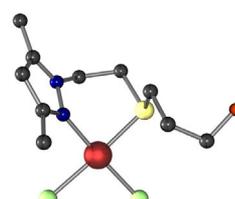
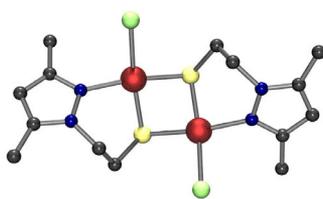
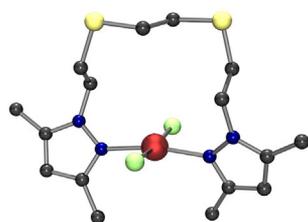


# Estudio de la hemilabilidad de ligandos pirazol-tioéter y pirazol-tiol frente Pd(II), Pt(II) y Rh(I)

Jordi García-Antón Aviñó

Tesis Doctoral  
Septiembre de 2003



Universitat Autònoma de Barcelona

# **Estudio de la hemilabilidad de ligandos pirazol-tioéter y pirazol-tiol frente Pd(II), Pt(II) y Rh(I)**

**Tesis Doctoral**

**Jordi García-Antón Aviñó**



**Universitat Autònoma de Barcelona**

**JOSEFINA PONS PICART**, Profesora Titular de Química Inorgánica de la Universitat Autònoma de Barcelona y **JOSEP ROS BADOSA**, Catedrático de Química Inorgánica de la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFICAMOS

que los estudios recogidos en la presente memoria que lleva por título “**Estudio de la hemilabilidad de ligandos pirazol-tioéter y pirazol-tiol frente Pd(II), Pt(II) y Rh(I)**” han sido realizados bajo nuestra dirección por **Jordi García-Antón Aviñó**, Licenciado en Química, y que constituyen su Tesis para optar al grado de Doctor en Química.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Bellaterra, el 29 de septiembre de dos mil tres.

Dra. Josefina Pons Picart

Dr. Josep Ros Badosa

**a l'avi Pau**

## Agradecimientos

Llegado el momento final, es justo reflexionar sobre el camino realizado y lo que me ha costado recorrerlo.

En primer lugar quiero agradecer a la Dra. Fina Pons por su ayuda y apoyo constante y su disponibilidad en todo momento y al Dr. Josep Ros por haberme aceptado en el grupo y por toda su ayuda.

Gracias también al Dr. Ramón Yáñez y al Dr. Joan Suades.

Al Dr. Xavier Solans y la Dra. Mercè Font-Bardia por las estructuras resueltas por difracción de rayos X en Barcelona.

También quiero agradecer al Dr. René Mathieu por toda su ayuda durante los tres meses que estuve en Toulouse y al Dr. Noël Lugan por la resolución de los cristales “franceses”. Gracias también a todo l’*Equipe A* y a la gente del *premier étage*.

A Isidre y Dolors, porque con su gran eficiencia me han facilitado mucho el trabajo.

A Anna y a Jose, además de por ayudarme en todo siempre que lo he necesitado, por estar siempre a mi lado. Con vosotros dos he vivido muy buenos momentos dentro y fuera del laboratorio (también va por ti Marc) y, cuando no han sido tan buenos, habéis estado ahí para animarme a seguir adelante.

A Vanessa, David, Gemma, Ferran, Glòria, Esther, Inma, Rosa y al resto de compañeros de Grupo y de Química Inorgánica (en especial a Àlex por ayudarme siempre que se lo he pedido). Gracias a todos por los mil momentos vividos y espero que por vivir.

Ya por último, pero quizás más importante, a mis padres y a mi hermana por su constancia diaria y por la paciencia y apoyo continuo durante estos años, especialmente en los momentos finales, cuando estaba más “nervioso” que de costumbre. Gracias también a mi abuela y al resto de mi familia.



## Abreviaturas y acrónimos

<b>bpy</b>	2,2'-bipiridina
<b>cod</b>	1,5-ciclooctadieno
<b><math>\delta</math> (IR)</b>	vibración de deformación
<b><math>\delta</math> (RMN)</b>	desplazamiento químico
<b>HMQC</b>	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Coherence</i>
<b>IR</b>	infrarrojo
<b><math>^xJ</math></b>	constante de acoplamiento a x enlaces
<b>L</b>	ligando
<b>M</b>	metal
<b>Me</b>	metilo
<b><math>\nu</math></b>	vibración de tensión
<b>NOESY</b>	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
<b>oop</b>	<i>out of plane</i>
<b>Ph</b>	fenilo
<b>py</b>	piridina
<b>pz</b>	pirazol
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>THF</b>	tetrahidrofurano
<b>UV-vis</b>	ultravioleta-visible

# Presentación del Trabajo

De acuerdo con la normativa vigente y con la autorización previa de la Comisión de Doctorado, esta Tesis Doctoral se presenta en forma de compendio de publicaciones. En total, en esta Tesis se presentan un total de siete artículos: dos de ellos están publicados – Artículo 1 y 4 –, tres de ellos están en prensa – Artículos 3, 5 y 6 – y dos están en fase muy avanzada de preparación. Estos artículos se presentan conservando el formato y el idioma de la revista a la que han sido enviados. El orden con el que se presentan es el mismo que se utiliza para la discusión de los resultados:

- Artículo 1** García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. “Synthesis of New Pd<sup>II</sup> Complexes Containing Thioether-Pyrazole Hemilabile Ligands. Structural Analysis by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR and Crystal Structures of [PdCl<sub>2</sub>(bddo)] and [Pd(bddo)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [bddo = 1,8-Bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-3,6-dithiaoctane]”. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3319-3327.
- Artículo 2** García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. “Crystal Structure of [Pd(bddn)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [bddn = 1,9-Bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-3,6-dithianonane]” en preparación.
- Artículo 3** García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. “Synthesis of New Pd<sup>II</sup> Complexes Containing a Thioether-Pyrazole Hemilabile Ligand. Structural Analysis by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR and Crystal Structure of [PdCl(bdtp)](BF<sub>4</sub>) [bdtp = 1,5-Bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-3-thiapentane]”. *Eur. J. Inorg. Chem.* En prensa.
- Artículo 4** García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. “Synthesis, Characterisation and X-Ray Crystal Structure of New Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> and Pt<sup>II</sup> Complexes of Tridentate Pyrazole Based Ligands with NOS-Donor Set”. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2992-3000.
- Artículo 5** García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. “Synthesis, X-Ray Crystal Structure, and NMR Characterisation of Thiolate-Bridged Dinuclear Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> and Pt<sup>II</sup> Complexes of Didentate Ligands with NS-Donor Set”. *Inorg. Chim. Acta* en prensa.
- Artículo 6** García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. “Reactivity of [PdCl(μ-med)]<sub>2</sub> with Monodentate or Bidentate Ligands. Structure of the Dinuclear Complexes [Pd(μ-

med)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and [Pd(μ-med)(bpy)]<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [Hmed = 1-(2-mercaptoethyl)-3,5-dimethylpyrazole]”. *Inorg. Chim. Acta* en prensa.

**Artículo 7** García-Antón, Jordi; Mathieu, René; Lugan, Noël; Pons, Josefina; Ros, Josep. “Study of the coordination properties toward Rh<sup>I</sup> of N<sub>2</sub>S- (1,5-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-3-thiapentane) or N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>- (1,8-bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-3,6-dithiaoctane or 1,2-bis[3-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-2-thiapropyl]benzene ligand) donor ligands”. En preparación.

Además de los artículos, la memoria consta de una introducción bibliográfica, unos objetivos, un capítulo de resultados y discusión y, por último, un compendio de todas las referencias bibliográficas consultadas para la elaboración de este trabajo.

El Grupo de Investigación al que pertenezco comenzó el estudio de ligandos derivados del pirazol a principios de los años 90. En un primer momento el estudio se basó en la síntesis de ligandos pirazólicos 3,5-disustituidos potencialmente di-, tri- y tetradentados y el estudio de su coordinación a metales de la primera y segunda series de transición [Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II) y Fe(II)]. En los últimos años se ha ampliado el número de complejos, utilizando metales de la segunda y tercera serie de transición [Pd(II), Pt(II), Ag(I)].

El año 1997 se inicia una nueva línea de investigación, basada en la síntesis y el estudio de la química de coordinación de ligandos pirazólicos sustituidos en posición 1 del anillo pirazólico con grupos de tipo amina, fosfina, fosfinito, alcohol, éter, tiol, tioéter y tioéter-alcohol. Los metales utilizados son básicamente de la segunda y tercera serie de transición [Ru(II), Rh(I), Pd(II) y Pt(II)].

Dentro de esta nueva línea de investigación es donde queda enmarcada esta memoria que lleva por título “Estudio de la hemilabilidad de ligandos pirazol-tioéter y pirazol-tiol frente Pd(II), Pt(II) y Rh(I)”.

# Índice

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1	LIGANDOS HEMILÁBILES .....	1
1.1.1	<i>Tipos de hemilabilidad .....</i>	<i>2</i>
1.1.2	<i>Clasificación de los ligandos hemilábiles .....</i>	<i>6</i>
1.2	LIGANDOS PIRAZÓLICOS .....	10
1.3	LIGANDOS PIRAZOL-TIOÉTER .....	13
1.3.1	<i>Ligandos del tipo NSSN .....</i>	<i>14</i>
1.3.2	<i>Ligandos del tipo NSN .....</i>	<i>18</i>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>23</b>
3.1	COMPLEJOS DE Pd(II) CON LIGANDOS PIRAZOL-TIOÉTER (NSSN Y NSN) .....	23
3.1.1	<i>Síntesis y caracterización de los ligandos .....</i>	<i>24</i>
3.1.2	<i>Síntesis y caracterización de los complejos 1-8 .....</i>	<i>25</i>
3.1.3	<i>Estructura cristalina del complejo [PdCl<sub>2</sub>(bddo)] (3).....</i>	<i>27</i>
3.1.4	<i>Estudio de RMN de los complejos 1-8.....</i>	<i>28</i>
3.1.5	<i>Propuestas estructurales para los complejos 6-8.....</i>	<i>33</i>
3.1.6	<i>Reactividad con AgBF<sub>4</sub>.....</i>	<i>34</i>
3.1.7	<i>Estructura cristalina de [9](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, [10](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y [11](BF<sub>4</sub>) .....</i>	<i>35</i>
3.1.8	<i>Estudio de RMN de los complejos [9](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-[11](BF<sub>4</sub>) .....</i>	<i>37</i>
3.1.9	<i>Complejos hipotéticos [Pd(L)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (L = bddh y bddhp).....</i>	<i>41</i>
3.1.10	<i>Reactividad con NEt<sub>4</sub>Cl .....</i>	<i>42</i>
3.1.11	<i>Resumen y Conclusiones.....</i>	<i>43</i>
3.2	COMPLEJOS DE Ni(II), Pd(II) Y Pt(II) CON LIGANDOS PIRAZOL-TIOÉTER-ALCOHOL (NOS) .....	46
3.2.1	<i>Síntesis y caracterización de los ligandos .....</i>	<i>46</i>
3.2.2	<i>Síntesis y caracterización de los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II).....</i>	<i>51</i>
3.2.3	<i>Estructura cristalina de los complejos 13-15 .....</i>	<i>53</i>
3.2.4	<i>Estudio de RMN de los complejos 12-15 .....</i>	<i>55</i>
3.2.5	<i>Estructura cristalina del complejo [NiCl(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(thpd)]Cl ([18]Cl) .....</i>	<i>61</i>
3.2.6	<i>Resumen y Conclusiones .....</i>	<i>63</i>
3.3	COMPLEJOS DE Ni(II), Pd(II) Y Pt(II) CON LIGANDOS PIRAZOL-TIOL (NS) .....	65
3.3.1	<i>Síntesis y caracterización de los complejos [MCl(μ-med)]<sub>2</sub> .....</i>	<i>65</i>
3.3.2	<i>Estructura cristalina de [PdCl(μ-med)]<sub>2</sub> (20) .....</i>	<i>67</i>

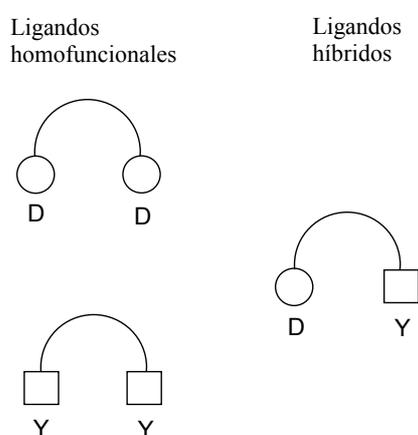
3.3.3	Estudio de RMN de los complejos $[MCl(\mu\text{-med})]_2$ (19-21) .....	68
3.3.4	Síntesis y caracterización de $[NiCl_3(Hdeds)]$ (22) .....	72
3.3.5	Estructura cristalina de $[NiCl_3(Hdeds)]$ (22) .....	74
3.3.6	Reactividad del complejo $[PdCl(\mu\text{-med})]_2$ (20) .....	75
3.3.7	Estructura cristalina de $[Pd(\mu\text{-med})(PPh_3)]_2(BF_4)_2 \cdot 2CH_3CN$ ([25] $(BF_4)_2 \cdot 2CH_3CN$ ) y $[Pd(\mu\text{-med})(bpy)]_2(BF_4)_2 \cdot 0.5CH_3OH$ ([26b] $(BF_4)_2 \cdot 0.5CH_3OH$ ) .....	80
3.3.8	Estudio de RMN .....	83
3.3.9	Reactividad de [26] $(BF_4)_x$ y [27] $(BF_4)_x$ ( $x = 1, 2$ ) .....	89
3.3.10	Resumen y conclusiones .....	91
3.4	COMPLEJOS DE Rh(I) CON LIGANDOS PIRAZOL-TIOÉTER (NSSN Y NSN) .....	94
3.4.1	Síntesis y caracterización de los ligandos .....	95
3.4.2	Complejos de Rh(I) .....	99
3.4.3	Complejos de Rh(I) con el ligando bdtf .....	99
3.4.4	Reactividad del complejo $[Rh(bdtf)(cod)](BF_4)$ con CO .....	100
3.4.5	Estructura cristalina de $[Rh(bdtf)(CO)](CF_3SO_3)$ ([33] $(CF_3SO_3)$ ) .....	102
3.4.6	Estudio de RMN del catión $[Rh(bdtf)(CO)]^+$ ([33] $^+$ ) .....	103
3.4.7	Caracterización del complejo $[Rh(bdtf)(CO)_2](BF_4)$ ([32] $(BF_4)$ ) .....	107
3.4.8	Complejos de Rh(I) con los ligandos bddf y bddo .....	108
3.4.9	Estructura cristalina de $[Rh_2(bddo)(cod)_2](BF_4)_2$ ([34] $(BF_4)_2$ ) .....	109
3.4.10	Reactividad de [34] $(BF_4)_2$ y [35] $(BF_4)_2$ con CO .....	110
3.4.11	Estructura cristalina de $[Rh_2(bddf)(CO)_4](BF_4)_2$ ([36] $(BF_4)_2$ ) .....	111
3.4.12	Resumen y conclusiones .....	113
<b>4</b>	<b>RESUMEN Y CONCLUSIONES .....</b>	<b>115</b>
<b>5</b>	<b>ARTÍCULOS .....</b>	<b>121</b>
5.1	ARTÍCULO 1 .....	123
	- García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. "Synthesis of New Pd <sup>II</sup> Complexes Containing Thioether-Pyrazole Hemilabile Ligands. Structural Analysis by <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C NMR and Crystal Structures of $[PdCl_2(bddo)]$ and $[Pd(bddo)](BF_4)_2$ [bddo = 1,8-Bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-3,6-dithiooctane]". <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> <b>2002</b> , 3319-3327.	
5.2	ARTÍCULO 2 .....	133
	- García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. "Crystal Structure of $[Pd(bddn)](BF_4)_2$ [bddn = 1,9-Bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-3,6-dithianonane]" En preparación.	

5.3	ARTÍCULO 3 .....	137
	- García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. "Synthesis of New Pd <sup>II</sup> Complexes Containing a Thioether-Pyrazole Hemilabile Ligand. Structural Analysis by <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C NMR and Crystal Structure of [PdCl(bdtp)]BF <sub>4</sub> [bdtp = 1,5-Bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-3-thiapentane]". <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> En prensa.	
5.4	ARTÍCULO 4 .....	143
	- García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. "Synthesis, Characterisation and X-Ray Crystal Structure of New Ni <sup>II</sup> , Pd <sup>II</sup> and Pt <sup>II</sup> Complexes of Tridentate Pyrazole Based Ligands with NOS-Donor Set". <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> <b>2003</b> , 2992-3000.	
5.5	ARTÍCULO 5 .....	153
	- García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. "Synthesis, X-Ray Crystal Structure, and NMR Characterisation of Thiolate-Bridged Dinuclear Ni <sup>II</sup> , Pd <sup>II</sup> and Pt <sup>II</sup> Complexes of Didentate Ligands with NS-Donor Set". <i>Inorg. Chim. Acta</i> En prensa.	
5.6	ARTÍCULO 6 .....	161
	- García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. "Reactivity of [PdCl(μ-med)] <sub>2</sub> with Monodentate or Bidentate Ligands. Structure of the Dinuclear Complexes [Pd(μ-med)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> and [Pd(μ-med)(bpy)] <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Hmed = 1-(2-mercaptoethyl)-3,5-dimethylpyrazole]". En prensa.	
5.7	ARTÍCULO 7 .....	171
	- García-Antón, Jordi; Mathieu, René; Lugan, Noël; Pons, Josefina; Ros, Josep. "Study of the coordination properties toward Rh <sup>I</sup> of N <sub>2</sub> S- (1,5-bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-3-thiapentane) or N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> - (1,8-bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-3,6-dithiaoctane or 1,2-bis[3-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-2-thiapropyl]benzene ligand) donor ligands". En preparación.	
<b>6</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>195</b>

# 1 Introducción

## 1.1 Ligandos Hemilábiles

Los ligandos híbridos son aquellos que contienen en su estructura al menos dos tipos de grupos funcionales capaces de coordinarse a un centro metálico. Cuanto mayores sean las diferencias entre las propiedades de estos grupos funcionales, mayores serán las diferencias al coordinarse al centro metálico (Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Ligandos homofuncionales e híbridos.

Para que el ligando además de híbrido sea potencialmente hemilábil<sup>1,2</sup> debe contener en su estructura al menos un grupo dador lábil (Y) y un grupo dador inerte (D). El grupo dador inerte mantiene anclado el ligando al centro metálico, mientras que el grupo dador lábil se encuentra débilmente coordinado y puede ser desplazado (aunque continúa disponible) del centro metálico con o sin ayuda de otros grupos dadores.

El concepto de hemilabilidad fue introducido en 1979 por J.C. Jeffrey y T.B. Rauchfuss<sup>3</sup>, pero había sido observado con anterioridad por P. Braunstein *et al*<sup>4,5</sup>. En un primer momento se estudiaron ligandos hemilábiles en complejos mononucleares, pero actualmente el concepto de hemilabilidad se ha ampliado a complejos dinucleares y agregados metálicos.

Otra característica importante que debe cumplir un ligando para ser hemilábil es que la reacción de formación y rotura del quelato, formado cuando se coordinan los grupos dadores D e Y al centro metálico, sea reversible. Si la formación o rotura del quelato se

produce de manera irreversible, con o sin ayuda de un reactivo externo, se considera reactividad química pero no hemilabilidad.

