

# **Síntesi i caracterització de complexos de Rh(I) i Ru(II) amb lligands amino- i fosfinoalquilpirazole**

**Tesi Doctoral**

**Glòria Esquius i Calvés**



**Universitat Autònoma de Barcelona**

**Bellaterra, Maig del 2002**

**JOSEFINA PONS PICART** i **RAMON YÁÑEZ LÓPEZ**, Professors Titulars de Química Inorgànica de la Universitat Autònoma de Barcelona i **JOSEP ROS BADOSA**, Catedràtic de Química Inorgànica de la Universitat Autònoma de Barcelona,

#### CERTIFIQUEM

que els estudis recollits en la present memòria que porta per títol “**Síntesi i caracterització de complexos de Rh(I) i Ru(II) amb lligands amino- i fosfinoalquilpirazole**” han estat realitzats sota la nostra direcció per na **Glòria Esquius i Calvés**, Llicenciada en Química, i que constitueixen la seva Tesi per optar al grau de Doctora en Química.

I perquè així consti, signem el present certificat a Bellaterra, el vint-i-quatre de maig del dos mil dos.

Dra. Josefina Pons Picart

Dr. Ramon Yáñez López

Dr. Josep Ros Badosa

*Al **Marc**, entre moltes altres coses,  
per tot el suport.*

*Als meus pares i a l'Aina.*

*Molt lentament giravolta la s'nia  
i passen anys, o segles, fins que l'aigua  
s'enfila al cim més alt i, gloriosa,  
proclama la claror per tots els àmbits.  
Molt lentament davallen aleshores  
els catúfols per recollir més aigua.*

*Així s'escriu la història. Saber-ho  
no pot sobtar ni decebre ningú.*

Miquel Martí i Pol

Ara que es comença a veure el cim, voldria agrair l'ajut de tots els que heu fet possible que pogués arribar fins aquest punt.

En primer lloc vull agrair a la Dra. Fina Pons la seva constància i dedicació sense les quals hauria estat impossible portar a terme aquest treball. Al Dr. Ramon Yáñez, el suport i els seus cops amagats. Al Dr. Josep Ros, les seves orientacions, els consells i la resposta a moltes preguntes. A tots tres, us vull agrair d'haver-me donat la oportunitat de realitzar aquesta Tesi Doctoral i la vostra direcció en general.

*À Monsieur René Mathieu, je voudrais vous remercier pour m'avoir accueilli dans votre équipe, pour m'avoir guidé et conseillé, pour votre dédication en général, et pour me laisser bénéficier de votre grande compétence scientifique pendant mon séjour et aussi après mon retour à Barcelone, jusqu'à le dernier moment de ma thèse. Merci mon chef!*

*Je voudrais également à remercier Monsieur Noël Lugan et Monsieur Bruno Donnadieu pour avoir apportée pleine de structures de ce travail.*

I al Dr. Xavier Solans i a la Dra. Mercè Font-Bardia, per les estructures resoltes a Barcelona.

També vull agrair l'ajuda de tota la gent amb qui he conviscut durant els últims cinc anys en els diferents laboratoris tant de Barcelona com de Toulouse: Esther, Josep, Ricard, Mireia, Toni, Inma, Rosa, Jordi, Anna, Jose, David, Yannick, Jamie, Jerome, Gemma, Vanessa, Ferran ... Així com la de la resta de gent de la Unitat i de l'*Equipe A*. Moltes gràcies a tots.

A tots els que no teniu res a veure amb els pirazoles, ni amb els Schlenks, ni amb la línia, ni amb res que comenci amb "labo" i acabi amb "ratori" però que heu tingut un paper molt important en la realització d'aquesta Tesi, també moltes gràcies!

Demà la diposito i encara no em sé avenir que el què hi ha darrera d'aquest full és la *meva* Tesi i no la d'algú altre. Sincerament, moltes gràcies a tots!

## Presentació

D'acord amb la normativa vigent i amb la prèvia autorització de la Comissió de Doctorat, aquesta Tesi Doctoral es presenta en forma de compendi de publicacions. No obstant, a més dels quatre articles ja publicats i amb la intenció de presentar una memòria el més completa possible, s'inclou un cinquè article que en aquests moments està acceptat i pendent de publicació i un altre article que està en una fase molt avançada de preparació. Els dos darrers articles s'han realitzat, com els altres, en el marc d'aquesta Tesi. Així doncs, el cos d'aquest treball consta de quatre articles ja publicats (1-4), un d'acceptat per a la seva publicació (5) i un en preparació (6), que es presenten conservant el format i l'idioma de la revista a la qual han estat o seran enviats:

**Article 1:** "Synthesis and reactivity of 3,5-dimethyl-4-aminomethylpyrazole ligands. An entry to new water-soluble pyrazolate rhodium(I) complexes" Esquius, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 605, 226.

**Article 2:** "Bis[ $\mu$ -4-(ethylammoniomethyl)-3,5-dimethylpyrazolato- $k^2N^1:N^2$ ]bis[ $\eta^4$ -1,5-cyclooctadiene]rhodium(I)] dichloride dichloromethane methanol solvate" Esquius, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *Acta Cryst.* **2002**, C58, m133.

**Article 3:** "Organometallic rhodium(I) complexes with 1-alkylaminopyrazole ligands" Esquius, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 619, 14.

**Article 4:** "Bis[(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)methyl]ethylamine – A versatile ligand for complexation in Rh(I) cationic complexes" Mathieu, R.; Esquius, G.; Lugan, N.; Pons, J.; Ros, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2683.

**Article 5:** "Synthesis of the new potentially hemilabile ligand: 1-[(P-diphenyl)-2-phosphinoethyl]-3,5-dimethylpyrazole, and comparison of its bonding properties with the related 1-[(N-ethyl)-2-aminoethyl]-3,5-dimethylpyrazole ligand toward Rh(I)" Esquius, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Mathieu, R.; Donnadieu, B.; Lugan, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* Acceptat per a la seva publicació (Ref. I02215).

**Article 6:** "Synthesis of Ru(II) complexes with the 1-[(P-diphenyl)-2-phosphinoethyl]-3,5-dimethylpyrazole ligand and study of their reactivity toward terminal alkynes" Esquius, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Mathieu, R.; Donnadieu, B.; Lugan, N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* En preparació.

Així mateix, aquesta memòria compta amb una introducció bibliogràfica bàsicament estructural i de revisió per situar l'estat de la qüestió, un resum i discussió dels resultats, un apartat amb les conclusions finals del treball i un recull de les diferents referències bibliogràfiques consultades al llarg del treball.

El grup de recerca en el qual s'emmarca aquest treball es va endinsar en l'estudi dels lligands derivats del pirazole a principis dels anys 90. Des de llavors, no s'han aturat les investigacions en aquest sentit, portant a terme la síntesi de nous lligands pirazòlics 3,5-disubstituïts potencialment di-, tri- i tetradentats. En un principi es va assajar la reactivitat

d'aquests lligands amb metalls de la primera sèrie de transició [Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II)], obtenint una gran diversitat estructural. Ens els últims anys s'ha ampliat el nombre de lligands i encara més, el nombre de complexos, entrant en l'estudi de metalls de la segona i tercera sèrie de transició [Pd(II), Pt(II), Ag(I)].

Seguint amb l'estudi de lligands derivats del pirazole, s'obre una nova línia d'investigació dins del grup, basada en la síntesi i l'estudi de la química de coordinació dels lligands pirazòlics substituïts en posició 1 o 4 de l'anell amb grups de tipus amina, fosfina, fosfinit, alcohol, èter, tiol, tioèter i tioèter-alcohol. Aquesta Tesi és la primera de la nova línia d'investigació i tracta concretament l'estudi de complexació de lligands 4- i 1-aminoalquilpirazole i 1-fosfinoalquilpirazole amb Rh(I) i Ru(II). Cronològicament es va començar la recerca amb els lligands 1-aminoalquilpirazole amb Rh(I) però degut a que els estudis amb aquest tipus de lligands s'estenen gairebé fins al final de la Tesi, s'aborda la memòria amb la síntesi i l'estudi de complexació dels nous lligands 4-aminoalquilpirazole que queden més delimitats. Els estudis amb lligands 1-aminoalquilpirazole es presenten en segon lloc i es comparen directament amb els estudis de complexació del nou lligand 1-fosfinoalquilpirazole amb Rh(I). En últim terme, s'exposen els estudis de complexació del lligand 1-fosfinoalquilpirazole amb Ru(II) i la seva reactivitat amb acetilens per donar lloc a metal·locumulens. A mesura que avançaven les investigacions, es van fer assaigs de catàlisi amb els diferents complexos a fi d'obtenir una primera impressió de la seva activitat en aquest sentit.

Així doncs, sense més preàmbuls, a continuació es presenta la Tesi Doctoral que porta per títol "Síntesi i caracterització de complexos de Rh(I) i Ru(II) amb lligands amino- i fosfinoalquilpirazole".

# *Índex*



# Índex

<b>I. Introducció Bibliogràfica i Objectius</b>	<b>3</b>
I.1. Generalitats del lligand pirazole.....	3
I.2. Lligands 4-aminoalquilpirazole.....	8
I.3. Lligands 1-aminoalquilpirazole.....	8
I.4. Lligands 1-fosfinoalquilpirazole.....	10
I.5. Complexos amb lligands 4-aminoalquilpirazole.....	12
I.6. Complexos amb lligands 1-aminoalquilpirazole.....	13
I.7. Complexos de Rh(I) amb lligands N-donadors.....	17
I.8. Complexos amb lligands 1-fosfinoalquilpirazole.....	20
I.9. Metal·locumulens.....	24
I.10. Aplicacions .....	28
I.11. Objectius.....	30
<b>II. Resultats i Discussió</b>	<b>35</b>
II.1. Complexos de Rh(I) amb lligands 4-aminoalquilpirazole.....	35
II.2. Complexos de Rh(I) amb lligands 1-aminoalquilpirazole.....	42
II.3. Complexos de Rh(I) amb lligands 1-amino- i 1-fosfinoalquilpirazole.....	52
II.4. Complexos de Ru(II) amb el lligand 1-[(P-difenil)-2-fosfinoetil]-3,5-dimetilpirazole, metal·locumulens.....	59
<b>III. Conclusions</b>	<b>67</b>
<b>IV. Articles</b>	<b>73</b>
IV.1. Article 1.....	73
- “Synthesis and reactivity of 3,5-dimethyl-4-aminomethylpyrazole ligands. An entry to new water-soluble pyrazolate rhodium(I) complexes” Esquiú, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M. <i>J. Organomet. Chem.</i> <b>2000</b> , <i>605</i> , 226.	

IV.2. Article 2.....	81
- “Bis[ $\mu$ -4-(ethylammoniomethyl)-3,5-dimethylpyrazolato- $k^2N^1:N^2$ ]bis[( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadiene)rhodium(I)] dichloride dichloromethane methanol solvate” Esquiús, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M. <i>Acta Cryst.</i> <b>2002</b> , C58, m133.	
IV.3. Article 3.....	83
- “Organometallic rhodium(I) complexes with 1-alkylaminopyrazole ligands” Esquiús, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J. <i>J. Organomet. Chem.</i> <b>2001</b> , 619, 14.	
IV.4. Article 4.....	93
- “Bis[(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)methyl]ethylamine – A versatile ligand for complexation in Rh(I) cationic complexes” Mathieu, R.; Esquiús, G.; Lugan, N.; Pons, J.; Ros, J. <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> <b>2001</b> , 2683.	
IV.5. Article 5.....	99
- “Synthesis of the new potentially hemilabile ligand: 1-[(P-diphenyl)-2-phosphinoethyl]-3,5-dimethylpyrazole, and comparison of its bonding properties with the related 1-[(N-ethyl)-2-aminoethyl]-3,5-dimethylpyrazole ligand toward Rh(I)” Esquiús, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Mathieu, R.; Donnadieu, B.; Lugan, N. <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> Acceptat per a la seva publicació (Ref. I02215).	
IV.6. Article 6.....	121
- “Synthesis of Ru(II) complexes with the 1-[(P-diphenyl)-2-phosphinoethyl]-3,5-dimethylpyrazole ligand and study of their reactivity toward terminal alkynes” Esquiús, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Mathieu, R.; Donnadieu, B.; Lugan, N. <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> En preparació.	

## V. Referències Bibliogràfiques

131

## Abreviatures

pz: pirazolil  
dmpz: 3,5-dimetilpirazolil  
Tp<sup>iPr</sup>: hidruotris(3,5-diisopropilpirazolil)borat  
Cp: ciclopentadienil  
Cp\*: pentametilciclopentadienil  
py: piridina  
dippe: 1,2-bis(diisopropilfosfino)età  
dppe: 1,2-bis(difenilfosfino)età  
dppm: bis(difenilfosfino)età  
Tp: hidruotris(pirazolil)borat  
COD: 1,5-ciclooctadiè  
THF: tetrahidrofuran  
Ph: fenil  
Me: metil  
Et: etil  
<sup>i</sup>Pr: *iso*-propil  
<sup>i</sup>Bu: *iso*-butil  
<sup>n</sup>Bu: *n*-butil  
<sup>t</sup>Bu: *tert*-butil  
DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-è  
LDA: diisopropilamidur de liti  
T amb.: temperatura ambient  
IR: infraroig  
RMN: ressonància magnètica nuclear

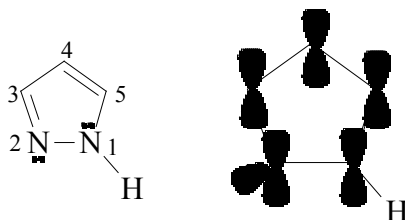
**Nota sobre nomenclatura:** La nomenclatura formal dels lligands cumulens es basa en l'*enilidè* de la cadena de carbonis més llarga però per a les espècies C<sub>3</sub> s'ha utilitzat el terme al·lenilidè per comoditat, tot i que el terme propadienilidè seria el més correcte.

*I. Introducció*  
*Bibliogràfica i Objectius*

# I. Introducció Bibliogràfica i Objectius

## I.1. Generalitats del lligand pirazole

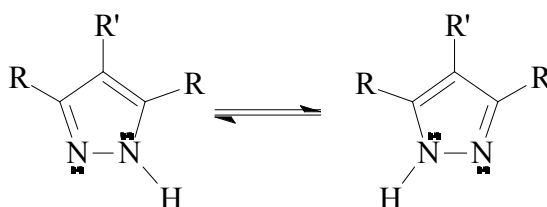
El lligand pirazole és un compost heterocíclic aromàtic que consisteix en un anell pla de cinc membres amb dos àtoms de nitrogen en les posicions relatives 1 i 2. La seva aromaticitat es deu al fet de contenir un sistema cíclic  $\pi$ -electrònic ininterromput derivat de cinc orbitals p que contenen sis electrons en total.



