{ab}$  may be equal to or shorter than  $r_g$ . Comparison between the two parameters is important to evaluate charge delocalisation in the whole complex.<sup>[10]</sup>

The results obtained for several bimetallic model complexes indicate that *s*- and *as*-indacenediide spacers (Scheme 1) are particularly effective in promoting metal-metal interaction.<sup>[9e,g]</sup>



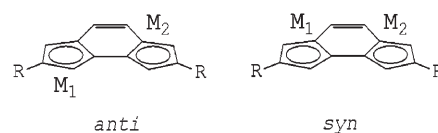
Scheme 1.

Among the homobimetallic compounds, those containing two FeCp redox centres are the most investigated, principally because of the stability of the neutral and oxidised species. Generally, however, results are restricted to complexes in which the two FeCp or FeCp\* (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) groups are located *anti* with respect to the plane of the indacenyl spacer, likely for steric reasons. Thus, information on the intramolecular communication in these important model compounds is limited to the *anti* stereoisomers.<sup>[9g,h]</sup> Consequently, the availability of *syn* and *anti* (FeCp)<sub>2</sub> indacenyl isomers is desirable for comparing the magnitude of the metal-metal electronic coupling in complexes which differ only in their stereochemistry.

Successful synthesis of pairs of stereochemical isomers is largely dependent on the synthetic procedure. A few years ago we succeeded in preparing mixtures of *syn* and *anti* isomers of *s*- and *as*-(RhL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-indacenediide complexes in which the relative percentage of the two isomers depends on the nature of the ancillary ligand L.<sup>[9f]</sup>

Here we report on rhodium-rhodium electronic coupling in the corresponding mixed-valent cations. In addition, we have now prepared mixtures of *syn* and *anti* *as*-indacenediide-(FeCp)<sub>2</sub> isomers by a two step thermophotocatalytic synthesis that is effective in transferring two FeCp groups to the *as*-indacene dianion. Iron-iron electronic coupling was also investigated.

This contribution describes the results of cyclic voltammetry and near- and mid-IR spectroscopy of iron and rhodium indacenyl mixed-valent cations obtained by spectroelectrochemistry from the neutral precursors illustrated in Scheme 2 and Figure 1. The results for homobimetallic species are compared with those obtained for the heterobimetallic [FeCp(*as*-indacenediide)Rh(cod)] complexes to gain deeper insight into how the different disposition and nature



*anti*-Fe<sub>2</sub>, *syn*-Fe<sub>2</sub> M<sub>1</sub> = M<sub>2</sub> = FeCp; R = H  
*anti*-Rh<sub>2</sub>, *syn*-Rh<sub>2</sub> M<sub>1</sub> = M<sub>2</sub> = Rh(cod); R = CH<sub>3</sub>  
*anti*-FeRh(cod), *syn*-FeRh(cod) M<sub>1</sub> = Rh(cod); M<sub>2</sub> = FeCp; R = H  
*anti*-FeRh(CO)<sub>2</sub>, *syn*-FeRh(CO)<sub>2</sub> M<sub>1</sub> = Rh(CO)<sub>2</sub>; M<sub>2</sub> = FeCp; R = H

Scheme 2.

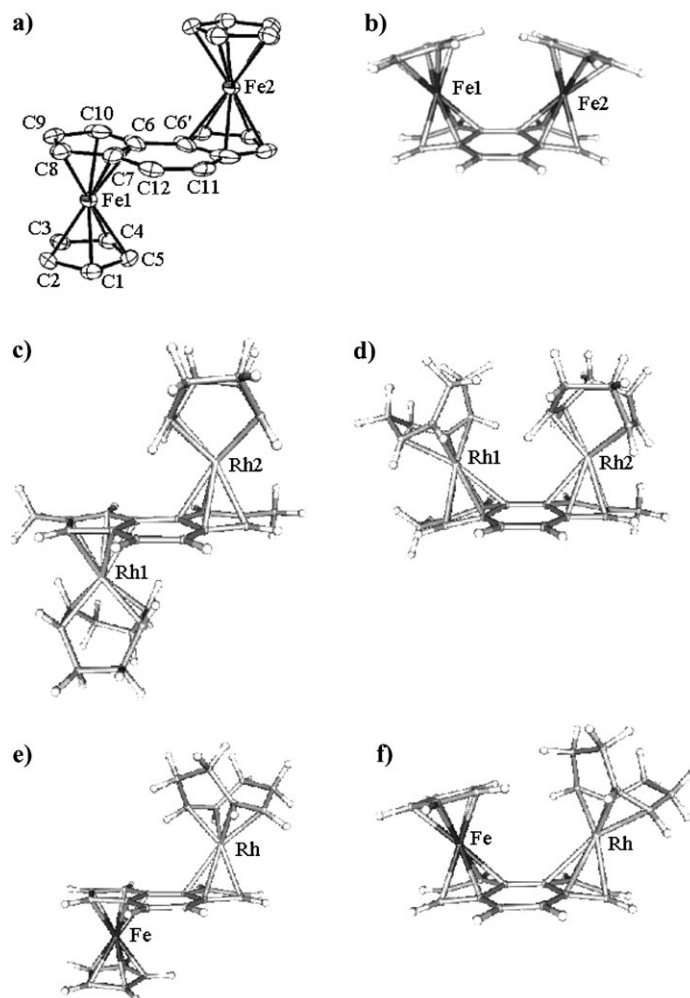


Figure 1. Molecular structures of a) *anti*-Fe<sub>2</sub> (X-ray), b) *syn*-Fe<sub>2</sub> (DFT optimised geometry), c) *anti*-Rh<sub>2</sub> (X-ray),<sup>[9f]</sup> d) *syn*-Rh<sub>2</sub> (X-ray),<sup>[9f]</sup> e) *anti*-FeRh(cod) (DFT optimised geometry) and f) *syn*-FeRh(cod) (DFT optimised geometry). Hydrogen atoms are not labelled for clarity.

of the metal moieties in the *syn* and *anti* isomers influence the degree of metal–metal electronic coupling.

Finally, the huge activation induced by oxidative electron transfer in the substitution of *cod* by two molecules of *CO* in the heterobimetallic  $[\text{FeCp}(\text{as-indacenediide})\text{Rh}(\text{cod})]^+$  is discussed.

The experimental results are rationalised by a DFT analysis of neutral and charged iron and rhodium model complexes.

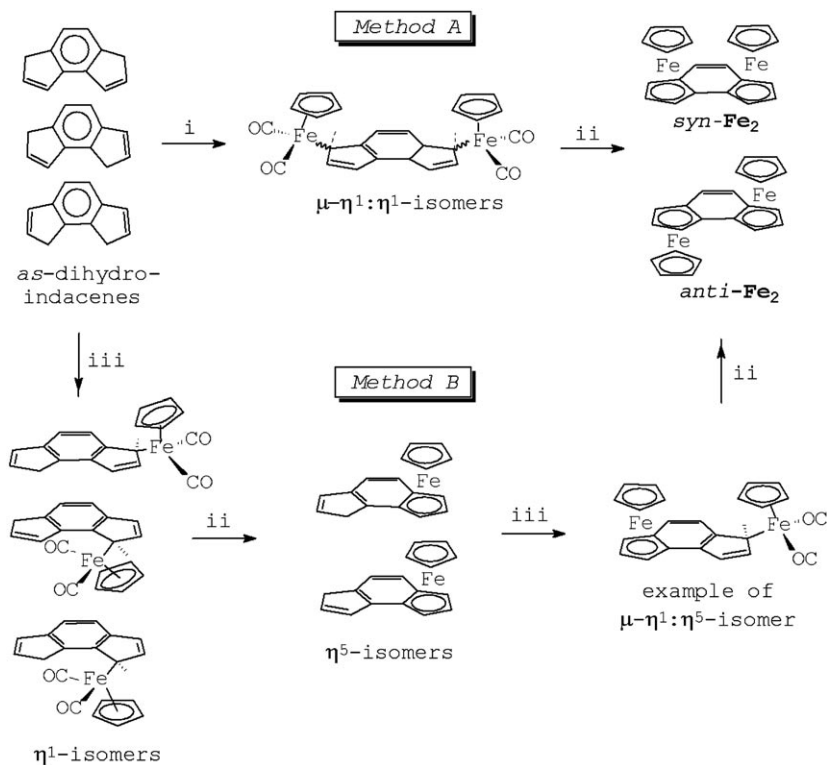
## Results and Discussion

### Synthesis and characterisation:

The most frequently adopted procedure to prepare bimetallic  $[(\text{FeCp})_2(\mu-\eta^5:\eta^5\text{-}i\text{-}as \text{ and } s\text{-indacenediide})]$  complexes is the reaction of the indacenyl dianion with  $[\text{Fe}(\text{acac})\text{Cp}]^{[9g]}$  (*acac* = acetylacetonate) or  $\text{Cp}^-/\text{FeCl}_2$ .<sup>[12]</sup> The net result is the sole formation of the *anti* isomer, while, to the best of our knowledge, the *syn* isomer was never isolated. We used a different approach which consists of two distinct thermal and photochemical steps. An efficient synthesis of  $[\text{FeCp}(\eta^5\text{-indenyl})]$  complex was achieved some time ago through a sequence which proceeds through an initial thermal step providing the  $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}(\eta^1\text{-indenyl})]$  adduct<sup>[13a,b]</sup> followed by photochemical  $\eta^1 \rightarrow \eta^5$  conversion with concurrent elimination of two molecules of *CO*.<sup>[13c,d]</sup> We adopted this method for transferring the *FeCp* unit to both *Cp* rings of the *as*-indacenediide ligand to give a *syn/anti* isomer mixture (Scheme 3).

In the first step (Method A) double deprotonation of *as*-dihydroindacene followed by addition of  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cp})\text{I}]$  gave an mixture of  $[(\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cp}))_2(\mu-\eta^1:\eta^1\text{-}i\text{-}as\text{-indacenediide})]$  isomers. Photochemical decarbonylation was monitored by IR spectroscopy until disappearance of the *CO* bands and formation of a 3:1 mixture of *anti*- and *syn*- $[(\text{FeCp})_2(\mu-\eta^5:\eta^5\text{-}i\text{-}as\text{-indacenediide})]$  isomers (*anti-Fe*<sub>2</sub> and *syn-Fe*<sub>2</sub>). Purification by chromatography yielded the pure *anti* isomer and a 1:1.5 mixture of *anti* and *syn* isomers, as shown by the <sup>1</sup>H NMR spectrum (Figure 2). In an alternative synthetic sequence (Method B of Scheme 3), stepwise addition of two *FeCp* units was employed (see the Supporting Information).

The spectra of *anti-Fe*<sub>2</sub> and *syn-Fe*<sub>2</sub> are similar but slightly shifted relative to each other. In particular, the *Cp* protons of the *syn* isomer are shifted downfield with respect to those



Scheme 3. Synthesis of *anti-Fe*<sub>2</sub> and *syn-Fe*<sub>2</sub>. i) 1.2.2 equiv *t*BuLi in THF, *T* = −50 °C, 1 h; 2.2 equiv of  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cp})\text{I}]$  in THF, −78 °C, 2 h. ii) *hν* in methylcyclohexane, *T* = 20 °C, 2 h. iii) 1.1.1 equiv of *t*BuLi in THF, *T* = −50 °C, 1 h 30 min; 2.1 equiv of  $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cp})\text{I}]$  in THF, *T* = −78 °C, 3 h 30 min.

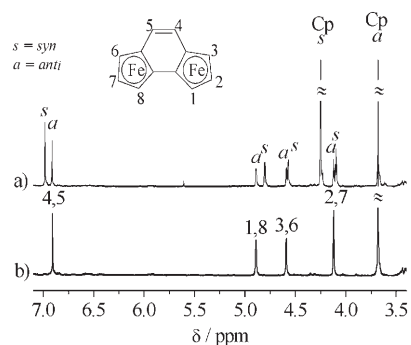


Figure 2. <sup>1</sup>H NMR spectra in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  of a) 1.5:1 mixture of *syn-Fe*<sub>2</sub> and *anti-Fe*<sub>2</sub> and b) *anti-Fe*<sub>2</sub>.

of the *anti* isomer due to the effect of magnetic anisotropy of the ring current induced by one *Cp* ring on the adjacent one. The X-ray structure of the *anti* isomer (Figure 1 a) allowed univocal determination of its stereochemistry and identification of the <sup>1</sup>H NMR signals of both isomers.