### 1.1.1 Tipos de hemilabilidad

Existen tres tipos de hemilabilidad según sea la razón por la que se produce la rotura del enlace M-Y (Figura 1.2):

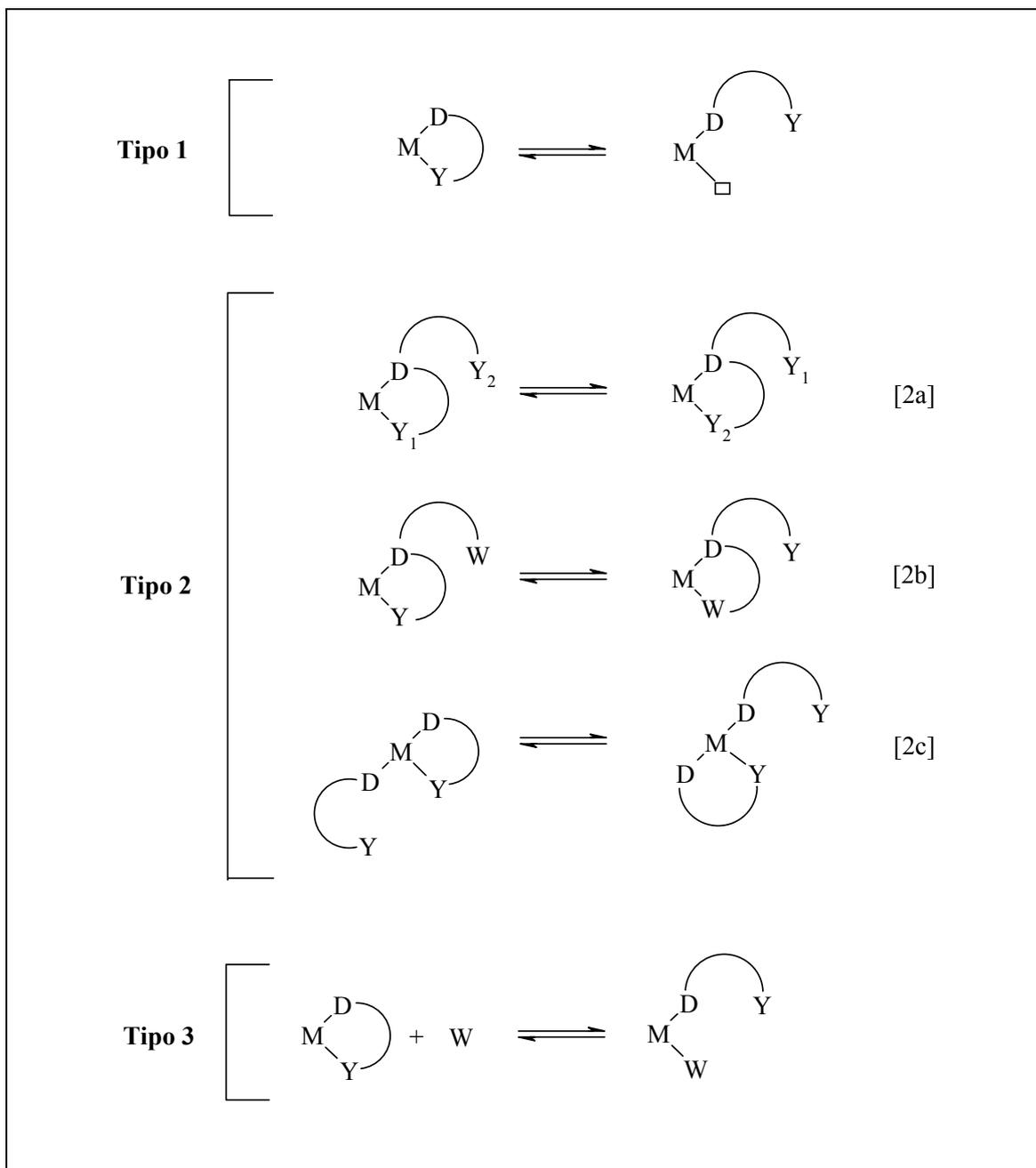
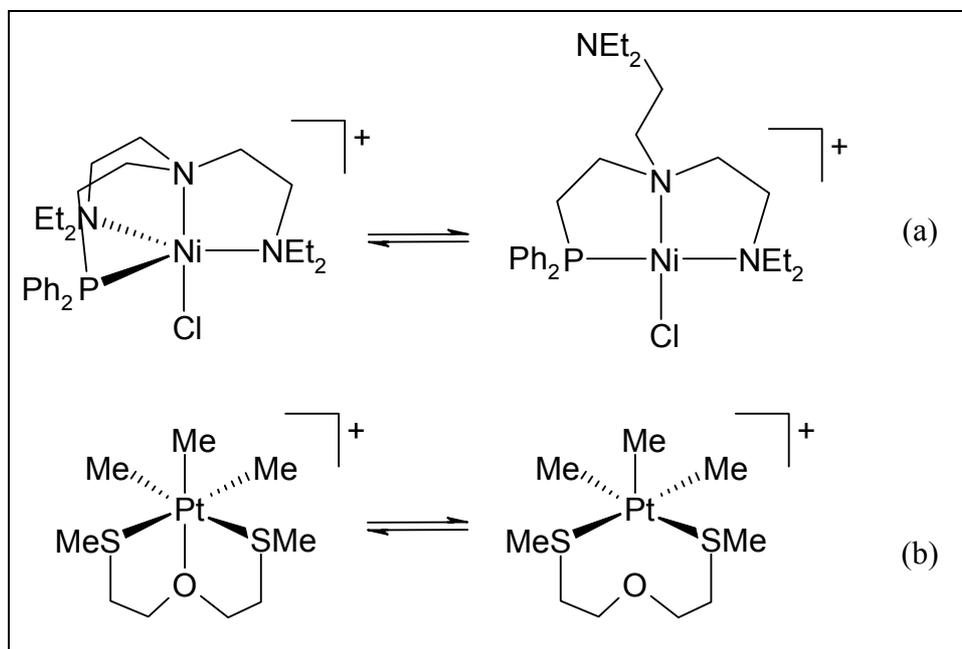


Figura 1.2. Tipos de hemilabilidad.

- **Tipo 1:** el grupo funcional Y se descoordina del centro metálico de forma espontánea.
- **Tipo 2:** existe una competición intramolecular entre dos o más grupos lábiles del mismo ligando.
- **Tipo 3:** la obertura del quelato se produce debido a la coordinación de un reactivo externo.

**Tipo 1.** Este tipo de hemilabilidad es típica de ligandos coordinados a centros metálicos que pueden variar fácilmente su número de coordinación:  $3 \leftrightarrow 2$  ( $d^{10}$ , complejos  $ML_3/ML_2$ ),  $4 \leftrightarrow 3$  ( $d^8$ , complejos  $ML_4/ML_3$ ),  $5 \leftrightarrow 4$  ( $d^8$ , complejos  $ML_5/ML_4$ ) y  $6 \leftrightarrow 5$  ( $d^6$ , complejos  $ML_6/ML_5$ ). En la Figura 1.3 se muestran dos ejemplos de este tipo de comportamiento. En el ejemplo (a) el ion Ni(II) alterna los números de coordinación 5 (geometría bipirámide trigonal) y 4 (geometría planocuadrada)<sup>6</sup>. En el ejemplo (b) el ion Pt(II) cambia reversiblemente de número de coordinación 6 (geometría octaédrica) a 5 (pirámide de base cuadrada)<sup>7</sup>.



**Figura 1.3.** Ejemplos de hemilabilidad de tipo 1.

**Tipo 2.** En este caso la hemilabilidad viene dada por una competición intramolecular entre varios grupos lábiles del mismo ligando.

La hemilabilidad del tipo 2a se asocia a un proceso fluxional entre los grupos funcionales de dos cadenas idénticas de un mismo ligando. En el ejemplo mostrado en la Figura 1.4, los dos carbonilos del ligando fosfina se alternan a la hora de coordinar el átomo de Pd(II). Este intercambio se ve favorecido por la proximidad del grupo carbonilo no coordinado, ya que el átomo de fósforo mantiene anclado el ligando al centro metálico<sup>8</sup>.

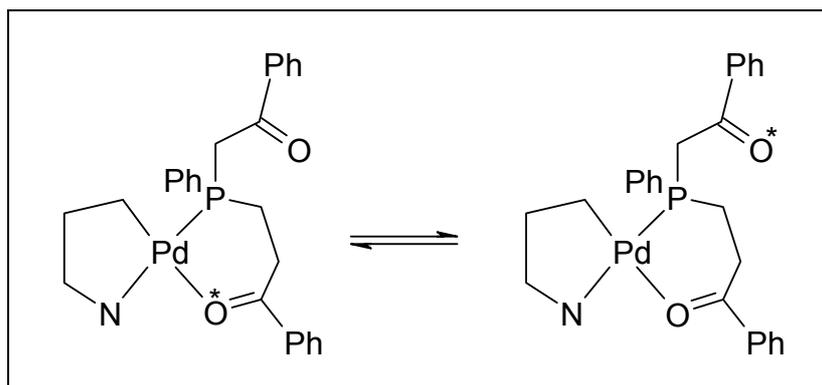


Figura 1.4. Ejemplo de hemilabilidad de tipo 2a.

La hemilabilidad de tipo 2b es similar a la 2a, pero los dos grupos funcionales que se coordinan alternativamente al centro metálico son diferentes el uno del otro. Así, en el ejemplo mostrado en la Figura 1.5 un grupo pirazolilo y un grupo piridilo se alternan en la coordinación del ion Re(I)<sup>9,10</sup>.

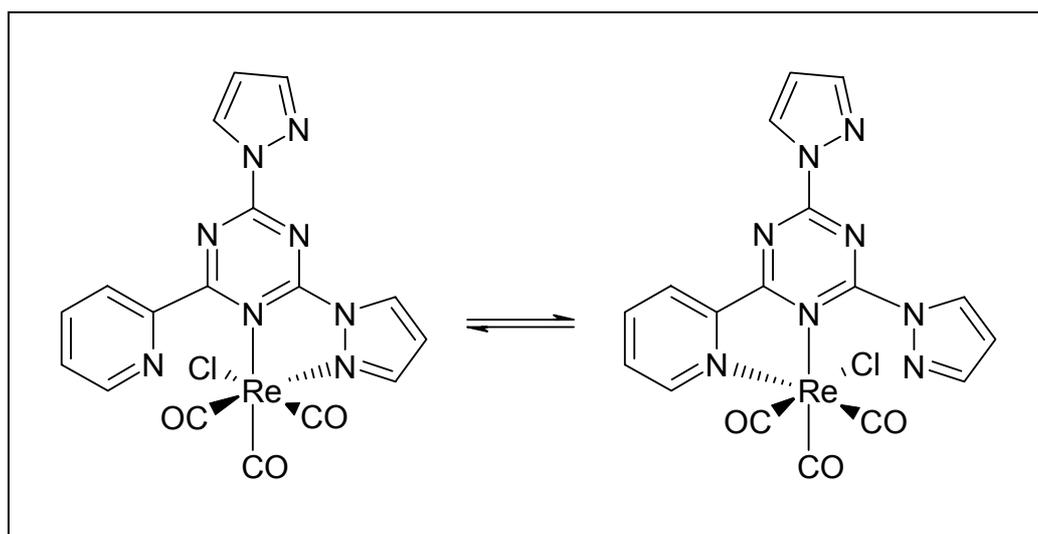


Figura 1.5. Ejemplo de hemilabilidad de tipo 2b.

La hemilabilidad del tipo 2c requiere de dos ligandos independientes, pero idénticos, que se alternen en la coordinación al centro metálico a través de sus grupos lábiles. En el ejemplo que se presenta en la Figura 1.6, los dos ligandos fosfina se encuentran anclados al ion Rh(III) a través de los átomos de fósforo, mientras que los grupos éster de uno y otro ligando se alternan en la coordinación al centro metálico<sup>4,5</sup>.

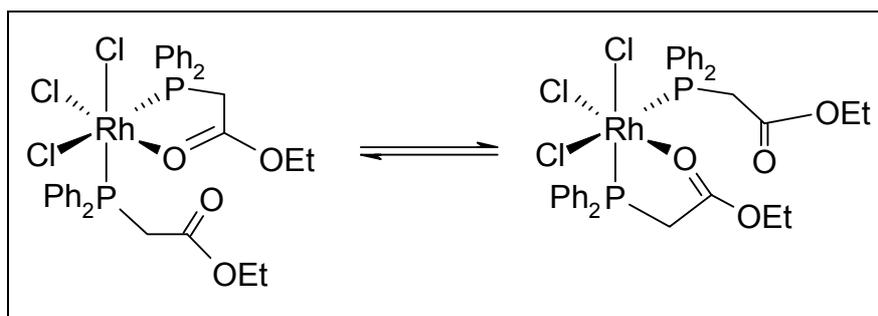


Figura 1.6. Ejemplo de hemilabilidad de tipo 2c.

**Tipo 3.** En este caso, un agente externo es el responsable de la rotura del enlace entre el grupo funcional lábil y el centro metálico. El agente externo puede ser tanto un reactivo químico como electrones en el caso de reacciones rédox.

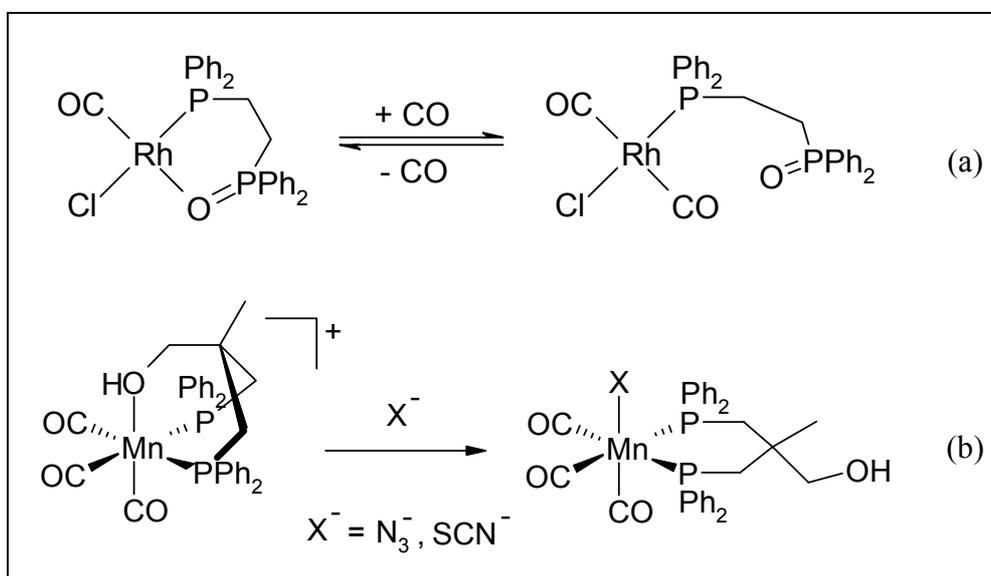


Figura 1.7. Ejemplos de hemilabilidad de tipo 3.

En el ejemplo (a) de la Figura 1.7 se muestra como la coordinación de una molécula de monóxido de carbono produce la descoordinación del óxido de fosfina del ion Rh(I)<sup>11</sup>. La coordinación y descoordinación de la molécula de CO depende de la presión parcial

de esta especie química. En el ejemplo (b) de la Figura 1.7 es el contraión ( $\text{N}_3^-$  o  $\text{SCN}^-$ ) el que fuerza la descoordinación del grupo hidroxilo del ion  $\text{Mn(I)}$ <sup>12</sup>.

### 1.1.2 Clasificación de los ligandos hemilábiles

Los ligandos hemilábiles se pueden clasificar según la naturaleza de sus grupos lábiles e inertes. El átomo dador del grupo inerte puede ser carbono, nitrógeno, fósforo, arsénico, oxígeno, azufre, selenio o telurio, con gran variedad de grupos lábiles.

Las propiedades lábiles o inertes de los ligandos pueden deducirse aplicando el concepto ácido/base, duro/blando de Pearson<sup>13</sup>.

#### Grupo Inerte: Carbono

Las propiedades hemilábiles de la mayoría de estos ligandos se han estudiado frente elementos de transición de naturaleza química blanda. La combinación de grupos inertes basados en el átomo de carbono, de naturaleza blanda, con grupos lábiles de naturaleza más dura (que formarán enlaces lábiles con el centro metálico) es la base de la hemilabilidad de estos ligandos.

Los ligandos más estudiados dentro de este apartado son los que contienen en su estructura como grupo inerte el  $\eta^5$ -**ciclopentadienilo**. Los grupos lábiles a los que está asociado son alquenilo<sup>14-16</sup>, arilo<sup>17</sup>, amina<sup>18-21</sup>, fosfina (poco comunes porque son de naturaleza química blanda)<sup>22,23</sup>, éter<sup>20,24,25</sup>, tioéter<sup>26-28</sup> y tiofeno<sup>29,30</sup>. Menos comunes son los ligandos hemilábiles en los que un átomo de **carbono  $\sigma$ -enlazado** al centro metálico actúa como grupo inerte. Los grupos lábiles encontrados en la bibliografía para estos ligandos son alquenilo<sup>31-35</sup>, alquinilo<sup>36</sup>, amina<sup>37,38</sup>, piridilo<sup>39</sup>, éter<sup>40</sup> y cetona<sup>41</sup>. También se encuentran descritos en la literatura dos ligandos en los que el grupo inerte es un grupo **alquenilo**<sup>42</sup> (el grupo lábil es un fosfonato) o **arilo**<sup>43</sup> (el grupo lábil es un alquenilo).

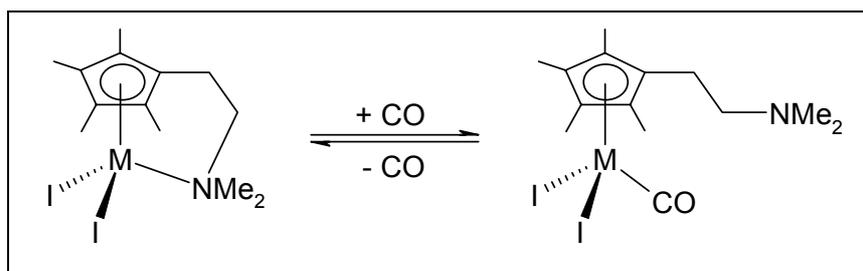


Figura 1.8. Ligando hemilábil dimetilaminoetil-tetrametilciclopentadienilo.

En la Figura 1.8 se muestra como ejemplo el ligando dimetilaminoetil-tetrametilciclopentadienilo, con propiedades hemilábiles frente Co(III), Rh(III) e Ir(III). El ligando se encuentra fuertemente enlazado al centro metálico a través del grupo  $\eta^5$ -ciclopentadienilo. La amina actúa como grupo lábil y compite en la coordinación al centro metálico con una molécula de monóxido de carbono<sup>20</sup>.

### Grupo Inerte: Nitrógeno

Existe una gran cantidad de ejemplos de ligandos hemilábiles en los que el grupo inerte se enlaza al centro metálico a través de un átomo de nitrógeno. La mayoría de estos grupos inertes suelen ser **N-heterociclos**<sup>44</sup>, los cuales son buenos dadores debido al par de electrones localizado del que disponen. Sin embargo, sólo los grupos piridilo y bipyridilo han sido estudiados hasta el momento. Los grupos lábiles a los que se encuentran asociados son alqueno<sup>45</sup>, tioéter<sup>46,47</sup>, tiofeno<sup>48</sup>, amina<sup>49-51</sup> y cetona<sup>52</sup>.

También se encuentran algunos ejemplos en la bibliografía de ligandos hemilábiles en los que el grupo inerte es una amina (grupo lábil alqueno<sup>53</sup> o arsina<sup>54,55</sup>) o una amida (utilizando como grupo lábil una fosfina<sup>56,57</sup>).

En la Figura 1.9 se muestra como ejemplo el ligando 2,6-bis[(metiltio)metil]piridina (bmp), que presenta propiedades hemilábiles frente a Re(I). En el complejo [ReCl(CO)<sub>3</sub>(bmp)] las dos cadenas que contienen los grupos tioéter se coordinan alternativamente al centro metálico<sup>47</sup>.

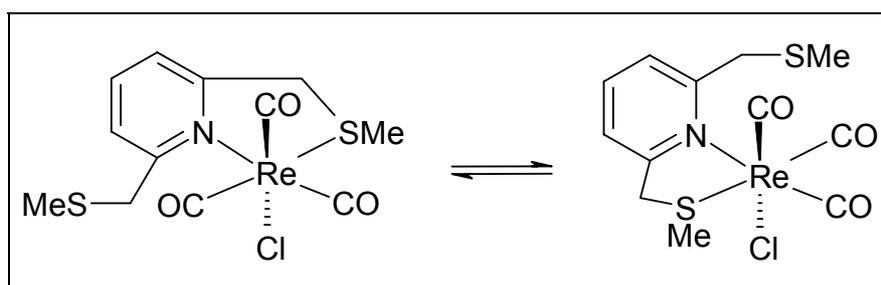


Figura 1.9. Ligando hemilábil 2,6-bis[(metiltio)metil]piridina.

### Grupo Inerte: Fósforo

Los ligandos hemilábiles con el grupo inerte basado en el átomo de fósforo son los más estudiados y de los que se encuentran un mayor número de ejemplos descritos en la bibliografía.

El hecho que se dedique tanto esfuerzo en el estudio de este tipo de ligandos es debido a la importancia de los complejos de coordinación con ligandos **fosfinito** o **fosfina** en catálisis homogénea<sup>58</sup>. Los grupos lábiles suelen tener como átomo dador el oxígeno, nitrógeno, carbono, azufre o arsénico:

Grupo lábil: oxígeno. Son los más comunes en la literatura y existen trabajos de revisión específicos en este tema<sup>59,60</sup>. Estos ligandos han demostrado ser muy útiles en diversas reacciones catalíticas, en la activación de moléculas pequeñas y en la estabilización de algunos estados de oxidación poco habituales de metales de transición. Los grupos funcionales más comunes son éter<sup>61-66</sup>, cetona<sup>67</sup>, éster<sup>68</sup>, alcohol<sup>69,70</sup>, amida<sup>71,72</sup> y óxido de fosfina<sup>73</sup>.

Grupo lábil: nitrógeno. Son también muy comunes en la literatura y han sido utilizados en diversas reacciones catalíticas y en la activación de moléculas pequeñas. La relación de ligandos fósforo-nitrógeno que presentan propiedades hemilábiles frente los que son totalmente inertes es mucho menor que en el caso de los ligandos fósforo-oxígeno. Esto es debido a que los grupos dadores que contienen un átomo de nitrógeno suelen tener mejores propiedades enlazantes frente metales de transición blandos que los que contienen un átomo de oxígeno. Los grupos funcionales más comunes son las aminas<sup>74-77</sup>, piridinas<sup>74,78-81</sup>, amidas<sup>82-84</sup>, iminas<sup>85-87</sup> y nitrilos<sup>88,89</sup>.