Esquema I.1.a. Estructura electrònica del lligand pirazole.

El nitrogen en posició 1 és de tipus **azole** ja que aporta el parell d'electrons no enllaçant a l'anell aromàtic, i forma un enllaç N-H amb un protó àcid donant un cert caràcter àcid al pirazole. Contràriament, el nitrogen en posició 2 és de tipus **azina**, tenint el parell d'electrons fora de l'heterocicle de manera que permet actuar al pirazole com a base i com a nucleòfil. Variant els substituents de les posicions 3, 4 i 5 del pirazole, es poden modular la nucleofilitat del nitrogen en posició 2 i el caràcter àcid del protó en posició 1, així com l'accessibilitat estèrica.<sup>1</sup>

El pirazole en solució pot existir en dues formes tautomèriques que seran indistingibles en el compost no substituït o substituït de manera simètrica:<sup>2</sup>

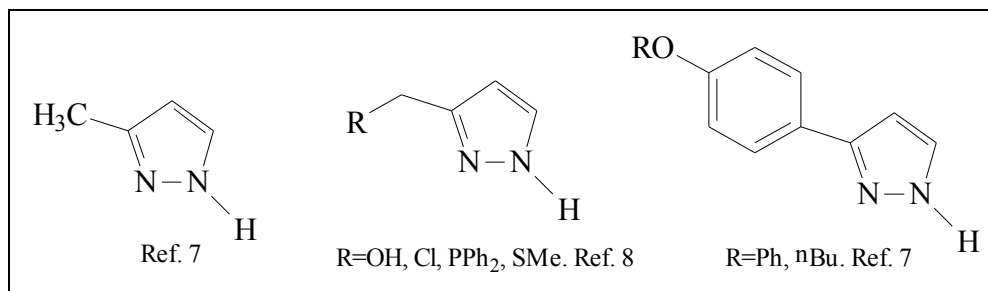


Esquema I.1.b. Equilibri tautomèric del pirazole.

Si el pirazole està substituït en la posició 1 amb un grup alquil, no es produeix la tautomeria ja que la ruptura heterolítica de l'enllaç N-C és molt més difícil que la de l'enllaç N-H.

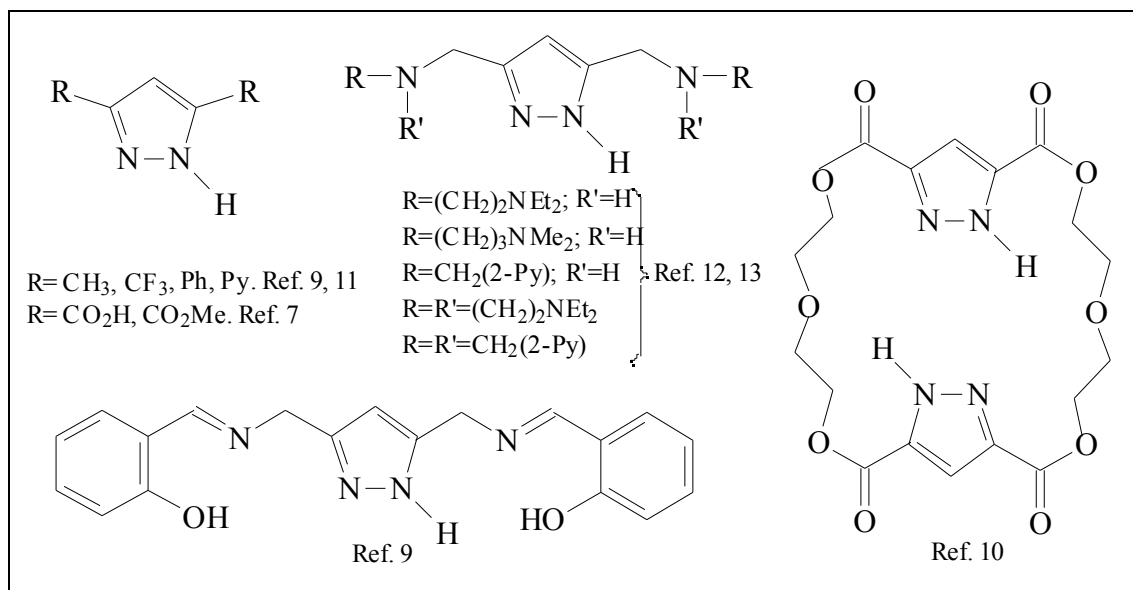
Actualment es coneix un nombre important de lligands derivats del pirazole substituïts en les posicions 1, 3, 4 i/o 5 amb grups molt variats que donen lloc a lligands polidentats que segons la natura, nombre i posició dels substituents, permetran modular les propietats dels complexos dels quals formen part.<sup>3-6</sup> A continuació se'n mostren alguns exemples:

- Substituïts en posició 3 (5):<sup>7,8</sup>



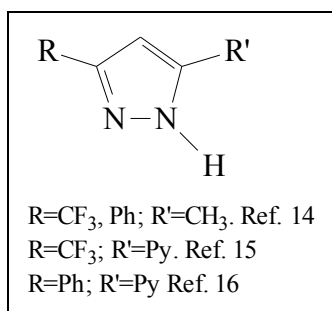
**Esquema I.1.c.** Pirazole 3- o 5-substituït.

- Substituïts simètricament en les posicions 3 i 5:<sup>7,9-13</sup>



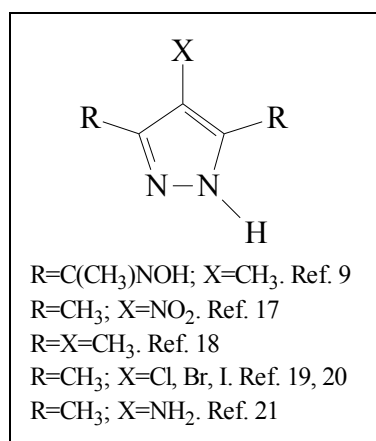
**Esquema I.1.d.** Pirazoles substituïts simètricament en les posicions 3 i 5.

- Substituïts asimètricament en les posicions 3 i 5:<sup>14-16</sup>



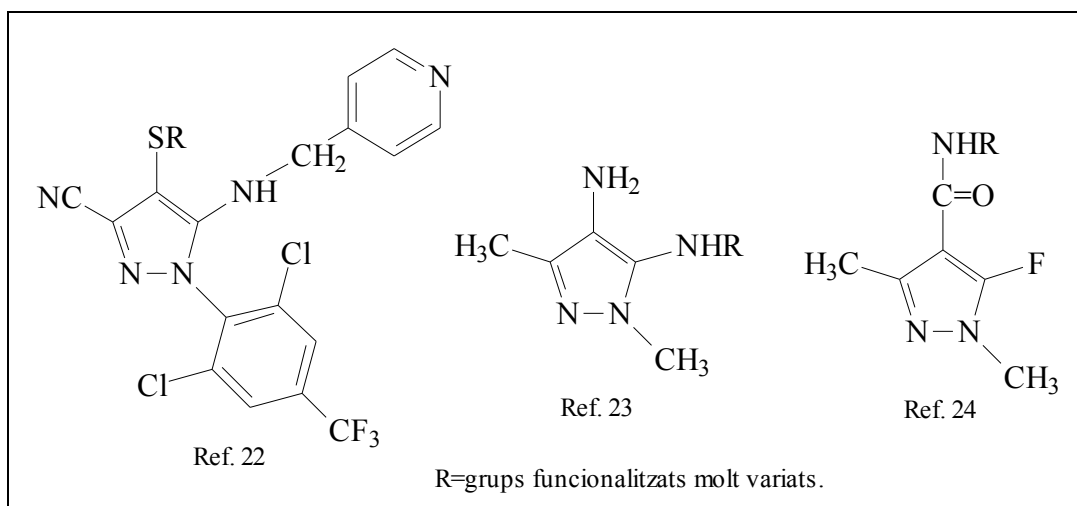
**Esquema I.1.e.** Pirazoles substituïts asimètricament en les posicions 3 i 5.

- Substituïts en les posicions 3, 4 i 5:<sup>9, 17-21</sup>



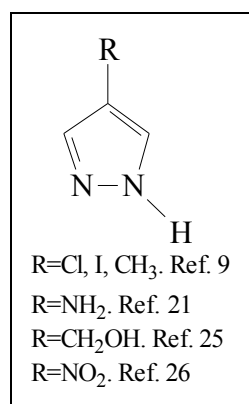
Esquema I.1.f. Pirazoles substituïts en les posicions 3, 4 i 5.

- Substituïts en les posicions 1, 3, 4 i 5:<sup>22-24</sup>



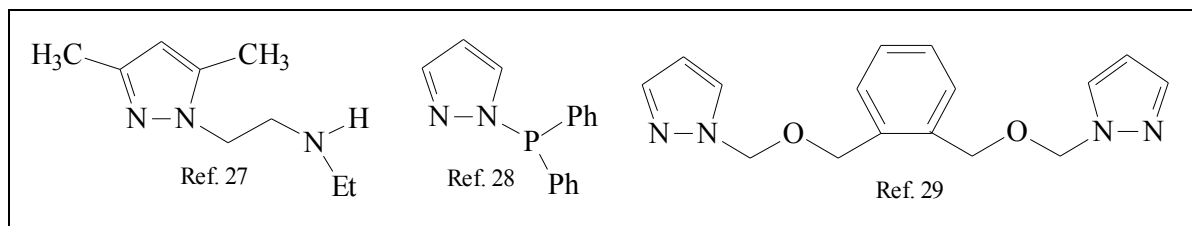
Esquema I.1.g. Pirazoles substituïts en les posicions 1, 3, 4 i 5.

- Substituïts en posició 4:<sup>9, 21, 25, 26</sup>



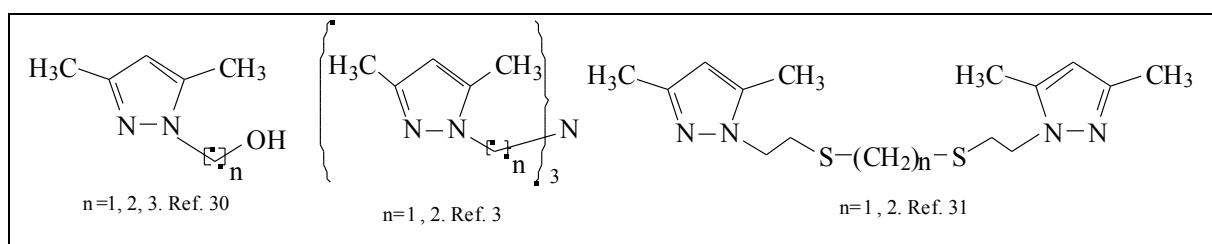
Esquema I.1.h. Pirazoles substituïts en posició 4.

- Substituïts en posició 1:<sup>27-29</sup>



Esquema I.1.i. Pirazoles substituïts en posició 1.

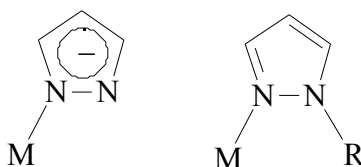
- Substituïts en les posicions 1, 3 i 5:<sup>3, 30, 31</sup>



Esquema I.1.j. Pirazoles substituïts en les posicions 1, 3 i 5.

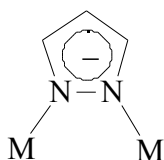
La química de coordinació del lligand pirazole i dels seus derivats ha rebut molta atenció durant els últims anys ja que el pirazole és un compost molt reactiu que té la capacitat de coordinar amb una certa facilitat a diferents metalls de transició.<sup>3-6, 32</sup> El pirazole pot coordinar-se al centre metàl·lic de tres formes diferents:<sup>9</sup>

- Actuant com a lligand **monodentat**: Si el lligand està desprotonat (anió pirazolat) pot coordinar pel nitrogen azol, tot i que a la bibliografia se'n troben pocs exemples.<sup>33</sup> Si el pirazole és N-substituït, coordina al metall pel nitrogen azina formant un enllaç covalent datiu.<sup>6</sup>



Esquema I.1.k. Coordinació monodentada del pirazole.

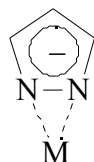
- Actuant com a lligand aniònic **exodidentat**: Si el lligand està desprotonat pot coordinar pel nitrogen azol i pel nitrogen azina formant pont entre dos centres metàl·lics diferents.<sup>34, 35</sup>



Esquema I.1.l. Coordinació exodidentada del pirazole.

- Actuant com a lligand aniònic **endodidentat**: El lligand en forma aniònica coordina pels nitrògens azol i azina a un mateix centre metàl·lic.<sup>36</sup>



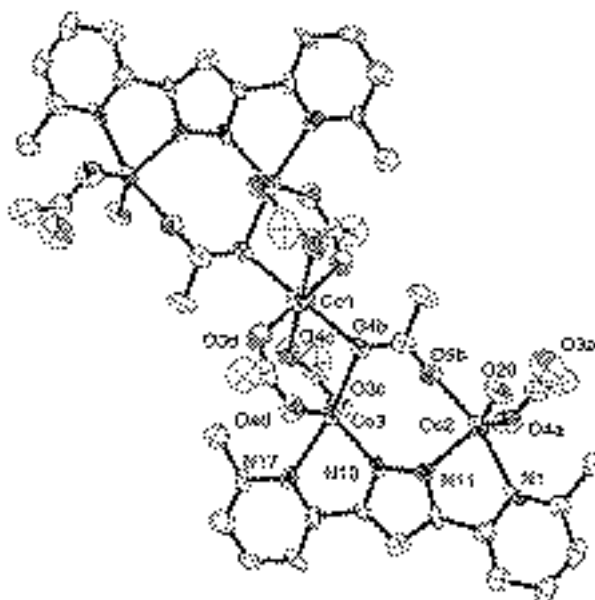


**Esquema I.1.m.** Coordinació endodidentada del pirazole.

L'estudi de la química de coordinació del pirazole es remunta a l'any 1889, quan Büchner va estudiar els complexos on el pirazole actuava com a lligand didentat, formant pont entre dos metalls de transició com Ag(I) i Cu(I).<sup>37</sup> A la mateixa època es varen fer altres estudis, com els de Balviano que va sintetitzar complexos de Pt(II) i de Hg(II) amb pirazole.<sup>38</sup>

No és fins als anys 60 que es reprèn l'estudi del pirazole i els seus derivats.<sup>39-41</sup> Els diversos reculls bibliogràfics fets per S. Trofimenko els anys 1972,<sup>32</sup> 1976,<sup>42</sup> 1986<sup>4</sup> i 1993,<sup>43</sup> per G. La Monica el 1997<sup>9</sup> i per Mukherjee el 2000,<sup>6</sup> són una mostra de l'impuls donat a aquesta recerca.