The syntheses of *anti*- $[(\text{Rh}(\text{cod}))_2(\mu-\eta^5:\eta^5\text{-}2,7\text{-dimethyl-}i\text{-}as\text{-indacenediide})]$  (*anti-Rh*<sub>2</sub>),<sup>[9f]</sup> *syn*- $[(\text{Rh}(\text{cod}))_2(\mu-\eta^5:\eta^5\text{-}2,7\text{-dimethyl-}i\text{-}as\text{-indacenediide})]$  (*syn-Rh*<sub>2</sub>),<sup>[9f]</sup> *anti*- $[\text{FeCp}(\mu-\eta^5:\eta^5\text{-}i\text{-}as\text{-indacenediide})\text{Rh}(\text{cod})]$  (*anti-FeRh(cod)*)<sup>[9e]</sup> and *syn*- $[\text{FeCp}(\mu-\eta^5:\eta^5\text{-}i\text{-}as\text{-indacenediide})\text{Rh}(\text{cod})]$  (*syn-FeRh(cod)*)<sup>[9e]</sup> were previously described.<sup>[9e]</sup> In the case of *syn-Rh*<sub>2</sub> and *anti-Rh*<sub>2</sub> the *syn:anti* ratio depends on the nature of the an-

Table 1. Electrochemical data.<sup>[a, m]</sup>

Entry	Complex	$E_p^1$	$E_p^2$	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	$E_p^1 - E_{p/2}^1$	$E_p^2 - E_{p/2}^2$	$\Delta E_{1/2}$	$K_c$
i	<i>anti</i> -Fe <sub>2</sub> <sup>[b]</sup>	0.147	0.785	0.116	0.756	0.061	0.058	0.640	$9.3 \times 10^{10}$
ii	<i>anti</i> -Fe <sub>2</sub> <sup>[c, e]</sup>	0.279	0.764	0.248	0.735	0.063	0.059	0.487	$2.4 \times 10^8$
iii	<i>syn</i> -Fe <sub>2</sub> / <i>anti</i> -Fe <sub>2</sub> <sup>[b]</sup>	0.129	0.759	0.099	0.730	0.060	0.059	0.630	$7.0 \times 10^{10}$
iv	<i>syn</i> -Fe <sub>2</sub> / <i>anti</i> -Fe <sub>2</sub> <sup>[c, f]</sup>	0.292	0.764	0.261	0.735	0.063	0.059	0.475	$1.5 \times 10^8$
v	<i>anti</i> -Rh <sub>2</sub> <sup>[b, g]</sup>	0.26	0.65	–	–	–	–	0.39 <sup>[h]</sup>	$5.1 \times 10^6$
vi	<i>syn</i> -Rh <sub>2</sub> <sup>[b, g]</sup>	0.087	0.415	0.052	–	0.070	–	0.328 <sup>[h]</sup>	$4.4 \times 10^5$
vii	<i>anti</i> -Rh <sub>2</sub> / <i>syn</i> -Rh <sub>2</sub> <sup>[c]</sup>	0.380	0.190	0.345	0.143	0.070	0.094	0.190	$1.8 \times 10^3$
viii	<i>syn</i> / <i>anti</i> -FeRh(cod) <sup>[b, i]</sup>	0.173	0.870	0.136	0.815	0.075	0.110	–0.556	–
ix	<i>syn</i> / <i>anti</i> -FeRh(cod) <sup>[c]</sup>	0.232	0.786	0.197	0.753	0.070 <sup>[j]</sup>	0.067 <sup>[j]</sup>	–	$3.3 \times 10^9$
x	<i>syn</i> / <i>anti</i> -FeRh(CO) <sub>2</sub> <sup>[c]</sup>	0.355	1.121	0.317	–	0.075	– <sup>[k]</sup>	–	–
xii	<i>anti</i> -FeRh(cod) <sup>[d, j]</sup>	0.420	0.920	0.380	–	0.074	–	0.500 <sup>[h]</sup>	$3.9 \times 10^8$
xiii	<i>syn</i> / <i>anti</i> -FeRh(CO) <sub>2</sub> <sup>[d, j]</sup>	0.544	1.039	0.502	–	0.080 <sup>[l]</sup>	– <sup>[l]</sup>	–	–

[a] Solvent CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, scan rate 0.5 V s<sup>-1</sup> unless otherwise indicated; all potential are in volts relative to SCE;  $T=20^\circ\text{C}$ ;  $E_{p/2}$  is the half-peak potential;  $E_{1/2} = (E_p + E_{p/2})/2$ ;  $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1$ ;  $K_c$  is the comproportionation constant for the equilibrium given in Equation (1). Supporting electrolyte 0.1 mol dm<sup>-3</sup>: [b] *n*Bu<sub>4</sub>NB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, [c] *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, [d] *n*Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, [e] At a scan rate of 50 V s<sup>-1</sup>. [f] At a scan rate of 5 V s<sup>-1</sup>. [g] At a scan rate of 0.1 V s<sup>-1</sup>. [h]  $\Delta E_p$  value. [i] At a scan rate of 20 V s<sup>-1</sup>. [j] In THF.<sup>[9f]</sup> [k]  $E_{pa}^2 - E_{pc}^2 = 0.276$  V. [l]  $E_{pa}^2 - E_{pc}^2 = 0.195$  V. [m] The oxidation waves of entries i–iv, vi and ix–xii are fully reversible ( $i_{pc}/i_{pa} \geq 0.95$ ) determined by means of the Nicholson expression (*Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351), as are the first waves of entries vii, viii and xi. The second waves of entries vii and viii have  $i_{pc}/i_{pa}$  of 0.8 and approximately 0, respectively, while for entry v the current ratios were not determined (see Figure 3 e).

cillary ligand L, and is in favour of the *syn* isomer (2:1) when L is cod.

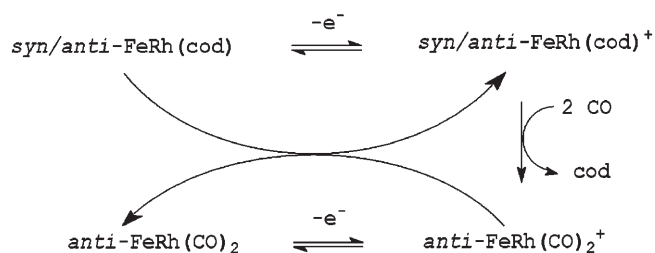
The FeCp-transfer procedure adopted for *anti*-Fe<sub>2</sub> and *syn*-Fe<sub>2</sub> was used for the preparation of *syn*-FeRh(cod) and *anti*-FeRh(cod).<sup>[9e]</sup>

In the iron–rhodium complexes substitution of cod with CO under mild conditions (20 °C, 1 atm) failed and the carbonylated product was obtained under more forcing conditions (50 °C, 10 atm). In contrast, in *anti*-Rh<sub>2</sub> and *syn*-Rh<sub>2</sub> cod could be easily displaced by CO even at –78 °C.<sup>[9f]</sup> It appears, therefore, that in the heterobimetallic complexes the presence of one FeCp group switches off the substitution reaction at rhodium.<sup>[9e]</sup> As significant electronic coupling has been observed for *anti*-FeRh(cod)<sup>+</sup><sup>[9e]</sup> we tried to promote the reaction by oxidative activation by adding an equimolar amount of [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COMe)(Cp)]BF<sub>4</sub> to a 1:1 *syn*/*anti* mixture in dichloromethane saturated with CO at –25 °C. The aim was to generate the radical cation, which is expected to be more reactive with respect to the substitution of cod in an associative path. In fact, substitution of cod by two CO molecules, monitored by IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, took place to give the neutral *anti*-FeRh(CO)<sub>2</sub>, identified by comparison with an authentic sample. Unexpectedly, only traces of *syn*-FeRh(CO)<sub>2</sub> were present.<sup>[15]</sup>

The carbonylation reaction may also proceed quantitatively and rapidly by using trace amounts of the oxidant. This indicates that oxidation leads to rapid and efficient cod substitution by an electron-transfer-catalysed (ETC)<sup>[16]</sup> pathway to afford *anti*-FeRh(CO)<sub>2</sub>. Under the same conditions the reaction was also carried out in an IR-spectroelectrochemical experiment with *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> as supporting electrolyte. Initial appearance of the carbonyl stretching bands of *anti*-FeRh(CO)<sub>2</sub> was recorded when oxidation was maintained at the onset potential of the first wave (see Table 1 for electrochemical data).

These results clearly indicate that, in the carbonylation of *syn*- and *anti*-FeRh(cod), catalytic activation by oxidative

electron transfer must be accompanied by *syn*–*anti* isomerisation. The ETC process can be rationalised by comparing the oxidation potentials (Table 1): the carbonyl complexes are oxidised at a potential 130 mV more positive than the cod complexes. Consequently, *syn*- and *anti*-FeRh(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup> can oxidise the starting complexes and are themselves reduced in the catalytic cycle depicted in Scheme 4.



Scheme 4.

Notably, *syn*-to-*anti* isomerisation is a rarely observed process.<sup>[11]</sup> We showed that carbonylation of neutral *syn*-Rh<sub>2</sub>/*anti*-Rh<sub>2</sub> mixture takes place with retention of configuration and isomer ratio.<sup>[9f]</sup> Therefore, the oxidative conditions appear to be responsible for isomerisation. As previously reported for heterobimetallic [Cr(CO)<sub>3</sub>(μ-η:η-indenyl)Rh(nbd)] (nbd = norbornadiene) a similar isomerisation takes place, but only in the presence of catalytic amounts of ML<sub>2</sub><sup>+</sup> cations.<sup>[11b]</sup>

**<sup>103</sup>Rh NMR spectroscopy:** Coupling of the <sup>103</sup>Rh nucleus with the protons of cod in *syn*-Rh<sub>2</sub>,<sup>[17]</sup> *anti*-Rh<sub>2</sub>,<sup>[17]</sup> *anti*-FeRh(cod) and *syn*-FeRh(cod), and with H2 in *anti*-FeRh(CO)<sub>2</sub> and *syn*-FeRh(CO)<sub>2</sub>, enabled the measurement of <sup>103</sup>Rh chemical shifts (Table 2). The δ(<sup>103</sup>Rh) values of all the complexes are typical of η<sup>5</sup> coordination of the Cp ring.<sup>[17]</sup> More interestingly, the chemical shifts of the *syn* complexes al-



Table 2.  $^{103}\text{Rh}$  NMR chemical shifts.<sup>[a,b]</sup>

Complex	$\delta(^{103}\text{Rh})$ [ppm]
<i>anti</i> - <b>Rh</b> <sub>2</sub>	−552 <sup>[c]</sup>
<i>syn</i> - <b>Rh</b> <sub>2</sub>	−457 <sup>[c]</sup>
<i>anti</i> - <b>FeRh(cod)</b>	−598
<i>syn</i> - <b>FeRh(cod)</b>	−481
<i>anti</i> - <b>FeRh(CO)</b> <sub>2</sub>	−1119
<i>syn</i> - <b>FeRh(CO)</b> <sub>2</sub>	−1081

[a]  $T = 300$  K. [b] [ $\text{D}_6$ ]acetone. [c]  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

lowed assignment of the metal configuration of the *syn* and *anti* heterobimetallic isomers. In fact, as observed for the  $^1\text{H}$  chemical shift of  $\text{C}_5\text{H}_5$  in the spectra of *anti*-**Fe**<sub>2</sub> and *syn*-**Fe**<sub>2</sub>, the  $\delta(^{103}\text{Rh})$  of *syn* complexes are shifted downfield with respect to those of the *anti* isomers due to the effect of the magnetic anisotropy of the nuclear electronic current induced by one rhodium group on the adjacent one.

**Electrochemical data:** The anodic behaviour of all the complexes investigated (Table 1) in cyclic voltammetry (CV) experiments in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ mol dm}^{-3} n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  in the range of potential scan rates of  $0.1 < \nu < 50 \text{ Vs}^{-1}$ , displays two one-electron waves which, except for *anti*-**Fe**<sub>2</sub>, are fully reversible in the Nernstian and chemical senses (Figure 3 a–c).

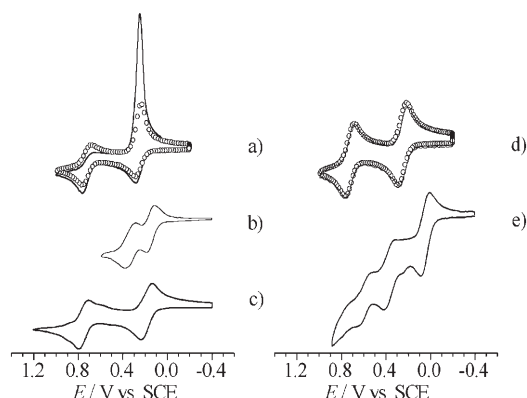


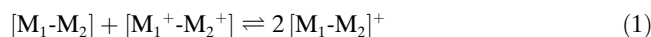
Figure 3. Cyclic voltammograms in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at a gold disc electrode (diameter 0.5 mm),  $T = 20^\circ\text{C}$ : a)  $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  *anti*-**Fe**<sub>2</sub> (line) and 1:1 mixture of  $2.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  *anti*-**Fe**<sub>2</sub> and *syn*-**Fe**<sub>2</sub> (open circles) with  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , scan rate  $\nu = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ ; b) 2:1 mixture of  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  *anti*-**Rh**<sub>2</sub> and *syn*-**Rh**<sub>2</sub>, scan rate  $\nu = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ ; c) 1:1 mixture of  $8.4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  *anti*-**FeRh(cod)** and *syn*-**FeRh(cod)**, scan rate  $\nu = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ ; d)  $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  *anti*-**Fe**<sub>2</sub> (line) and 1:1 mixture of  $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  *anti*-**Fe**<sub>2</sub> and *syn*-**Fe**<sub>2</sub> (open circles) with  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} n\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ , scan rate  $\nu = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$ ; e) 2:1 mixture of  $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  *anti*-**Rh**<sub>2</sub> and *syn*-**Rh**<sub>2</sub> with  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} n\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ , scan rate  $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ .

The second oxidation wave of *anti*-**Fe**<sub>2</sub> in fact corresponds to a chemically irreversible and not a diffusion-controlled process at potential scan rates below  $50 \text{ Vs}^{-1}$  with a typical stripping peak as cathodic counterpart of the first wave. This indicates that the dication *anti*-**Fe**<sub>2</sub><sup>2+</sup> produced at the second wave precipitates on the gold electrode.

The cyclic voltammetry of a 1:1 mixture of *anti*-**Fe**<sub>2</sub> and *syn*-**Fe**<sub>2</sub> exhibits oxidation potentials almost identical to

those of a pure sample of *anti*-**Fe**<sub>2</sub>, and this suggests that the thermodynamic features of the two isomers are equivalent. At lower concentrations of *anti*-**Fe**<sub>2</sub><sup>2+</sup>, the stripping peak is less pronounced and disappears at lower scan rate ( $5 \text{ Vs}^{-1}$ ). In contrast, the oxidation of *syn*-**Fe**<sub>2</sub> is predominantly a diffusion-controlled process.

Using  $n\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (Figure 3 d) increases the solubility of *anti*-**Fe**<sub>2</sub><sup>2+</sup>, and the corresponding redox process becomes diffusion-controlled and fully reversible. Interestingly, the separations  $\Delta E_{1/2}$  between the two one-electron waves of pure *anti*-**Fe**<sub>2</sub> and of the isomer mixture increase by 150 mV when the anion is changed from  $\text{BF}_4^-$  to  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ . The  $\Delta E_{1/2}$  values are almost identical (640 and 630 mV, respectively; Table 1), so that the stabilities of *anti*-**Fe**<sub>2</sub><sup>+</sup> and *syn*-**Fe**<sub>2</sub><sup>+</sup> are approximately the same. In fact, the  $\Delta E_{1/2}$  value allows determination of  $\Delta G_c$  and of the related comproportionation constant  $K_c$  (Table 1) for the equilibrium given in Equation (1).