Grupo lábil: carbono. A pesar de haberse sintetizado gran cantidad de ligandos híbridos fósforo-carbono, sólo los ligandos en los que el grupo lábil es un alqueno<sup>59,90-92</sup> (para el estudio de la activación de moléculas pequeñas) o un arilo<sup>93-96</sup> presentan comportamiento hemilábil.

Grupo lábil: azufre o arsénico. Los grupos lábiles que contienen un átomo de azufre son tioéter<sup>68,74,97</sup>, sulfuro de fosfina<sup>98</sup> y tioformamida<sup>99</sup>. Sólo se encuentra descrito en la literatura un ligando hemilábil en que el grupo lábil es una arsina<sup>100</sup>.

Han sido sintetizados algunos ligandos hemilábiles que contienen un grupo inerte basado en el átomo de arsénico<sup>101,102</sup>, pero, a pesar de tener propiedades muy parecidas, son mucho menos comunes que los de fósforo.

En la Figura 1.10 se muestra como ejemplo el ligando o-(difenilfosfino)anisol (dfa), que presenta propiedades hemilábiles frente Ru(II). En el complejo [RuCl<sub>2</sub>(CO)(dfa)<sub>2</sub>] los dos ligandos alternan la coordinación de sus grupos lábiles (éter) al centro metálico.

Con este ligando, J.C. Jeffrey y T.B. Rauchfuss introdujeron el término hemilábil en la literatura<sup>3</sup>.

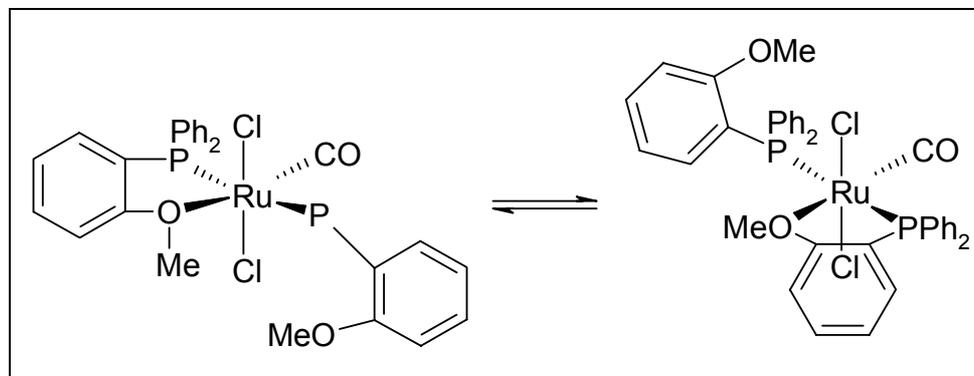


Figura 1.10. Ligando hemilábil o-(difenilfosfino)anisol.

### Grupo Inerte: calcógenos

La mayoría de los ligandos hemilábiles que contienen como grupo inerte un elemento calcógeno están basados en el átomo de azufre. Los ligandos que contienen oxígeno, selenio o telurio son mucho menos comunes.

Los grupos lábiles de los ligandos en los que el grupo inerte contiene un átomo de azufre son alqueno<sup>103,104</sup>, cetona<sup>105</sup> y éter<sup>7,106</sup>.

Sólo existe un ejemplo de ligando hemilábil en el que el átomo de oxígeno actúa como grupo inerte, siendo el grupo lábil una piridina<sup>107</sup>.

En la Figura 1.11 se muestra a modo de ejemplo el ligando 4,4'-tiobis(1-buteno) (tbb), que presenta propiedades hemilábiles frente Pt(II). En el complejo [PtCl<sub>2</sub>(tbb)] el ligando hemilábil se coordina al centro metálico de manera inerte a través del grupo tioéter mientras que los dos grupos alqueno (lábiles) se coordinan alternativamente al Pt(II)<sup>103</sup>.

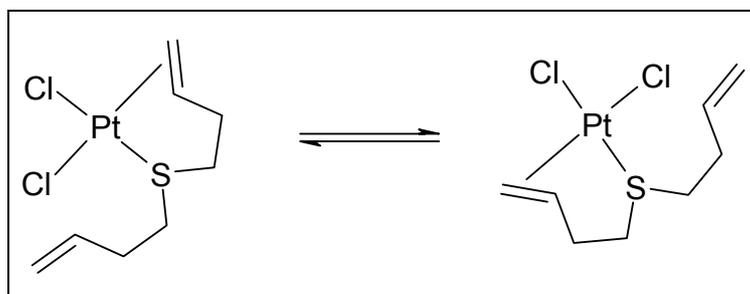


Figura 1.11. Ligando hemilábil 4,4'-tiobis(1-buteno).

## 1.2 Ligandos Pirazólicos

En el Grupo de Investigación al que pertenezco se habían sintetizado, con anterioridad a este trabajo, ligandos pirazólicos sustituidos en las posiciones N1 ó 4 con diferentes grupos funcionales. Estos grupos son amina<sup>108-111</sup> (Figura 1.12), fosfina<sup>112-114</sup> (Figura 1.13), alcohol<sup>115-117</sup> (Figura 1.14) y éter<sup>118,119</sup>/poliéter<sup>120</sup> (Figura 1.15). El objetivo es estudiar su potencial carácter hemilábil.

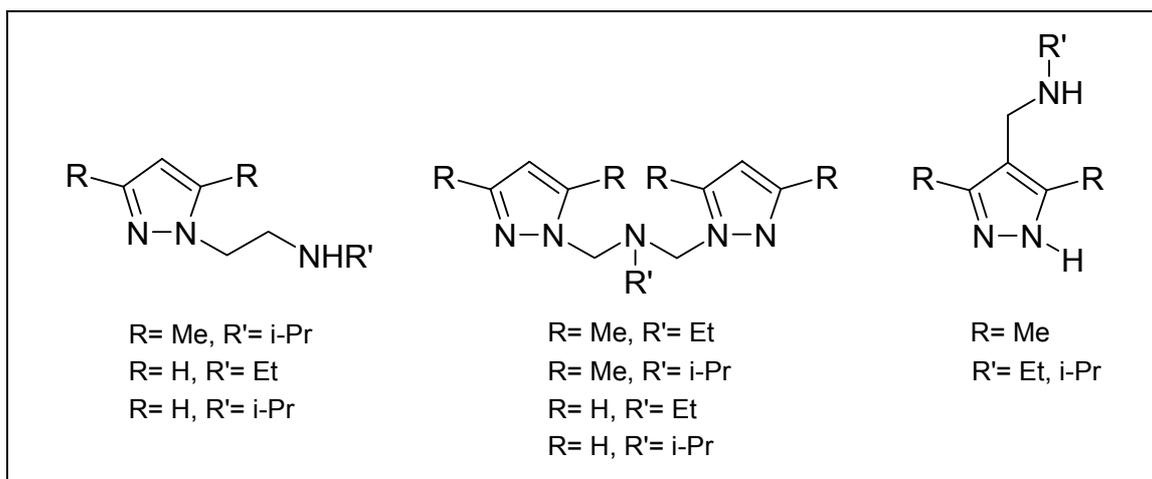


Figura 1.12. Ligandos pirazol-amina.

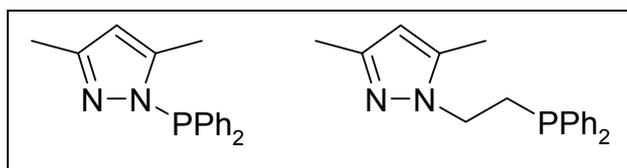


Figura 1.13. Ligandos pirazol-fosfina.

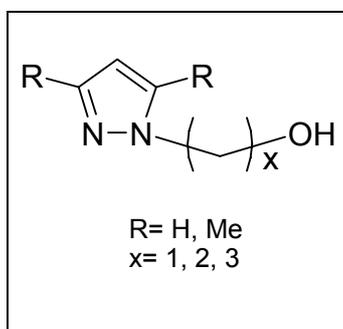
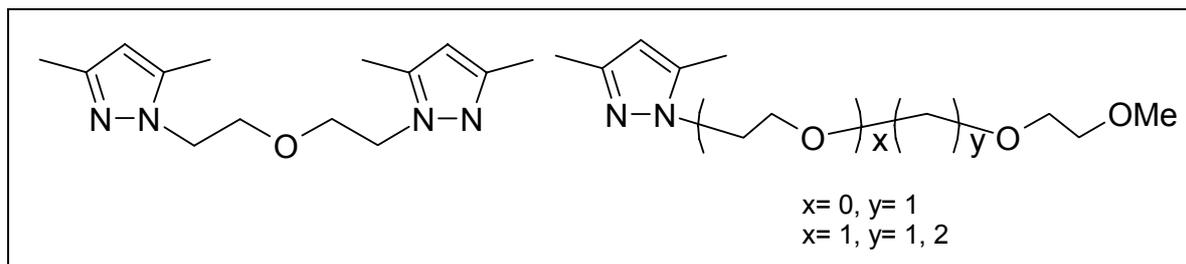


Figura 1.14. Ligandos pirazol-alcohol.

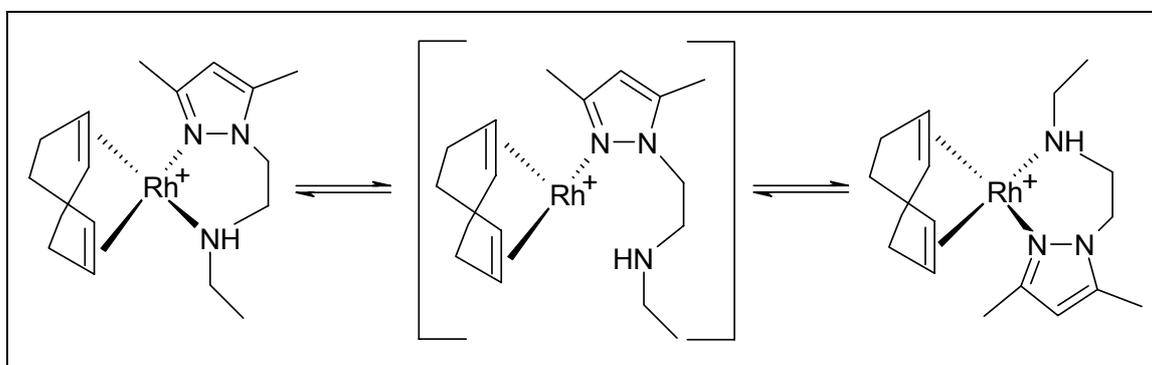


**Figura 1.15.** Ligandos pirazol-éter y pirazol-poliéter.

Se ha estudiado la complejación de los ligandos pirazol-amina frente Rh(I)<sup>108-111</sup>, pirazol-fosfina frente Rh(I)<sup>112</sup> y Ru(II)<sup>113,114</sup>, pirazol-alcohol frente Pd(II)<sup>115,116</sup> y Pt(II)<sup>117</sup> y pirazol-éter/poliéter frente Rh(I)<sup>118</sup>, Pd(II)<sup>119,120</sup> y Pt(II)<sup>120</sup>.

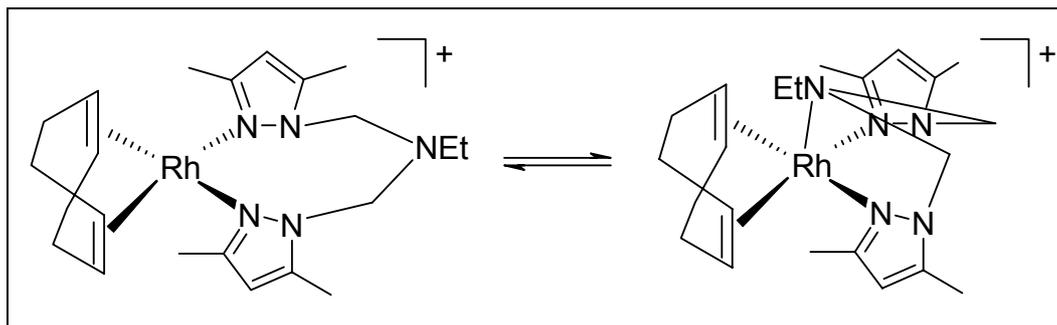
Del conjunto de ligandos estudiados, los únicos que presentan carácter hemilábil son los ligandos pirazólicos N1-sustituidos con grupos alquilamina<sup>109,112</sup> y el ligando bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]éter<sup>118</sup> frente Rh(I).

El ligando 1-[2-(etilamino)etil]-3,5-dimetilpirazol se descoordina espontáneamente del centro metálico<sup>112</sup>, presentando, por tanto, una hemilabilidad del **tipo I** (Figura 1.16).



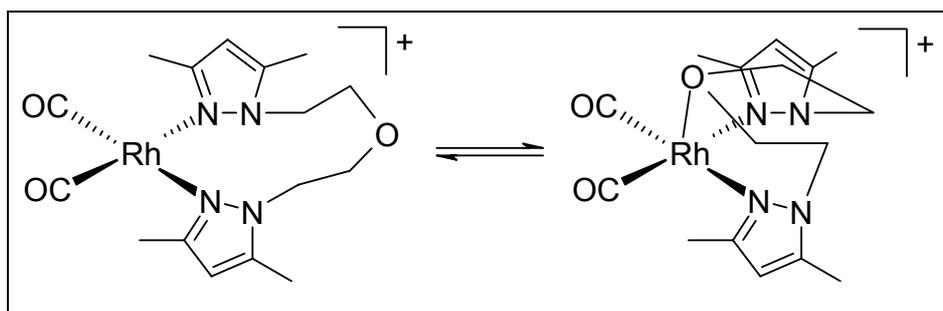
**Figura 1.16.** Ligando hemilábil 1-[2-(etilamino)etil]-3,5-dimetilpirazol.

Un proceso similar ocurre en el ejemplo mostrado en la Figura 1.17. En este caso, el grupo amina del ligando bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]etilamina es el que se coordina y descoordina del Rh(I), tanto cuando el centro metálico completa su coordinación con el 1,5-ciclooctadieno como con dos ligandos CO<sup>109</sup>.



**Figura 1.17.** Ligando hemilábil bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]etilamina

El proceso que se observa en la Figura 1.18 es similar al presentado en la Figura 1.17. En este caso, el proceso hemilábil ocurre con el ligando bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]éter, pero sólo cuando el Rh(I) al que se encuentra enlazado completa su coordinación con dos ligandos CO<sup>118</sup>.



**Figura 1.18.** Ligandos hemilábil bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]éter.

Tanto en la Figura 1.17 como en la Figura 1.18 se presentan procesos hemilábiles de **tipo 1**.

### 1.3 Ligandos Pirazol-tioéter

En este trabajo se planteó el estudio del carácter hemilábil de ligandos pirazólicos N1-substituidos con grupos alquil-tiol o alquil-tioéter. En este apartado sólo se mostrarán los ligandos que habían sido descritos con anterioridad en la bibliografía, dejando para el Capítulo 3 (Resultados y Discusión) los sintetizados por primera vez en este trabajo.

Se presentará un solo ligando alquil-tiol: 1-(2-mercaptoetil)-3,5-dimetilpirazol (Figura 1.19). Este ligando había sido descrito con anterioridad en la bibliografía como intermedio en la síntesis del ligando 1,9-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3,6-ditia-5-nonanol<sup>121</sup>, pero no se había ensayado su coordinación a metales.

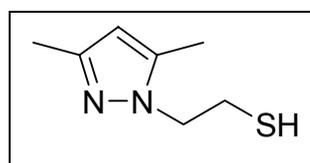


Figura 1.19. 1-(2-mercaptoetil)-3,5-dimetilpirazol.

De algunos de los ligandos alquil-tioéter (Figura 1.20) utilizados en esta memoria se encuentra descrita en la bibliografía, además de su síntesis, la complejación a diversos centros metálicos. En el próximo apartado se estudiarán más detalladamente estos complejos.

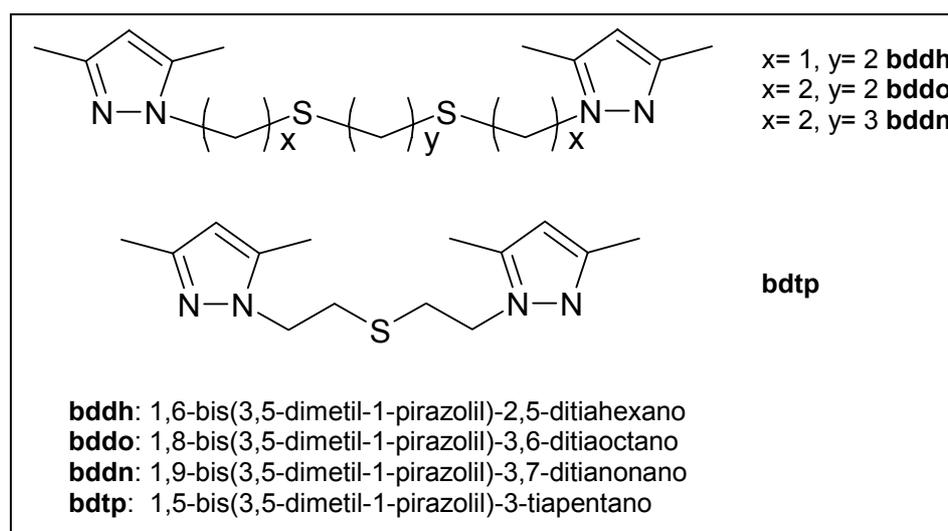


Figura 1.20. Ligandos pirazol-tioéter.

### 1.3.1 Ligandos del tipo NSSN

Este grupo lo forman los ligandos que contienen en su estructura dos grupos pirazolilo y dos grupos tioéter (Figura 1.21).

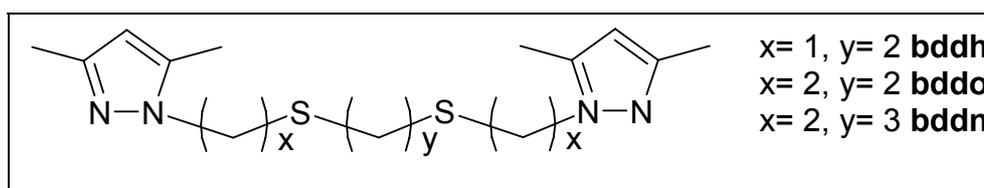


Figura 1.21. Ligandos tipo NSSN

En la literatura, se encuentran descritos compuestos de coordinación que contienen alguno de estos ligandos. En la Tabla 1.1 se presentan estos complejos y se destacan en negrita aquellos para los que se encuentra descrita su estructura cristalina.

Estequiometría	<b>bddh</b> <sup>122,123</sup>	<b>bddo</b> <sup>124-126</sup>	<b>bddn</b> <sup>127</sup>
<b>[MX<sub>2</sub>(L)]</b>	M= Co(II), X= Cl <sup>-</sup> , NCS <sup>-</sup> ( <b>I</b> ); M= Ni(II), X= Cl <sup>-</sup> , NCS <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; M= Zn(II), X= Cl <sup>-</sup> .	M= Mn(II), X= Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> ; M= Cu(II), X= Cl <sup>-</sup> ( <b>V</b> y <b>VI</b> ); M= Zn(II), Ni(II), Co(II), X= Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NCS <sup>-</sup> (Zn: <b>VII</b> , Ni: <b>IX</b> ); M= Cd(II), Fe(II), X= Cl <sup>-</sup> .	M= Co(II), Zn(II); X= Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NCS <sup>-</sup> .
<b>[M<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(L)]</b>	-	M= Cu(I), X= Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , NCS <sup>-</sup> .	-
<b>Otros</b>	[CuCl(bddh)] <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ] ( <b>II</b> ); [Cu(bddh)X](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ; X= H <sub>2</sub> O, Hdmpz* ( <b>III</b> ); [CuCl(bddh)](BF <sub>4</sub> ); [CuX(bddh)]; X= Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> ; [Cu(bddh)] <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>IV</b> ).	[Cu(bddo)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , [Cu <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>4</sub> (bddo)] <sub>n</sub> ( <b>VIII</b> ), [Cd <sub>2</sub> (NCS) <sub>4</sub> (bddo)] <sub>n</sub> ( <b>X</b> ).	[Cu(bddn)(H <sub>2</sub> O)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>XI</b> ).

Tabla 1.1. Complejos de coordinación con ligandos tipo NSSN. \* Hdmpz = 3,5-dimetilpirazol

De los trece complejos que contienen el ligando **bddh**, se encuentra descrita en la bibliografía la estructura cristalina de **cuatro** de ellos (Figura 1.22). En todos ellos, el ligando actúa como tetradentado (NSSN).