A principis dels anys 90 el grup de recerca del que formo part va iniciar una nova línia d'investigació basada en la síntesi i l'estudi de coordinació de lligands derivats del pirazole. Inicialment es van centrar els estudis en la síntesi de nous lligands pirazòlics 3,5-disubstituïts amb diferents grups (fenil, piridil, metilpiridil) que podien actuar com a di-, tri- o tetradentats. En assajar la reactivitat d'aquests lligands amb metalls de la primera sèrie de transició [Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II)] es va obtenir una gran diversitat estructural que incloïa des de complexos mononuclears fins a pentanuclears.<sup>11, 16, 44-52</sup> A tall d'exemple es mostra l'estructura d'un complex pentanuclear de Co(II) on el lligand 3,5-bis(6-metil-2-piridil)pirazolat actua com a tetradentat.<sup>52</sup>



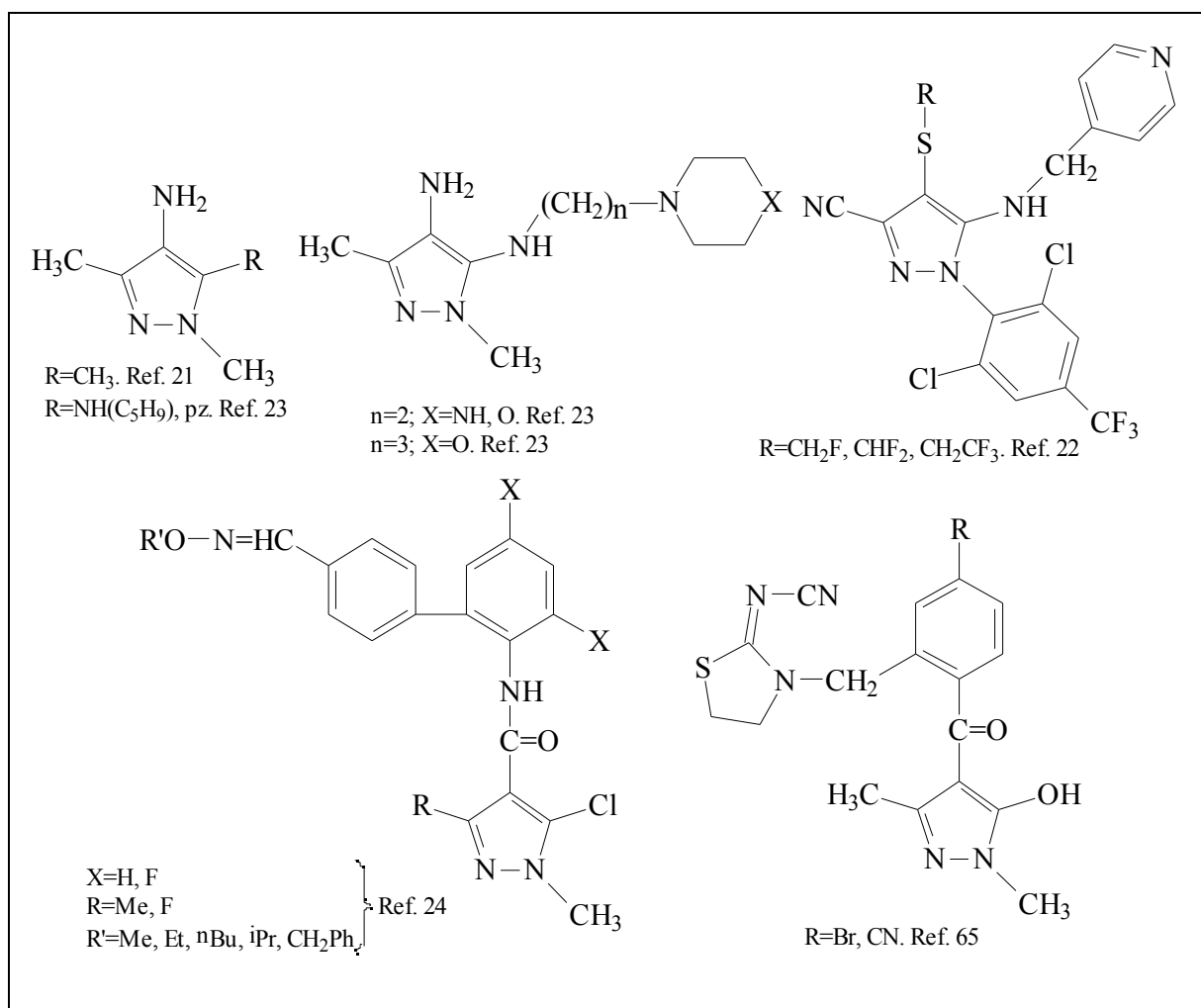
**Figura I.1.a.** Estructura cristal·lina del complex pentanuclear  $[\text{Co}_5(3,5\text{-bis}(6\text{-metil-2-piridil)pirazolat})_2(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{H}_2\text{O})_2]$ .<sup>52</sup>

En els últims anys s'ha ampliat el nombre de lligands i s'ha estès el seu estudi de coordinació a metalls de la segona i tercera sèrie de transició [Pd(II), Pt(II), Ag(I)].

Continuant els estudis de lligands derivats del pirazole, el 1997 es va iniciar una nova via basada en la síntesi i l'estudi de la complexació de lligands pirazòlics funcionalitzats amb grups de tipus amina,<sup>53-56</sup> alcohol,<sup>57, 58</sup> èter,<sup>57</sup> tiol,<sup>59</sup> tioèter,<sup>59</sup> tioèter-alcohol,<sup>59</sup> fosfina<sup>60-63</sup> i fosfinit<sup>60</sup> en posició 1 i 4 de l'anell. En aquest treball concretament, es presenten lligands 4- i 1-aminoalquilpirazole i és per aquest motiu que es farà una especial atenció als lligands d'aquest tipus trobats fins al moment a la bibliografia.

## I.2. Lligands 4-aminoalquilpirazole

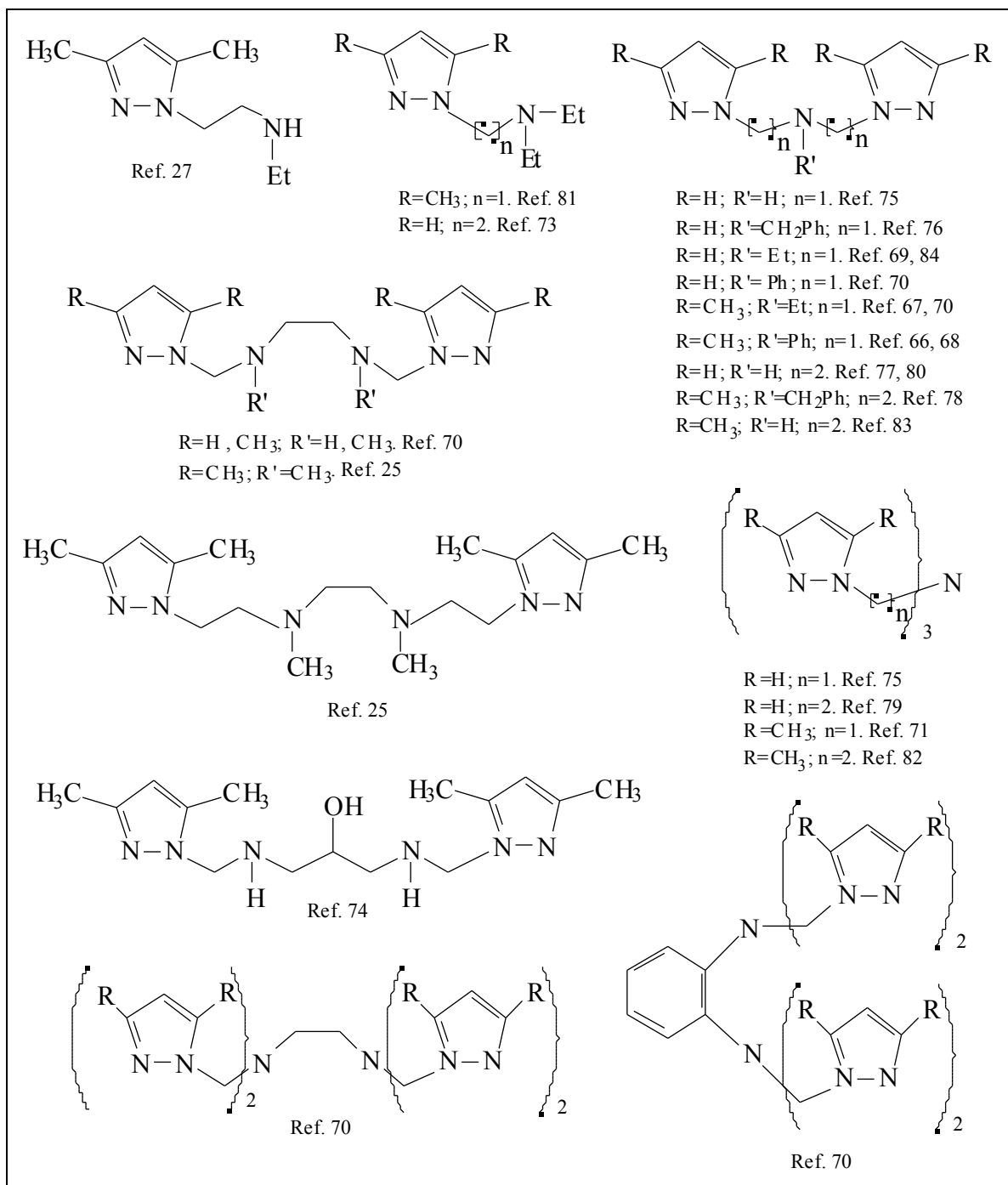
Els lligands derivats del pirazole amb un grup aminoalquil en posició 4 de l'anell, són totalment innovadors ja que fins el moment els substituents que es troben en aquesta posició són: Cl, I, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, NH<sub>2</sub> o grups més complexos de tipus SR o amida. Així, a la bibliografia es troben entre d'altres:<sup>9, 21-24, 64, 65</sup>



Esquema I.2.a. Pirazoles funcionalitzats en posició 4.

## I.3. Lligands 1-aminoalquilpirazole

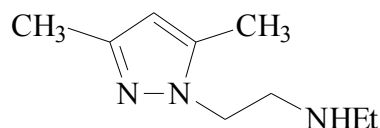
Contrastant amb els anteriors, alguns lligands polidentats neutres **1-aminoalquilpirazoles** han estat descrits a la bibliografia bàsicament per W. L. Driessen i els seus col·laboradors. Així, es troben entre d'altres, els següents lligands:<sup>25, 27, 66-84</sup>



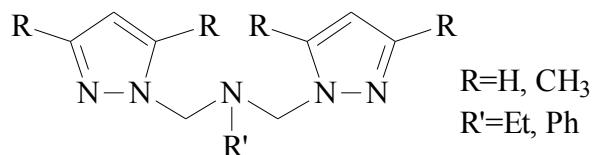
Esquema I.3.a. Pirazoles 1-aminoalquil substituïts.

Entre aquests lligands se'n troben des de potencialment didentats fins a potencialment decadentats, tot i que la majoria actuen només com a mono-, di- o tridentats.

D'entre els lligands 1-aminoalquilpirazole que s'estudien en aquest treball, n'hi ha cinc que ja havien estat sintetitzats amb anterioritat i serà en aquests lligands, en els que es centrarà el repàs bibliogràfic dels complexos:



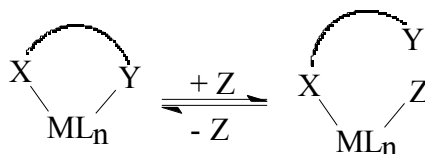
- 1-[(N-etil)-2-aminoetil]-3,5-dimetilpirazole (**deae**).<sup>27</sup>



- bis[(1-pirazolil)metil]etilamina (**bmae**).<sup>69, 70</sup>
- bis[(1-pirazolil)metil]fenilamina (**bmab**).<sup>70</sup>
- bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]etilamina (**bdmae**).<sup>70</sup>
- bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]fenilamina (**bdmab**).<sup>68, 70</sup>

#### I.4. Lligands 1-fosfinoalquilpirazole

Els lligands que contenen grups funcionals significativament diferents en una mateixa molècula (P-N, P-O ...), s'anomenen lligands **polifuncionals**. Aquest tipus de lligands polidentats poden presentar la capacitat d'actuar com a **hemilàbils**, unint-se al metall d'una manera diferent per cada grup funcional. Així, en el cas de complexos amb metalls tous, mentre el grup funcional més inert (P) del lligand queda unit fortament al metall, el grup funcional més làbil (N o O) pot coordinar-se o no de manera reversible, en funció de la presència o absència de molècules més favorablement coordinables.<sup>85</sup>