Large values of  $K_c$  and  $\Delta E_{1/2}$  are essential requirements for isolation of a complex in its mixed-valent state, and the order of magnitude of  $K_c$  (ca.  $10^{11}$ ) found for *anti*-**Fe**<sub>2</sub><sup>+</sup> and *syn*-**Fe**<sub>2</sub><sup>+</sup> is indicative of their high thermodynamic stability with respect to disproportionation.<sup>[2]</sup>

For the *syn*-**Rh**<sub>2</sub> and *anti*-**Rh**<sub>2</sub> isomers, available in a 2:1 mixture, CV experiments in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  in the same range of potential scan rates revealed only two reversible waves (Figure 3 b). However, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  four reversible redox features appear in the anodic scan (Figure 3 e). The relative intensities of the waves enable assignment of the potential values to the corresponding isomers. Oxidation of *anti*-**Rh**<sub>2</sub> occurs at more positive potential than that of *syn*-**Rh**<sub>2</sub>. The  $\Delta E_{1/2}$  between the two one-electron waves increases by 200 and 140 mV, respectively, when the anion is changed from  $\text{BF}_4^-$  to  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ . As for the diiron isomers, the  $\Delta E_{1/2}$  values (390 and 330 mV, respectively; Table 1) are moderately susceptible to the stereochemical disposition of the Rh(cod) groups; the  $K_c$  values of *anti*-**Rh**<sub>2</sub> and *syn*-**Rh**<sub>2</sub> decrease from  $5.1 \times 10^6$  to  $4.4 \times 10^5$ . These values are much lower than those of *anti*-**Fe**<sub>2</sub> and *syn*-**Fe**<sub>2</sub> isomers.

The appearance of new waves in the CV of Figure 3 e is due to the different sensitivities of *anti*-**Rh**<sub>2</sub> and *syn*-**Rh**<sub>2</sub> to changing the electrolyte anion from  $\text{PF}_6^-$  to  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ . In fact, there is evidence that traditional anions such as  $\text{BF}_4^-$  and  $\text{PF}_6^-$  may react as nucleophiles with radical cations.<sup>[19a]</sup> Weakly coordinating anions with highly delocalised negative charges, such as  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ , allow nucleophilic attack on the radical cations to be minimised. In addition, they undergo much weaker ion pairing than the traditional anions in low-polarity solvents. These properties make it possible to manipulate the anodic  $\Delta E_{1/2}$  values, and the largest values are obtained in less polar solvents with low donor number.<sup>[19a]</sup> In the case of *anti*-**Rh**<sub>2</sub> and *syn*-**Rh**<sub>2</sub>, the variation of the electrolyte anion not only modifies the comproportionation thermodynamics of the redox equilibrium of Equation (1),

Table 3. NIR data.<sup>[a]</sup>

Cation	$\tilde{\nu}_{\max}^{[b]}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_{\max}$ [mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta G_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	$(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{obsd}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{calcd}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$H_{\text{ab}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\alpha$	$\Delta G^\ddagger$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Gamma$	
<i>anti</i> -Fe <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(13 840)	5025	765	–	2860	3130	430	0.085	72.4	0.09
<i>syn</i> -Fe <sub>2</sub> <sup>+</sup>	(13 270)	7170	395	–	3590	3740	460	0.064	114.0	0.04
<i>anti</i> -Rh <sub>2</sub> <sup>+[c]</sup>	–	6485	5175	–	1350	3560	3240 <sup>[d]</sup>	0.5	–	0.62
<i>syn</i> -Rh <sub>2</sub> <sup>+[c]</sup>	(11 360)	8660	2070	–	1830	4110	4330 <sup>[d]</sup>	0.5	–	0.56
<i>syn</i> -Rh <sub>2</sub> <sup>+[c]</sup>	(11 100)	8500	3790	–	2160	4070	4250 <sup>[d]</sup>	0.5	–	0.47
<i>syn,anti</i> -FeRh( <b>cod</b> ) <sup>+</sup>	(18 400)	6725	8065	4480	1960	3620	3360 <sup>[d]</sup>	0.5	–	0.46
<i>anti</i> -FeRh( <b>cod</b> ) <sup>+[e]</sup>	–	7580	2570	4030	2020	3380	3790 <sup>[d]</sup>	0.5	–	0.40
<i>syn,anti</i> -FeRh(CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	–	8790	2850	<sup>[f]</sup>	2070	–	–	–	–	–

[a] Solvent was CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, *T* = –20 °C; [b] ± 4 cm<sup>-1</sup>; values in parentheses are band energies in the visible region. [c] With *n*Bu<sub>4</sub>NB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> as supporting electrolyte. [d] Minimum value calculated by using equation  $H_{\text{ab}} = \tilde{\nu}_{\max}/2$ . [e] At –78 K in THF/*n*Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>.<sup>[9f]</sup> [f] Not measured due to irreversibility of the second wave.

but also enables us to distinguish the *syn* and *anti* isomers by mean of their oxidation potentials.

For the sake of comparison, we measured the anodic characteristics of a 1:1 mixture of *anti*-FeRh(**cod**) and *syn*-FeRh(**cod**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0.1 mol dm<sup>-3</sup> *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (Figure 3c). Their electrochemical and optical analyses in a different medium (THF/0.1 mol dm<sup>-3</sup> *n*Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>) were previously reported by us. Under those conditions the oxidation waves of the two isomers were clearly different, whereas in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> only two one-electron waves appeared, the second of which became chemically irreversible with *n*Bu<sub>4</sub>NB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> as supporting electrolyte. Thus, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> the two heterobimetallic isomers exhibit almost identical electrochemical behaviour, as in the case of diiron and dirhodium isomers. The values (Table 1) of  $\Delta E_{1/2}$  (560 mV) and  $K_c$  ( $3.3 \times 10^9$ ) are close to those found for the diiron complexes, and this suggests that the presence of at least one FeCp group coordinated to the *as*-indacenediide ligand confers quite similar stability towards disproportionation of the corresponding bimetallic cations [Eq. (1)].

The values of  $K_c$  and  $\Delta E_{1/2}$  determined by electrochemical measurements have been widely used for assessing the degree of electronic coupling in mixed-valent complexes. However, the electronic-coupling parameters derived from classical and semiclassical theoretical models<sup>[2a,b,h,k]</sup> and from electrochemical studies are frequently in poor agreement.<sup>[19]</sup> As previously reported<sup>[19]</sup> and also shown here, caution is needed in the interpretation of electrochemical data due to the considerable dependence of redox potential and reversibility on the nature of the solvent and supporting electrolyte. Much better results and agreement with the theoretical treatment are usually provided by optical investigations in the near-IR region where mixed-valent species typically absorb.

**Near-IR analysis:** The mixed-valent cations of homo- and heterobimetallic Fe–Fe, Rh–Rh and Fe–Rh complexes in both *syn* and *anti* configurations have been investigated in the near-IR, where they display a characteristic intervalence transition (IT) band. Particular attention is devoted to determining how the different nature and the stereochemical disposition of the metal groups influence the degree of the metal–metal electronic coupling.

The degree of electronic coupling  $H_{\text{ab}}$  between M<sub>1</sub> and M<sub>2</sub> determines the class of a mixed-valent system in the Robin and Day scheme.<sup>[2c]</sup> A system belongs to Class I when the metal centres are far apart or the M<sub>1</sub>–M<sub>2</sub> interaction is symmetry- or spin-forbidden ( $H_{\text{ab}} = 0$ ). In Class II systems the electronic coupling between M<sub>1</sub> and M<sub>2</sub> is weak or moderate and transfer of a unit charge  $\lambda$  (the reorganisation energy) occurs ( $2H_{\text{ab}} \ll \lambda$ ). In Class III systems electronic coupling is strong and the valence of the metals is delocalised ( $2H_{\text{ab}} \gg \lambda$ ); the transition does not involve net charge transfer and the system is better defined as an “average valence”.<sup>[2l]</sup>

In the Class II regime the IT bands in the near-IR region are weak and broad and the transition energy  $h\nu$  is equal to  $\lambda$ . The magnitude of  $H_{\text{ab}}$  and of the activation energy of the thermal electron transfer ( $\Delta G^\ddagger$ ) are related to the energy  $\tilde{\nu}_{\max}$ , intensity  $\epsilon_{\max}$ , and half-bandwidth  $(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{obsd}}$  of the IT absorption through the two-state, classical Marcus–Hush theory.<sup>[2a,b]</sup> The predicted  $(\Delta\nu_{1/2})_{\text{Hush}}$  is given by Equations (2) and (3), in which the redox asymmetry  $\Delta G_0$  is the energy difference between the two states M<sub>1</sub><sup>+</sup>-spacer-M<sub>2</sub> and M<sub>1</sub>-spacer-M<sub>2</sub><sup>+</sup> estimated from the  $E_{1/2}$  values (Table 3 and Table 4),  $\lambda$  the reorganisation energy and  $\tilde{\nu}_{\max}$  the energy required for optical electron transfer ( $E_{\text{op}}$ ).

$$(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{Hush}} [\text{cm}^{-1}] = [16 RT \ln 2 \lambda]^{1/2} \quad (2)$$

$$\lambda = \tilde{\nu}_{\max} - \Delta G_0 \quad (3)$$

The near-IR spectrum of pure *anti*-Fe<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/0.1 mol dm<sup>-3</sup> *n*Bu<sub>4</sub>NBPF<sub>6</sub> (Figure 4a, Table 3), obtained in a spectroelectrochemical experiment at applied potentials

Table 4. Solvent effects on the IT band for *anti*-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup> and *syn*-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup>.

	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN
$\epsilon_r$ <sup>[a]</sup>	7.52	9.1	35.9
DN <sup>[b]</sup>	21	1	14.6
$(1/n^2) - (1/\epsilon_r)$ <sup>[c]</sup>	0.372	0.382	0.526
$\tilde{\nu}_{\max}(\textit{anti}\text{-Rh}_2^+)$ <sup>[d]</sup>	5480	6485	6325
$\tilde{\nu}_{\max}(\textit{syn}\text{-Rh}_2^+)$ <sup>[d]</sup>	8240	8660	8820

[a] Relative permittivity (dielectric constant).<sup>[20]</sup> [b] Donor number.<sup>[20]</sup> [c]  $n$  is the refractive index.<sup>[20]</sup>  $\lambda$  ( $= \tilde{\nu}_{\max}$ ) is predicted to be linear with  $1/n^2 - 1/\epsilon_r$  by the classical two-state Hush theory.<sup>[2a,b]</sup> [d]  $\tilde{\nu}_{\max}$  in cm<sup>-1</sup> (± 4 cm<sup>-1</sup>).

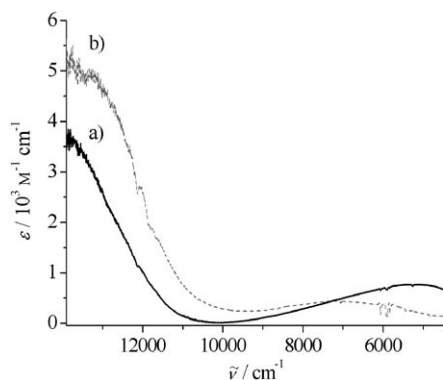


Figure 4. Near-IR spectroelectrochemistry at  $-25^{\circ}\text{C}$  and at applied potentials from 0.2 to 0.4 V ( $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ) of  $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  *anti*- $\text{Fe}_2^+$  (line) and of  $1.45 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  *anti*- $\text{Fe}_2^+$  and *syn*- $\text{Fe}_2^+$  (dotted line) with  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ .

from 0.2 to 0.4 V ( $T = -25^{\circ}\text{C}$ , scan rate  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ), showed the appearance of a weak Gaussian-shaped absorption band at  $5025 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 765 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ).

Under the same conditions, a 1:1 mixture of *anti*- $\text{Fe}_2^+$  and *syn*- $\text{Fe}_2^+$  exhibited a broad and less intense band whose deconvolution evidenced the presence of two distinct absorptions corresponding to *anti*- $\text{Fe}_2^+$  and, at higher energy, *syn*- $\text{Fe}_2^+$ . By subtracting the absorption of the *anti* isomer from the spectrum of the mixture, a well-defined band of the *syn*- $\text{Fe}_2^+$  isomer (Figure 4, Table 3) was obtained at  $7170 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 395 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ). Both of these bands are IT transitions typical of localised Class II mixed-valent species. In fact, the experimental half-bandwidths of the two isomers ( $(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{obsd}} = 2860$  and  $3590 \text{ cm}^{-1}$ ) and the calculated values ( $(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{calcd}} = 3131$  and  $3740 \text{ cm}^{-1}$ ) are quite similar. Brunshwig, Creutz and Sutin proposed a criterion based on the observed and calculated half-bandwidths,<sup>[2k]</sup> according to Equation (4).

$$\Gamma = 1 - (\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{obsd}} / (\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{calcd}} \quad (4)$$

The magnitude of  $\Gamma$  enables classification of a mixed-valent species:  $0 < \Gamma < 0.1$  for weakly coupled Class II systems,  $0.1 < \Gamma < 0.5$  for moderately coupled Class II systems,  $\Gamma \approx 0.5$  for borderline Class II/III systems and  $\Gamma > 0.5$  for delocalised Class III systems.

These results demonstrate that *anti*- $\text{Fe}_2^+$  ( $\Gamma = 0.088$ ) and *syn*- $\text{Fe}_2^+$  ( $\Gamma = 0.041$ ) are weakly coupled Class II systems. Thus, the electronic coupling  $H_{\text{ab}}$  can be calculated by the Hush equation [Eq. (5)].<sup>[2a,b]</sup>

$$H_{\text{ab}} = \frac{0.0205 (\epsilon_{\text{max}} \tilde{\nu}_{\text{max}} \Delta\tilde{\nu}_{1/2})^{1/2}}{r_{\text{ab}}} \quad (5)$$

Here  $r_{\text{ab}}$  is the true electron-transfer distance. When electronic coupling is significant,  $r_{\text{ab}}$  can be considerably shorter than the geometric distance  $r_{\text{g}}$ . By using the DFT computed

iron–iron distances (Table 5) in *anti*- $\text{Fe}_2^+$  and *syn*- $\text{Fe}_2^+$  of 5.29 and 4.63 Å, respectively, we estimate the lower limits of  $H_{\text{ab}}$  to be 426 and 459  $\text{cm}^{-1}$ . The delocalisation coefficients  $\alpha$ , defined in Equation (6), of 0.085 and 0.064 indicate that the degree of valence delocalisation in the ground state (i.e., the fraction of valence electronic charge transferred) is small and only slightly different in the two isomers. More accurate values of  $H_{\text{ab}}$  should be obtainable by estimating the true distance  $r_{\text{ab}}$ .<sup>[3a,10a]</sup> However, if  $r_{\text{ab}}$  in *anti*- $\text{Fe}_2^+$  and *syn*- $\text{Fe}_2^+$  were significantly shorter than  $r_{\text{g}}$ , the revised  $H_{\text{ab}}$  values should still be close to those expected for a moderate metal–metal interaction, according to the  $\Gamma$  values and the weakness of the IT bands. In addition, in Class II systems electron transfer can occur by thermal activation and the activation energy  $\Delta G^{\ddagger}$  is given by Equation (7),<sup>[2h,k]</sup> which provides  $\Delta G^{\ddagger}$  of 72.4 and 114.0  $\text{kJ mol}^{-1}$  for *anti*- $\text{Fe}_2^+$  and *syn*- $\text{Fe}_2^+$ , respectively.

$$\alpha = \frac{H_{\text{ab}}}{\tilde{\nu}_{\text{max}}} \quad (6)$$

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{\lambda}{4} - H_{\text{ab}} + \frac{H_{\text{ab}}^2}{\lambda} \quad (7)$$

These outcomes together with the  $\Gamma$  and  $\alpha$  values reveal that electron transfer occurs slightly, but definitely more, efficiently when the FeCp groups are in an *anti* conformation despite the closer proximity of the two metals in the *syn* isomer. Hence, intramolecular electron transfer from  $\text{Fe}^{\text{II}}$  to  $\text{Fe}^{\text{III}}$  occurs mainly through the *as*-indacenediide bridge rather than through space.