La geometría alrededor del Co(II) en el complejo  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{bddh})]$  (**I**)<sup>122</sup> es octaédrica distorsionada. El ion Co(II) completa su coordinación con dos isocianatos dispuestos en *cis*. La geometría del centro metálico en  $[\text{CuCl}(\text{bddh})]_2[\text{CuCl}_4]$  (**II**)<sup>123</sup> y  $[\text{Cu}(\text{bddh})(\text{Hdmpz})](\text{BF}_4)_2$  (**III**)<sup>123</sup> es de bipirámide trigonal distorsionada. Completan la coordinación con un anión cloruro en **II** y con el ligando 3,5-dimetilpirazol (Hdmpz) en **III**. Por último, el complejo dinuclear  $[\text{Cu}(\text{bddh})]_2(\text{BF}_4)_2$  (**IV**)<sup>123</sup> presenta geometría tetraédrica distorsionada para cada uno de los iones Cu(I). Cada ligando **bddh** se coordina a un átomo de Cu(I) a través de un átomo de nitrógeno y dos de azufre y al otro átomo de Cu(I) a través de un átomo de nitrógeno.

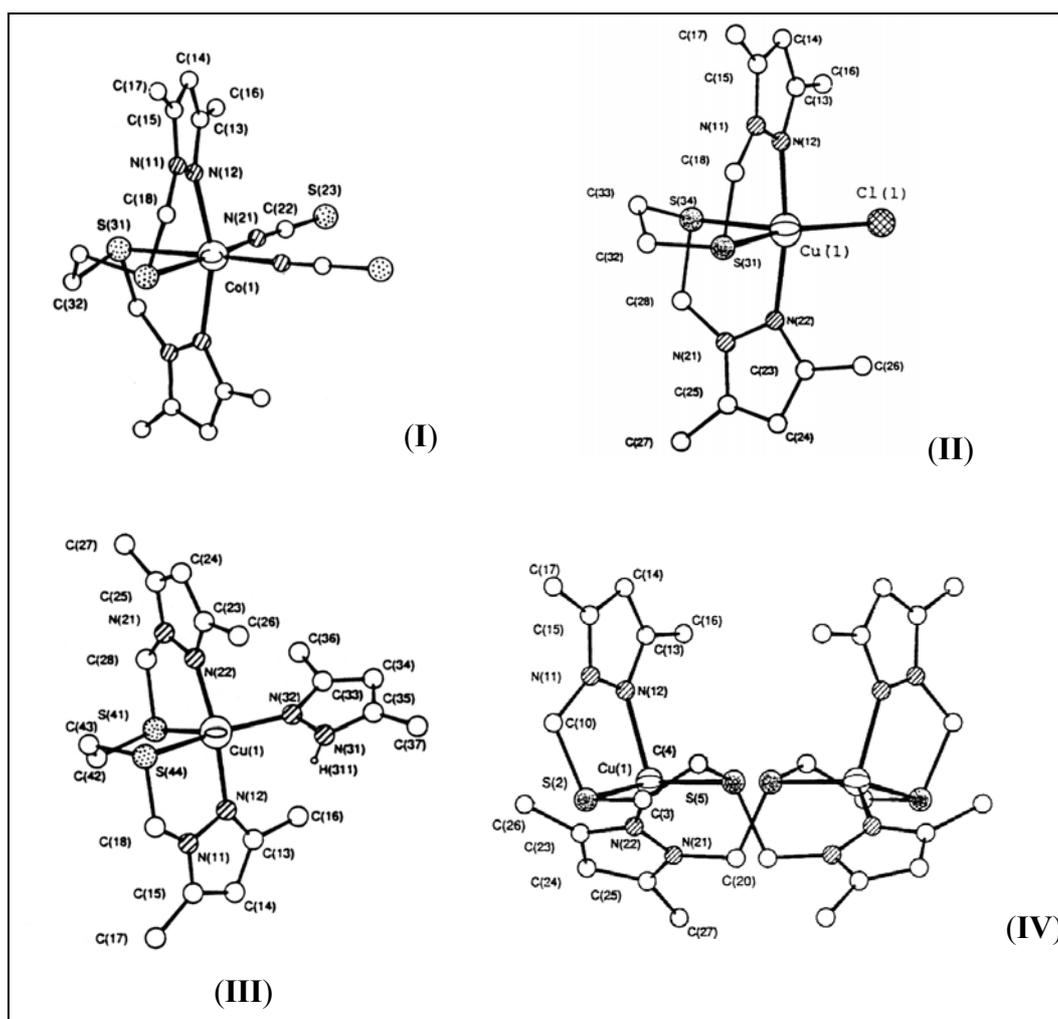


Figura 1.22. Estructuras cristalinas de complejos que contienen el ligando **bddh**.

Hasta el momento se han descrito en la bibliografía 6 estructuras cristalinas de complejos que contienen como ligando el **bddo**. Tres de estas estructuras son de Cu(II) y las restantes de Ni(II), Zn(II) y Cd(II). En cuatro de ellas el ligando actúa como bidentado (NN) (Figura 1.23) y en las dos restantes como tetradentado (NSSN) (Figura 1.24).

Se encuentran descritas dos estructuras cristalinas diferentes con estequiometría  $[\text{CuCl}_2(\text{bddo})]$  (**V** y **VI**)<sup>124</sup>. En ambas, el ligando se coordina al centro metálico a través de un nitrógeno azina de cada anillo pirazólico. En **V** los dos anillos quelatan un mismo centro metálico, mientras que en **VI**, cada anillo se enlaza a un centro metálico diferente y se forman cadenas poliméricas. La geometría del ion Cu(II) en **V** es planocuadrada, la cual se completa con dos iones cloruro en *trans*. La geometría del ion Cu(II) en **VI** es tetraédrica. La estructura de los complejos  $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{bddo})]_n$  (**VII**)<sup>125</sup> y  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{bddo})]_n$  (**VIII**)<sup>126</sup> es similar a la de **VI**, pero en **VII** los iones Zn(II) completan su coordinación (tetraédrica) con dos iones isocianato y en **VIII** los iones Cu(II) completan la coordinación (en este caso octaédrica) con cuatro ligandos acetato puente.

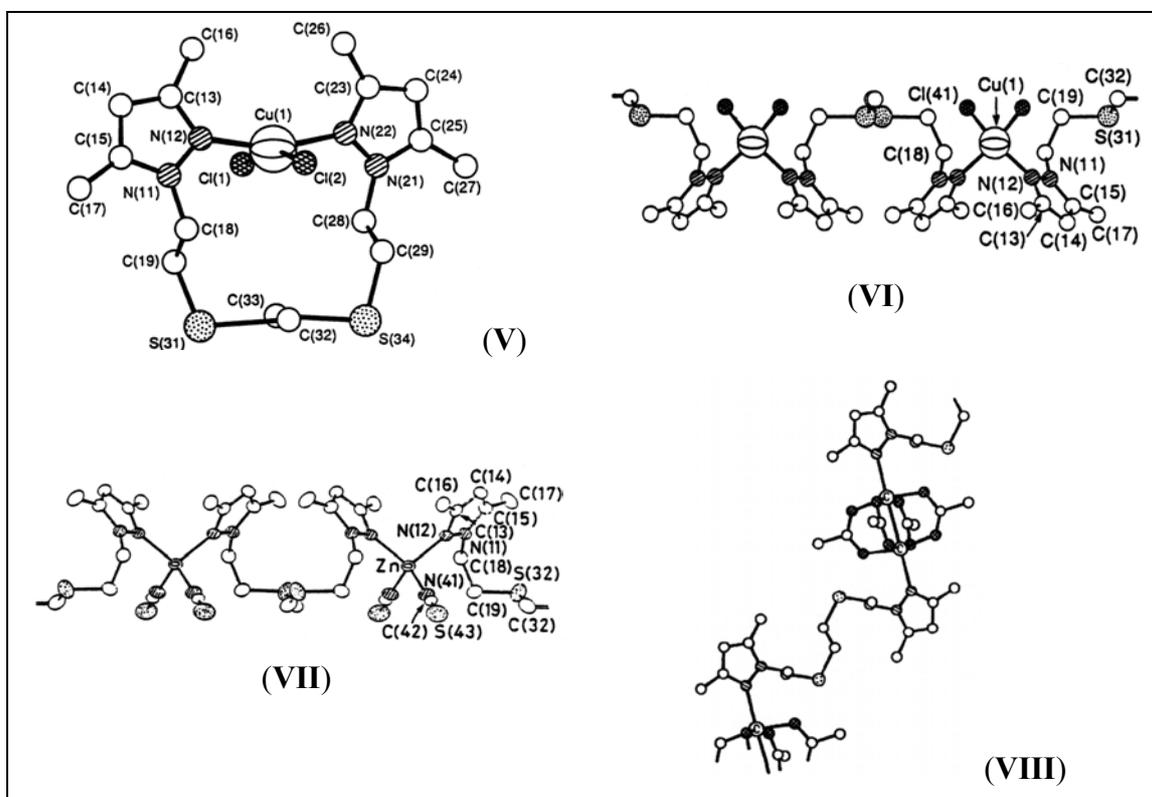
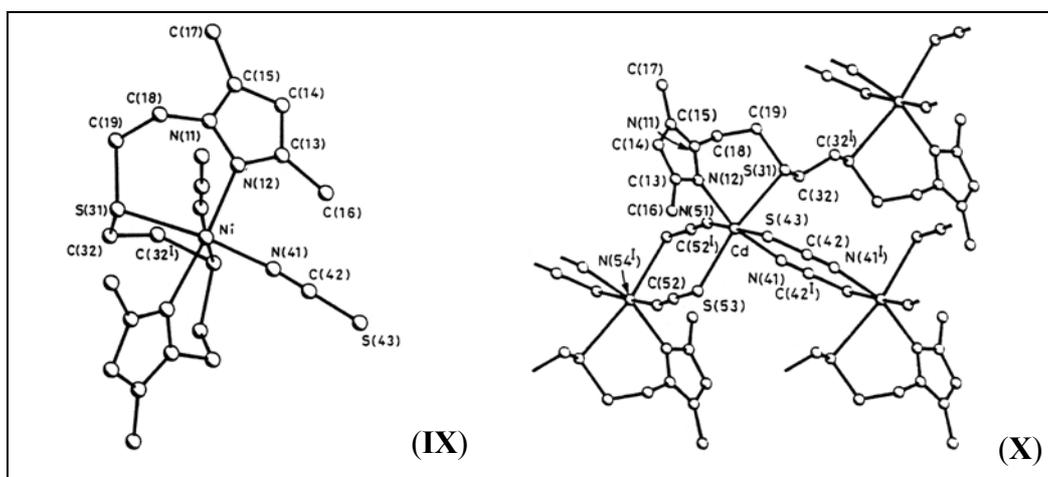


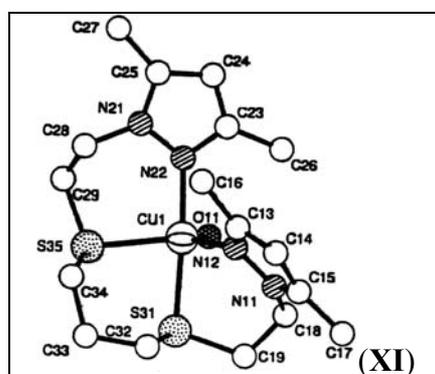
Figura 1.23. Estructuras cristalinas de complejos en los que el ligando **bddo** actúa como bidentado.

Además de estos cuatro complejos, el ligando **bddo** actúa como tetradentado (NSSN) en los complejos  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{bddo})]$  (**IX**)<sup>125</sup> y  $[\text{Cd}_2(\text{NCS})_4(\text{bddo})]_n$  (**X**)<sup>125</sup> (Figura 1.24). El primero de ellos consiste en un complejo mononuclear de Ni(II) en el que la coordinación octaédrica se completa con dos iones isocianato. En el complejo **X**, sin embargo, tanto los ligandos **bddo** como los isocianatos hacen puente entre diferentes iones Cd(II) formando una estructura bidimensional. Cada **bddo** se enlaza a través de un nitrógeno y un grupo tioéter a cada uno de los dos Cd(II) a los que está coordinado, los cuales presentan geometría octaédrica.



**Figura 1.24.** Estructuras cristalinas de los complejos en los que el ligando **bddo** actúa como tetradentado.

Hasta la fecha, tan solo se ha publicado la estructura cristalina de un complejo con el ligando **bddn** (Figura 1.25). Se trata del complejo  $[\text{Cu}(\text{bddn})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$  (**XI**)<sup>127</sup>, en el que el ligando actúa de forma tetradentada NSSN. La geometría del ion Cu(II) es de bipirámide trigonal distorsionada, completando su coordinación con una molécula de agua.



**Figura 1.25.** Estructura cristalina del complejo  $[\text{Cu}(\text{bddn})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2$ .

### 1.3.2 Ligandos del tipo NSN

Además de los ligandos del tipo NSSN, se encuentra descrito en la bibliografía el ligando 1,5-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3-tiapentano (**bdtp**) (Figura 1.26).

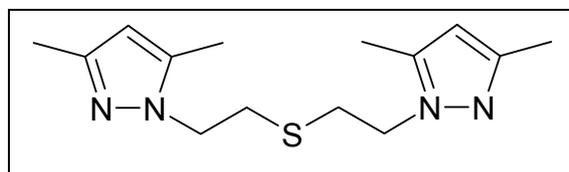


Figura 1.26. Ligando bdtP

Los complejos descritos en la bibliografía hasta la fecha que contienen este ligando se presentan en la Tabla 1.2:

Estequiometría	<b>bdtp</b> <sup>128-131</sup>
<b>[MX<sub>2</sub>(L)]</b>	M= Zn(II), X= Cl <sup>-</sup> ( <b>XII</b> ), NCS <sup>-</sup> ; M= Cd(II), X= I <sup>-</sup> ( <b>XIII</b> ), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( <b>XIV</b> ); M= Co(II), X= Cl <sup>-</sup> , NCS <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( <b>XV</b> ); M= Cu(II), X= Cl <sup>-</sup> , NCS <sup>-</sup> ;
<b>[MX(L)]</b>	[CuBr(bdtP)] <sub>n</sub> ( <b>XVI</b> ), [CuCl(bdtP)], [Ag(NO <sub>3</sub> )(bdtp)] <sub>n</sub> ( <b>XVII</b> ).
<b>Otros</b>	[Ni(NCS) <sub>2</sub> (bdtp)(H <sub>2</sub> O)], [Cu(bdtP)](BF <sub>4</sub> ), [CuF(bdtP)](BF <sub>4</sub> ), [Cu <sub>4</sub> Br <sub>4</sub> (bdtp) <sub>2</sub> ] ( <b>XVIII</b> ).

Tabla 1.2. Ligandos tipo NSN.

De los dieciséis complejos que han sido descritos en la literatura, se encuentra la estructura cristalina de **siete** de ellos. En tan solo una de ellas ([ZnCl<sub>2</sub>(bdtp)]<sub>n</sub> (**XII**)<sup>128</sup>) el ligando actúa como bidentado (NN) y en el resto el ligando actúa como tridentado (NSN).

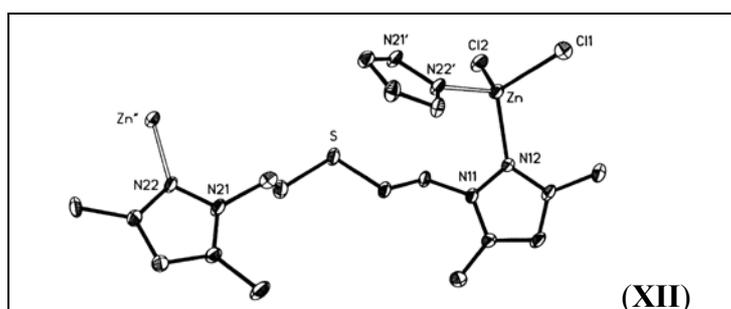
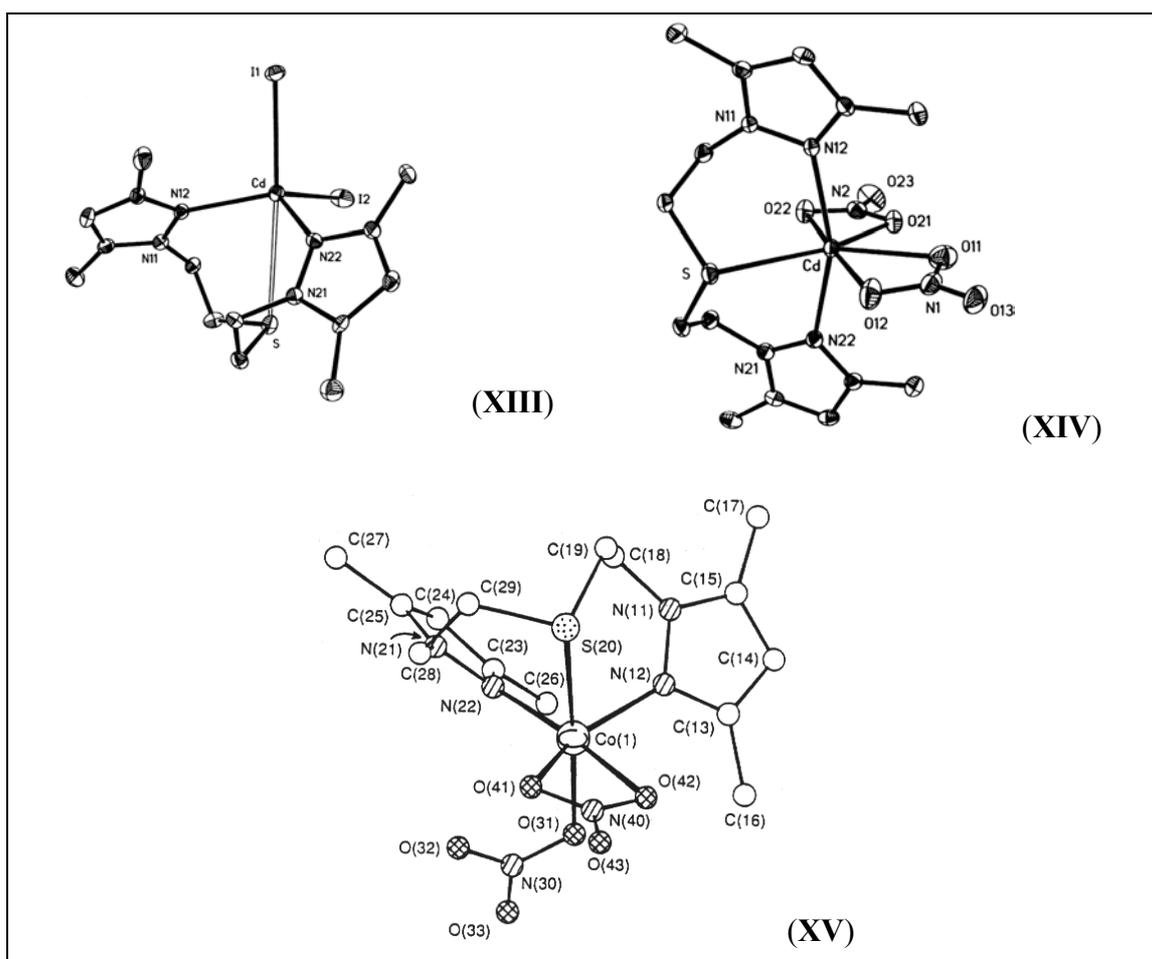


Figura 1.27. Estructura cristalina del complejo [ZnCl<sub>2</sub>(bdtp)]<sub>n</sub>.

La estructura del complejo  $[\text{ZnCl}_2(\text{bdtp})]_n$  (**XII**)<sup>128</sup> es polimérica (Figura 1.27). El ligando actúa como bidentado (NN) haciendo puente entre dos iones  $\text{Zn(II)}$ . Los centros metálicos completan la geometría tetraédrica con dos iones cloruro.

De las seis estructuras en las que el ligando **bdtp** actúa como tridentado (NSN), las correspondientes a los complejos  $[\text{CdI}_2(\text{bdtp})]$  (**XIII**)<sup>128</sup>,  $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{bdtp})]$  (**XIV**)<sup>128</sup> y  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{bdtp})]$  (**XV**)<sup>129</sup> son mononucleares (Figura 1.28). En el complejo **XIII** la geometría alrededor del ion  $\text{Cd(II)}$  es de bipirámide trigonal distorsionada (completando la coordinación con dos iones yoduro) mientras que en el complejo **XIV** la geometría del  $\text{Cd(II)}$  es de bipirámide pentagonal distorsionada. Las cuatro posiciones de coordinación no ocupadas por el ligando pirazólico las ocupan dos aniones nitrato bidentados. En el complejo **XV**, el  $\text{Co(II)}$  presenta geometría octaédrica distorsionada y además de estar coordinado al ligando **bdtp** lo está a dos nitratos (uno monodentado y otro bidentado).



**Figura 1.28.** Estructura cristalina de los complejos  $[\text{CdI}_2(\text{bdtp})]$ ,  $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{bdtp})]$  y  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{bdtp})]$ .

Las estructuras cristalinas de los complejos  $[\text{CuBr}(\text{bdtp})]_n$  (**XVI**)<sup>129</sup> y  $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{bdtp})]_n$  (**XVII**)<sup>129</sup> consisten en cadenas poliméricas en las que los dos anillos pirazólicos del ligando **bdtp** están coordinados a dos centros metálicos diferentes (Figura 1.29). El grupo tioéter se enlaza a uno de estos centros metálicos, el cual completa la coordinación tetraédrica distorsionada con un bromuro en **XVI** y un nitrato monodentado en **XVII**.