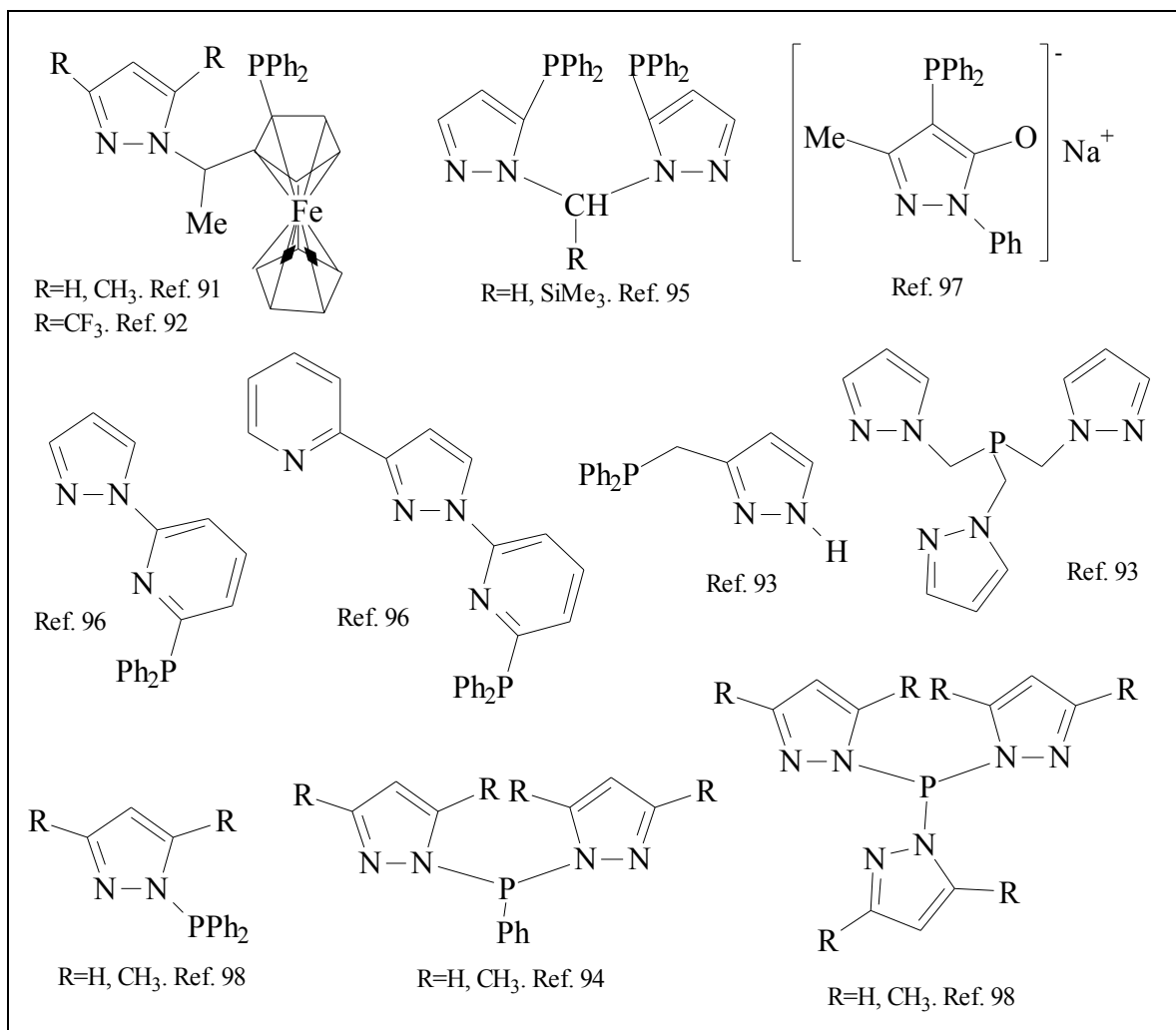
X=grup funcional inert.

Y=grup funcional làbil.

Z=lligand o dissolvent.

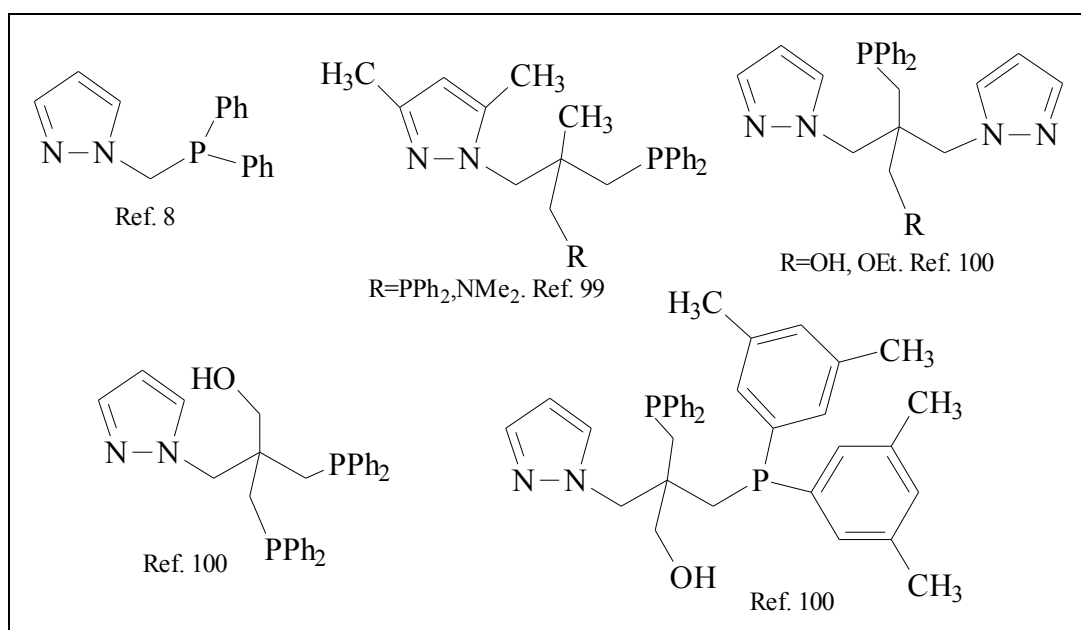
Des del 1979 quan Jeffrey i Rauchfuss<sup>86</sup> van introduir el terme de "lligand hemilàbil", s'ha sintetitzat un extens nombre de lligands d'aquest tipus que han donat lloc a un nombre encara més gran de complexos. Així, es troben lligands hemilàbils de tipus C-alquè, C-alquí, C-N, C-O, Cp-alquè, Cp-N, Cp-P, Cp-O, Cp-S, N-P, P-O, P-S... recollits a la bibliografia per diversos autors.<sup>85, 87-90</sup>

Centrant l'estudi en els lligands fosfino-pirazole derivats, es troben alguns exemples publicats a la literatura.<sup>91-98</sup>



Esquema I.4.a. Lligands fosfino-pirazole derivats.

Els lligands **1-fosfinoalquilpirazoles** són lligands bifuncionals P-N que poden actuar com a hemilàbils. Es troben descrits a la bibliografia els següents lligands:<sup>8, 99, 100</sup>



Esquema I.4.b. Lligands 1-fosfinoalquilpirazoles.

## I.5. Complexos amb lligands 4-aminoalquilpirazole

El fet de no trobar precedents bibliogràfics de complexos amb lligands **4-aminoalquilpirazole** anàlegs als presentats en aquest treball, fa que la única referència bibliogràfica siguin els complexos que contenen lligands derivats del pirazole no substituïts en posició 1, de manera que poden actuar com a lligands aniònics exodidentats. Quan aquest metall és el rodi, es troben diferents tipus de complexos amb lligands pirazolats pont, però s'ha centrat la recerca bibliogràfica en els compostos de tipus  $[\text{Rh}(\mu\text{-pz})\text{L}_2]_2$  que no presenten enllaç entre els centres metàl·lics i en els quals el Rh(I) completa la seva coordinació amb lligands neutres amb 2 electrons terminals.

Seguint aquesta línia, es troben publicades a la bibliografia cinc estructures cristal·lines de complexos de Rh(I) amb diferents lligands pirazolats pont i que completen la coordinació del metall amb el lligand COD.<sup>34, 101-103</sup> Totes aquestes estructures presenten una geometria plano-quadrada entorn de l'àtom de Rh(I):

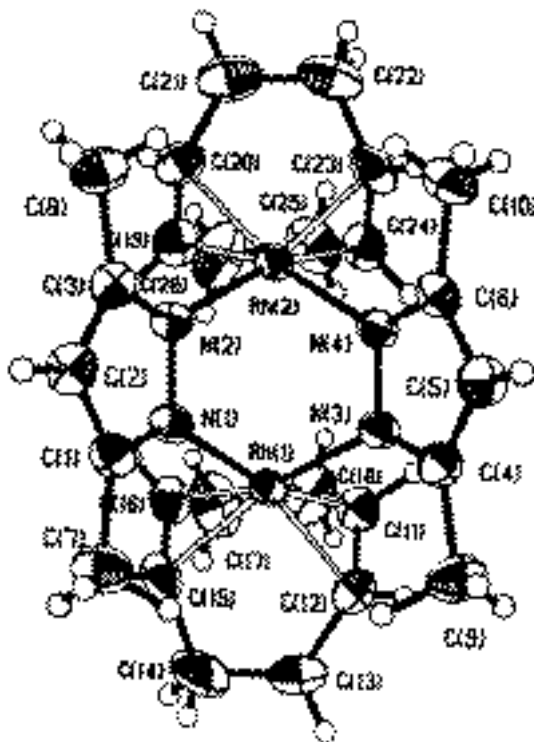


Figura I.5.a. Estructura del complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-dmpz})(\text{COD})]_2$ .<sup>34</sup>

A part del lligand COD, es troben altres lligands de tipus alquè, CO, CS o  $\text{PR}_3$  completant la coordinació del Rh(I).<sup>34, 104-110</sup>

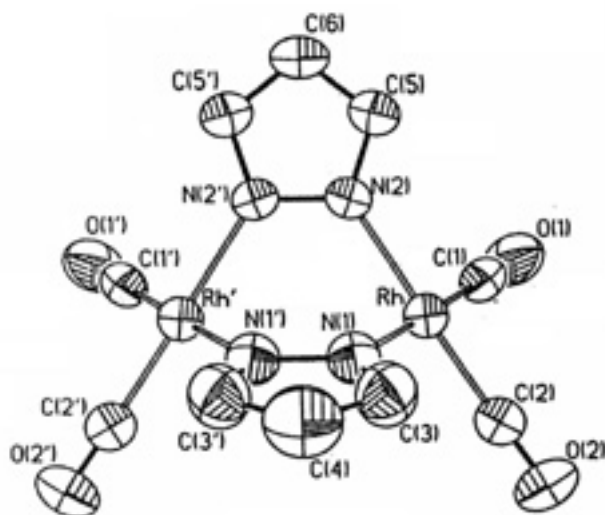


Figura I.5.b. Estructura del complex  $[\text{Rh}(\mu\text{-pz})(\text{CO})_2]_2$ .<sup>34</sup>

Tots els complexos d'aquesta família formen un anell de tipus Rh-N-N-Rh-N-N que generalment mostra una configuració de nau,<sup>34, 101-109</sup> tot i que en algun cas, és de cadira:<sup>110</sup>

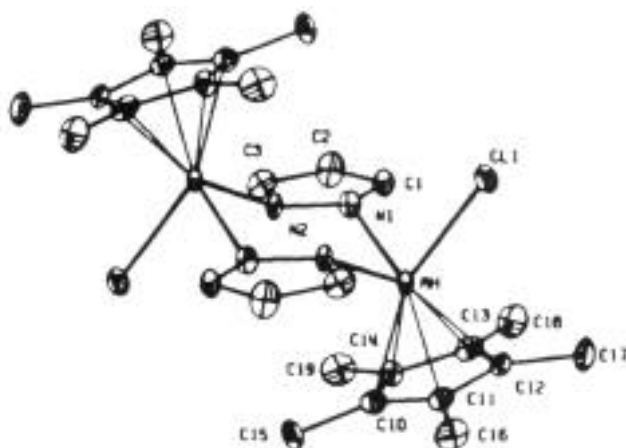
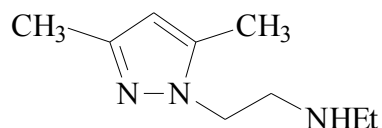


Figura I.5.c. Estructura del complex  $[\text{Rh}(\text{}^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-pz})]_2$ .<sup>110</sup>

## I.6. Complexos amb lligands 1-aminoalquilpirazole

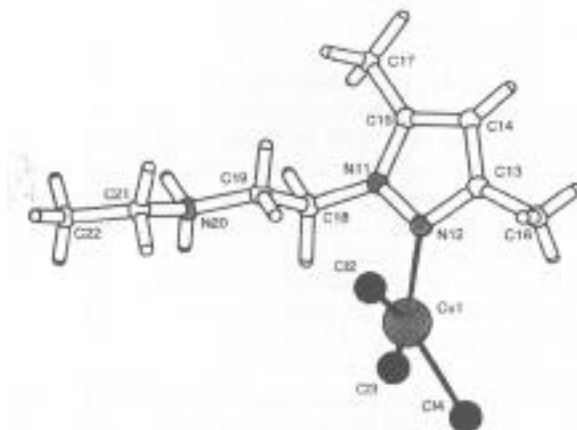
Donat que a la bibliografia es troba una gran diversitat de lligands **1-aminoalquilpirazole**, aquest apartat es centrarà en l'estudi de complexació dels cinc lligands descrits per Driessen i col·laboradors que s'han utilitzat en aquest treball. A continuació es presenta un recull bibliogràfic enfocat des del punt de vista estructural.

El lligand **deae** conté dos àtoms donadors: el nitrogen de tipus azina del pirazole i el nitrogen de l'amina secundària. El grup etil que connecta el nitrogen de tipus azole del pirazole amb el nitrogen de l'amina secundària, dóna una certa flexibilitat al lligand que li permet, en determinats casos, coordinar-se a l'ió metàl·lic pels dos àtoms N-donadors, formant anells quelat de sis membres. De manera que el lligand pot actuar com a monodentat o com a didentat.

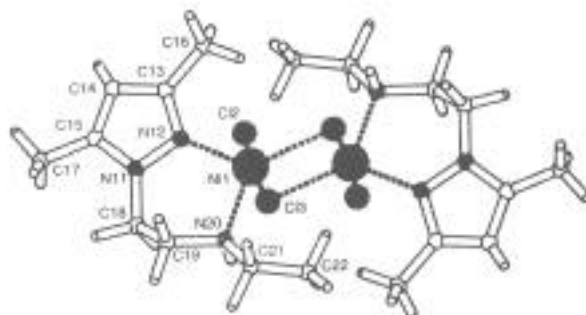
**deae**

A la bibliografia es descriu el lligand **deae** formant els següents complexos amb metalls de la primera sèrie de transició:  $[\text{Co}(\text{deae})\text{Cl}_2]$  i  $[\text{Zn}(\text{deae})\text{Cl}_2]$ , i  $[\text{Co}(\text{deae})(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $[\text{Zn}(\text{deae})(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , isomorfs dos a dos, i els complexos  $[\text{Cu}(\text{deaeH})\text{Cl}_3]$  i  $[\text{Ni}(\text{deae})\text{Cl}_2]_2$ . Però només s'han publicat les estructures cristal·lines dels dos darrers.<sup>27</sup>

En el complex  $[\text{Cu}(\text{deaeH})\text{Cl}_3]$ , el lligand actua com a monodentat, unint-se al metall pel nitrogen de tipus azina del pirazole. El Cu(II) completa el seu entorn de coordinació tetraèdric distorsionat amb tres ions clorur, mentre que l'amina secundària que queda sense coordinar, es protona i forma enllaços d'hidrogen amb un ió clorur d'una altra molècula. Aquests enllaços d'hidrogen entre l'amina protonada i els ions clorur, provoquen la unió de diferents molècules del complex en forma de cadena.