Significantly different results are obtained on analysing the optical data of *anti*- $\text{Rh}_2^+$  and *syn*- $\text{Rh}_2^+$ . As shown in Figure 3b and d, use of the opportune supporting electrolyte, that is,  $n\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ , is crucial to selectively oxidise the *syn* isomer. Near-IR spectroelectrochemical experiments ( $T = -25^{\circ}\text{C}$ , scan rate  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ) were carried out with a 2:1 mixture of *anti*- $\text{Rh}_2^+$  and *syn*- $\text{Rh}_2^+$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $n\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ . The potential was maintained at the onset value of the first wave corresponding to the *syn*- $\text{Rh}_2^{0/+}$  redox couple (Figure 5a and b; Table 3).

The spectrum displays a quite intense absorption band ( $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 8500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 3790 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) and a second absorption at higher energy ( $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 11100$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 2600 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ). On increasing the applied potential to the value corresponding to the *anti*- $\text{Rh}_2^{0/+}$  redox couple, a third more intense and narrower band appears at lower energy (Figure 5c–f and h; Table 3;  $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 6485 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 5175 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ). The discrepancy between the experimental and calculated half-bandwidths,  $(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{obsd}} = 2160$  and  $(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{calcd}} = 4070 \text{ cm}^{-1}$  for *syn*- $\text{Rh}_2^+$ , 1350 and 3560  $\text{cm}^{-1}$  for *anti*- $\text{Rh}_2^+$ , requires that these two isomeric cations are not weakly coupled Class II mixed-valent species and that the electronic coupling  $H_{\text{ab}}$  cannot be calculated by Equation (5). Moreover, the values of  $\Gamma$  (Table 3) obtained for *syn*- $\text{Rh}_2^+$  (0.47–0.56) and *anti*- $\text{Rh}_2^+$  (0.62) reveal that *syn*- $\text{Rh}_2^+$  is an almost delocalised borderline Class II/III system,

Table 5. Selected interatomic distances [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] of *anti*- $\text{Fe}_2^{0/+}$ , *syn*- $\text{Fe}_2^{0/+}$ , *anti*- $\text{H-Rh}_2^{0/+}$ , *syn*- $\text{H-Rh}_2^{0/+}$ , *anti*- $\text{FeRh}(\text{cod})^{0/+}$  and *syn*- $\text{FeRh}(\text{cod})^{0/+}$ . Where available, crystallographic data of similar complexes are given in italics.

	<i>anti</i> - $\text{Fe}_2$		<i>anti</i> - $\text{Fe}_2^{+[\text{c}]}$		<i>syn</i> - $\text{Fe}_2$		<i>syn</i> - $\text{Fe}_2^+$	
Fe1–Q1 <sup>[a]</sup>	1.70	<i>1.656(7)</i> <sup>[i]</sup>	1.75	–	1.71	–	1.71	–
		<i>1.64</i> <sup>[sl]</sup>	(1.72)	<i>1.70</i> <sup>[h]</sup>	–	–	–	–
Fe1–Q2 <sup>[a]</sup>	1.68	<i>1.656(7)</i> <sup>[i]</sup>	1.76	–	1.69	–	1.69	–
		<i>1.66</i> <sup>[sl]</sup>	(1.72)	<i>1.69</i> <sup>[h]</sup>	–	–	–	–
Fe2–Q1 <sup>[a]</sup>	1.70	<i>1.646(6)</i> <sup>[i]</sup>	1.70 (1.72)	–	1.71	–	1.76	–
		<i>1.64</i> <sup>[sl]</sup>		<i>1.659</i> <sup>[h]</sup>	–	–	–	–
Fe2–Q2 <sup>[a]</sup>	1.68	<i>1.646(6)</i> <sup>[i]</sup>	1.68 (1.72)	–	1.69	–	1.77	–
		<i>1.66</i> <sup>[sl]</sup>		<i>1.66</i> <sup>[h]</sup>	–	–	–	–
Fe1–Fe2	5.21	<i>5.081(2)</i> <sup>[f]</sup>	5.29 (5.24)	–	4.64	–	4.63	–
		<i>5.12</i> <sup>[sl]</sup>		<i>5.14</i> <sup>[h]</sup>	–	–	–	–
$\Delta 1,2$ <sup>[b]</sup>	0.019	<i>0.023</i> <sup>[i]</sup>	0.12, 0.019 (0.058, 0.058)	–	0.069, 0.073	–	0.040, 0.157	–
		<i>0.043</i> <sup>[sl]</sup>		<i>0.039</i> <sup>[h]</sup>	–	–	–	–
FA <sub>Cp</sub> 1,2 <sup>[c]</sup>	0.6	<i>0.0</i> <sup>[i]</sup>	3.6, 2.2 (2.7, 2.7)	–	0.9, 0.9	–	1.0, 1.8	–
		<i>0.0</i> <sup>[sl]</sup>		<i>0.0</i> <sup>[h]</sup>	–	–	–	–
BA <sub>ind</sub> 1,2 <sup>[d]</sup>	0.1	<i>0.0</i> <sup>[i]</sup>	1.3, 1.3 (2.3, 2.3)	–	10.0, 10.0	–	8.2, 7.8	–
	<i>anti</i> - $\text{H-Rh}_2$		<i>anti</i> - $\text{H-Rh}_2^+$		<i>syn</i> - $\text{H-Rh}_2$		<i>syn</i> - $\text{H-Rh}_2^+$	
Rh1–Q1 <sup>[a]</sup>	2.01	<i>1.92</i> <sup>[i]</sup>	1.98	–	2.03	<i>1.36</i> <sup>[i]</sup>	1.99	–
Rh2–Q2 <sup>[a]</sup>	2.01	<i>1.92</i> <sup>[i]</sup>	1.98	–	2.05	<i>1.91</i> <sup>[i]</sup>	2.00	–
Rh1–Rh2	5.89	<i>4.29</i> <sup>[i]</sup>	5.73	–	5.22	<i>4.72</i> <sup>[i]</sup>	4.81	–
$\Delta 1,2$ <sup>[b]</sup>	0.10	<i>0.00</i> <sup>[i]</sup>	0.11	–	0.27, 0.30	<i>0.082, 0.12</i> <sup>[i]</sup>	0.19, 0.14	–
FA <sub>Cp</sub> 1,2 <sup>[c]</sup>	9.9	<i>0.0, 3.0</i> <sup>[i]</sup>	5.9, 5.9	–	11.5, 11.9	<i>2.5, 2.5</i> <sup>[i]</sup>	7.7, 6.1	–
BA <sub>ind</sub> 1,2 <sup>[d]</sup>	2.2	<i>0.0, 0.0</i> <sup>[i]</sup>	2.8, 2.8	–	8.3, 8.9	<i>4.2, 4.2</i> <sup>[i]</sup>	7.2, 7.7	–
	<i>anti</i> - $\text{FeRh}(\text{cod})$		<i>anti</i> - $\text{FeRh}(\text{cod})^+$		<i>syn</i> - $\text{FeRh}(\text{cod})$		<i>syn</i> - $\text{FeRh}(\text{cod})^+$	
Fe–Q1 <sup>[a]</sup>	1.70	–	1.74	–	1.71	–	1.74	–
Fe–Q1 <sup>[a]</sup>	1.68	–	1.76	–	1.68	–	1.76	–
Rh–Q2 <sup>[a]</sup>	2.00	–	2.02	–	2.04	–	2.06	–
Fe–Rh	5.53	–	5.59	–	4.84	–	4.82	–
$\Delta 1,2$ <sup>[b]</sup>	0.055 (Fe)	–	0.12 (Fe)	–	0.067 (Fe)	–	0.13(Fe)	–
	0.16 (Rh)	–	0.15 (Rh)	–	0.25 (Rh)	–	0.24(Rh)	–
FA <sub>Cp</sub> 1,2 <sup>[c]</sup>	2.7(Fe)	–	4.9(Fe)	–	3.0(Fe)	–	5.4(Fe)	–
	8.4(Rh)	–	7.6(Rh)	–	10.1(Rh)	–	9.2(Rh)	–
BA <sub>ind</sub> 1,2 <sup>[d]</sup>	1.7(Fe)	–	1.9(Fe)	–	5.5(Fe)	–	4.1(Fe)	–
	2.3(Rh)	–	2.4(Rh)	–	11.2(Rh)	–	9.0(Rh)	–

[a] Q1,2 denotes the centroids of the Cp moieties of the indenyl ligand, and Q1',2' the centroids of the free Cp rings. [b] Slippage parameter.<sup>[22]</sup> [c] Folding angle of the Cp moieties of the indenyl ligand.<sup>[22]</sup> [d] Bending angle of the indenyl ligand. [e] Data in parentheses refer to the calculated higher energy structure with  $C_2$  symmetry. [f] Crystallographic data of *anti*- $[\{\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\mu-\eta^5-\text{as-indacenediide})\}]$  reported in this work. [g] Data from ref. [24]. [h] Data from ref. [25]. [i] Crystallographic data of *anti*- $[\{\text{Rh}(\text{cod})\}_2(\mu-\eta^5-\eta^5-2,7\text{-dimethyl-as-indacenediide})]$ .<sup>[9]</sup> [j] Crystallographic data of *syn*- $[\{\text{Rh}(\text{cod})\}_2(\mu-\eta^5-\eta^5-2,7\text{-dimethyl-as-indacenediide})]$ .<sup>[9]</sup>

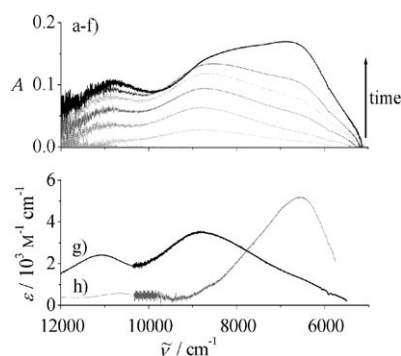


Figure 5. Near-IR spectroelectrochemistry at  $-25^\circ\text{C}$  and at applied potentials from 0.2 to 0.4 V ( $\nu=5\text{ mVs}^{-1}$ ) of a 2:1 mixture of  $3.0 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$  *anti*- $\text{Rh}_2$  and *syn*- $\text{Rh}_2$  with  $0.1\text{ mol dm}^{-3}$   $n\text{Bu}_4\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ : a–f) time evolution, acquisition steps 30 s; g) spectrum of *syn*- $\text{Rh}_2^+$ ; h) spectrum of *anti*- $\text{Rh}_2^+$  obtained by subtracting the contribution of *syn* isomer from spectrum f).

whereas *anti*- $\text{Rh}_2^+$  is better described as a delocalised Class III mixed-valent species.

The IT band energy  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  of a delocalised mixed-valent system is expected to be solvent-independent.<sup>[2]</sup> We studied the solvent effect on the IT bands comparing  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  values obtained in three different solvents (Table 4), namely,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  and THF.<sup>[20]</sup> For *syn*- $\text{Rh}_2^+$  a moderate blue shift of  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  was observed with an increase in the dielectric parameter ( $1/n^2-1/\epsilon_0$ ).<sup>[2a,b]</sup> Conversely, the IT band energy of *anti*- $\text{Rh}_2^+$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{CH}_3\text{CN}$ , which have very different dielectric parameters and donor numbers, is almost constant. The large red shift observed on going from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  to THF, which have almost identical dielectric parameters, is in contrast to the expectation from Marcus–Hush and related non-equilibrium solvent polarisation theories. On the other hand, THF has a much higher donicity ( $\text{DN}=21$ ) than  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{DN}=1$ ). We believe that in THF the dielectric-continuum approximation breaks down and specific solvent ef-



fects are present and responsible for the observed red shift.<sup>[2j]</sup>

The small half-bandwidths relative to the magnitude of  $I$  and the solvent effect confirm that *syn-Rh*<sub>2</sub><sup>+</sup> and *anti-Rh*<sub>2</sub><sup>+</sup> can be classified with good confidence as borderline and Class III species, respectively. In this case, *syn-anti* isomerism of the two Rh(cod) groups in *as*-indacenediide mixed-valent systems drives the borderline-to-Class III transition. To the best of our knowledge, *anti-Rh*<sub>2</sub><sup>+</sup> is the first example of a delocalised, Class III, “average valence” cation of *as*-indacenediide.

Finally, we re-examined the heterobimetallic complexes *syn-FeRh(cod)* and *anti-FeRh(cod)* in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*Bu<sub>4</sub>NBPF<sub>6</sub>. Within the classical Hush theory the introduction of a redox asymmetry  $\Delta G_0$  into a binuclear system increases the energy barrier to thermal electron transfer and diminishes the extent of metal–metal electronic coupling. The near-IR spectrum obtained by oxidising a 1:1 mixture of *syn-FeRh(cod)* and *anti-FeRh(cod)* in a spectroelectrochemical experiment displayed an intense and narrow band (Figure 6, Table 3:  $\tilde{\nu}_{1/2} = 6725 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 8065 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{obsd}} = 1960 \text{ cm}^{-1}$ ).

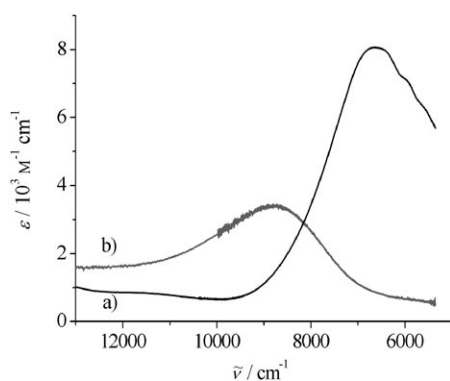


Figure 6. Near-IR spectroelectrochemistry at  $-25^\circ\text{C}$  and at applied potentials from 0.2 to 0.4 V ( $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ) with  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NBu}_4(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ : a) 1:1 mixture of  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  *anti-FeRh(cod)* and *syn-FeRh(cod)*; b) *anti-FeRh(CO)*<sub>2</sub> and *syn-FeRh(CO)*<sub>2</sub>.