En la estructura del complejo tetranuclear  $[\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{bdtp})_2]$  (**XVIII**)<sup>130</sup>, los cuatro Cu(I) tienen geometría tetraédrica distorsionada. Cada Cu(I) se encuentra coordinado a un nitrógeno pirazólico, un tioéter puente y dos bromuros puente. Los iones Cu(I) están unidos dos a dos por dos bromuros, formando dos anillos  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ . Los dos fragmentos  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  están unidos entre sí por dos ligandos **bdtp** a través de los grupos tioéter, los cuales se enlazan a los Cu(I) de dos fragmentos  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  diferentes.

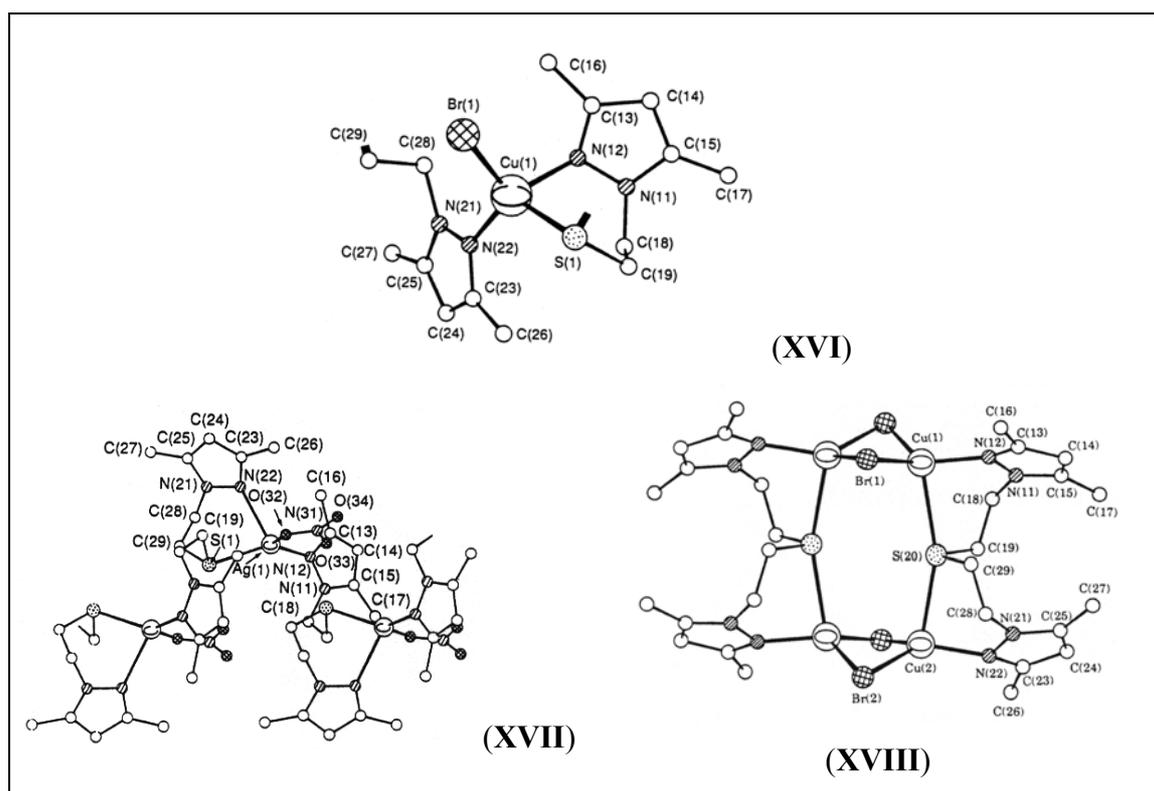


Figura 1.29. Estructura cristalinas de los complejos  $[\text{CuBr}(\text{bdtp})]_n$ ,  $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{bdtp})]_n$  y  $[\text{Cu}_4\text{Br}_4(\text{bdtp})_2]$ .

## 2 Objetivos

En el año 1997 se inició en el grupo de investigación al que pertenezco una línea de investigación basada en la síntesis de nuevos ligandos polidentados derivados del pirazol y el estudio de su coordinación a metales de transición.

Dentro de la línea de investigación del grupo, los objetivos de esta Tesis Doctoral son:

- ▶ Síntesis de ligandos pirazólicos N1-substituidos con cadenas alquílicas funcionalizadas con grupos tioéter o tiol. Inicialmente se sintetizarán ligandos de este tipo descritos con anterioridad en la bibliografía: 1,6-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-2,5-ditiahexano (**bddh**), 1,8-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3,6-ditiaoctano (**bddo**), 1,9-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3,7-ditianonano (**bddn**) y 1-(2-mercaptoetil)-3,5-dimetilpirazol (**Hmed**).
- ▶ Síntesis de nuevos ligandos pirazólicos N1-substituidos con cadenas alquílicas funcionalizadas con grupos tioéter y alcohol.
- ▶ Caracterización de todos los ligandos por las técnicas de análisis elemental, espectroscopia de IR, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y espectrometría de masas.
- ▶ Estudio de la reactividad de todos los ligandos con metales del Grupo 10 de la Tabla Periódica y con los ligandos pirazol-tioéter se ensayará además la reactividad a Rh(I).
- ▶ Estudio de la reactividad de los complejos de Pd(II) obtenidos con el ligando 1-(2-mercaptoetil)-3,5-dimetilpirazol (**Hmed**) frente otros ligandos mono y bidentados a fin de cambiar el entorno de coordinación del metal.
- ▶ Caracterización de los complejos obtenidos mediante técnicas de análisis elemental, conductividad, espectroscopia de IR, resonancia magnética nuclear de

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y espectrometría de masas por *electrospray*. Siempre que sea posible, resolución de estructuras cristalinas por Difracción de Rayos X de monocristal.

- Estudio de la hemilabilidad de los ligandos utilizados en este trabajo, por técnicas de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable.

## 3 Resultados y discusión

En este capítulo se pretende dar una visión global del trabajo, exponiendo los resultados obtenidos y discutiéndolos de manera general. Está dividido en cuatro apartados según el tipo de ligandos y centros metálicos utilizados.

Así, en el primero de los apartados se describen los estudios de coordinación a Pd(II) de ligandos pirazol-tioéter (NSSN y NSN). El segundo apartado se basa en la síntesis y caracterización de ligandos pirazol-tioéter-alcohol (NOS) y su complejación a Ni(II), Pd(II) y Pt(II). El tercero presenta la síntesis de complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) con el ligando 1-(2-mercaptoetil)-3,5-dimetilpirazol (**Hmed**). También se estudia la reactividad del complejo de Pd(II) ( $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ ) con ligandos monodentados (piridina y trifenilfosfina), bidentados (2,2'-bipiridina y 1,3-bis(difenilfosfino)propano) y el anión acetato, que puede actuar como mono o bidentado. Por último, en el cuarto apartado se estudia la coordinación de algunos de los ligandos NSSN y NSN a Rh(I).

### 3.1 Complejos de Pd(II) con ligandos pirazol-tioéter (NSSN y NSN)

En este apartado se exponen y discuten los resultados publicados en los siguientes artículos:

- Artículo 1** García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. "Synthesis of New Pd<sup>II</sup> Complexes Containing Thioether-Pyrazole Hemilabile Ligands. Structural Analysis by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR and Crystal Structures of [PdCl<sub>2</sub>(bddo)] and [Pd(bddo)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [bddo = 1,8-Bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-3,6-dithiaoctane]". *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3319-3327.
- Artículo 2** García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. "Crystal Structure of [Pd(bddn)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [bddn = 1,9-Bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-3,6-dithianonane]" En preparación.
- Artículo 3** García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. "Synthesis of New Pd<sup>II</sup> Complexes Containing a Thioether-Pyrazole Hemilabile Ligand. Structural Analysis by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR and Crystal Structure of [PdCl(bdtp)](BF<sub>4</sub>) [bdtp = 1,5-Bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-3-thiapentane]". *Eur. J. Inorg. Chem.* En prensa.

### 3.1.1 Síntesis y caracterización de los ligandos

Los ligandos que se han utilizado en este apartado tienen en común la presencia de al menos un anillo pirazólico y un grupo tioéter. Así, en los **Artículos 1** y **2**, los ligandos contienen en su estructura dos anillos pirazólicos y dos grupos tioéter (ligandos **NSSN**), mientras que en el **Artículo 3** el ligando utilizado presenta dos anillos pirazólicos pero un solo grupo tioéter (ligando **NSN**) (Figura 3.1).

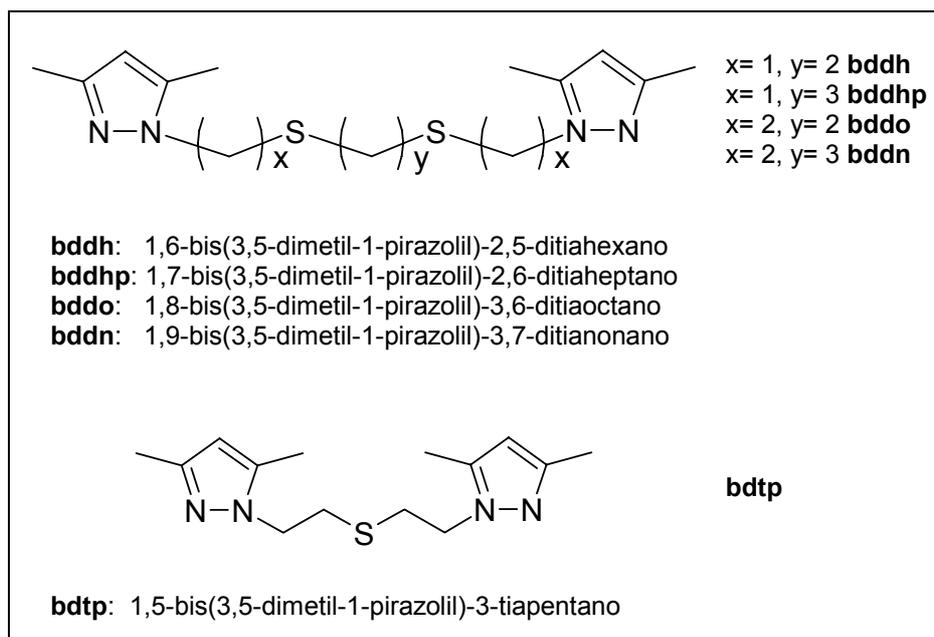


Figura 3.1. Ligandos pirazol-tioéter.

Tres de los cuatro ligandos **NSSN** utilizados en esta memoria se encuentran descritos en la bibliografía. Se trata de los ligandos **bddh**<sup>122</sup>, **bddo**<sup>125</sup> y **bddn**<sup>127</sup>, los cuales habían sido sintetizados en el grupo del Dr. Driessen.

En este trabajo, se ha sintetizado por primera vez el ligando 1,7-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-2,6-ditiaheptano (**bddhp**) con una ruta sintética similar a la utilizada en la síntesis del ligando **bddh**<sup>122</sup>. Se obtiene por reacción del clorohidrato de 1-(2-clorometil)-3,5-dimetilpirazol y 1,3-propanditiol en solución acuosa de hidróxido sódico. El rendimiento es del 72%.

Aunque el ligando **NSN** 1,5-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3-tiapentano (**bdtp**) ya se encontraba descrito previamente en la bibliografía<sup>131</sup>, en este trabajo se ha sintetizado a través de una ruta sintética diferente (Figura 3.2). En ésta, se hace reaccionar 1-(2-mercaptoetil)-3,5-dimetilpirazol con 1-[2-(p-toluensulfonilo)etil]-3,5-dimetilpirazol

en una solución acuosa de hidróxido sódico y se obtiene el producto deseado con un rendimiento del 61% (valor similar al que se encuentra descrito en la bibliografía).

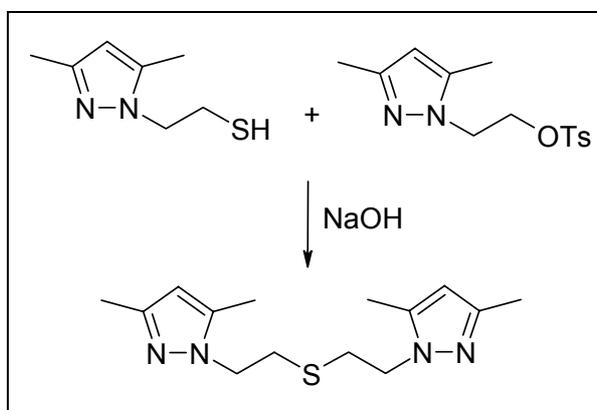


Figura 3.2. Ruta sintética alternativa del ligando **bdtf**.

Todos los ligandos, tanto los que ya estaban descritos como el que se ha sintetizado por primera vez, han sido caracterizados por las técnicas de análisis elemental, espectroscopias de IR y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y espectrometría de masas por *impacto electrónico* (ligandos **NSSN**) o *electrospray* (**bdtf**).

### 3.1.2 Síntesis y caracterización de los complejos 1-8

Con todos estos ligandos se ha ensayado la reactividad con  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  utilizando la proporción metal:ligando 1:1. Para todos los ligandos excepto **bdtf** se ha utilizado además la proporción 2:1. Se han obtenido diferentes estequiometrías según la relación utilizada, excepto para el ligando **bddh**, del que no ha sido posible aislar ningún complejo al utilizar la proporción metal:ligando 2:1. Los complejos obtenidos se presentan en la Tabla 3.1.

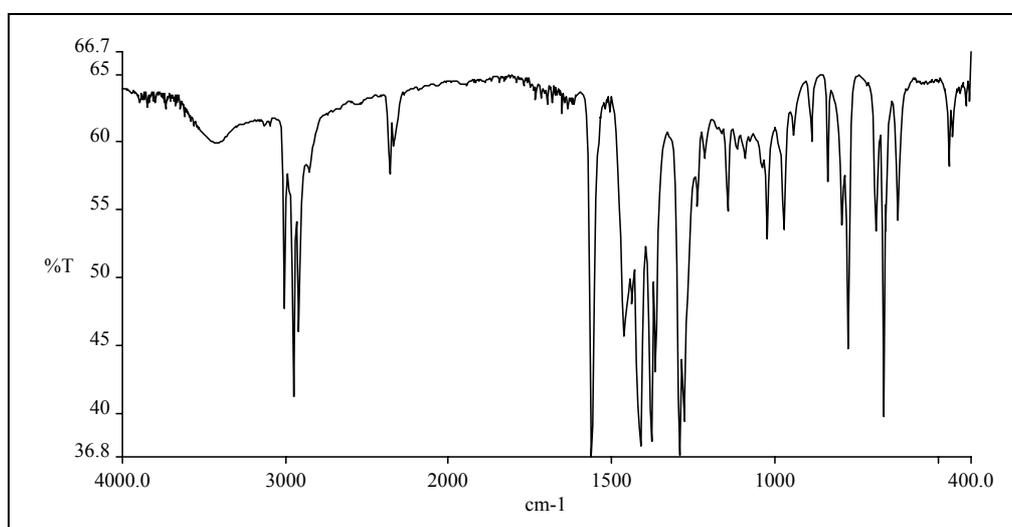
Los análisis elementales confirman las estequiometrías propuestas.

Se ha medido la conductividad de soluciones  $10^{-3}$  M de los complejos **1-5** en acetonitrilo ( $37\text{-}96 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) y de soluciones  $10^{-3}$  M de los complejos **6-8** en DMSO ( $23\text{-}29 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ). Estos valores corresponden a especies no electrolíticas. Los valores hallados en la bibliografía<sup>132,133</sup> para soluciones  $10^{-3}$  M de especies no electrolíticas en acetonitrilo son menores que  $120 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  y en DMSO menores que  $50 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ .

Ligando	Complejo (según relación metal:ligando)	
	1:1	2:1
bddh	[PdCl <sub>2</sub> (bddh)] (1)	-
bddhp	[PdCl <sub>2</sub> (bddhp)] (2)	[Pd <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (bddhp)] (6)
bddo	[PdCl <sub>2</sub> (bddo)] (3)	[Pd <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (bddo)] (7)
bddn	[PdCl <sub>2</sub> (bddn)] (4)	[Pd <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (bddn)] (8)
bdtp	[PdCl <sub>2</sub> (bdtp)] (5)	-

**Tabla 3.1.** Complejos sintetizados con los ligandos pirazol-tioéter.

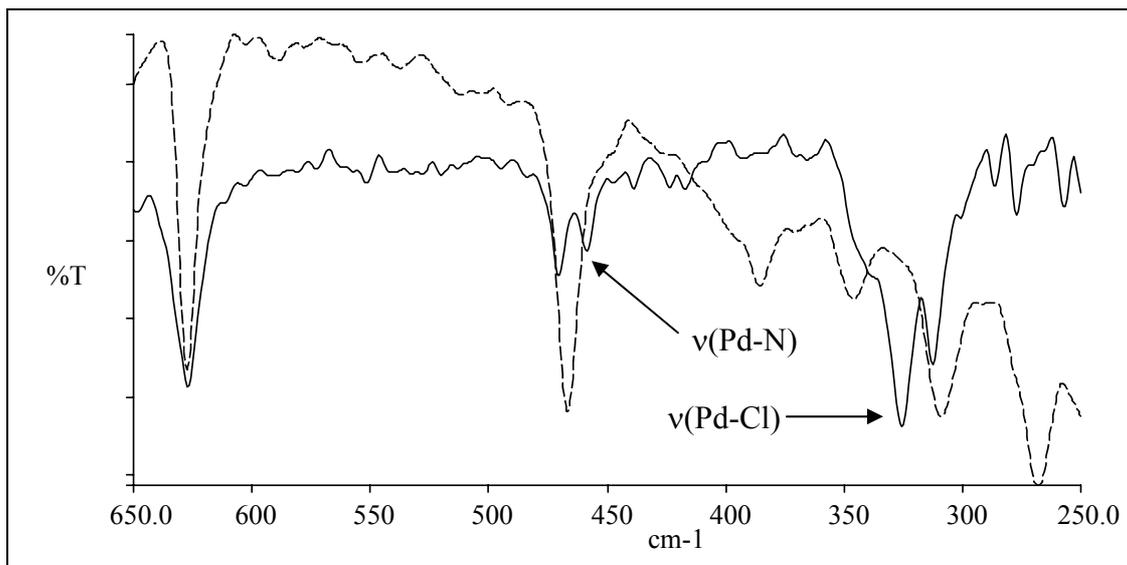
Las bandas más características de los espectros de IR entre 4000-400 cm<sup>-1</sup> de estos complejos son las correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$  (1564-1554 cm<sup>-1</sup>) y  $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$  (820-778 cm<sup>-1</sup>)<sup>134,135</sup>. En la Figura 3.3 se muestra a modo de ejemplo el espectro de IR del complejo **1**.



**Figura 3.3.** Espectro de IR entre 4000-400 cm<sup>-1</sup> del complejo [PdCl<sub>2</sub>(bddh)] (1).

Los espectros de IR entre 650-250 cm<sup>-1</sup> de los complejos **1-4** presentan dos bandas atribuibles a las vibraciones  $\nu(\text{Pd}-\text{N})$  (473-448 cm<sup>-1</sup>) y  $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$  (340-326 cm<sup>-1</sup>). Para el complejo **5** se observan las bandas correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{Pd}-\text{N})$  a 456 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$  a 367 y 336 cm<sup>-1</sup> y  $\nu(\text{Pd}-\text{S})$  a 280 cm<sup>-1</sup>. La aparición de dos bandas en el complejo **5** para las vibraciones  $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$  prueba la disposición en *cis* de los dos

ligandos cloruro. Para los complejos **6-8** se observan tres bandas en esta zona: dos de ellas se pueden asignar a las vibraciones  $\nu(\text{Pd-N})$  ( $459\text{-}452\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu(\text{Pd-Cl})$  terminal ( $366\text{-}360\text{ cm}^{-1}$ ); la tercera de ellas puede atribuirse o bien a las vibraciones  $\nu(\text{Pd-Cl})$  puente o bien a las vibraciones  $\nu(\text{Pd-S})$  ( $335\text{-}299\text{ cm}^{-1}$ )<sup>136,137</sup>. En la Figura 3.4 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro IR entre  $650\text{-}250\text{ cm}^{-1}$  del ligando **bddh** y del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{bddh})]$  (**1**).



**Figura 3.4.** Espectro de IR entre  $650\text{-}250\text{ cm}^{-1}$  del ligando **bddh** (línea discontinua) y del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{bddh})]$  (**1**) (línea continua).

### 3.1.3 Estructura cristalina del complejo $[\text{PdCl}_2(\text{bddo})]$ (**3**)

Ha sido posible determinar por difracción de rayos X de monocristal la estructura cristalina del complejo **3**, *trans*-[1,8-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil- $\kappa^2N,N'$ )-3,6-ditiaoctano]dicloropaladio(II). La estructura de este complejo consiste en moléculas discretas de  $[\text{PdCl}_2(\text{bddo})]$  unidas por fuerzas de Van der Waals (Figura 3.5).