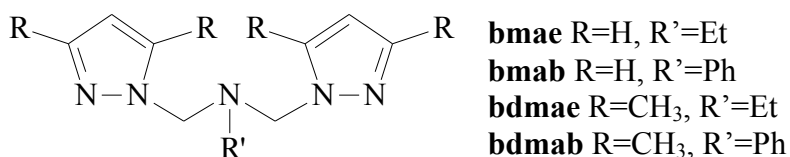
**Figura I.6.a.** Estructura del complex  $[\text{Cu}(\text{deaeH})\text{Cl}_3]$ .<sup>27</sup>

El complex  $[\text{Ni}(\text{deae})\text{Cl}_2]_2$ , és una espècie dinuclear on els dos lligands actuen com a didentats, unint-se cada un d'ells a un àtom de Ni(II) pels dos àtoms N-donadors, de manera que es forma un anell quelat de sis membres. Cada àtom de Ni(II) es coordina a dos ions clorur, un dels quals forma pont per unió asimètrica amb l'altre àtom de Ni(II), fet que porta a la formació del dímer. La geometria al voltant del metall és de bipiramide trigonal distorsionada.

**Figura I.6.b.** Estructura del complex  $[\text{Ni}(\text{deae})\text{Cl}_2]_2$ .<sup>27</sup>



Els lligands **bmae**, **bmab**, **bdmae** i **bdmab**, contenen tres àtoms donadors: els dos nitrògens de tipus azina dels pirazoles i el nitrogen de l'amina terciària. Gràcies a la seva flexibilitat, aquests lligands poden actuar com a didentats o com a tridentats.



El lligand **bmab**, tot i que ha estat sintetitzat amb antelació a aquest treball, no apareix descrit a la bibliografia formant complexos.<sup>70</sup>

Els altres tres lligands **bmae**, **bdmae** i **bdmab** es troben a la bibliografia en complexos de diferents estequiometries:

Estequiometria	<b>bmae</b> <sup>69, 84</sup>	<b>bdmae</b> <sup>66, 67, 111</sup>	<b>bdmab</b> <sup>68, 112, 113</sup>
[M(L)X <sub>2</sub> ]	M=Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II); X=Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; M=Ni(II); X=NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	M=Co(II), Ni(II), Cu(II) o Zn(II); X=Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> o NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	M=Co(II), Zn(II), Cu(II); X=Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> ; M=Co(II); X=SCN <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
[M(L) <sub>2</sub> ]X <sub>2</sub>	M=Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II); X=BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ; M=Ni(II), Cu(II); X=NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	M=Co(II) o Ni(II); X=ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
Altres	[Cu(bmae) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) [Cu(bmae)X] <sub>2</sub> X=Cl, Br, I	[Cu(bdmae)I]	[Cu <sub>2</sub> (bdmab)(NCS) <sub>3</sub> ] [Cu <sub>2</sub> (bdmab)Cl <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> [Cu <sub>2</sub> (bdmab) <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Zn(bdmab)(dmpz)(NO <sub>3</sub> )](NO <sub>3</sub> )

Dels complexos que contenen el lligand **bmae** s'han publicat diverses estructures, en les quals el lligand actua com a didentat o com a tridentat. Així, en els complexos [Cu(**bmae**)Cl]<sub>2</sub> i [Cu(**bdmae**)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) el lligand es troba coordinat de forma didentada a través dels nitrògens de tipus azina dels anells pirazòlics.<sup>84</sup> En ambdós casos els entorns de coordinació del Cu(I) són tetraèdrics distorsionats.



Figura I.6.c. Estructura del complex [Cu(**bmae**)Cl]<sub>2</sub>.<sup>84</sup>

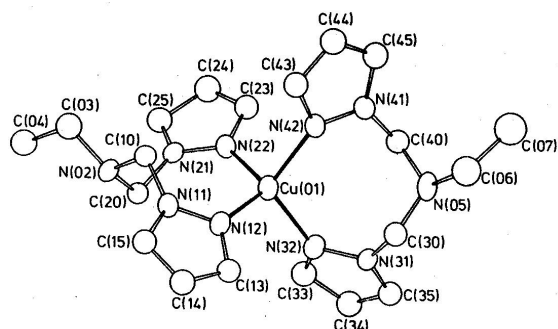


Figura I.6.d. Estructura del catió [Cu(**bdmae**)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.<sup>84</sup>

En el complex  $[\text{Cu}(\text{bmae})\text{Br}_2]$ , el lligand **bmae** actua com a tridentat, enllaçant-se al metall pels seus tres àtoms de nitrogen donadors. El Cu(II) completa la seva coordinació amb dos ions bromur, en una geometria al voltant del metall que es troba entre una piràmide de base quadrada i una bipiràmide trigonal.<sup>69</sup>

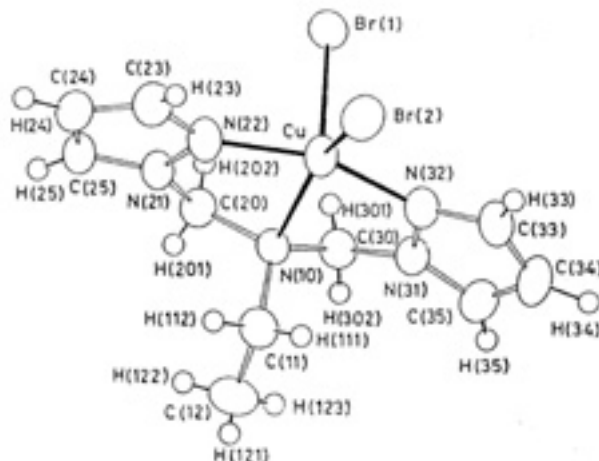


Figura I.6.e. Estructura del complex  $[\text{Cu}(\text{bmae})\text{Br}_2]$ .<sup>69</sup>

Amb el lligand **bdmae** només es troben dues estructures cristal·lines descrites a la bibliografia, una de Ni(II),  $[\text{Ni}(\text{bdmae})(\text{NO}_3)_2]$ , i una altra de Cu(I),  $[\text{Cu}(\text{bdmae})\text{I}]$ . En ambdós casos el lligand actua com a tridentat, unint-se al metall mitjançant els seus tres àtoms N-donadors.

En el complex  $[\text{Ni}(\text{bdmae})(\text{NO}_3)_2]$ , l'àtom de níquel completa la seva esfera de coordinació amb tres àtoms d'oxigen en una configuració que pot ser descrita com a octaèdrica distorsionada. Aquests tres àtoms d'oxigen provenen de dos ions  $\text{NO}_3^-$ , un dels quals actua com a monodentat, mentre que l'altre ho fa com a didentat.<sup>67</sup>

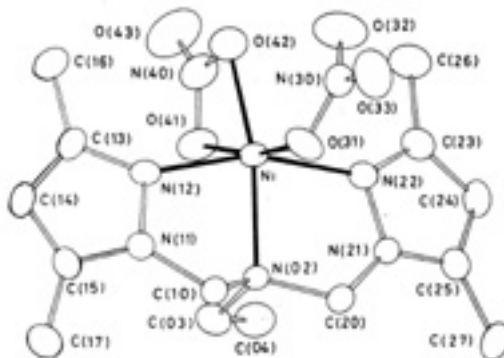


Figura I.6.f. Estructura del complex  $[\text{Ni}(\text{bdmae})(\text{NO}_3)_2]$ .<sup>67</sup>

El complex  $[\text{Cu}(\text{bdmae})\text{I}]$  presenta una geometria de piràmide trigonal entorn del metall en la que el nitrogen de l'amina ocupa la posició axial, i els àtoms de nitrogen dels pirazoles i el iode en formen la base.<sup>111</sup>



Figura I.6.g. Estructura del complex  $[\text{Cu}(\text{bdmae})\text{I}]$ .<sup>111</sup>

Amb el lligand **bdmab**, hi ha descrites quatre estructures cristal·lines a la bibliografia: les dels compostos  $[\text{Co}(\text{bdmab})\text{Cl}_2]$  i  $[\text{Zn}(\text{bdmab})(\text{dmpz})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$  on el lligand actua com a didentat, unint-se pels dos nitrògens de tipus azina dels pirazoles i formant anells de vuit membres amb geometria tetraèdrica lleugerament distorsionada entorn del metall; i les dels complexos  $[\text{Cu}(\text{bdmab})\text{Br}_2]$  i  $[\text{Cu}_2(\text{bdmab})(\text{NCS})_3]$  on el lligand actua com a tridentat, unint-se pels tres nitrògens donadors i formant dos anells quelat de cinc membres on el Cu(II) presenta una geometria de bipiràmide trigonal distorsionada i piràmide de base quadrada respectivament.<sup>68, 112, 113</sup> A continuació es mostren dues d'aquestes estructures:

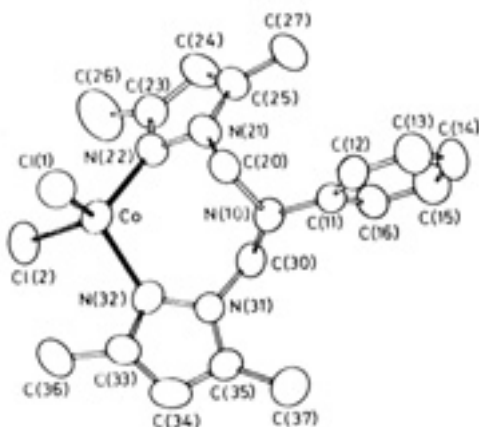


Figura I.6.h. Estructura del complex  $[\text{Co}(\text{bdmab})\text{Cl}_2]$ .<sup>68</sup>

Figura I.6.i. Estructura del complex  $[\text{Cu}(\text{bdmab})\text{Br}_2]$ .<sup>68</sup>

Aquest recull bibliogràfic posa de manifest la gran diversitat estructural que presenten els complexos d'aquests lligands amb metalls de la primera sèrie de transició. Però no s'ha trobat descrit fins el moment, cap complex d'aquests lligands amb metalls de la segona o tercera sèrie de transició. És per aquest motiu que en el present treball s'ha iniciat l'estudi de la coordinació dels lligands bmae, bmab, bdmae, bdmab i lligands anàlegs sintetitzats per primera vegada en el present treball, amb un metall de la segona sèrie de transició com és el Rh(I).

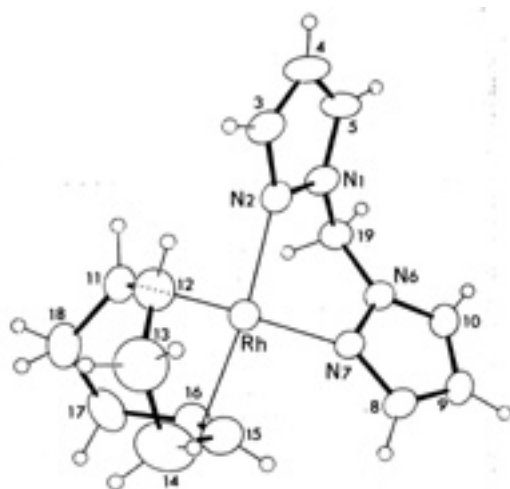
## I.7. Complexos de Rh(I) amb lligands N-donadors

El Rh(I) forma nombrosos complexos de coordinació generalment tetracoordinats amb geometria plano-quadrada, tot i que també se'n troben de penta- o hexacoordinats.<sup>104, 114, 115</sup>

Se sap que els lligands polidentats nitrogen donadors substitueixen fàcilment els ponts clorur del complex  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  per donar diferents productes, depenent del lligand i/o de la proporció estequiomètrica M/L utilitzada.

Amb **lligands didentats quelatants** com fenantrolines substituïdes,<sup>116-119</sup> - diïmines,<sup>120</sup> aminometilpiridines,<sup>121</sup> diamines alifàtiques<sup>118</sup> i alguns derivats del bis(pirazolil)metà,<sup>122, 123</sup> s'obtenen diferents estructures cristal·lines depenent de la relació M/L de partida:

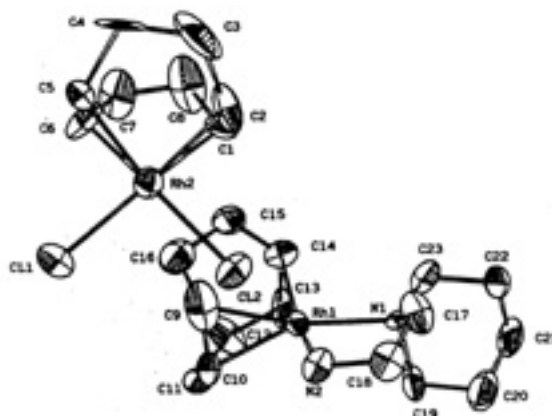
- Si s'utilitza una relació M/L 1/1, s'obtenen espècies mononuclears catióniques tetracoordinades (estructura Tipus A) on el Rh(I) presenta un entorn plano-quadrat, coordinant-se a un lligand didentat i a una molècula de COD.



**Tipus A**

**Figura I.7.a.** Estructura del catió  $[\text{Rh}(\text{COD})\{\text{CH}_2(\text{pz})_2\}]^+$ .<sup>123</sup>

- Quan la relació M/L és 2/1, s'obtenen compostos dinuclears del tipus  $[\{\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}\}_2(\text{L})]$  (estructura Tipus B)<sup>122-124</sup> o parells iònics  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{L})]^+ [\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]^-$  (estructura Tipus C).<sup>120</sup>



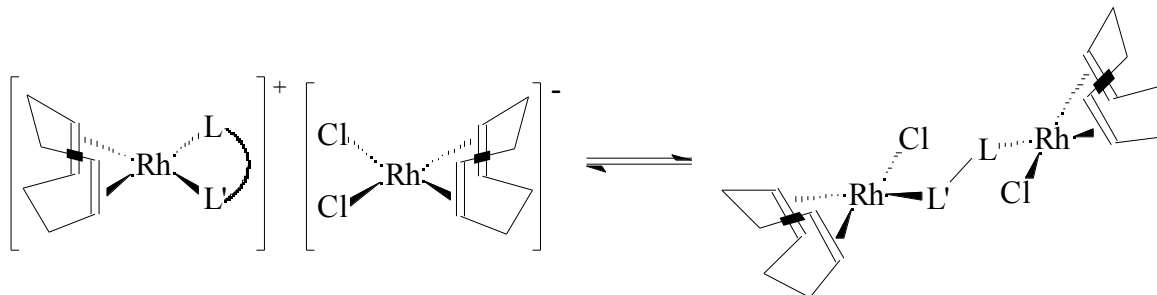
**Tipus B**

**Figura I.7.b.**  $[\{\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-diazadiè})]$ .<sup>124</sup>

**Tipus C**

**Figura I.7.c.**  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_{16})][\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ .<sup>120</sup>

Tant en l'estructura de Tipus B com en la de Tipus C, el Rh(I) té un entorn planoquadrat. Per complexos amb lligands -diimines<sup>120, 124</sup> i diamines alifàtiques asimètriques que contenen una amina primària i un grup amino terciari cíclic,<sup>125</sup> es suggereix un equilibri en solució entre les espècies dinuclears  $[\{\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}\}_2(\text{L})]$  i els parells iònics  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{L})]^+[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]^-$ .