The values of  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  and  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$  in THF/*n*Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub><sup>[9e]</sup> previously obtained for *anti-FeRh(cod)*<sup>+</sup> are quite similar. Hence, the band of Figure 6a could be due to the IT transition of the *anti* cation or most likely to the sum of two similar absorptions of isomeric *anti* and *syn* cations, as suggested by the reactivity upon oxidation of the same mixture. The experimental bandwidth of  $(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{obsd}} = 1960 \text{ cm}^{-1}$  is much lower than the theoretical value ( $3620 \text{ cm}^{-1}$ ) expected for a trapped mixed-valent (Class II) redox-asymmetric complex, and the related magnitude of  $I$  is 0.46 (Table 4). Furthermore, as previously reported,<sup>[9e]</sup> no dependence of  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  on solvent or ionic strength was observed. These results indicate that *syn-FeRh(cod)*<sup>+</sup> and *anti-FeRh(cod)*<sup>+</sup>, in analogy to *syn-Rh*<sub>2</sub><sup>+</sup>, can be classified as borderline Class II/III mixed-valent species.

In Figure 6b the near-IR spectrum of the mixture of *syn-FeRh(CO)*<sub>2</sub><sup>+</sup> and *anti-FeRh(CO)*<sub>2</sub><sup>+</sup> is shown. By replacing the olefin ligands with carbon monoxide the IT band is strongly blue-shifted of  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , as expected on basis of the electron-withdrawing properties of CO.

**DFT studies:** A DFT computational study was carried out to investigate the geometric and electronic structure of the neutral title compounds and of their mixed-valent ions. The discussion of the results starts from the diiron isomers and is followed by the dirhodium isomers and finally the heterobimetallic iron/rhodium species.

The crystallographic geometry of *anti*-[Fe(Cp)]<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^5$ : $\eta^5$ -*as*-indacenediide) was fully optimised at the B3LYP level of theory (see Experimental Section). The calculation converged to the  $C_2$ -symmetric structure of *anti-Fe*<sub>2</sub>.<sup>[21]</sup> The most significant interatomic distances and angles are reported in Table 5, together with the corresponding experimental values. In *anti-Fe*<sub>2</sub> the *as*-indacenediide bridge is planar and the slippage parameters of the metal centres and the folding angles of the Cp rings are almost zero,<sup>[22]</sup> as expected for iron metallocenes.<sup>[23]</sup> The distances between the iron atoms and the centroids of the Cp rings, which are arranged in an eclipsed conformation, compare nicely with those of biferrocene<sup>[24]</sup> (Table 5).

A full geometry optimisation at the same level of theory was carried out on a model complex for *syn*-[Fe(Cp)]<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^5$ : $\eta^5$ -*as*-indacenediide) (*syn-Fe*<sub>2</sub>), for which crystallographic data are not available yet (Table 5). In the structure of *syn-Fe*<sub>2</sub> strong bending of the *as*-indacenediide bridge is predicted, accompanied by significant slippage of the metal groups and moderate Cp folding angles. In addition, the FeCp groups are disposed in a staggered conformation. All these features are imposed by the steric congestion of the adjacent FeCp units.

The HOMOs of *anti-Fe*<sub>2</sub> and *syn-Fe*<sub>2</sub> exhibit similar lobes: they are both formed by Fe  $d_{xy}$  and  $d_{z^2-y^2}$  orbitals combined in bonding fashion with HOMO–1 (“b” symmetry according to  $C_2$  labelling) of *as*-indacenediide. The LUMOs of both compounds are formed by the LUMO of the hydrocarbon bridge (“a” symmetry according to  $C_2$  labelling) combined with Fe  $d_{xz}$  and  $d_{yz}$  orbitals. The largest contribution of Fe  $d_{z^2}$  is found in HOMO–6. On the basis of the HOMO–LUMO gaps, which are 4.30 (*anti-Fe*<sub>2</sub>) and 4.34 eV (*syn-Fe*<sub>2</sub>), there is no appreciable difference in the stability of these two isomers at the level of theory employed.

Unrestricted B3LYP geometry optimisations on the mono-oxidised species converged to the *anti-Fe*<sub>2</sub><sup>+</sup> and *syn-Fe*<sub>2</sub><sup>+</sup> isomers. The full geometry optimisation of the *anti* cation initially converged to a  $C_2$ -symmetric species, which was subsequently found to lie at a higher energy (5.4 kcal mol<sup>-1</sup>) than the asymmetric  $C_1$  structure calculated by breaking the symmetry (see Experimental Section). Vibrational analysis confirmed that they are both energy minima and correspond to two different doublet electronic states. In the following discussion the asymmetric lower energy state is considered.

In both *anti-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>* and *syn-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>* the structural asymmetry is significant, and remarkable geometric differences between the two iron environments are predicted. The distance between one iron centre and the centroid of its coordinated Cp ring is unchanged upon oxidation. On the contrary, the significant increase in the corresponding distance between the other metal centre and the centroid of its coordinated Cp ring suggests that one Fe centre bears almost the entire positive charge. This breaking of the molecular symmetry upon oxidation has been observed also in the pair of crystallographic structures biferrocene/biferrocenyl ion,<sup>[24,25]</sup> their relevant structural parameters, which were taken from Cambridge Structural Database,<sup>[26]</sup> are included in Table 5 for comparison.

The values of the Mulliken spin densities on the metal nuclei of *anti-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>* and *syn-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>* are consistent with two homobimetallic cations in which the odd electron is mainly localised on a single metal centre (Table 6). Concomitant with

Table 6. Mulliken spin densities on the metal nuclei.

	<i>syn-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup></i>	<i>anti-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup></i>
Fe1	-0.041	-0.042
Fe2	1.40	[0.63] <sup>[a]</sup> 1.38
		[0.63] <sup>[a]</sup>
	<i>syn-H-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup></i>	<i>anti-H-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup></i>
Rh1	0.21	0.17
Rh2	0.16	0.17
	<i>syn-FeRh(cod)<sup>+</sup></i>	<i>anti-FeRh(cod)<sup>+</sup></i>
Fe	0.001	0.003
Rh	1.32	1.29

[a] Mulliken spin densities on the calculated *C<sub>2</sub>*-symmetric higher energy geometry.

spin localisation, appreciable charge separation is also calculated for both complexes, that is,  $\Delta q = 0.10$ . Pictures of the Kohn–Sham HOMOs of both *anti-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>* and *syn-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>* clearly show that the odd electron is localised to a large extent on one of the Fe atoms (Figure 7).

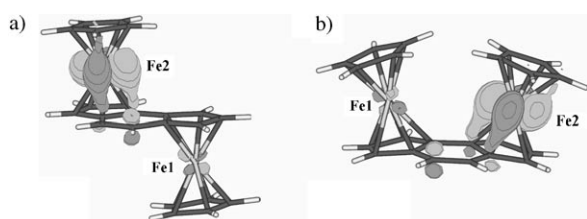


Figure 7. Highest occupied Kohn–Sham spin orbitals (91 $\alpha$ ) of *anti-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>* (a) and *syn-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>* (b). The density is 0.05 ( $e a_0^{-3}$ )<sup>1/2</sup>.

The geometric and electronic structures of *anti-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>* and *syn-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>* indicate that these ions are partially trapped mixed-valent species. This result is in agreement not only with our experimental findings, but also with the ESR and

Mössbauer measurements reported by Manriquez and co-workers on *anti-[[Fe(Cp<sup>\*</sup>)<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^5$ : $\eta^5$ -*as*-indacenediide)]<sup>+</sup>*.<sup>[98]</sup>

The model complexes *anti-H-Rh<sub>2</sub>* and *syn-H-Rh<sub>2</sub>* were fully optimised at the same level of theory, that is, B3LYP/SDD,6-31G(d,p) (see Experimental Section), starting from the crystallographic structures of *anti-Rh<sub>2</sub>* and *syn-Rh<sub>2</sub>*<sup>[9f,27]</sup> and replacing the methyl substituents with H atoms. The symmetry of *anti-H-Rh<sub>2</sub>* is *C<sub>2</sub>*, whereas *syn-H-Rh<sub>2</sub>* is strongly bent, as observed in the crystallographic structure of the analogous compound. Some interatomic distances and angles are reported in Table 5 and are in good agreement with the experimental structural data. The metal slippage is more pronounced in the rhodium isomers than in the iron isomers. This is related to the number of d electrons of the metal. In fact, in rhodium derivatives a metal–ligand antibonding molecular orbital is occupied (HOMO), and the slippage occurs to relieve this destabilising interaction.<sup>[28]</sup>

The frontier Kohn–Sham MOs of *anti-H-Rh<sub>2</sub>* and *syn-H-Rh<sub>2</sub>* have a significant ligand contribution. Mixing of all five Rh d orbitals occurs and the resulting metal contribution combines in an antibonding fashion with the HOMO–1 (“a” symmetry according to *C<sub>2</sub>* labelling) of *as*-indacenediide and the LUMO of the hydrocarbon bridge to form the HOMOs and the LUMOs of *anti-H-Rh<sub>2</sub>* and *syn-H-Rh<sub>2</sub>*, respectively. On the basis of the HOMO–LUMO gap *anti-H-Rh<sub>2</sub>* is more stable than *syn-H-Rh<sub>2</sub>*; the energy difference is 4.03 and 3.85 eV, respectively.

Unrestricted full geometry optimisations were carried out starting from the geometry of the neutral complexes to obtain the dirhodium cations *anti-H-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup>* and *syn-H-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup>*. Salient structural parameters are reported in Table 5. In this case *anti-H-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup>* maintains the *C<sub>2</sub>* symmetry of the neutral precursor and any attempt to obtain an asymmetric species, as found for *anti-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>*, failed at this level of theory. This result is in agreement with the experimental evidence that in *anti-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup>* metal–metal communication is more efficient than in *anti-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>*. Upon oxidation, the most relevant structural changes involve the metal nuclei: in both *anti* and *syn* isomers a decrease in the distance between rhodium and the centroid of the coordinated Cp moiety is predicted (0.03 Å), accompanied by an increase in the distance between rhodium and the ancillary cod ligands (0.05 Å). No rearrangement of the frontier MOs occurs: both in *anti-H-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup>* and in *syn-H-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup>* the spin orbitals 117 $\alpha$  and 117 $\beta$ , which are respectively the highest occupied and lowest unoccupied levels, have qualitatively the same spatial part as the HOMO of the neutral precursors. The spin density is prominently localised on the metal nuclei, and is symmetrically distributed in *anti-H-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup>*; in *syn-H-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup>* the Rh1:Rh2 spin density ratio is slightly greater than unity, due to the weak asymmetry of the metal environments (Table 6).

Finally, the heterobimetallic complexes *anti-FeRh(cod)* and *syn-FeRh(cod)* were fully optimised. The relevant interatomic distances compare nicely with those of the homobimetallic iron and rhodium indacenyl isomers (Table 5); however, interestingly, larger slippage values are predicted in *anti-FeRh(cod)*, that is, 0.16 and 0.055, for rhodium and

iron respectively, which compare with values of 0.10 and 0.019 computed for *anti*-**H-Rh<sub>2</sub>** and *anti*-**Fe<sub>2</sub>**. The topology of the frontier orbitals in the proximity of the metal centres exhibits the features of both analogous homobimetallic isomers.

The heterobimetallic *syn*-**FeRh(cod)** has the smallest HOMO–LUMO gap among all the investigated neutral indacenylium compounds, that is, 3.70 eV, while the HOMO–LUMO gap of *anti*-**FeRh(cod)** is 3.79 eV.

Upon oxidation, the most important structural changes involve the metal centres. In particular, an appreciable increase in the distances between iron and its coordinated indacenylium Cp moiety and rhodium and its coordinated Cp ring is predicted (Table 5). Inspection of the 104 $\alpha$  and 104 $\beta$  spin orbitals, which are respectively the highest occupied and the lowest unoccupied levels, reveals that the former is an anti-bonding combination of rhodium d orbitals with the  $\pi$  lobes localised on the coordinated Cp moiety, and the latter is composed of iron d orbitals. Notably, the spin density is strongly localised on rhodium in both *syn*-**FeRh(cod)**<sup>+</sup> and *anti*-**FeRh(cod)**<sup>+</sup> (Table 6). This result will be stressed in the conclusion.

The trend of the calculated adiabatic ionisation potentials, 5.42 [*syn*-**FeRh(cod)**] = 5.42 [*anti*-**FeRh(cod)**] < 5.59 (*syn*-**Fe<sub>2</sub>**) = 5.59 (*anti*-**Fe<sub>2</sub>**) < 5.69 (*syn*-**H-Rh<sub>2</sub>**) < 5.73 eV (*anti*-**H-Rh<sub>2</sub>**), indicates that the heterobimetallic complexes are more easily ionised than the diiron and dirhodium compounds and reflects the trend of the  $E_{1/2}$  of the voltammetric first wave in *n*Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (Table 1).

The ten lowest excitation energies were computed by TD-DFT<sup>[29]</sup> calculations for each mixed-valent ion (see Experimental Section).

The interpretation of the TD-DFT results obtained for *anti*-**Fe<sub>2</sub>**<sup>+</sup> and *syn*-**Fe<sub>2</sub>**<sup>+</sup> is not straightforward. In fact, below 10000 cm<sup>-1</sup> there are in both cases six excitation energies with zero or low oscillator strength (<0.005), characterised by numerous contributions from mono-electronic transitions with either metal–metal charge-transfer or metal d–d character. This precludes a precise assignment, but allows some confidence in the assignment of the near-IR absorptions of *anti*-**Fe<sub>2</sub>**<sup>+</sup> and *syn*-**Fe<sub>2</sub>**<sup>+</sup> at least in part to metal-to-metal charge-transfer (MMCT) processes.

The lowest absorptions predicted for *anti*-**H-Rh<sub>2</sub>**<sup>+</sup> and *syn*-**H-Rh<sub>2</sub>**<sup>+</sup> are 8119 and 8932 cm<sup>-1</sup>, respectively; both have nearly the same oscillator strength (ca. 0.04). Inspection of the pairs of MOs involved in the dominant mono-electronic transitions, that is, HOMO $\beta$ –LUMO $\beta$  and (HOMO–1) $\beta$ –LUMO $\beta$ , reveals no appreciable MMCT character between the metal centres, as reported recently for other organometallic homobimetallic systems.<sup>[3k,19d,30]</sup> These absorptions are better interpreted as allowed electronic transitions between filled and empty delocalised frontier levels (Figure 8a).