El Pd(II) se encuentra coordinado a los nitrógenos azina de los dos anillos pirazólicos y a dos cloruros (en *trans*) en una geometría planocuadrada distorsionada. La distorsión tetraédrica se observa en la separación media ( $\pm 0.174(3)\text{ \AA}$ ) de los átomos coordinados al centro metálico respecto al plano de coordinación. El ángulo diedro entre los planos N(1)-Pd-Cl(1) y N(3)-Pd-Cl(2) es de  $13.5(1)^\circ$ .

Las distancias de enlace Pd-N y Pd-Cl son similares a las encontradas en la literatura<sup>138</sup>.



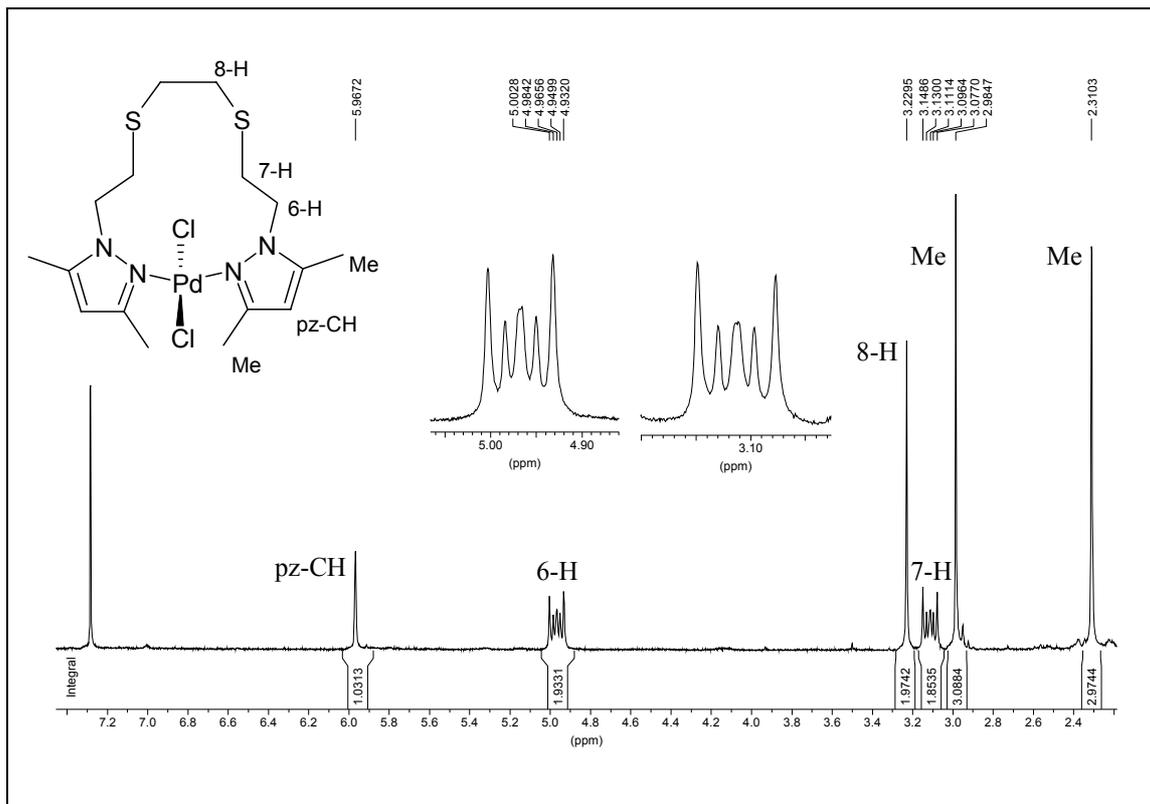


Figura 3.6. Espectro de RMN de  $^1H$  del complejo  $[PdCl_2(bddo)]$  (3).

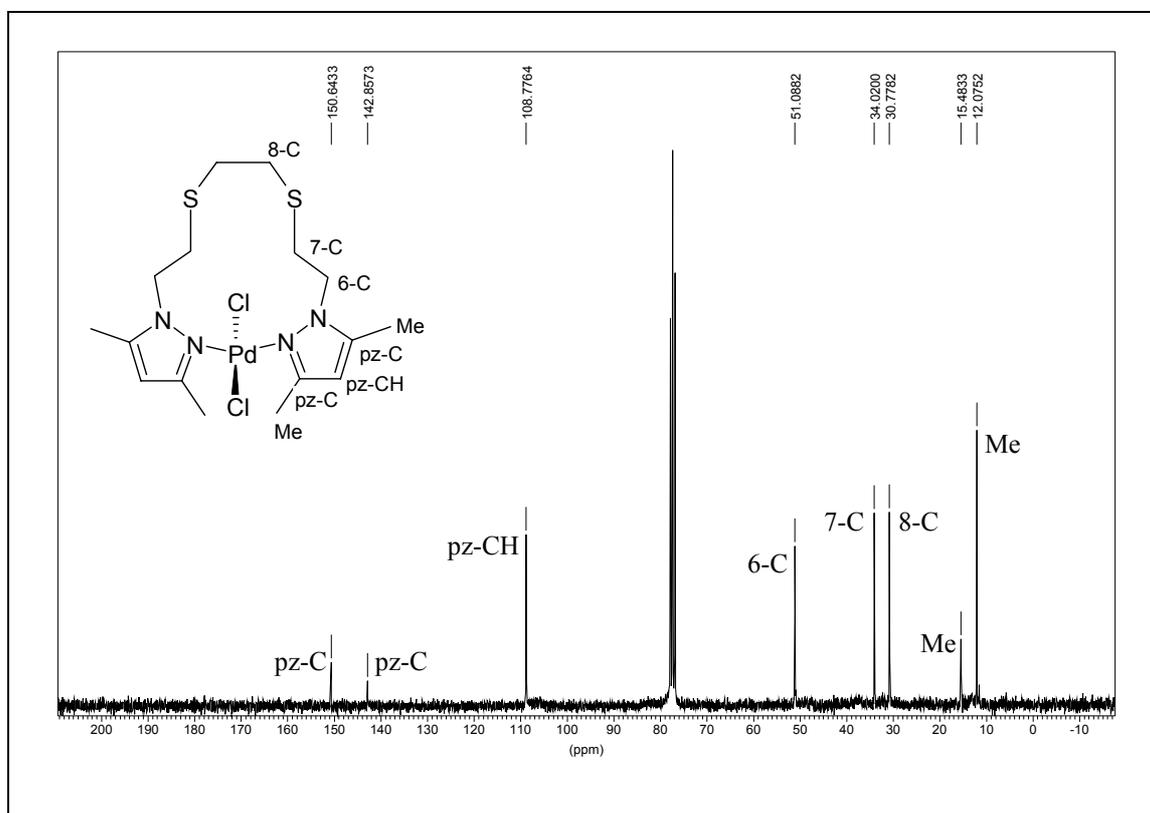
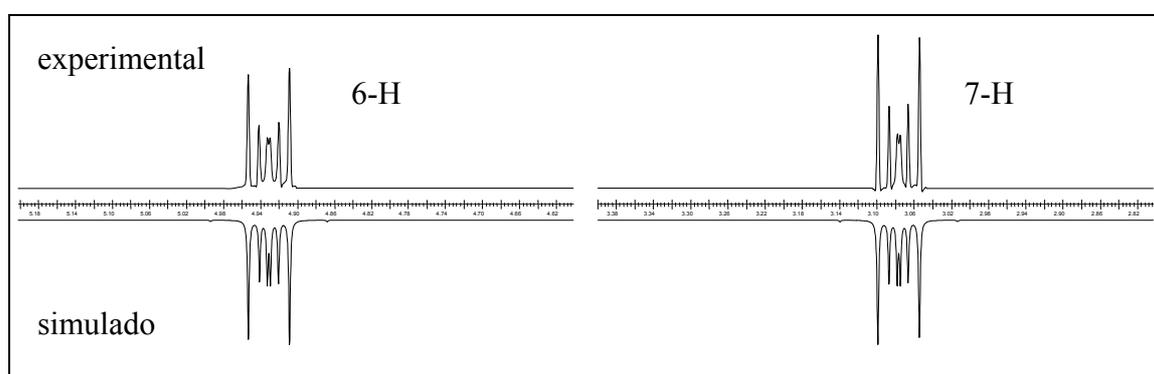


Figura 3.7. Espectro de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  del complejo  $[PdCl_2(bddo)]$  (3).

Cuando se estudia la cadena  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  como un sistema  $\text{AA}'\text{XX}'$ , con la ayuda del programa  $g\text{NMR}^{139}$ , se observa que los dos protones de cada metileno son isocronos pero presentan una constante de acoplamiento a dos enlaces (geminal) de 12.3 y 14.3 Hz (magnéticamente no equivalentes). Cada protón, además, se acopla con los dos protones vecinales, dando lugar al multiplete observado en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ . En la Figura 3.8 se muestra una ampliación de las señales correspondientes a los metilenos de la cadena  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  (6-H y 7-H) de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  experimental y simulado del complejo **3**.



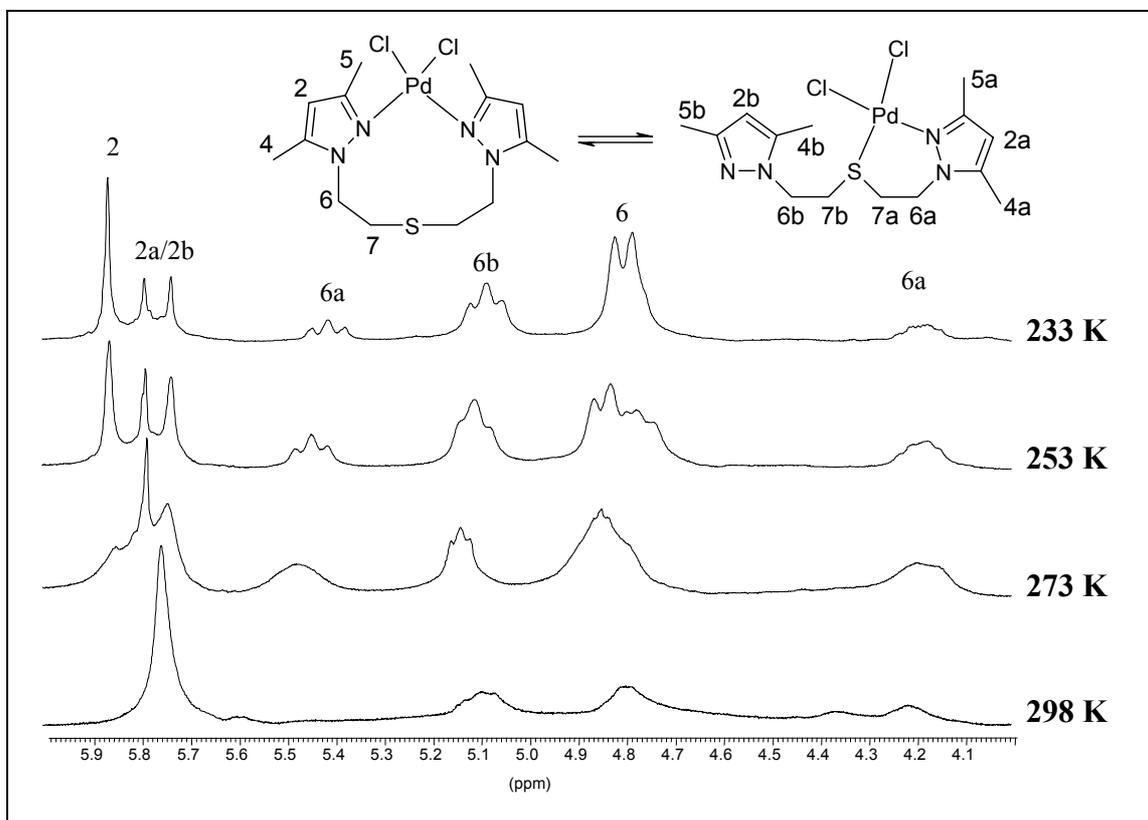
**Figura 3.8.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  experimental y simulado (con el programa  $g\text{NMR}^{139}$ ) de la cadena  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{bddo})]$  (**3**).

El motivo de que las señales correspondientes a la cadena  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  aparezcan como multipletes se debe, probablemente, a la rigidez de este fragmento cuando el ligando se encuentra coordinado al Pd(II). La rigidez es mayor en el fragmento  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  que en la cadena  $\text{S}(\text{CH}_2)_x\text{S}$  ( $x = 2$   $[\text{PdCl}_2(\text{bddo})]$ ;  $x = 3$   $[\text{PdCl}_2(\text{bddn})]$ ) porque la coordinación al centro metálico se produce a través de los dos anillos pirazólicos. La cadena  $\text{S}(\text{CH}_2)_x\text{S}$  se encuentra más alejada del entorno de coordinación y, al ser más flexible, presenta señales similares a las del ligando libre.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **5** se estudió por separado debido a las diferencias encontradas con los espectros de los complejos **1-4**.

Las señales correspondientes a los hidrógenos de los anillos pirazólicos son estrechas y bien definidas. Sin embargo, las correspondientes a los hidrógenos metilénicos son anormalmente anchas y difícilmente asignables.

La presencia de estas bandas anchas son indicio de procesos fluxionales en solución. Es por este motivo que se llevaron a cabo estudios de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable, utilizando como disolvente  $\text{CDCl}_3$  (Figura 3.9).



**Figura 3.9.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{bdtp})]$  (5).

El descenso de la temperatura produce un ensanchamiento y desdoblamiento de las señales correspondientes a los anillos pirazólicos. Así, a 233 K aparecen tres señales asignables al hidrógeno 2. Una de ellas (5.90 ppm) integra 2 hidrógenos, mientras que las otras dos integran un hidrógeno cada uno (5.82 y 5.77 ppm). La obtención de estas tres señales parece indicar la presencia de dos isómeros en solución. Uno de los isómeros estaría coordinado a través de los nitrógenos azina de los dos anillos pirazólicos (isómero NN) (Figura 3.9). Esta coordinación haría equivalentes los dos heterociclos y, por tanto, la señal correspondiente a 2-H en este isómero sería la que aparece a 5.90 ppm e integra dos hidrógenos. En el segundo isómero, el ligando estaría coordinado al centro metálico a través del nitrógeno azina de uno de los anillos pirazólicos y al grupo tioéter (isómero NS). En este isómero, las dos cadenas  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  no serían equivalentes. Así, una de las señales que integra un hidrógeno en

el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  correspondería al grupo CH del anillo coordinado al Pd(II) (2a-H) y la otra señal al grupo CH del anillo libre (2b-H) (Figura 3.9).

También ha sido posible asignar las señales correspondientes a los hidrógenos metilénicos de los dos isómeros presentes en solución. Así, por ejemplo, para el metileno directamente enlazado al anillo pirazólico (hidrógeno 6), se observan cuatro señales. Una de ellas, a 4.84 ppm, integra cuatro hidrógenos y corresponde al isómero **NN** donde las dos cadenas son equivalentes (6-H). Otra de ellas, un triplete a 5.12 ppm, integra 2 hidrógenos y corresponde a la cadena libre del isómero **NS** (6b-H). Por último las dos señales a 5.45 y 4.21 ppm, que integran un hidrógeno cada una, corresponden a los dos hidrógenos del  $\text{CH}_2$  de la cadena que quelata al centro metálico a través del nitrógeno azina del anillo pirazólico y el grupo tioéter (6a-H). El motivo de que los hidrógenos 6a-H y 6b-H aparezcan a diferente desplazamiento químico es la rigidez de la cadena provocada por este tipo de coordinación, lo que convierte a los dos hidrógenos en diastereotópicos.

El proceso fluxional observado gracias a los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable confirma la hemilabilidad del ligando **bdtp** en el complejo **5** (Figura 3.10). Se trata de una hemilabilidad de tipo **2b**<sup>1</sup> (ver Introducción), ya que dos grupos funcionales diferentes de un mismo ligando (en este caso un grupo pirazolilo y un grupo tioéter) compiten en la coordinación del centro metálico.

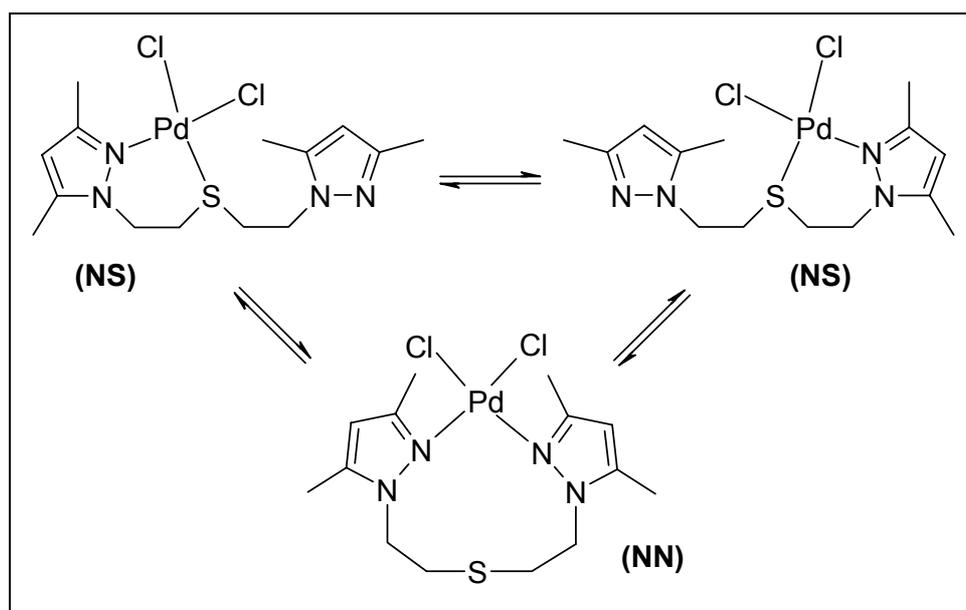
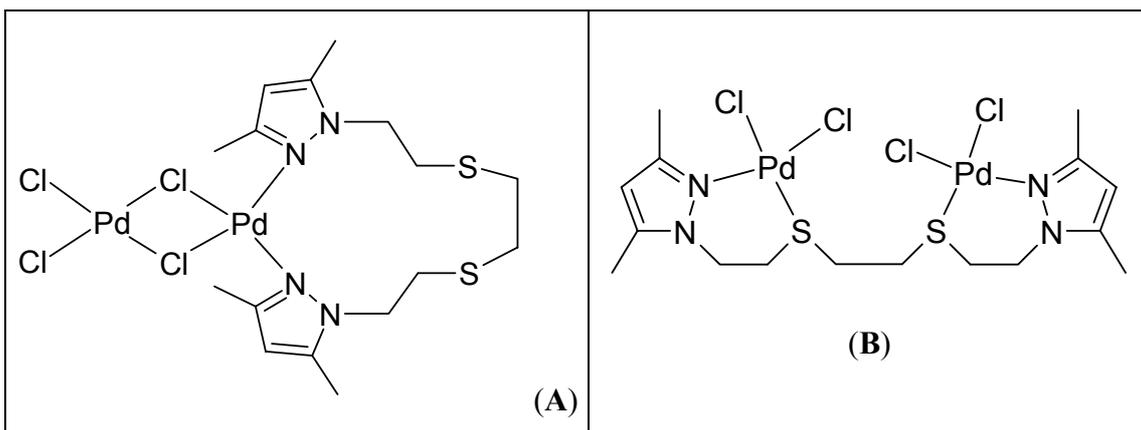


Figura 3.10. Hemilabilidad de tipo 2b del ligando **bdtp**.

También se registraron los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos **6-8**, pero debido a sus bajas solubilidades, no fue posible estudiarlos más detalladamente.

### 3.1.5 Propuestas estructurales para los complejos **6-8**

Los análisis elementales de los complejos **6-8** corresponden a la estequiometría  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{L})]$  ( $\text{L} = \text{bddhp}$  (**6**),  $\text{bddo}$  (**7**),  $\text{bddn}$  (**8**)). Las conductividades indican que se trata de compuestos no electrolíticos (los aniones cloruro se encuentran coordinados a los centros metálicos)<sup>132,133</sup>. El espectro de IR entre  $650\text{-}250\text{ cm}^{-1}$  presenta dos bandas atribuibles a vibraciones  $\nu(\text{Pd-N})$  y  $\nu(\text{Pd-Cl})$  terminales. Además se observa otra banda que puede ser debida a la vibración  $\nu(\text{Pd-Cl})$  puente o  $\nu(\text{Pd-S})$ <sup>136,137</sup>. Con todos estos datos, se proponen dos posibles estructuras para los complejos **6-8** (Figura 3.11).



**Figura 3.11.** Propuestas estructurales para los complejos  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{L})]$ . Ejemplo para  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{bddo})]$  (**7**).

En la primera de ellas (**A**), dos aniones cloruro hacen puente entre dos átomos de paladio. Uno de estos centros metálicos completa la geometría planocuadrada con dos ligandos cloruro terminales, y el otro con un ligando **NSSN** coordinado a través de los dos anillos pirazólicos. En la propuesta **B**, cada uno de los átomos de paladio se encuentra coordinado a uno de los anillos pirazólicos y a uno de los grupos tioéter de un mismo ligando, completando la geometría planocuadrada con dos ligandos cloruro terminales. Con los datos de que se dispone hasta el momento es difícil decantarse por una u otra propuesta.