Esquema I.7.a. Equilibri proposat entre espècies de Tipus C i de Tipus B.

Amb **ligands no quelatants** com són algunes aminopiridines,<sup>121</sup> pirazina,<sup>126</sup> pirimidina,<sup>127</sup> lligands 4,4'-bipirazole<sup>128</sup> i derivats del benzotriazole<sup>129</sup> i de l'imidazole,<sup>119-130</sup> també s'obtenen diferents estructures cristal·lines depenent de la relació M/L utilitzada:

- Quan es parteix de la relació M/L 1/1, s'obtenen compostos monomèrics neutres tetracoordinats (estructura Tipus D) amb un entorn planoquadrat per a l'àtom de Rh(I).<sup>131</sup>



Tipus D

Figura I.7.d. Estructura del complex  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)]$ .<sup>131</sup>

- En utilitzar una proporció M/L de 2/1, s'obtenen compostos dinuclears neutres on els lligands formen pont entre dos àtoms de Rh(I) en una estructura de Tipus B.<sup>131</sup>

Com a **ligands tridentats quelatants** amb àtoms de nitrogen donadors, es troben bons exemples en els lligands tris(pirazolil)borats (Tp) que des que van ser descrits per primera vegada el 1966 per Trofimenko,<sup>39</sup> la seva química no ha deixat de ser investigada.<sup>6, 40, 132, 133</sup> Aquest tipus de lligands desplacen fàcilment els ponts clorur del dímer  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  per donar lloc a complexos tetra- o pentacoordinats de Rh(I).<sup>134-136</sup>

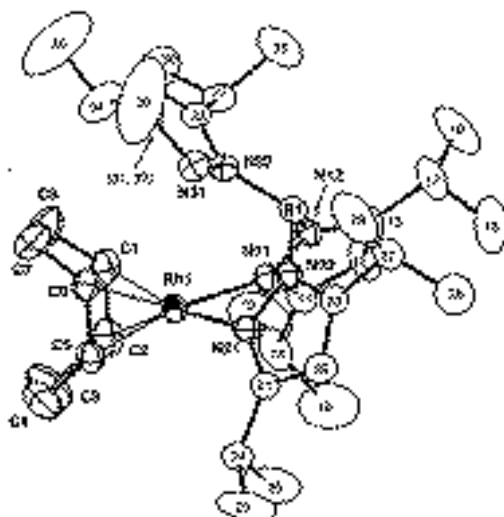
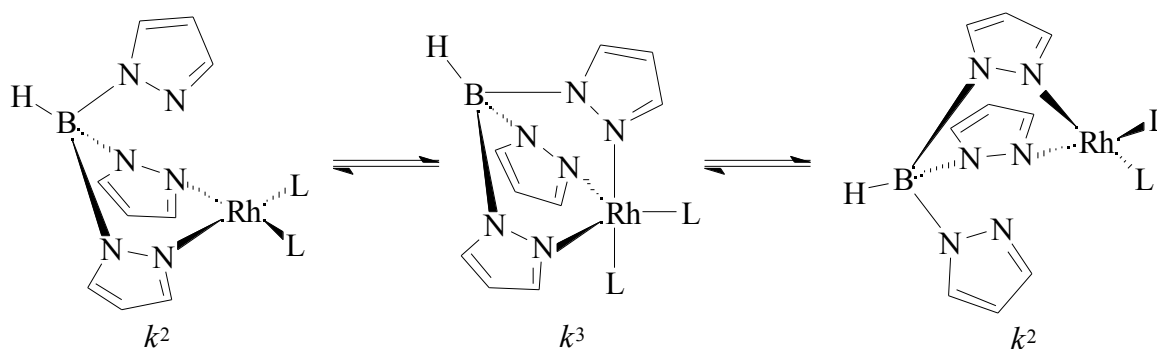


Figura I.7.e. Estructura del complex  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Tp}^{\text{iPr}}]$ .<sup>135</sup>

Els complexos de Rh(I) amb lligands tris(pirazolil)borat acostumen a presentar un equilibri entre el complex tetracoordinat, on el lligand actua com a didentat ( $\kappa^2$ ), i el complex pentacoordinat, on el lligand es comporta com a tridentat ( $\kappa^3$ ), coordinant-se al metall pels tres anells pirazòlics. La interconversió entre les dues estructures es fa per via de processos de coordinació–dissociació–pseudorotació.<sup>134-136</sup>



Esquema I.7.b. Equilibri en solució de diferents modes de coordinació de lligands Tp.

Sovint, aquesta interconversió fa que els tres anells pirazolil esdevinguin equivalents en solució a temperatures elevades. La geometria d'aquests complexos depèn dels altres lligands units al metall i dels substituents dels grups pirazolil.

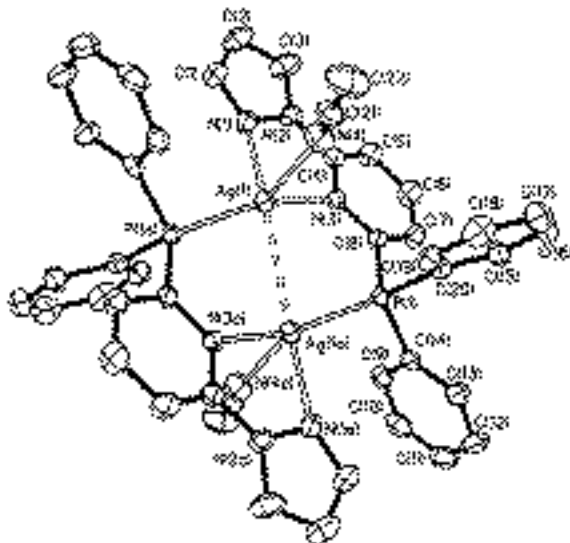
## I.8. Complexos amb lligands 1-fosfinoalquilpirazole

La millor manera de controlar i orientar la reactivitat d'espècies que contenen metalls, és modificant l'estructura o la naturalesa dels lligands que envolten el metall. En els últims anys ha augmentat molt l'interès pels complexos de metalls de transició amb lligands didentats que contenen a la vegada grups donadors (bàsics) forts i febles. Les diferents propietats electròniques d'aquests grups donadors originen interaccions selectives metall-lligand que permeten controlar la reactivitat a l'entorn del metall.<sup>85, 87-90</sup> Se sap, per exemple, que els lligands polidentats quelatants amb fosfina, ofereixen avantatges respecte els lligands monodentats amb fosfina, ja que poden controlar millor el nombre de coordinació i l'estequiometria dels complexos resultants, incrementant la basicitat dels centres metàl·lics i alentint els processos d'intercanvi inter- i intramoleculars. La majoria

d'aquests lligands són fosfines funcionalitzades, on el fòsfor és el donador feble i l'oxigen o el nitrogen són els donadors forts. Així, trobem que s'han investigat les propietats de complexos que contenen lligands de tipus P-O i P-N, com fosfinocetones, -èsters, -èters, -amines, -imines, -amides, -hidrazones o -azines, i -oxazolines.<sup>85, 87, 88, 90, 137-142</sup>

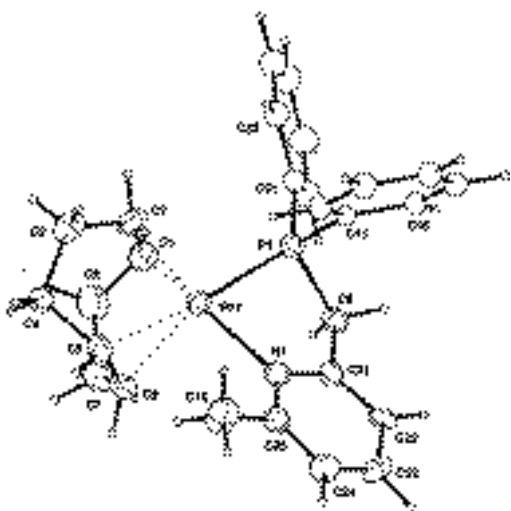
Enfocant l'estudi cap als complexos amb lligands polidentats **P-N**, es troba un ampli ventall de compostos publicats:<sup>90, 96, 143-148</sup>

Alguns lligands P-N actuen com a **didentats** formant pont entre dos centres metàl·lics [Ag(I), Cu(I)], com és el cas del lligand 2-(difenilfosfino)-6-[3-(2'-piridil)pirazol-1-il]piridina:<sup>96, 143</sup>

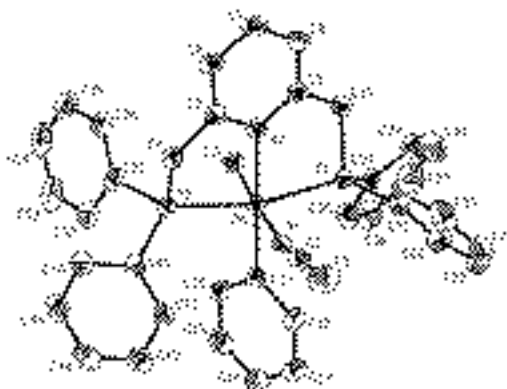


**Figura I.8.a.** Estructura del catió  $[\text{Ag}_2(\text{MeCN})_2\{\mu\text{-}2\text{-(difenilfosfino)-}6\text{-(pirazol-1-il)piridina}\}]^{2+}$ .<sup>96</sup>

Altres lligands P-N es coordinen de forma polidentada a un centre metàl·lic, formant espècies monomèriques.<sup>147, 148</sup> Així, es troben els complexos de Rh(I) amb el lligand 2-metil-6-((difenilfosfino)metil)piridina actuant com a **didentat**<sup>146</sup> i amb el lligand 2,6-bis((difenilfosfino)-metil)piridina actuant com a **tridentat**.<sup>144</sup>



**Figura I.8.b.** Estructura del catió  $[\text{Rh}(\text{PN})(\text{COD})]^+$ .<sup>146</sup>



**Figura I.8.c.** Estructura del catió  $[\text{Rh}(\text{PNP})(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ .<sup>144</sup>

També s'han publicat lligands P-N **tetradentats**, com el tris(2-(difenilfosfino)etil)amina que coordina al Rh(I) a través de 3 àtoms de fòsfor i un de nitrogen:<sup>145</sup>

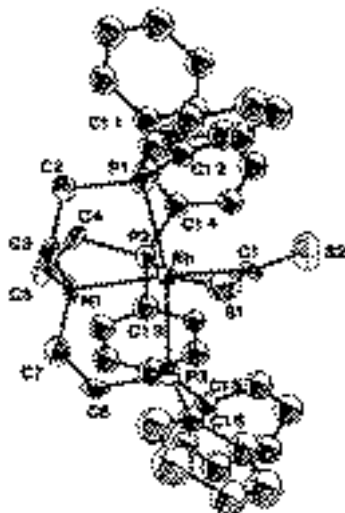


Figura I.8.d. Estructura del catió  $[\text{Rh}(\text{NP}_3)(\text{CS}_2\text{-}k^2\text{C,S})]^+$ .<sup>145</sup>

Centrant l'estudi en els complexos amb lligands **1-fosfinoalquilpirazole**, es troben pocs exemples a la literatura.<sup>8, 100, 149</sup> Hi ha descrits alguns complexos de Mo(0) amb lligands potencialment tetradentats però que actuen com a didentats P-N:<sup>100</sup>

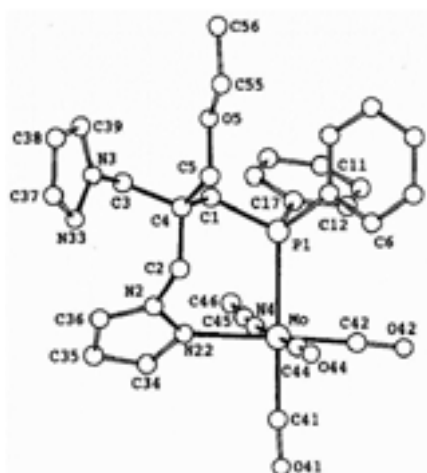
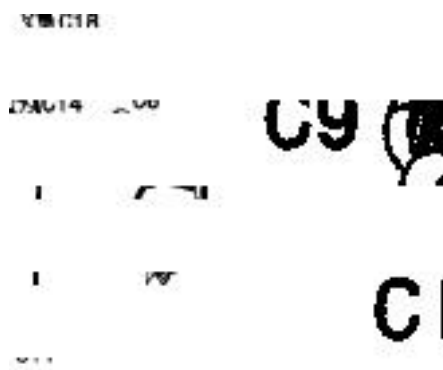


Figura I.8.e. Estructura del complex  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{MeCN})[\{\text{EtOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{pz})_2\}\text{-}k^2\text{P,N}^2]$ .<sup>100</sup>

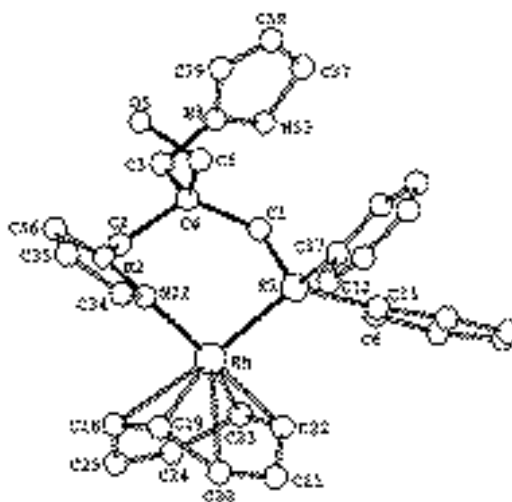
El lligand 1-fosfinoalquilpirazole més semblant al que es presenta en aquest treball, és l'1-(difenilfosfinometil)pirazole, amb el qual es troba publicat un complex de Pd(II) plano-quadrat.<sup>8</sup>