Finally, for the pair of heterobimetallic cations *anti*-**FeRh(cod)**<sup>+</sup> and *syn*-**FeRh(cod)**<sup>+</sup> the lowest excitation energies determined theoretically are almost coincident, that is, 10610 cm<sup>-1</sup> and 10593 cm<sup>-1</sup>, in agreement with the observation of a single band in the near-IR spectrum of the mixture.

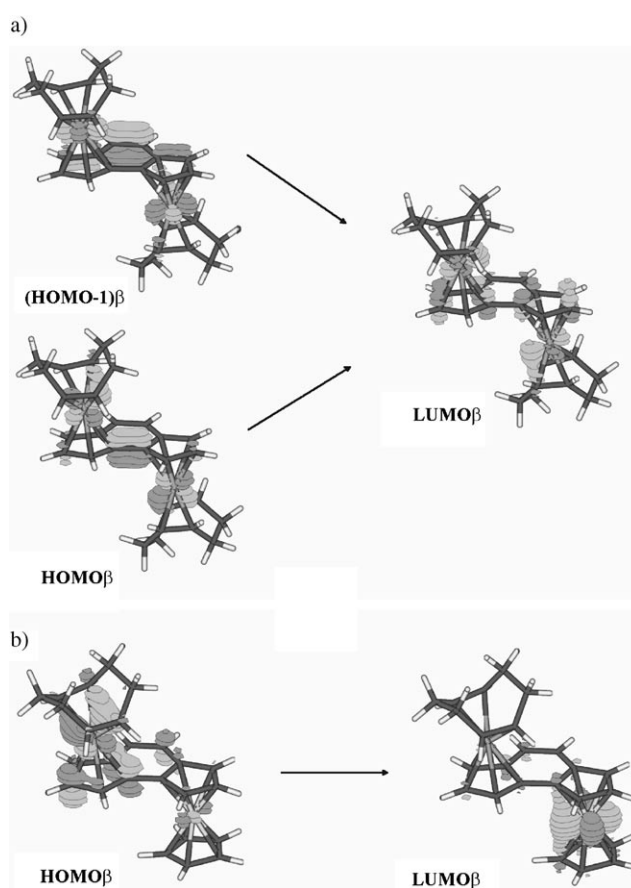


Figure 8. Pairs of Kohn–Sham MOs involved in the lowest absorption for a) *anti*-**H-Rh<sub>2</sub>**<sup>+</sup> (HOMO–1) $\beta$ –LUMO $\beta$  and HOMO $\beta$ –LUMO $\beta$ ; b) *anti*-**FeRh(cod)**<sup>+</sup> HOMO $\beta$ –LUMO $\beta$ . The density is 0.05 ( $ea_0^{-3}$ )<sup>1/2</sup>.

The oscillator strengths are 0.02 and 0.004, respectively. These absorptions are an almost pure HOMO $\beta$ –LUMO $\beta$  transition (*anti*-**FeRh(cod)**<sup>+</sup>) and a combination of HOMO $\beta$ –LUMO $\beta$  and HOMO $\alpha$ –LUMO $\alpha$  transitions (*syn*-**FeRh(cod)**<sup>+</sup>) and are easily assigned to MMCT processes (Figure 8b).

## Conclusion

The electrochemical and optical data of homobimetallic diiron mixed-valent cations show that the metal centres in the *anti* and *syn* conformations are rather similarly coupled and belong to Class II. Hence, despite the closer proximity of the two metal atoms in the *syn* isomer, metal-to-metal electronic communication occurs principally through the indacenylium bridge rather than through space. Interestingly, the dinuclear Rh<sup>I</sup>–Rh<sup>II</sup> mixed-valent cations show a huge increase in metal–metal interaction relative to their Fe<sup>II</sup>–Fe<sup>III</sup> analogues. Moreover, *syn/anti* isomerism of the Rh(cod) group drives the borderline-to-Class III transition.

Even in the heterobimetallic *anti* and *syn* iron–rhodium cations the interaction was found to be much stronger than in the related Fe<sup>II</sup>–Fe<sup>III</sup> systems, contrary to the expectation

that, within the Class II limit, redox asymmetry decreases the electronic coupling. They can be classified as borderline systems.

The DFT results reveal that this increased metal–metal interaction in the rhodium indacenyl mixed-valent ions with respect to the analogous iron compounds is related to the metal–ligand bonding mode. The removal of one electron from the HOMO of *anti*-Fe<sub>2</sub> and *syn*-Fe<sub>2</sub> complexes generates a trapped ion, because oxidation is a destabilising process due to the metal–ligand bonding character of the highest occupied level. In contrast, the removal of one electron from the HOMO of *anti*-Rh<sub>2</sub> and *syn*-Rh<sub>2</sub> leads to the formation of a delocalised ion, because oxidation is a stabilising process due to the metal–ligand antibonding character of the highest occupied level. Finally, oxidation of *anti*-FeRh(cod) and *syn*-FeRh(cod) occurs at iron, but the odd electron in the cation occupies a rhodium-centred MO. In the hybrid topology of the HOMOs of *anti*-FeRh(cod) and *syn*-FeRh(cod), which can be seen as the combination of halves of the corresponding diiron and dirhodium homobimetallic compounds, both iron–ligand bonding and rhodium–ligand antibonding contributions are present. After oxidation we find these contributions in the rhodium-centred HOMO and in the iron-centred LUMO, respectively. As a consequence, high reactivity of rhodium in the heterobimetallic mixed-valent ion is expected.

In fact, substitution of cod with CO in [FeCp(μ-η<sup>5</sup>:η<sup>5</sup>-*as*-indacenediide)Rh(cod)]<sup>+</sup> takes place much more easily than in the corresponding neutral compound. Moreover, the characteristics of the rhodium-to-iron MMCT absorption observed in the near-IR indicate the presence of strong metal–metal electronic coupling in the cationic species. In conclusion, the first oxidation occurs at the iron centre, with concomitant electron transfer from rhodium to iron to give rise to a formally 17-electron rhodium site which is coordinatively unsaturated, highly reactive towards entering CO and susceptible to rapid and efficient ligand exchange.

In summary, thanks to the availability of diiron, dirhodium and iron–rhodium stereoisomers, this joint experimental and computational study reveals that electronic coupling varies in the order *anti*-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup> > *syn*-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup> ≥ *anti*-FeRh(cod)<sup>+</sup> ≈ *syn*-FeRh(cod)<sup>+</sup> ≫ *anti*-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup> > *syn*-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>.

## Experimental Section

All reactions and manipulations of complexes were performed in an oxygen- and moisture-free atmosphere using standard Schlenk techniques or in a Mecaplex glove box. Solvents were dried by refluxing over the appropriate drying agent and distilled under stream of argon. The following compounds were prepared according to the published procedures: [CpFe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COMe)]BF<sub>4</sub>,<sup>[31]</sup> 1,6-, 1,8- and 3,6-*as*-dihydroindacene,<sup>[32]</sup> *anti*-Rh<sub>2</sub>,<sup>[9f]</sup> *syn*-Rh<sub>2</sub>,<sup>[9f]</sup> *anti*- and *syn*-[FeCp(μ-η<sup>5</sup>:η<sup>5</sup>-*as*-indacenediide)Rh(nbd)] (nbd = norbornadiene).<sup>[9e]</sup> Crystals suitable for X-ray analysis were grown from *n*-pentane solutions at –50 °C.

**Synthesis of tetrabutylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate:** The synthesis of lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate was previously reported.<sup>[33a]</sup> Here, a modified and more detailed procedure<sup>[33b]</sup> is presented. Bromopentafluorobenzene (5.6 mL, 44.92 mmol) was dissolved

under argon in dry pentane (150 mL) placed in a three necked flask equipped with two pressure-equalised dropping funnels and a stirrer bar. The reaction mixture was then de-aerated by bubbling with argon and cooled to –78 °C. A solution of *n*BuLi in hexanes (28 mL, 44.8 mmol, 1.6 mol dm<sup>–3</sup>) was transferred by cannula through a rubber septum to the graduated dropping funnel and added dropwise to the reaction vessel. Vigorous stirring was maintained throughout the reaction and the resulting suspension of lithium pentafluorophenyl was stirred for a further ten minutes. A solution of boron trichloride in hexanes (11.23 mL, 11.23 mmol, 1 mol dm<sup>–3</sup>) was transferred by cannula through a rubber septum to the graduated dropping funnel and added dropwise over fifteen minutes to the reaction vessel. The reaction mixture was stirred for forty minutes and then allowed slowly to warm to 25 °C. **Warning:** Care must be taken in handling boron trichloride, which can react explosively and moreover, an excess of lithium pentafluorophenyl could decompose explosively if the reaction vessel warms too quickly. Once at room temperature, the reaction mixture was filtered to yield a white powder. This solid was extracted with dichloromethane (150 mL), and the solution filtered and evaporated to yield a pale yellow gummy solid. The crude product was triturated with hexane, and a white precipitate formed on adding a small amount of dichloromethane. Supernatant liquid was removed by cannula and the lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate was isolated as a white air-stable powder.

Tetrabutylammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate was prepared by metathesis of lithium tetrakis(pentafluorophenyl)borate with tetrabutylammonium chloride, as previously described,<sup>[35]</sup> and recrystallised from dichloromethane/diethyl ether (1/1). Yield 28%; m.p. 136–138 °C; elemental analysis calcd (%) for C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>F<sub>20</sub>BN (921.57): C 52.13, H 3.94, N 1.52; found: C 52.40, H 3.99, N 1.51; <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ = 3.01 (m, 2H, Hα), 1.54 (m, 2H, Hβ), 1.33 (sextet, 2H, <sup>3</sup>J(Hβ,Hγ) = <sup>3</sup>J(Hγ,Hδ) = 7.4 Hz, Hγ), 0.94 ppm (t, 3H, <sup>3</sup>J(Hγ,Hδ) = 7.4 Hz, Hδ); <sup>19</sup>F NMR (376.44 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, CCl<sub>3</sub>F), δ = –136.50 (m, 2F, F2, F6), –167.82 (t, 1F, <sup>3</sup>J(F3,F4) = <sup>3</sup>J(F4,F5) = 20.3 Hz, F4), –171.75 ppm (m, 2F, F3,5).

**Synthesis of *anti*-Fe<sub>2</sub> and *syn*-Fe<sub>2</sub>:** Method A: A mixture of 1,6-, 1,8- and 3,6-*as*-dihydroindacene (200 mg, 1.3 mmol) was dissolved in distilled THF (35 mL) under argon. *t*BuLi in pentane (1.7 μL, 2.9 mmol, 1.7 mol dm<sup>–3</sup>) was added dropwise by syringe to the stirred and cooled (–50 °C) solution. The mixture was stirred for 1 h and the temperature raised to –5 °C. After cooling the solution to –78 °C solid [Fe(CO)<sub>2</sub>(Cp)]I (788 mg, 2.594 mmol) was added. After 2 h the solvent was evaporated to yield a dark orange solid. IR (methylcyclohexane):  $\tilde{\nu}$  = 2003 (s), 1961 (s), 1952 cm<sup>–1</sup>(s) (C≡O); NMR: The <sup>1</sup>H NMR spectrum of the [(Fe(CO)<sub>2</sub>(Cp))<sub>2</sub>(μ-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-*as*-indacenediide)] species showed the existence of several isomers, but a detailed study with 2D NMR measurements was hampered by decomposition that occurs in different deuterated solvents (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). The crude product was extracted with several portions of ice-cold methylcyclohexane, and the fractions were collected in the photolysis cell. During photolysis argon was bubbled into the solution and the solution stirred. The reaction was monitored by IR until disappearance of the CO bands. The red-violet product (59% yield) obtained after solvent evaporation was a 3:1 mixture of *anti*-Fe<sub>2</sub> and *syn*-Fe<sub>2</sub>, as indicated by NMR analysis, an isomeric ratio identical to that found by using Method B (see Supporting Information). The crude product was eluted on a neutral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> column with petroleum ether and petroleum ether/diethyl ether (90:10). *syn*-Fe<sub>2</sub> proved to be less stable than *anti*-Fe<sub>2</sub>. By using a short column (10 cm) and small quantities of crude mixture, pure *anti*-Fe<sub>2</sub>, a 1:1.5 fraction enriched in *syn*-Fe<sub>2</sub> and a 1:1 mixture were obtained. Crystals of *anti*-Fe<sub>2</sub> suitable for X-ray analysis were grown from diethyl ether/*n*-hexane solution at –30 °C. Elemental analysis calcd (%) for C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Fe<sub>2</sub>: C 67.05, H 4.60; found: C 64.55, H 4.68. *syn*-Fe<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, [D<sub>6</sub>]acetone, 25 °C, TMS), δ = 6.98 (s, 2H, H4, H5), 4.80 (dd, 2H, <sup>3</sup>J(H1,H2) = <sup>3</sup>J(H7,H8) = 2.4 Hz, <sup>4</sup>J(H1,H3) = <sup>4</sup>J(H6,H8) = 1.0 Hz, H1,H8), 4.57 (dd, 2H, <sup>3</sup>J(H2,H3) = <sup>3</sup>J(H6,H7) = 2.4 Hz, <sup>4</sup>J(H1,H3) = <sup>4</sup>J(H6,H8) = 1.0 Hz, H3, H6), 4.25 (s, 5H, Cp), 4.10 ppm (t, 2H, <sup>3</sup>J(H1,H2) = <sup>3</sup>J(H2,H3) = 2.4 Hz, H2, H7); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100.61 MHz, [D<sub>6</sub>]acetone, 25 °C, TMS) δ = 125.40 (C4, C5), 89.41 (C3a, C6a), 83.60 (C1a, C8a), 69.45 (Cp), 67.42 (C2, C7), 64.50 (C1, C8),

64.33 ppm (C3, C6). *anti*-**Fe<sub>2</sub>**: <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, [D<sub>6</sub>]acetone, 25 °C, TMS): δ = 6.91 (s, 2H, H4, H5), 4.89 (dd, 2H, <sup>3</sup>J(H1,H2) = <sup>3</sup>J(H7,H8) = 2.5 Hz, <sup>4</sup>J(H1,H3) = <sup>4</sup>J(H6,H8) = 1.1 Hz, H1, H8), 4.59 (dd, 2H, <sup>3</sup>J(H2,H3) = <sup>3</sup>J(H6,H7) = 2.5 Hz, <sup>4</sup>J(H1,H3) = <sup>4</sup>J(H6,H8) = 1.1 Hz, H3, H6), 4.12 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H1,H2) = <sup>3</sup>J(H2,H3) = 2.4 Hz, H2, H7), 3.68 ppm (s, 5H, Cp); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H] NMR (100.61 MHz, [D<sub>6</sub>]acetone, 25 °C, TMS): δ = 125.22 (C4, C5), 84.51 (C3a, C6a), 83.03 (C1a, C8a), 70.15 (Cp), 68.07 (C2, C7), 65.98 (C3, C6), 62.33 ppm (C1, C8). ESI-MS: *m/z*: 394 [*M*<sup>+</sup>], 329 [*M*<sup>+</sup> – Cp].