### 3.1.6 Reactividad con AgBF<sub>4</sub>

A continuación, se decidió estudiar la reactividad de algunos de los complejos anteriormente citados. En concreto se pretendía forzar la coordinación de los grupos dadores no coordinados en **1-5**.

En los complejos **1-4**, los ligandos (NSSN) se encuentran coordinados al centro metálico únicamente a través de los dos anillos pirazólicos. Para conseguir la coordinación de los dos grupos tioéter, se probó la reacción de los complejos con AgBF<sub>4</sub> (proporción 1:2), con la intención de pasar de un entorno de coordinación del Pd(II) [Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>] a [N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>].

En el complejo **5** se produce una competición entre los dos grupos pirazolilo y el azufre tioéter para ocupar las dos posiciones de coordinación disponibles. Así, se pretendía forzar la coordinación de los tres grupos dadores simultáneamente, eliminando del entorno de coordinación del metal un cloruro. Los complejos obtenidos se muestran en la Tabla 3.2.

Ligando	Complejo
bddh	-
bddhp	-
bddo	[Pd(bddo)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>[9]</b> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )
bddn	[Pd(bddn)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>[10]</b> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )
bdtp	[PdCl(bdtp)](BF <sub>4</sub> ) ( <b>[11]</b> (BF <sub>4</sub> ))

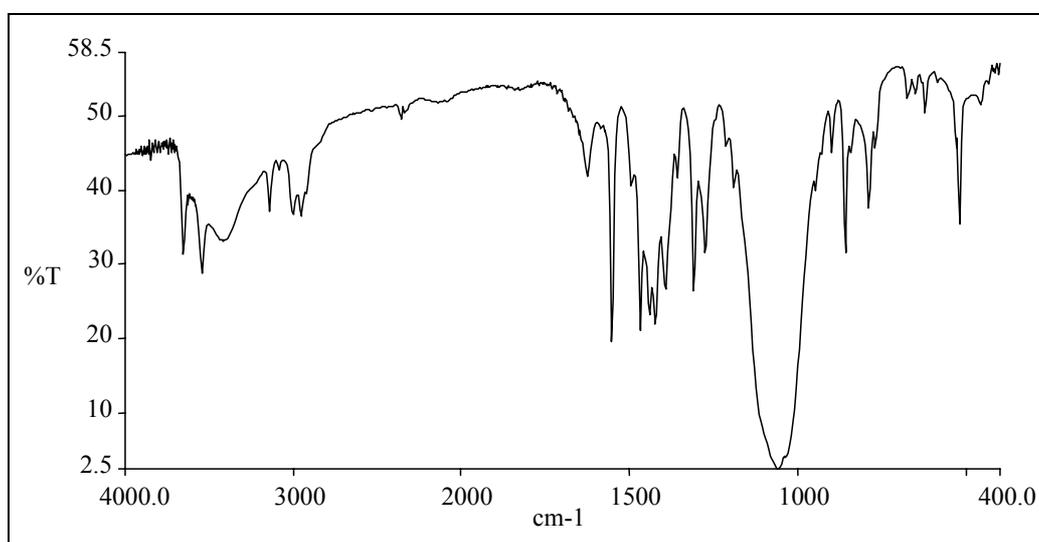
**Tabla 3.2.** Complejos obtenidos por reactividad con AgBF<sub>4</sub>.

Los análisis elementales son concordantes con las fórmulas propuestas. Como se observa en la Tabla 3.2, no fue posible aislar complejos de estequiometría [Pd(L)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> con los ligandos **bddh** y **bddhp**.

Se ha medido la conductividad de los complejos **[9]**(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-**[11]**(BF<sub>4</sub>). Se ha utilizado metanol para los complejos **[9]**(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y **[10]**(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y acetonitrilo para el complejo **[11]**(BF<sub>4</sub>). Los complejos **[9]**(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y **[10]**(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> son electrolitos 2:1, con valores de conductividad de 163 y 175 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, respectivamente, mientras que **[11]**(BF<sub>4</sub>) es

un electrolito 1:1 ( $123 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ). Los valores encontrados en la bibliografía<sup>132,133</sup> para soluciones  $10^{-3}$  M de electrolitos 2:1 en metanol y 1:1 en acetonitrilo se encuentran entre  $160\text{-}220 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  y  $120\text{-}160 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , respectivamente.

Además de las bandas  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$  ( $1554\text{-}1549 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$  ( $817\text{-}791 \text{ cm}^{-1}$ ) características de los ligandos NSSN y NSN, en los espectros IR de los complejos  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$ - $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)$  se observa la banda correspondiente a la vibración  $\nu(\text{B-F})$  ( $1061\text{-}1049 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>134,135</sup>. En la Figura 3.12 se muestra a modo de ejemplo el espectro de IR del complejo  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$ .



**Figura 3.12.** Espectro IR del complejo  $[\text{Pd}(\text{bddo})](\text{BF}_4)_2$  ( $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$ ).

El espectro de IR entre  $650\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$  presenta las bandas correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{Pd-N})$  ( $461\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu(\text{Pd-S})$  ( $256\text{-}238 \text{ cm}^{-1}$ ) para los complejos  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$ - $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)$ . Para el complejo  $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)$  se observa además una banda atribuible a la vibración  $\nu(\text{Pd-Cl})$  a  $334 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>136,137</sup>

### 3.1.7 Estructura cristalina de $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $[\mathbf{10}](\text{BF}_4)_2$ y $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)$

Ha sido posible determinar por difracción de rayos X de monocristal la estructura cristalina de los complejos  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , tetrafluoroborato de {[1,8-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$ )-3,6-ditia- $\kappa^2\text{S},\text{S}'$ -octano]paladio(II)} monohidrato (Figura 3.13),  $[\mathbf{10}](\text{BF}_4)_2$  tetrafluoroborato de {[1,9-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$ )-3,7-ditia- $\kappa^2\text{S},\text{S}'$ -nonano]paladio(II)} (Figura 3.13) y  $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)$ , tetrafluoroborato de {[1,5-

bis(3,5-dimetil-1-pirazolil- $\kappa^2$ N,N')-3-tia- $\kappa$ S-pentano]cloropaladio(II)} (Figura 3.14). Las tres estructuras están formadas por unidades catiónicas ( $[\text{Pd}(\text{bddo})]^{2+}$ ,  $[\text{Pd}(\text{bddn})]^{2+}$  y  $[\text{PdCl}(\text{bdtp})]^+$ , respectivamente), aniones  $\text{BF}_4^-$  y moléculas de agua en el caso de  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

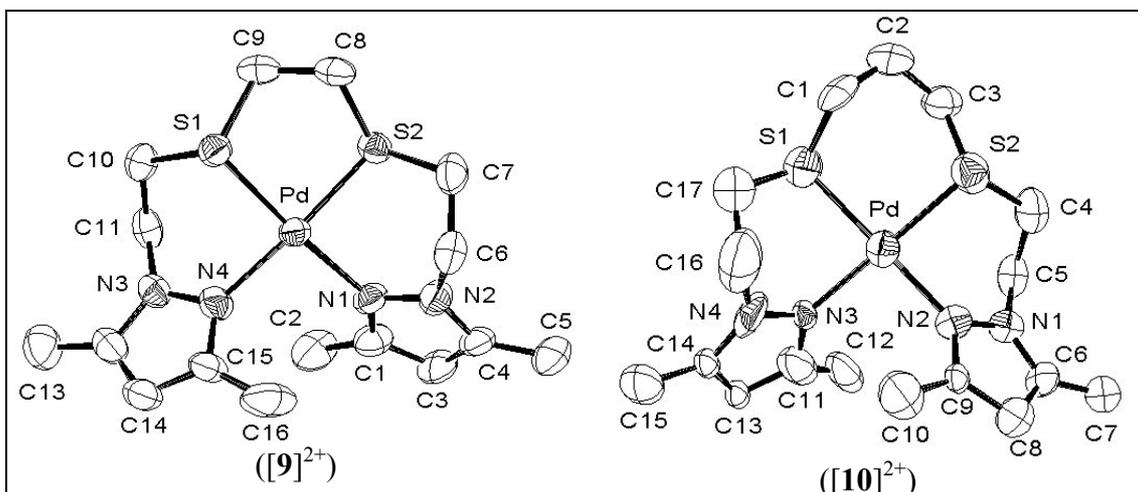


Figura 3.13. Estructura cristalina de los cationes  $[\mathbf{9}]^{2+}$  y  $[\mathbf{10}]^{2+}$ .

En los complejos  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $[\mathbf{10}](\text{BF}_4)_2$ , los ligandos se encuentran coordinados al centro metálico a través de los dos nitrógenos azina de los anillos pirazólicos y los dos grupos tioéter. La geometría alrededor del Pd(II) es planocuadrada distorsionada. En la estructura del complejo  $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)$ , el ligando bdtpp se encuentra coordinado al átomo de paladio a través de sus tres átomos dadores (dos nitrógenos pirazólicos y un grupo tioéter). El centro metálico completa la geometría planocuadrada distorsionada con un ligando cloruro.

La distorsión tetraédrica de la geometría planocuadrada se observa en la separación media de los átomos coordinados al centro metálico respecto al plano de coordinación ( $\pm 0.050 \text{ \AA}$ ,  $\pm 0.040 \text{ \AA}$  y  $\pm 0.077 \text{ \AA}$  para  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$ - $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)$ , respectivamente).

Las distancias de enlace son comparables a las encontradas en la literatura para enlaces Pd-N (pirazol)<sup>138</sup>, Pd-S (tioéter)<sup>138</sup> y Pd-Cl (terminal)<sup>138</sup>.

Cada una de las tres estructuras presenta dos metalociclos de seis miembros PdNNCCS. Los complejos  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$  y  $[\mathbf{10}](\text{BF}_4)_2$  presentan además un metalociclo de cinco (PdSCCS) y seis (PdSCCCS) miembros, respectivamente. Los metalociclos PdNNCCS tienen conformación de semi-silla en  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$  y de nave en  $[\mathbf{10}](\text{BF}_4)_2$  y  $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)$ . El metalociclo de cinco miembros PdSCCS del complejo  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$  presenta conformación

de semi-silla y el de seis miembros PdSCCS del complejo  $[10](BF_4)_2$  conformación de nave distorsionada.

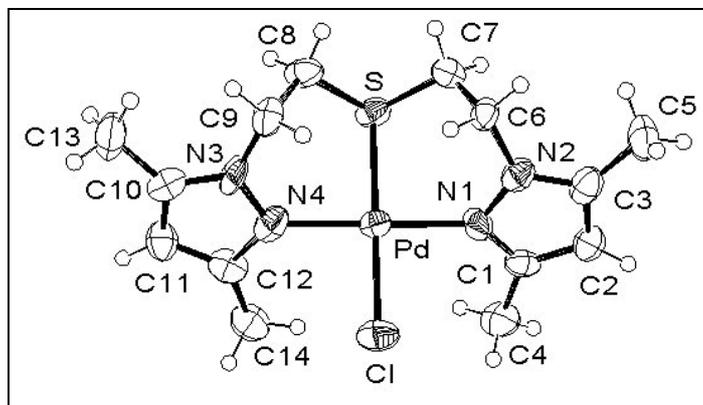


Figura 3.14. Estructura cristalina del catión  $[11]^+$ .

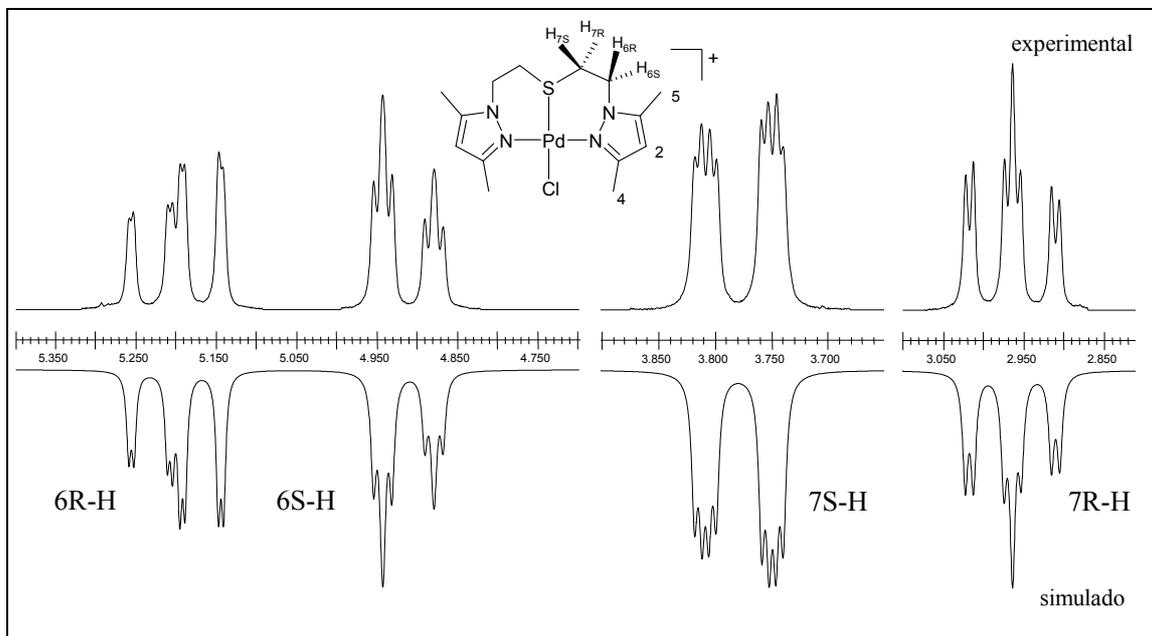
Los ángulos quelato N-Pd-S en los complejos  $[9](BF_4)_2$  y  $[10](BF_4)_2$  ( $85.8-86.8^\circ$ ) son ligeramente menores a los que se encuentran en  $[11](BF_4)$  ( $88.5$  y  $90.5^\circ$ ). Esta diferencia está probablemente ocasionada por la cadena  $S-(CH_2)_x-S$  ( $x= 2$   $[9](BF_4)_2$ ;  $x= 3$   $[10](BF_4)_2$ ) la cual provoca que los ángulos quelato N-Pd-S se cierren en estos dos complejos.

### 3.1.8 Estudio de RMN de los complejos $[9](BF_4)_2$ - $[11](BF_4)$

Los espectros de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C\{^1H\}$  de los complejos  $[9](BF_4)_2$  y  $[10](BF_4)_2$  fueron registrados en acetona deuterada y los del complejo  $[11](BF_4)$  en  $CD_2Cl_2$ . En los tres casos el espectro de RMN de  $^1H$  presenta señales bien definidas para todos los hidrógenos del ligando.

En los tres complejos, las dos cadenas  $NCH_2CH_2S$  son equivalentes por simetría (eje  $C_2$ ) en solución. La rigidez de las cadenas, originada por la coordinación de todos los átomos dadores al centro metálico, provoca que los dos hidrógenos de cada metileno sean diastereotópicos y aparezcan a desplazamientos químicos diferentes. Además, cada uno de ellos se acopla con el hidrógeno geminal (a dos enlaces) y con los dos vecinales (a tres enlaces), provocando que cada hidrógeno aparezca como un doblete de doblete de dobletes. A continuación se hará un estudio más detallado de la asignación de los hidrógenos de la cadena  $NCH_2CH_2S$  en el complejo  $[11](BF_4)$ . En la Figura 3.15 se

muestra una ampliación de las señales experimentales y simuladas (*gNMR*) de RMN de  $^1\text{H}$  de esta cadena<sup>139</sup>.



**Figura 3.15.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  experimental y simulado (con el programa *gNMR*) y numeración del complejo  $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)$ .

El espectro HMQC de  $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)$  permite asignar los dos dobletes de dobletes que aparecen en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a  $\delta$  mayores (4.92 y 5.20 ppm) a los hidrógenos 6-H y los dos que aparecen a  $\delta$  menores (2.97 y 3.78 ppm) a los hidrógenos 7-H (Figura 3.16).

El espectro 2D NOESY (Figura 3.17) se utilizó para diferenciar las dos señales correspondientes a los hidrógenos 6-H (Figura 3.15). El hidrógeno que aparece a 4.92 ppm presenta interacción NOE con el metilo que aparece a 2.40 ppm. Del estudio de la estructura cristalina se puede deducir que el hidrógeno 6S-H y el metilo Me(5) se encuentran lo suficientemente próximos en el espacio (2.149 Å) como para presentar interacción NOE en solución. Por tanto el singulete que aparece a 2.70 ppm corresponde al Me(4) y el doblete de dobletes de dobletes centrado en 5.20 ppm corresponde a 6R-H. Las constantes de acoplamiento (Hz) obtenidas a partir de la simulación realizada con el programa *gNMR* ( $^2J(6R,6S) = -15.9$ ;  $^2J(7R,7S) = -14.8$ ;  $^3J(7R,6S) = 2.5$ ;  $^3J(7S,6S) = 3.2$ ;  $^3J(7R,6R) = 12.1$ ;  $^3J(7S,6R) = 1.6$ ) permitieron asignar los hidrógenos 7-H (Figura 3.15).

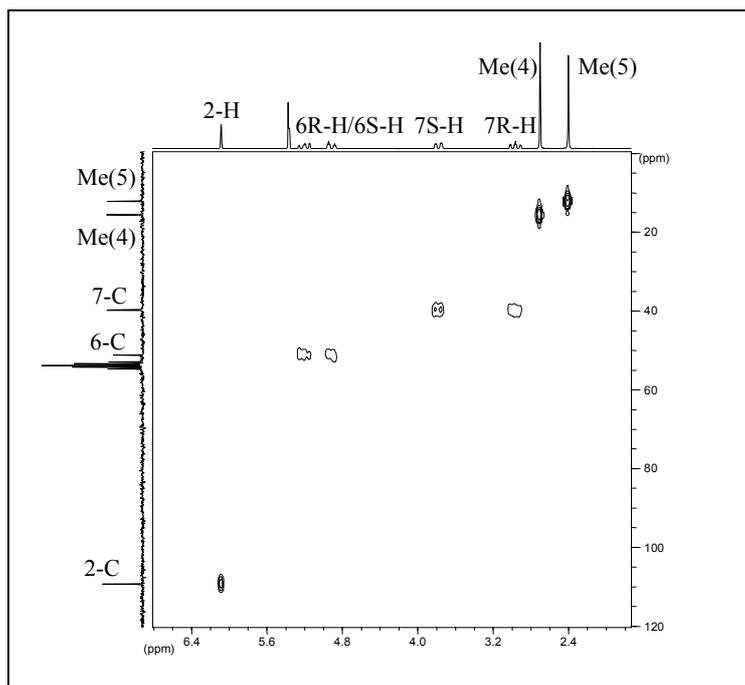


Figura 3.16. Espectro 2D HMQC (250 MHz) del complejo [11](BF<sub>4</sub>) en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

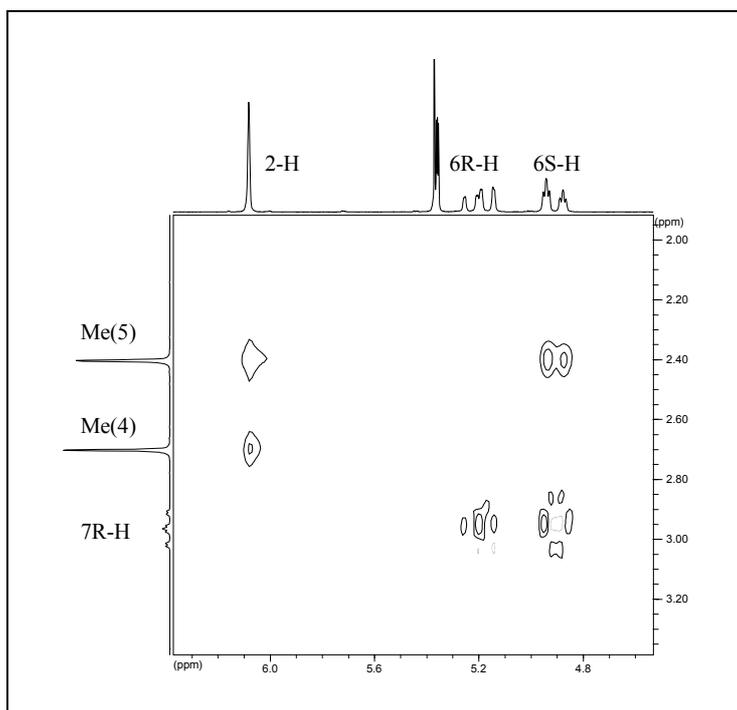
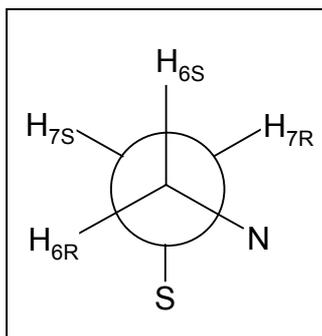