**Figura I.8.f.** Estructura del complex  $\text{PdCl}_2(\text{pzCH}_2\text{PPh}_2)$ .<sup>8</sup>

Igual que els lligands polidentats nitrogen donadors, els lligands 1-fosfinoalquilpirazole també desplacen fàcilment els ponts clorur del dímer  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  unint-se de forma didentada al metall per formar complexos iònics  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PN})]\text{X}$  (on X acostuma a ser  $\text{PF}_6$ ):<sup>149</sup>



**Figura I.8.g.** Estructura del catió  $[\text{Rh}(\text{COD})\{[(\text{dmpzCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{OH})]-k^2\text{P},\text{N}^2\}]^+$ .<sup>149</sup>

A la bibliografia es presenten diferents estudis de les propietats coordinatives dels lligands didentats mixtes P-N amb metalls que ofereixen nombres de coordinació més elevats que el Rh(I), com per exemple el Ru(II). Amb aquest metall, s'ha descrit un ampli ventall de complexos hexacoordinats de  $18 e^-$  amb dues molècules de lligand quelat P-N<sup>141, 150-153</sup> i de complexos insaturats de  $16 e^-$  amb una sola molècula de lligand heterobifuncional.<sup>91, 92, 141, 154, 155</sup>

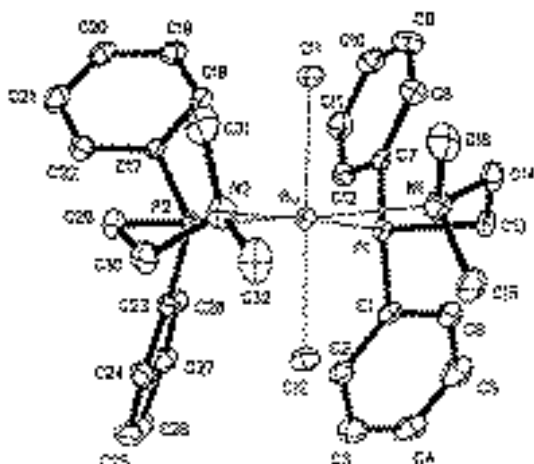


Figura I.8.h. Estructura del complex  $\text{Ru}(\kappa^2(\text{PN})\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ .<sup>153</sup>

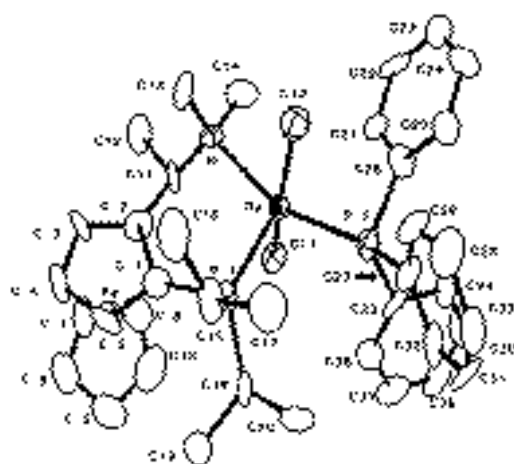
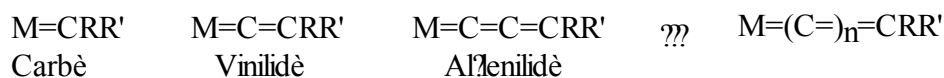


Figura I.8.i. Estructura del complex  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{-C}_5\text{H}_3(\text{CHMeNMe}_2)\text{P}(\text{iPr})_2\text{-1,2})$ .<sup>91</sup>

## I.9. Metal·locumulens

Els metal·locumulens són complexos amb carbens insaturats que contenen dobles enllaços  $\text{M}=\text{C}$  i  $\text{C}=\text{C}$  cumulats:<sup>156-158</sup>



Esquema I.9.a. Carbens insaturats.

Els carbens insaturats com a lligands lliures són extremadament reactius i es consideren uns intermedis importants en síntesi orgànica.

Els vinilidens són els carbens insaturats més senzills i són tautòmers amb els 1-alquins, passant d'un a l'altre per un desplaçament formal de l'hidrogen de l'alquí del C(1) al C(2):

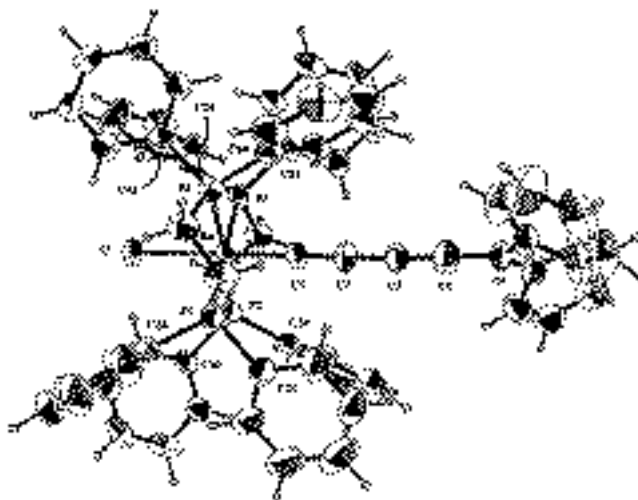


Esquema I.9.b. Tautomeria entre vinilidens i 1-alquins.

Malgrat que el temps de vida dels vinilidens en estat lliure és extremadament curt ( $10^{-10}$  s),<sup>159</sup> tant els estudis experimentals<sup>160</sup> com els teòrics<sup>161</sup> confirmen que els carbens insaturats més grans són considerablement més estables. La presència d'un parell d'electrons no enllaçant a l'àtom de carboni terminal dels carbens insaturats, els permet de ser estabilitzats per la coordinació a un metall de transició. Un cert grau de retrodonació del metall al carboni del lligand fa enfortir encara més l'enllaç. Aquesta estabilització per coordinació a metalls de transició, ha permès estudiar la seva química i entendre i modelar el seu comportament com a productes intermedis.

Els derivats metall-vinilidè ( $n=1$ ) i metall-al·lenilidè ( $n=2$ ) són els primers components de la família dels metal·locumulens i els més comuns. Complexos que continguin carbens insaturats amb major nombre de carbonis són més estranys però tot i així, es troben

butatrienilidens ( $n=3$ ) estabilitzats en clústers de ruteni<sup>162</sup> i alguns pentatetraenilidens<sup>163-166</sup> com el del complex  $[\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2(\text{Cl})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]\text{PF}_6$ .<sup>163</sup>

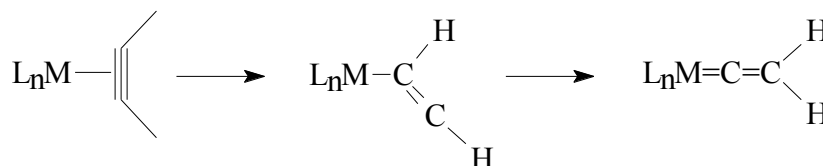


**Figura I.9.a.** Estructura del catió  $[\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2(\text{Cl})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+$ .<sup>163</sup>

La formació i estabilització dels **vinilidens** per un metall de transició va ser presentada per primera vegada el 1966 amb el complex dinuclear  $\text{Fe}_2(\mu\text{-C}=\text{CPh}_2)(\text{CO})_8$ .<sup>167</sup> Des de llavors els complexos amb vinilidens han estat revisats diverses vegades.<sup>156, 157, 168-172</sup>

Tot i que el complex amb lligand vinilidè que es presenta en aquest treball s'ha sintetitzat per activació d'un alquí substituït, es troben molts altres mètodes de preparació de complexos mononuclears d'aquest tipus:

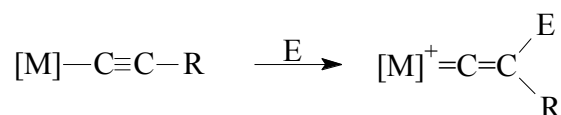
- i) A partir d'1-alcins via un moviment formal d'un àtom d'hidrogen del C(1) al C(2), precedit d'un pas de <sup>2</sup> a <sup>1</sup> de l'alquí.<sup>173, 174</sup>



**Esquema I.9.c.** Preparació de vinilidens a partir d'1-alcins.

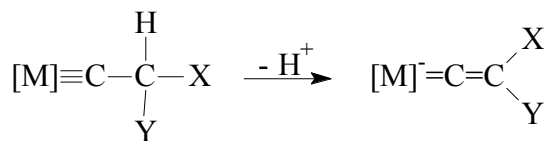
L'estabilitat relativa del complex vinilidè respecte el complex alquí augmenta en augmentar la densitat electrònica del centre metàl·lic.<sup>168</sup>

- ii) Per addició d'electròfils a complexos metàl·lics amb lligands alquínils.<sup>175</sup> La coordinació d'un anió acetilur al centre metàl·lic transfereix nucleofilitat del C(1) al C(2):



**Esquema I.9.d.** Preparació de vinilidens a partir de complexos metàl·lics alquínils.

iii) Per desprotonació de complexos amb carbins:<sup>176</sup>



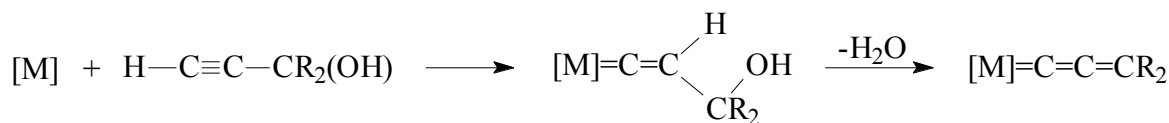
**Esquema I.9.e.** Preparació de vinilidens per desprotonació de complexos amb carbins.

iv) A part d'aquestes tècniques més habituals, s'han obtingut vinilidens per altres vies:<sup>168</sup>

- Per deshidratació formal de complexos acil.
- A partir d'un complex vinil per desplaçament de l'hidrogen del C(1).
- Per eliminació de clorosilans a partir del precursor metàl·lic corresponent.
- A partir d'alquins disubstituïts.
- Per transferència del lligand vinilidè.
- Per modificació del lligand vinilidè.

Els complexos **metall-al·lenilidè**, van ser descrits simultàniament pels grups de Fischer<sup>177</sup> i Berke<sup>178</sup> el 1976 que els varen obtenir per reacció d'àcids de Lewis (BF<sub>3</sub>, AlEt<sub>3</sub>) amb complexos amino-vinilidè. El mètode més general de preparació dels complexos al·lenilidè va ser descobert per Selegue el 1982 quan va sintetitzar el complex [Ru(=C=C=CPh<sub>2</sub>)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cp]PF<sub>6</sub>.<sup>179</sup> Des de llavors s'han sintetitzat molts complexos mononuclears al·lenilidè amb diferents metalls de transició: Dins del grup 4 es troben complexos amb titani;<sup>180</sup> en el grup 6 se'n troben amb crom, molibdè i tungstè;<sup>181-183</sup> al grup 7, amb manganès i reni;<sup>184,185</sup> dins del grup 8 amb ferro, ruteni (els més abundants) i osmi;<sup>186,187</sup> i dins del grup 9 amb rodi i iridi.<sup>188-190</sup> L'estratègia sintètica general d'aquests complexos implica la introducció d'un esquelet C<sub>3</sub> preformat, amb un grup o un molècula sortint que sovint és una pèrdua espontània. Els complexos amb lligands al·lenilidè que es presenten en aquest treball s'han sintetitzat per reacció amb derivats de l'alcohol propargílic i posterior deshidratació, però hi ha quatre rutes generals d'obtenció d'aquest tipus de compostos:<sup>158</sup>

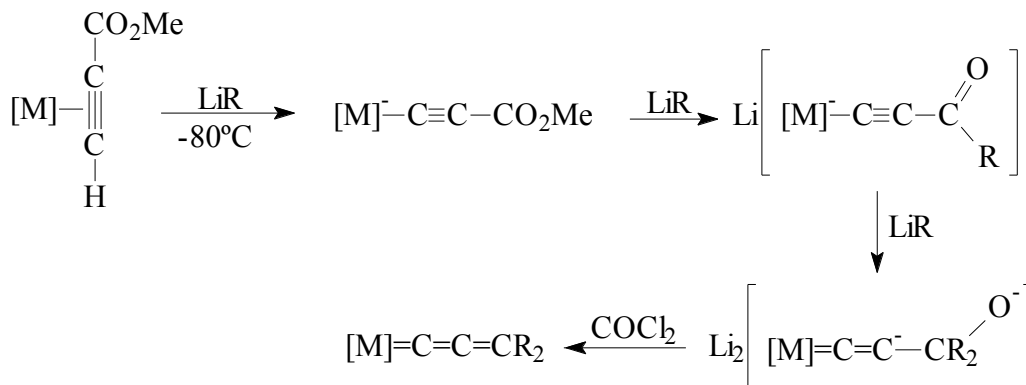
i) Eliminació de H<sub>2</sub>O o ROH a partir del corresponent precursor carbè insaturat o vinilidè (aquest últim acostuma a ser a partir d'alcohols propargílics generalment substituïts).<sup>191,192</sup>



**Esquema I.9.f.** Preparació d'al·lenilidens a partir del precursor carbè insaturat o vinilidè.

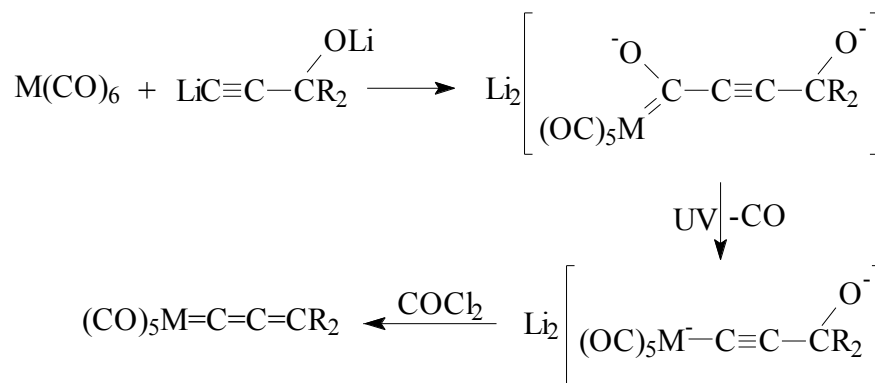
Alguns casos requereixen ajuda en el pas de deshidratació, com per exemple catalisi àcida.<sup>193</sup>

ii) Per atac d'un organolitiat a complexos <sup>2</sup>-alquí que contenen grups èster. La desprotonació (amb diisopropilamidur de liti (LDA) o LiR) és seguida per la pèrdua de grups oxo o alcoxi, promoguda per una base (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-è (DBU)) o COCl<sub>2</sub>.<sup>194</sup>



**Esquema I.9.g.** Preparació d'al·lenilidens a partir de complexos <sup>2</sup>-alquí.

- iii) Reacció de derivats dilitiats de 2-propí-1-ols amb carbonils metàl·lics [generalment  $\text{M}(\text{CO})_6$  o  $\text{M}(\text{CO})_5(\text{THF})$ ], seguida de la pèrdua de grups oxo o alcoxi.<sup>181, 182</sup>



**Esquema I.9.h.** Preparació d'al·lenilidens a partir de derivats dilitiats de 2-propí-1-ols.

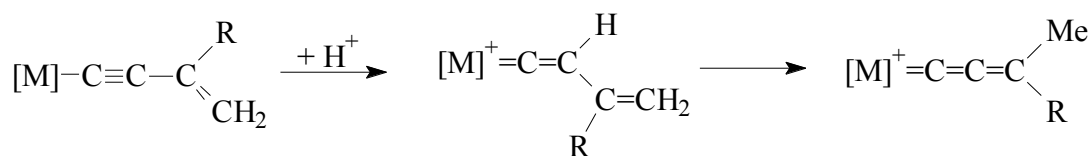
Aquesta reacció es dona en els grups 7 i 8 però no sempre és senzilla, algunes vegades s'obtenen productes secundaris derivats de la ciclació i de reaccions d'addició.