**Synthesis of *anti*-FeRh(cod) and *syn*-FeRh(cod):** The previously reported synthesis<sup>[9e]</sup> was modified in part. Monometallic [FeCp(η<sup>5</sup>-1-hydro-*as*-indaceny)] and [FeCp(η<sup>5</sup>-3-hydro-*as*-indaceny)] were prepared according to the thermophotocatalytic procedure reported for the diiron complexes (Method B). The conditions for Rh(cod) coordination to the second indenyl Cp ring are identical to those already described. A 1:1 mixture of *anti*-FeRh(cod) and *syn*-FeRh(cod) was obtained. Yield 82%. <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H] NMR data corresponded to those already reported.

**Synthesis of *anti*-FeRh(CO)<sub>2</sub> and *syn*-FeRh(CO)<sub>2</sub>:** The reaction was performed in a stainless steel autoclave provided with a mechanical stirrer and temperature control (±0.5 °C). Carbon monoxide was supplied from a gas reservoir connected to the autoclave through a constant-pressure regulator. A solution of a 1:3 mixture of *anti*-FeRh(nbd) and *syn*-FeRh(nbd) (30 mg, 0.064 mmol) in distilled THF (25 mL) was poured into a Pyrex beaker, which was placed in the autoclave. The reaction conditions were *T* = 50 °C, *P* = 11 atm, *t* = 6 h. The solvent was evaporated and the residue washed with degassed cyclohexane (25 mL) to give a 1:3 mixture of *syn* and *anti* isomers as a dark red solid. Yield: 80%. Elemental analysis calcd (%) for C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>FeRhO<sub>2</sub>: C 55.30, H 2.87. Found: C 58.01, H 2.88. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2037 (s), 1974 cm<sup>-1</sup> (s).

*syn*-FeRh(CO)<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, [D<sub>6</sub>]acetone, 25 °C, TMS), δ = 7.35 and 6.98 (2H, AB quartet, *J*<sub>A,B</sub> = 9.2 Hz, H4 and H5 respectively), 6.17 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J(H7,H8) = 2.8, <sup>4</sup>J(H6,H8) = 1.8, <sup>5</sup>J(H5,H8) = 0.8 Hz, H8), 5.94 (dt, 1H, <sup>3</sup>J(H6,H7) = <sup>3</sup>J(H7,H8) = 3.0, *J*(<sup>103</sup>Rh,H7) = 1.9 Hz, H7), 5.79 (m, 1H, H6), 5.15 (m, 1H, H1), 4.80 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H2,H3) = 2.6, <sup>4</sup>J(H1,H3) = 1.1 Hz, H3), 4.18 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H1,H2) = <sup>3</sup>J(H2,H3) = 2.6 Hz, H2), 3.90 ppm (s, 5H, Cp); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H] NMR (100.61 MHz, [D<sub>6</sub>]acetone, 25 °C, TMS): δ = 128.70 (C4), 117.47 (C5), 92.44 (C7), 79.32 (C6), 78.67 (C8), 72.20 (Cp), 69.98 (C2), 63.77 (C3), 61.73 ppm (C1). *anti*-FeRh(CO)<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H NMR (400.13 MHz, [D<sub>6</sub>]acetone, 25 °C, TMS), δ = 7.18 and 6.98 (2H, AB quartet, *J*<sub>A,B</sub> = 9.2 Hz, H4 and H5, respectively) 6.23 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J(H7,H8) = 2.9 Hz, <sup>4</sup>J(H6,H8) = 1.7 Hz, <sup>5</sup>J(H5,H8) = 0.9 Hz, H8), 5.92 (dt, 1H, <sup>3</sup>J(H6,H7) = <sup>3</sup>J(H7,H8) = 2.9 Hz, *J*(<sup>103</sup>Rh,H7) = 1.8 Hz, H7), 5.87 (m, 1H, H3), 5.07 (m, 1H, H1), 4.85 (dd, 1H, <sup>3</sup>J(H2,H3) = 2.5 Hz, <sup>4</sup>J(H1,H3) = 1.1 Hz, H3), 4.16 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H1,H2) = <sup>3</sup>J(H2,H3) = 2.5 Hz, H2), 3.76 ppm (s, 5H, Cp); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H] NMR (100.61 MHz, [D<sub>6</sub>]acetone, 25 °C, TMS): δ = 126.88 (C5), 91.53 (C7), 80.48 (C6), 78.14 (C8), 69.72 (C6), 69.28 (Cp), 65.28 (C3), 61.73 ppm (C8).

**Physical measurements:** The X-ray structures were obtained by collecting intensity data at room temperature on a Philips PW1100 single-crystal diffractometer (FEBO system) with graphite-monochromated MoK<sub>α</sub> radiation by following standard procedures. All intensities were corrected for Lorentzian polarization and absorption.<sup>[34a]</sup> The structure was solved by direct methods using SIR-97.<sup>[34b]</sup> Refinement was carried out by full-matrix least-squares procedures on *F*<sub>o</sub><sup>2</sup> with anisotropic temperature factors for all non-hydrogen atoms. The H atoms were placed in calculated positions with fixed, isotropic thermal parameters (1.2 *U*<sub>equiv</sub> of the parent carbon atom). The calculations were performed with the SHELXL-97 program<sup>[34c]</sup> implemented in the WinGX package.<sup>[34d]</sup>

ESI-MS spectra were recorded with a MSD SL Trap mass spectrometer (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA) operating in positive-ion mode from *m/z* 100 to 2200. A 5 × 10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup> solution in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was directly infused into the ion source at a flow rate of 10<sup>-6</sup> dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> by a syringe pump. The capillary voltage was set at 3500 V, the nebuliser pressure at 100 psi, the dry gas at 3 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> and 300 °C, the capillary exit at 145 V, and the skimmer at 40 V.

IR spectra were recorded on a Bruker Equinox 55 FT-IR spectrometer. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were obtained on a Bruker Avance DRX spectrometer (*T* = 298 K) operating at 400.13 and 100.61 MHz, respectively.

The proton resonances were assigned by standard chemical shift correlation and NOESY experiments. The <sup>13</sup>C resonances were assigned through 2D heterocorrelated COSY experiments (HMOC<sup>[36a]</sup> with pulsed field gradients for coherence and quadrature detection in F1 achieved by using the TPPI method<sup>[36b-d]</sup> for the H-bonded C atoms, and HMBC<sup>[36e-f]</sup> for the quaternary C atoms). All <sup>103</sup>Rh NMR spectra (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *T* = 300 K) were acquired on a Bruker Avance DRX spectrometer with a 5 mm inverse low-frequency probe head and a z-gradient coil (90-(<sup>1</sup>H) = 7.50 μs, 90-(<sup>103</sup>Rh) = 7 μs). The HMBC experiments were carried out with the sequence already reported.<sup>[17]</sup> The spectral width for <sup>1</sup>H was 10 ppm. For <sup>103</sup>Rh the spectral width was initially 3000 ppm, and finally 500 ppm in order to improve resolution. The δ(<sup>103</sup>Rh) values were calculated by determining the absolute frequency of the cross peak and relating it to the arbitrary reference frequency ( $\mathcal{E}$  = 3.16 MHz at 100.00 MHz). The concentration of the samples was 6 × 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>.

CV experiments were performed in an air-tight three-electrode cell connected to a vacuum/argon line. The reference electrode was an SCE (Tacussel ECS C10) separated from the solution by a bridge compartment filled with the same solvent/supporting electrolyte solution used in the cell. The counterelectrode was a platinum spiral with about 1 cm<sup>2</sup> apparent surface area. The working electrodes were disks obtained from cross-sectioning gold wires of different diameters (0.5, 0.125 and 0.025 mm) sealed in glass. Between successive CV scans the working electrodes were polished on alumina according to standard procedures and sonicated before use. An EG&G PAR-175 signal generator was used. The currents and potentials were recorded on a Lecroy 9310L oscilloscope. The potentiostat was home-built with a positive feedback loop for compensation of ohmic drop.<sup>[37]</sup>

Mid-IR, near-IR and visible spectroelectrochemistry experiments at variable temperatures were carried out with a cryostatically controlled (low-T) Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical (OTTLE) cell (IDEAS!UvA B.V., University of Amsterdam, The Netherlands)<sup>[38]</sup> equipped with CaF<sub>2</sub> windows. Pt working (80% transmittance), Pt auxiliary minigrad electrodes, and pseudoreference Ag wire, melt-sealed in the insulating polyethylene spacer with an optical path of 0.019 cm.

**Computational details:** All DFT calculations were performed with the software package Gaussian03.<sup>[39]</sup> The B3LYP functional was employed, which includes a mixture of Hartree–Fock exchange with DFT exchange correlation given by Becke's three-parameter functional, which includes both local and non-local terms.<sup>[40]</sup> The choice of this functional was motivated by its successful performance reported in recent studies on electronic coupling in mixed-valent organometallic complexes.<sup>[31,19d,30,41]</sup> All-electron 6-31G(d,p) basis sets were used for C and H;<sup>[42a,b]</sup> Fe was described with Stuttgart relativistic small-core ECP basis set.<sup>[42c]</sup> This level of theory is abbreviated in the text as B3LYP/SDD,6-31G(d,p). Pictures of the frontier levels of the neutral title compounds are shown in the Supporting Information. The spin contamination was monitored in the calculations on the charged open-shell species (UB3LYP/SDD,6-31G(d,p)), and its value was very close to 0.75, as expected for a doublet state. The stationary nature of the minima was confirmed by running frequency calculations. Full geometry optimisations of the ions were attempted also at the unrestricted Hartree–Fock (UHF) level of theory with the same basis sets as used in DFT calculations (UHF/SDD,6-31G(d,p)), but a significant degree of spin contamination precluded any reliability of the wave function. The molecular symmetry in the geometry optimisations of *anti*-Fe<sub>2</sub><sup>+</sup> and *anti*-H-Rh<sub>2</sub><sup>+</sup> was broken, but only in the case of the former cation did the calculation converge to a C<sub>1</sub>-symmetric ion. TD-DFT calculations were carried out at the B3LYP/SDD,6-31G(d,p) level of theory both on the neutral complexes and on the mixed valence cations. The inclusion of diffuse functions in C and H basis sets (6-31+G(d,p)) was tested and was found not to significantly modify the results. The lowest ten excitations were calculated and assigned by comparison with the experimental spectra and on the basis of the oscillator strengths. The difference between the theoretical and the experimental energies is within the tolerance accepted for this kind of analysis on large open-shell organometallic molecules.<sup>[31,19d,30,41,43]</sup>



## Acknowledgements

This work was supported by the Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca (MIUR) within PRAT 2002, PRIN 2003, and Attrezzature Scientifiche 2003 research projects. CINECA (Consorzio di calcolo del Nord-Est, Casalecchio di Reno) is gratefully acknowledged for the access to the computational facilities, that is, IBM SP5. We gratefully acknowledge Prof. Thomas E. Bitterwolf for his helpful comments and punctual suggestions, and Dr. Ester Marotta for ESI-MS analysis.

- [1] a) D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2270–2298; b) R. J. Crutchley, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6610–6612; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6452–6454; c) A. Ceccon, S. Santi, L. Oriani, A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 683–724; d) N. Robertson, C. A. McGowan, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 96–103; e) R. M. Williams, L. De Cola, F. Hartl, J.-J. Lagref, J.-M. Planeix, A. De Cian, M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 253–261; f) T. E. Bitterwolf, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 419–450; g) W. Kaim, A. Klein, M. Glöckle, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 755–763; h) N. Wheatley, P. Kalck, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3379–3420; i) J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 1217–1254; j) P. Belser, S. Bernhard, C. Blum, A. Beyeler, L. De Cola, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 155–169; k) L. De Cola, P. Belser, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 301–346; l) F. Paul, C. Lapinte, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 431–509; m) D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 383–391; n) S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637–670; o) M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *31*, 121–133.
- [2] a) C. C. Allen, N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 357–391; b) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391–444; c) M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247; d) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1–73; e) D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107–129; f) R. J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 273–325; g) P. Chen, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1439–1477; h) B. S. Brunshwig, N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 233–254; i) J. P. Launay, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 386–397; j) K. D. Demadis, C. M. Haertshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655–2685; k) B. S. Brunshwig, C. Creutz, N. Sutin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 168–184; l) D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 424–440.
- [3] a) D. M. D'Alessandro, P. H. Dinolfo, J. T. Hupp, P. C. Junk, F. R. Keene, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *4*, 772–783; b) K. Heinze, K. Hempel, M. Beckmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *10*, 2040–2050; c) J. C. Salsman, S. Ronco, C. H. Londergan, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 547–554; d) S. I. Ghazala, F. Paul, L. Toupet, T. Roisnel, P. Hapiot, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2463–2476; e) H. Sun, J. Steeb, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2820–2821; f) F. A. Cotton, C. A. Murillo, D. Villagrán, R. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3281–3290; g) T.-Y. Dong, K. Chen, M.-C. Lin, L. Lee, *Organometallics* **2005**, *24*, 4198–4206; h) P. H. Dinolfo, S. J. Lee, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5789–5797; i) G. Laus, C. E. Strasser, M. Holzer, K. Wurst, G. Pürstinger, K.-H. Ongania, M. Rauch, G. Bonn, H. Schottenberger, *Organometallics* **2005**, *24*, 6085–6093; j) A. C. Benniston, A. Hariman, P. Li, C. A. Sams, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13630–13631; k) M. I. Bruce, K. Costuas, T. Davin, B. G. Ellis, J.-F. Halet, C. Lapinte, P. J. Low, M. E. Smith, B. W. Skelton, L. Toupet, A. H. White, *Organometallics* **2005**, *24*, 3864–3881; l) F. A. Cotton, C. Y. Liu, C. A. Murillo, D. Villagrán, X. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14822–14831; m) S. Welter, K. Brunner, J. W. Hofstraat, L. De Cola, *Nature* **2003**, *421*, 54–57; n) K. M.-C. Wong, S. C.-F. Lam, C.-C. Ko, N. Zhu, V. W.-W. Yam, S. Roué, C. Lapinte, S. Fathallah, K. Costuas, S. Kahlal, J.-F. Halet, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7086–7098; o) J. Y. Chen, C.-H. Kao, S. J. Lin, C.-C. Tai, K. S. Kwan, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 189–194.
- [4] a) C. G. de-Azevedo, K. P. C. Vollhardt, *Synlett* **2002**, 1019–1042; b) C. G. Atwood, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5477–5485; c) H. Schottenberger, M. Buchmeiser, C. Rieker, P. Jaitner, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 249–260; d) P. A. McGovern, K. P. C. Vollhardt, *Synlett* **1990**, 493–500; e) M.-H. Desbois, D. Astruc, J. Guillin, J.-P. Mariot, F. Varret, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5280–5282; f) N. G. Connelly, A. R. Lucy, J. D. Payne, A. M. R. Galas, W. E. Geiger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1879; g) E. W. Neuse, M. S. Loonat, *Transition Met. Chem.* **1981**, *6*, 260–263; h) C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2964–2968.
- [5] a) S. C. Jones, S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4473–4481; b) S. Barlow, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 7047–7053; c) P. Härter, G. Boguth, E. Hedtweck, J. Riede, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1058–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1008–1009; d) T. E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 197–206; e) W. H. Morrison, S. Krogsrud, D. N. Hendrikson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1998–2004.
- [6] a) A.-C. Ribou, J.-P. Launey, M. L. Sachtleben, H. Li, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3735–3740; b) L. M. Tolbert, X. Zhao, Y. Ding, L. A. Bottomley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12891–12892; c) M. Sato, A. Kudo, Y. Kawata, H. Saitoh, *Chem. Commun.* **1996**, 25–26.
- [7] a) Z. Yuan, G. Stringer, I. R. Jobe, D. Kreller, K. Scott, L. Koch, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 115–120; b) C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2700–2704.
- [8] a) E. Bunel, P. Campos, J. Rux, L. Valle, I. Chadwick, M. S. Ana, G. Gonzales, J. M. Manriquez, *Organometallics* **1988**, *7*, 474–476; b) C. Patoux, C. Coudret, J.-P. Launey, C. Joachim, A. Gourdon, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5037–5049; c) R. D. A. Hudson, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **2000**, *19*, 469–474; d) C. Elschenbroich, M. Wolf, O. Schieman, K. Harms, O. Burghaus, J. Pebler, *Organometallics* **2002**, *21*, 5810–5819.
- [9] a) S. C. Jones, P. Roussel, T. Hascall, D. O'Hare, *Organometallics* **2006**, *25*, 221–229; b) S. C. Jones, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **2003**, 2208–2209; c) S. C. Jones, T. Hascall, S. Barlow, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11610–11611; d) E. Esponda, C. Adams, F. Burgos, I. Chavez, J. M. Manriquez, F. Delpech, A. Castel, H. Gornitzka, M. Rivière-Baudet, P. Rivière, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3011–3017; e) S. Santi, A. Ceccon, F. Carli, L. Crociani, A. Bisello, M. Tiso, A. Venzo, *Organometallics* **2002**, *21*, 2679–2686; f) A. Ceccon, A. Bisello, L. Crociani, A. Gambaro, P. Ganis, F. Manoli, S. Santi, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 94–111; g) J. M. Manriquez, M. D. Ward, W. M. Reiff, J. C. Calabrese, N. L. Jones, P. J. Carroll, E. E. Bunel, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6182–6193; h) S. Iijima, I. Motoyama, H. Sano, *Chem. Lett.* **1979**, 1349–1352; i) M. K. Amshumali, I. Chávez, V. Arancibia, F. Burgos, J. M. Manriquez, E. Molins, A. Roig, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1340–1349; j) G. Alfonso, I. Chávez, V. Arancibia, J. M. Manriquez, M. T. Garland, A. Roig, E. Molins, R. F. Baggio, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *620*, 32–38; k) T. J. Katz, W. Ślusarek, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4259–4267.
- [10] a) R. J. Cave, M. D. Newton, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 15–19; b) M. D. Newton, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767–792; c) G. U. Bublitz, W. M. Laidlaw, R. G. Denning, S. G. Boxer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6068–6075; d) C. Creutz, M. D. Newton, N. Sutin, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, *82*, 47–59; e) J. T. Hupp, Y. Dong, R. L. Blackburn, H. Lu, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3278–3282.
- [11] a) P. Roussel, M. J. Drevitt, D. R. Cary, C. G. Webster, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **1998**, 2205–2206; b) C. Bonifaci, A. Ceccon, A. Gambaro, P. Ganis, S. Santi, A. Venzo, *Organometallics* **1995**, *14*, 2430–2434.
- [12] a) H. Atzkern, B. Huber, F. H. Köhler, G. Müller, R. Müller, *Organometallics* **1991**, *10*, 238–244; b) M. Fritz, J. Hiermeier, N. Hertkom, F. H. Köhler, G. Müller, G. Reber, O. Steigelmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1531–1539.
- [13] a) M. Stradiotto, D. W. Hughes, A. D. Bain, M. A. Brook, M. J. McGlinchey, *Organometallics* **1997**, *16*, 5563–5568; b) R. C. Kerber, R. Garcia, A. L. Nobre, *Organometallics* **1996**, *15*, 5563–5568; c) J. A. Belmont, M. S. Wrighton, *Organometallics* **1986**, *5*, 1421–

- 1428; d) R. H. Mitchell, Y. Chen, N. Khalifa, P. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1785–1794.
- [14] Obtaining hydro-*as*-indacenyli anion from *as*-dihydroindacene is not a trivial problem. An equilibrium among monoanion, dianion and the olefin is established depending on the reaction conditions. This topic is presently under investigation.
- [15] The corresponding cationic species were not detected, and neither decomposition nor paramagnetic line broadening and shift were monitored in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the reaction mixture (see Supporting Information).
- [16] a) K. A. Pevear, M. M. Banaszak, G. B. Carpenter, A. L. Rieger, P. H. Rieger, D. A. Sweigart, *Organometallics* **1995**, *14*, 512–523; b) C. C. Neto, S. Kim, Q. Men, D. A. Sweigart, Y. K. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2077–2078.
- [17] L. Orian, A. Bisello, S. Santi, A. Cecon, G. Saielli, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4029–4040.
- [18] S. F. Nelsen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 581–588.
- [19] a) F. Barrière, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3980–3989; b) F. Barrière, N. Camire, W. E. Geiger, U. T. Mueller-Westhoff, R. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7262–7263; c) D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Dalton Trans.* **2004**, 3950–3954; d) S. Santi, L. Orian, C. Durante, A. Bisello, F. Benetollo, L. Crociani, P. Ganis, A. Cecon, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1955–1968.
- [20] J.-L. M. Abboud, R. Rotario, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 645–718.
- [21] EHMO calculations on the indacenyli ligands and diiron indacenyli complexes have been previously reported: M. T. Garland, J. Y. Sailer, I. Chavez, B. Oelckers, J. M. Manriquez, *J. Mol. Struct.* **1997**, *390*, 199–208.
- [22] The slippage parameter  $\Delta$  is defined as  $\Delta = 1/2[(M-C1a+M-C3a)-(M-C1+M-C3)]$ ; the folding angle FA is the dihedral angle between the planes C1,C2,C3 and C1,C3,C3a,C1a (referring to the numbering scheme of Scheme 1). T. B. Marder, J. C. Calabrese, D. C. Roe, T. H. Tulip, *Organometallics* **1987**, *6*, 2012–2014.
- [23] S. A. Westcott, A. K. Kakkar, G. Stringer, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 777–794.
- [24] A. C. Macdonald, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 872–887.
- [25] M.-H. Delville, F. Robert, P. Gouzerh, J. Linares, K. Boukhedaden, F. Varret, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, C10–C12.
- [26] J. van de Streek, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2006**, *62*, 567–579.
- [27] a) P. Ganis, A. Cecon, T. Kohler, F. Manoli, S. Santi, A. Venzo, *Inorg. Chem. Commun.* **1988**, *1*, 15–18; b) C. Bonifaci, A. Cecon, A. Gambaro, F. Manoli, L. Mantovani, P. Ganis, S. Santi, A. Venzo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557(1)*, 97–109; c) L. Orian, P. Ganis, S. Santi, A. Cecon, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 482–492.
- [28] a) T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985; b) M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185–186*, 37–51.
- [29] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439–4449.
- [30] L. Medei, L. Orian, O. V. Semeikin, M. G. Peterleitner, N. A. Ustynyuk, S. Santi, C. Durante, A. Ricci, C. Lo Sterzo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *13*, 2582–2597.
- [31] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [32] a) I. Erden, F. P. Xu, A. Sadoun, W. Smith, G. Sheff, M. Ossun, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 813–820; b) T. J. Katz, V. Balogh, J. M. Schulman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 734–739; c) F. Carli, T. di Laurea, University of Padova, Italy, **1999/2000**.
- [33] a) A. G. Massey, A. J. Park, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 212–213; b) A. R. Brown, Edinburgh, personal communication.
- [34] a) A. T. C. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 351–359; b) SIR-97: A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119; c) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, **1997**; d) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [35] R. J. LeSuer, W. E. Geiger, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 254–256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 248–250.
- [36] a) A. Bax, S. Subramanian, *J. Magn. Reson.* **1986**, *67*, 565–569; b) T. Parella, *Magn. Reson. Chem.* **1998**, *36*, 467–495; c) G. W. Vuister, J. Ruiz-Cabello, P. C. M. van Zijl, *J. Magn. Reson.* **1992**, *100*, 282–302; d) W. Willker, D. Leibfritz, R. Kerrsebaum, W. Bermel, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 287–292; e) A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093–2094; f) M. F. Summers, L. G. Marzilli, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4285–4294.
- [37] C. Amatore, C. Lefrou, F. Pflüger, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *270*, 43–59.
- [38] a) F. Hartl, H. Luyten, H. A. Nieuwenhuis, G. C. Schoemaker, *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 1522–1528; b) T. Mahabiersing, H. Luyten, R. C. Nieuwendam, F. Hartl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1687–1709.
- [39] Gaussian03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [40] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. E* **1988**, *38*, 3098–3100; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [41] M. Bühl, W. Thiel, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6377–6382.
- [42] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222; b) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665; c) M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866–872. Basis sets were obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 02/25/04, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multi-program laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830.
- [43] F. Wang, T. Ziegler, *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 2585–2595.

Received: January 12, 2007

Revised: April 6, 2007

Published online: July 6, 2007





## Ringraziamenti

*Innanzitutto vorrei ringraziare il Prof. Alberto Ceccon, per tutta la disponibilità e i consigli che mi ha dato in questi tre anni. Lo ringrazio per tutte le discussioni scientifiche e non, importantissime per la buona riuscita di questo lavoro e per la formazione della mia persona.*

*Devo ringraziare il Prof. Saverio Santi per tutti i consigli che mi ha dato. Lo ringrazio per avermi spinto a studiare, leggere, capire molto riguardo ai processi di trasferimento elettronico e per la pazienza nei momenti in cui.....manca un po' la voglia di fare.*

*Ringrazio la Dott. Laura Orian per la sua instancabile disponibilità. Grazie alle sue spiegazioni ho afferrato molti concetti che ha volte tentavano di sfuggire.*

*Un particolare ringraziamento lo devo a chi ha lavorato con me in questi anni in laboratorio. Ringrazio la Dott.ssa Annalisa Bisello per tutti gli aiuti, per tutti gli spettri NMR, per avermi insegnato moltissime cose riguardo al lavoro in laboratorio e per l'infinita pazienza. Veramente grazie anche per le chiacchierate che hanno reso il lavoro più facile e le giornate pesanti più corte.*

*Un ringraziamento molto particolare anche al Dott. Christian Durante che mi ha insegnato praticamente tutto riguardo alle strumentazioni e alle tecniche di sintesi. Sebbene in alcuni casi c'è stato qualche atrito lo ringrazio per avermi sempre aiutato e per essere sempre stato disponibile ad ogni mia richiesta.*

*Ringrazio il Prof. Paolo Ganis e il Dott. Franco Benetollo per l'analisi delle strutture a raggi-X. Ringrazio la Dott.ssa Roberta Cardena per le chiacchierate, per gli aiuti negli esperimenti di spettroeletrchimica e per avermi assistito quando.....quando per un errorino....mi sono dato fuoco e sono finito in ospedale!!*

*Ringrazio il Dott. Marco Scapinello per la collaborazione nell'ultimo anno di Dottorato.*

*Ovviamente devo ringraziare tutta la mia famiglia che mi ha sostenuto in questi anni e che mi ha sempre spinto nel perseguire i miei obiettivi. Li ringrazio anche per l'aiuto economico che non mi hanno mai negato.*

*I colleghi del XX Ciclo di Dottorato, il Dott. Instuli (Memo), il Dott. Montagner e poi gli altri colleghi tipo la Dott.ssa Buscemi (Gabri) il Dott. Voltolina (Volto) e il laureando Monti li ringrazio soprattutto per le lunghissime discussioni scientifiche che non abbiamo quasi mai fatto. Li ringrazio però per le serate in piazza, in centro,*

*praticamente in tutti i bar che ci sono in giro a Padova. Non posso non citare il Dott. Benetti che dall'Olanda manda sempre un parola di conforto. Da lì arrivano grandi perle di saggezza nonché frasi molto profonde. Chissà che finisca anche lui il Dottorato così non prende un aereo ogni due giorni per venirci a trovare!!*

*Hoo...Finalmente! Sono arrivato al punto di ringraziare una persona per me molto importante. Voglio ringraziare con tutto il cuore una persona che per i primi due anni di dottorato mi è stata vicina, mi ha aiutato, mi ha spinto a continuare anche quando non ne avevo più voglia. Il suo carattere, la sua pazienza infinita e la sua decisione mi hanno aiutato, mi hanno cambiato e mi hanno reso brevissimo e felice gran parte del Dottorato. Nell'ultimo anno non ci siamo visti tantissimo però per gran parte di esso la sua presenza è stata fondamentale. La ringrazio veramente per tutto e per tutte le bellissime giornate passate insieme in Italia, Grecia, Inghilterra e Spagna. Un po' sento la mancanza della presenza, dell'appoggio e di tutto quello che ora non c'è, ma insomma...alla fine si va sempre avanti!...Fania, se ti liberi dei tuoi impegni, ti ringrazierei ancora se vieni ad aiutarmi a scegliere le copertine di questa tesi!*

*Alessandro Donoli*