- iv) Alguns complexos al·lenilidens s'han obtingut en reaccions dissenyades per obtenir carbens insaturats més grans. Si aquestes reaccions es porten a terme en MeOH o en presència d'un nucleòfil, es pot donar l'addició de l'alcohol (o del nucleòfil) al C(3) per donar el derivat al·lenilidè:<sup>165, 195</sup>



**Esquema I.9.i.** Preparació d'al·lenilidens a partir de carbens insaturats més grans.

- v) A més d'aquestes rutes, alguns complexos al·lenilidens s'han obtingut per addició d'electròfils (generalment el protó) al complex eninil conjugat:<sup>196</sup>



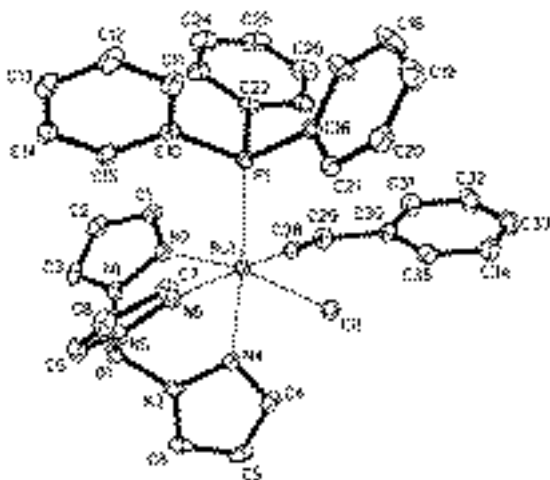
**Esquema I.9.j.** Preparació d'al·lenilidens a partir del complex eninil conjugat.

L'activació directa d'alcohols propargílics per complexos de Ru(II) depèn de l'electrofilicitat o riquesa electrònica de les espècies de 16 electrons generades *in situ*. Actualment és possible orientar selectivament aquesta activació de 2-propí-1-ols per deshidratació, donant al·lenilidens estables.<sup>197, 198</sup> Cal evitar l'ús de complexos molt rics en electrons que donen derivats vinilidè-metal·lic i impedeixen la formació del lligand al·lenilidè.<sup>199, 200</sup> Per altra banda, l'activació promoguda per espècies de Ru(II) electrofíliques, porta a la formació de complexos amb lligands al·lenilidè molt eletrofílics que són massa reactius per ser aïllats.<sup>201</sup>

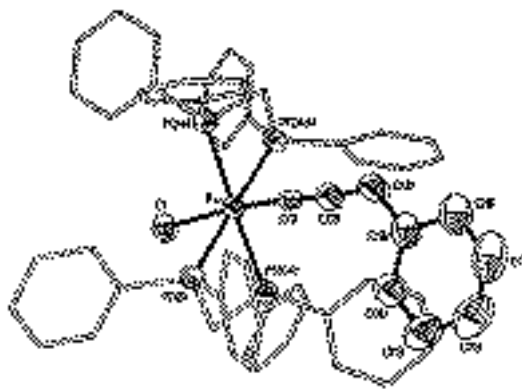
Actualment els complexos amb vinilidens o al·lenilidens més abundants són els de Ru(II) i se'n troben de diferents tipus:

- Derivats de Ru(L)<sub>2</sub>(-C<sub>m</sub>R<sub>n</sub>) [on C<sub>m</sub>R<sub>n</sub>=Cp, Cp\*, <sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>, <sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Me<sub>3</sub> ... i L=OCMe<sub>2</sub>, CO, PPr<sup>1</sup><sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, PMe<sub>3</sub>, dppm, dippe, dppe ...].<sup>202-205</sup>
- Derivats de Ru(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Tp [on Tp=HB(pz)<sub>3</sub>].<sup>206, 207</sup>
- Derivats de RuCl(PR<sub>3</sub>)(-arè).<sup>187</sup>
- Derivats de RuCl<sub>2</sub>(PP)<sub>2</sub> [on PP=dppm, dppe ...].<sup>208, 209</sup>
- ...

A continuació se'n mostren dos exemples:



**Figura I.9.b.** Estructura del complex [Ru=C=CHPh(Cl)(Tp-k<sup>3</sup>N,N,N)(PPh<sub>3</sub>)].<sup>207</sup>



**Figura I.9.c.** Estructura del cation [Ru=C=C=CHPh(Cl)(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.<sup>209</sup>

## I.10. Aplicacions

El fet de disposar fins el moment, d'un bon nombre de pirazoles substituïts, juntament amb l'afinitat que presenten aquests lligands per diversos cations metàl·lics, fa que el camp d'aplicació d'aquests compostos sigui molt variat.

La gran afinitat del lligand pirazole per diferents cations metàl·lics s'ha posat en evidència en la utilització de compostos lipofílics com els 3,4,5-trialquil- i 1,3,4,5-tetraalquilpirazoles per l'**extracció d'ions metàl·lics** en solució aquosa, generalment en medi àcid. Els estudis en aquesta àrea inclouen l'extracció d'ions com Co(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II), Cd(II), Nb(V), Zr(IV), Hf(IV), Pd(II) i Rh(III).<sup>4, 210</sup>

Un altre centre d'interès del pirazole es troba en la **Química Bioinorgànica** on aquest lligand apareix coordinat en diferents molècules amb activitat biològica.<sup>4, 68, 70, 211-214</sup>

Els derivats pirazòlics han estat àmpliament utilitzats en **agroquímica** com a insecticides, herbicides i fungicides.<sup>22, 24</sup>

Una aplicació molt important dels derivats del pirazole es troba en la fabricació de **colorants**, ja siguin tints de teixits, colorants alimentaris o cosmètics.<sup>23, 215</sup>

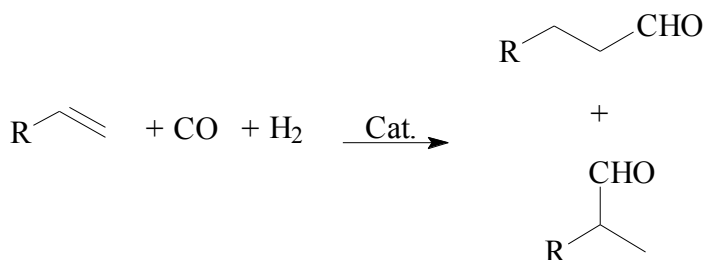
En el camp de la **fotografia** es troben derivats pirazòlics i indazòlics com a intermedis fixadors o com a reveladors.<sup>216-218</sup>

Dins de l'àrea de materials estables tèrmicament s'han desenvolupat **polímers** amb un esquelet carbonat d'heterocicles de 5 membres com el pirazole.<sup>219</sup>

Alguns derivats del pirazole s'utilitzen per portar a terme **estudis magnetoquímics**.<sup>45, 46, 220, 221</sup>

Es troben complexos amb lligands pirazòlics actuant com a **catalitzadors** en diferents tipus de reaccions com ara reaccions d'oxidació<sup>222</sup> (en particular, l'oxidació d'alquens<sup>223</sup>), reaccions d'hydroformilació,<sup>106, 224-226</sup> de transferència d'hidrogen,<sup>227</sup> etc.

Els assaigs d'activitat catalítica que es presenten en aquest treball són reaccions d'hydroformilació d'olefines terminals. Aquest tipus de reaccions s'utilitzen generalment per l'obtenció d'aldehids d'acord amb el procés descobert per Otto Roelen el 1938.<sup>228</sup>



**Esquema I.10.a.** Reacció d'hydroformilació d'olefines terminals.

Moltes vegades a part de la reacció d'hydroformilació, es produeixen reaccions paral·leles com la hidrogenació per obtenir el corresponent alcà, la isomerització a alquens no terminals, la formació d'alcohols per hidrogenació dels aldehids o diferents reaccions de condensació dels aldehids. El control d'aquestes reaccions dona la quimioselectivitat del procés. Mentre que la regioselectivitat es basa en l'obtenció majoritària d'un dels aldehids.

L'habilitat per crear i protegir reversiblement una vacant de coordinació dels lligands hemilàbils, dona facilitats als complexos amb lligands didentats derivats del pirazole (P-N i N-N') per actuar en reaccions orgàniques estequiomètriques o catalítiques, com ara tautomeritzacions d'acetilè a vinilidè o conversions d'unitats metall-(<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>) a metall-(H)(<sup>1</sup>-CH=CH<sub>2</sub>).<sup>229</sup> A més, aquests complexos són precursors catalítics efectius per oligomerització d'olefines i polimeritzacions, carbonilacions de metanol i acetat de metil i hidrogenacions.<sup>87, 230</sup>

Alguns complexos pentacoordinats de Ru(II) que contenen lligands P-N quelatants de sis membres han estat utilitzats amb èxit, en catàlisi homogènia per hidrogenació i hidrosililació d'olefines i cetones, hydroformilació d'olefines i reaccions d'acoblament

entre compostos organometàl·lics i halurs d'alquil o d'aril, incloent síntesis enantioselectives.<sup>91, 92, 150, 151, 154, 231-238</sup> Per la seva part, els complexos de Ru(II) amb geometria octaèdrica, molt més abundants que els pentacoordinats, s'han aplicat satisfactòriament en reaccions de catàlisi homogènia com la hidrogenació asimètrica.<sup>92, 150, 154, 239-241</sup>

El desenvolupament de les aplicacions dels complexos amb vinilidens ha estat molt més lent que el dels carbens però tot i així hi ha molts exemples de reaccions orgàniques que es donen via complexos intermedis reals o proposats amb vinilidens.<sup>242</sup> En el cas dels al·lenilidens, la seva química no ha estat tan estudiada com la dels complexos vinilidens,<sup>168, 169</sup> probablement degut a l'absència d'un mètode sintètic general que no va ser descobert fins el 1982.<sup>179</sup> L'alt grau d'insaturació de la cadena orgànica d'aquests carbens insaturats que conté 2 o 3 àtoms de carboni activats, té una gran utilitat com a intermedi en reaccions estequiomètriques o catalítiques de síntesi orgànica. Una de les propietats més interessants dels complexos vinilidens i al·lenilidens és que promouen les reaccions de formació d'enllaços C-C per acoblament d'alquins.<sup>172, 197, 243-246</sup> Així, per exemple, es troba l'acoblament entre lligands vinilidè i acetilè.<sup>247</sup> Altres processos com la dimerització d'alquins,<sup>207</sup> la condensació d'alquins amb complexos al·lílics o àcids carboxílics i en general, la metàtesi d'olefines són també importants.<sup>248-253</sup>

## I.11. Objectius

L'any 1997 es va iniciar en el nostre grup de recerca una línia d'investigació basada en la síntesi de nous lligands polidentats derivats del pirazole i en l'estudi de la seva complexació amb metalls de transició del grup del platí.

Els lligands polidentats derivats del pirazole substituïts en posició 1 o 4 de l'anell amb diferents cadenes hidrocarbonades funcionalitzades amb grups donadors (N, P, S, O), permeten abordar aspectes de gran interès com són:

- Estudi de la capacitat coordinant dels lligands i del seu potencial caràcter hemilàbil.
- Estudi de la reactivitat dels complexos que contenen aquests lligands en front d'altres lligands i molècules orgàniques.
- Estudi de l'activitat catalítica dels complexos en processos on els lligands polidentats puguin tenir un paper essencial.

L'objectiu preliminar plantejat per al primer treball d'aquesta línia ha estat la **síntesi de lligands 4- i 1-aminoalquilpirazole i 1-fosfinoalquilpirazole** que poden actuar com a polidentats.

La segona fita proposada ha estat **caracterització** amb les tècniques d'anàlisi elemental, espectroscòpia d'Infraroig i de Ressonància Magnètica Nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} i <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} i espectrometria de masses per Impacte Electrònic o per Ionització Química.

El següent objectiu ha estat l'**estudi de la complexació amb Rh(I) o Ru(II)**, d'aquests lligands juntament amb altres 1-aminoalquilpirazole ja coneguts, per tal d'obtenir complexos solubles en aigua o en medis polars i d'assajar la seva potencial activitat catalítica.



Un altre objectiu del treball ha consistit en la **caracterització** de tots els complexos sintetitzats, mitjançant les tècniques d'anàlisi elemental, espectroscòpia d'Infraroig i de Ressonància Magnètica Nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ , espectrometria de masses per Electroesprai i per Ionització Química a Pressió Atmosfèrica i difracció de Raigs X de monocristall sempre que fos possible.

La següent fita ha estat l'**estudi de la reactivitat** dels complexos, ja sigui amb CO o amb diferents alquins.

L'objectiu final del treball ha estat l'**assaig de l'activitat catalítica** d'alguns complexos de Rh(I) en reaccions d'hydroformilació d'olefines en medis bifàsics o homogenis.