Figura 3.17. Espectro 2D NOESY (250 MHz) del complejo [11](BF<sub>4</sub>) en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

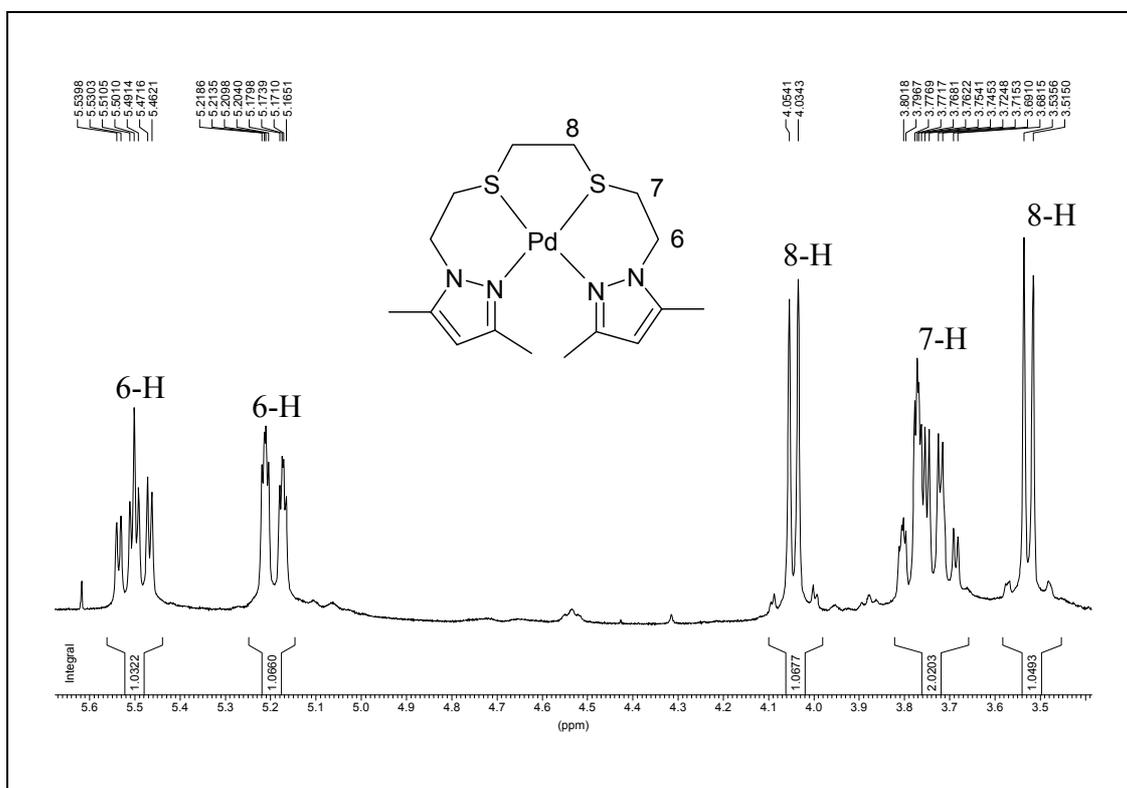
Las constantes de acoplamiento son consistentes con la disposición de los hidrógenos que se muestra en la Figura 3.18. Esta disposición es la correspondiente al complejo en solución y es similar a la encontrada en la estructura cristalina (en sólido).



**Figura 3.18.** Disposición estereoquímica del fragmento NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S en el complejo [11](BF<sub>4</sub>).

Las constantes de acoplamiento geminales (<sup>2</sup>J) y las constantes de acoplamiento vecinales (<sup>3</sup>J) de hidrógenos con ángulos diedros cercanos a 180° tienen valores claramente mayores que las constantes de acoplamiento vecinales de hidrógenos con ángulos diedros cercanos a 30° o 60°<sup>134</sup>.

A partir de estos datos, el hidrógeno 7R-H corresponde al doblete de dobletes que aparece a 2.97 ppm y el hidrógeno 7S-H al que aparece a 3.78 ppm.



**Figura 3.19.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de las cadenas NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S y SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S del complejo [9](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Debido a la simetría, los grupos  $\text{CH}_2$  de las cadenas  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  ( $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$ ) y  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$  ( $[\mathbf{10}](\text{BF}_4)_2$ ) directamente enlazados a los grupos tioéter son equivalentes (8-H, Figura 3.19). Aún así, como ocurría con los fragmentos  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ , la rigidez de las cadenas provoca que los hidrógenos sean diastereotópicos.

En el caso del complejo  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$ , por ejemplo, los dos protones 8-H de un mismo metileno presentan desplazamiento químico diferente y aparecen como dos dobletes ( $^2J = 8.04 \text{ Hz}$ ). En la Figura 3.19 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de las cadenas  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  y  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  del complejo  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$ .

### 3.1.9 Complejos hipotéticos $[\text{Pd}(\text{L})](\text{BF}_4)_2$ ( $\text{L} = \text{bddh}$ y $\text{bddhp}$ )

Se intentó la síntesis de los complejos  $[\text{Pd}(\text{L})](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{L} = \text{bddh}$  y  $\text{bddhp}$ ) en las mismas condiciones de reacción que las utilizadas para los complejos  $[\text{Pd}(\text{bddo})](\text{BF}_4)_2$  ( $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$ ) y  $[\text{Pd}(\text{bddn})](\text{BF}_4)_2$  ( $[\mathbf{10}](\text{BF}_4)_2$ ), pero no se pudieron aislar los productos deseados.

Los complejos hipotéticos  $[\text{Pd}(\text{bddh})](\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{Pd}(\text{bddhp})](\text{BF}_4)_2$  contendrían tres metalociclos de cinco miembros en  $[\text{Pd}(\text{bddh})](\text{BF}_4)_2$  y dos metalociclos de cinco miembros y uno de seis en  $[\text{Pd}(\text{bddhp})](\text{BF}_4)_2$  (Figura 3.20).

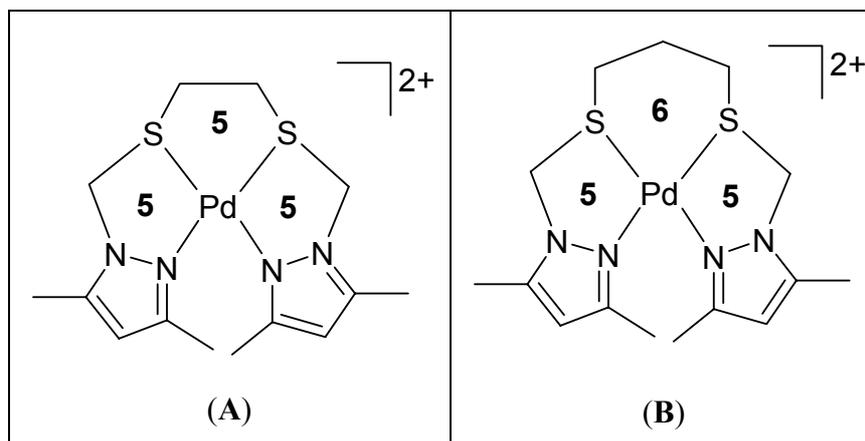


Figura 3.20. Cationes hipotéticos  $[\text{Pd}(\text{bddh})]^{2+}$  (A) y  $[\text{Pd}(\text{bddhp})]^{2+}$  (B).

La posible causa por la que no se pudieron aislar dichos productos podría ser la geometría impuesta por los metalociclos de cinco miembros  $\text{PdNNCS}$ , la cual provocaría efectos estéricos entre los metilos de los anillos pirazólicos que harían inviable la formación de estos compuestos.

### 3.1.10 Reactividad con $\text{NEt}_4\text{Cl}$

A continuación, se iniciaron estudios de reactividad con los complejos  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$ - $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)$  con la intención de recuperar los clorocomplejos **3-5**.

Cuando se refluje durante 24 horas una solución de uno de los complejos  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$ - $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)$  y  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  en una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y metanol (1:1) se recuperan cuantitativamente los complejos **3-5**, respectivamente. La posibilidad de obtener cualquiera de los dos complejos a partir del otro (ejemplo para **5** y  $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)$  en la Figura 3.21 y para **3** y  $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$  en la Figura 3.22) demuestra el carácter hemilábil de los ligandos **bddo**, **bddn** y **bdtp** cuando están coordinados a Pd(II). En este caso se trata de hemilabilidad de tipo **3**<sup>1</sup> (ver Introducción) ya que es un reactivo externo (cationes  $\text{Ag}^+$  o aniones  $\text{Cl}^-$ ) el que provoca la coordinación / descoordinación de uno de los grupos funcionales (tioéter).

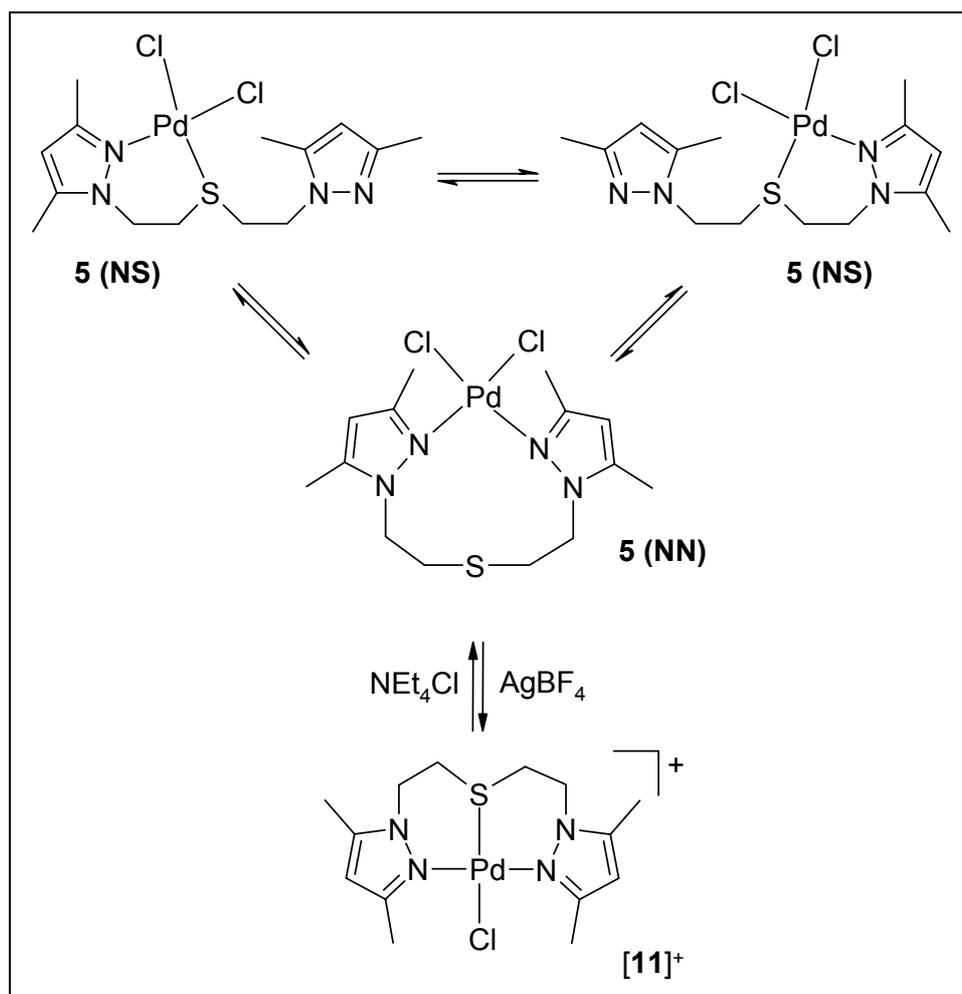


Figura 3.21. Hemilabilidad de tipo **3** del ligando **bddp**.

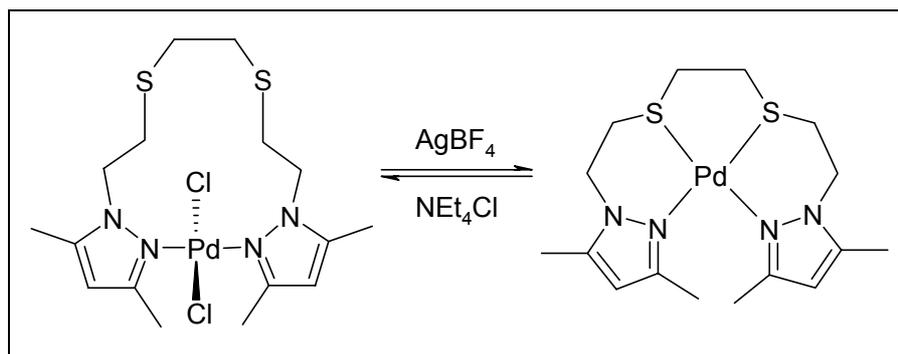


Figura 3.22. Hemilabilidad de tipo 3 del ligando **bddo**.

### 3.1.11 Resumen y Conclusiones

- Se ha sintetizado por primera vez el ligando 1,7-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-2,6-ditiaoheptano (**bddhp**), que, junto con los ligandos 1,6-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-2,5-ditiahexano (**bddh**), 1,8-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3,6-ditiaoctano (**bddo**) y 1,9-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3,7-ditianonano (**bddn**) constituyen el grupo de ligandos **NSSN** de este trabajo. Estos cuatro ligandos contienen en su estructura cuatro grupos potencialmente dadores (dos grupos pirazolilo y dos grupos tioéter).
- Además, se ha sintetizado el ligando 1,5-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3-tiapentano (**bdtp**) por una ruta sintética diferente a la encontrada en la bibliografía. Este ligando contiene en su estructura tres átomos dadores (dos grupos pirazolilo y un grupo tioéter) (ligando **NSN**).
- Se han caracterizado todos los ligandos por las técnicas de análisis elemental, espectroscopia de IR, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y espectrometría de masas.
- La reacción de los ligandos **NSSN** con  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  dio lugar a complejos con estequiometrías diferentes según la relación metal:ligando utilizada. Así, si la relación es 1:1, los complejos obtenidos son  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$   $\text{L} = \text{bddh}$ , **bddhp**, **bddo** y **bddn**. Con la relación M:L 2:1 los complejos obtenidos son  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{L})]$   $\text{L} = \text{bddhp}$ , **bddo** y **bddn**. La estructura cristalina del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{bddo})]$  se resolvió por difracción de rayos X de monocristal. La geometría del centro

metálico es planocuadrada con distorsión tetragonal. El entorno de coordinación del Pd(II) es  $[\text{Cl}_2\text{N}_2]$ .

- La reacción del ligando **bdtp** con  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  dio lugar al complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{bdtp})]$ , el cual presenta dos isómeros en solución (**NS** y **NN**). A temperatura ambiente existe un equilibrio dinámico entre ellos. Este proceso es consistente con una hemilabilidad de **tipo 2b** (ver Introducción).
- La reacción de los complejos  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$  ( $\text{L} = \text{bddo}$ , **bddn** y **bdtp**) con  $\text{AgBF}_4$  permitió cambiar el entorno de coordinación del metal, pasando de un entorno  $[\text{PdCl}_2\text{N}_2]$  a un entorno  $[\text{PdN}_2\text{S}_2]$  para  $\text{L} = \text{bddo}$  y **bddn** y de un entorno  $[\text{PdCl}_2\text{N}_2/\text{PdCl}_2\text{NS}]$  a un entorno  $[\text{PdClN}_2\text{S}]$  para  $\text{L} = \text{bdtp}$ . De esta forma se consigue la coordinación de todos los átomos dadores del ligando al metal.
- Esta misma reacción con los ligandos **bddh** y **bddhp** no permite aislar los productos deseados  $[\text{Pd}(\text{L})](\text{BF}_4)_2$ . Una posible explicación de la no obtención de estos productos podrían ser los efectos estéricos que provocarían los metilos de los grupos pirazolilo si se formaran los metalociclos PdNNCS al quelatar los ligandos **bddh** y **bddhp** a través de los cuatro átomos dadores.
- Las estructuras cristalinas de los complejos  $[\text{Pd}(\text{bddo})](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{bddn})](\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{PdCl}(\text{bdtp})](\text{BF}_4)$  han sido resueltas por difracción de rayos X de monocristal. En los tres casos la geometría entorno del Pd(II) es planocuadrada con distorsión tetragonal. El entorno de coordinación del Pd(II) es  $[\text{N}_2\text{S}_2]$  para  $[\text{Pd}(\text{bddo})](\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{Pd}(\text{bddn})](\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{ClN}_2\text{S}]$  para  $[\text{PdCl}(\text{bdtp})](\text{BF}_4)$ .
- La reacción de los complejos  $[\text{Pd}(\text{bddo})](\text{BF}_4)_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{bddn})](\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{PdCl}(\text{bdtp})](\text{BF}_4)$  con  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  permite recuperar los complejos  $[\text{PdCl}_2(\text{bddo})]$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{bddn})]$  y  $[\text{PdCl}_2(\text{bdtp})]$ . Así, los modos de coordinación  $\text{Cl}_2\text{N}_2/\text{N}_2\text{S}_2$  y  $\text{Cl}_2\text{N}_2(\text{Cl}_2\text{NS})/\text{ClN}_2\text{S}$  pueden ser interconvertidos. Este proceso se corresponde con una hemilabilidad de **tipo 3** (ver Introducción).
- Con los complejos **1-5** y **[9]** $(\text{BF}_4)_2$ -**[11]** $(\text{BF}_4)$  se ha llevado a cabo un estudio de RMN de  $^1\text{H}$  en profundidad, pero no ha sido posible hacerlo con los complejos

6-8 debido a la baja solubilidad que presentan estos complejos en la mayoría de disolventes aptos para registrar estos espectros. Los resultados obtenidos a partir de estos estudios son los que se presentan a continuación:

Familia de complejos	Características de RMN de $^1\text{H}$
<b>[PdCl<sub>2</sub>(L)]</b> L = <b>bddh, bddhp, bddo y bddn</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La cadena S(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>S (x = 2, 3) da señales similares a las de los ligandos libres.</li> <li>- La rigidez se observa en las cadenas NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S, en las que los protones de cada CH<sub>2</sub> son isocronos pero magnéticamente no equivalentes.</li> </ul>
<b>[PdCl<sub>2</sub>(bdtp)]</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sólo presenta cadenas NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S.</li> <li>- A temperatura ambiente, existe un equilibrio dinámico entre isómeros (NN y NS): se observan bandas anchas.</li> <li>- A baja temperatura se observan señales bien definidas para los dos isómeros.</li> </ul>
<b>[Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(L)]</b> L = <b>bddhp, bddo y bddn</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Complejos muy poco solubles, por lo que no se pudo hacer un estudio exhaustivo de RMN de <math>^1\text{H}</math>. Se observan bandas anchas difíciles de asignar.</li> </ul>
<b>[Pd(L)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b> L = <b>bddo y bddn</b> <b>[PdCl(bdtp)](BF<sub>4</sub>)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rigidez de las dos cadenas (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S y S(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>S), lo que provoca que los protones de un mismo metileno sean diastereotópicos y aparezcan a desplazamiento químico diferente.</li> </ul>

## 3.2 Complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) con ligandos pirazol-tioéter-alcohol (NOS)

Como continuación del estudio de la coordinación de los ligandos pirazol-tioéter a Pd(II), se decidió sintetizar un nuevo grupo de ligandos que contuviesen un tercer átomo dador con propiedades coordinantes diferentes a los grupos pirazolilo y tioéter. Así, los ligandos que se sintetizaron son del tipo pirazol-tioéter-alcohol (NOS). Los resultados obtenidos en el estudio de la coordinación de estos ligandos a Ni(II), Pd(II) y Pt(II) se encuentran recogidos en la siguiente publicación:

**Artículo 4** García-Antón, Jordi; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. "Synthesis, Characterisation and X-Ray Crystal Structure of New Ni<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup> and Pt<sup>II</sup> Complexes of Tridentate Pyrazole Based Ligands with NOS-Donor Set". *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2992-3000.

### 3.2.1 Síntesis y caracterización de los ligandos

Los ligandos NOS sintetizados y caracterizados son 1-(3-tia-5-hidroxipentil)-3,5-dimetilpirazol (**thpd**) y 1-(3-tia-6-hidroxihexil)-3,5-dimetilpirazol (**thhd**). Se han sintetizado por primera vez en este trabajo.

La síntesis del ligando **thpd** se ha llevado a cabo dejando refluir bajo atmósfera de nitrógeno durante 5 horas una disolución acuosa de 1-(2-tolueno-p-sulfoniloetil)-3,5-dimetilpirazol<sup>125</sup> y 2-mercaptoetanol, añadiendo sosa como base. El producto se extrae de la disolución acuosa con cloroformo y se purifica recristalizándolo con éter dietílico (Figura 3.23). El rendimiento es del 61 %.

El ligando **thhd** ha sido sintetizado haciendo reaccionar durante 5 horas a reflujo 2-mercaptoetil-3,5-dimetilpirazol<sup>121</sup> con 3-cloropropanol usando como disolvente agua y THF al 50%. El sólido formado se recristaliza con éter dietílico (Figura 3.23). El rendimiento es del 60 %.

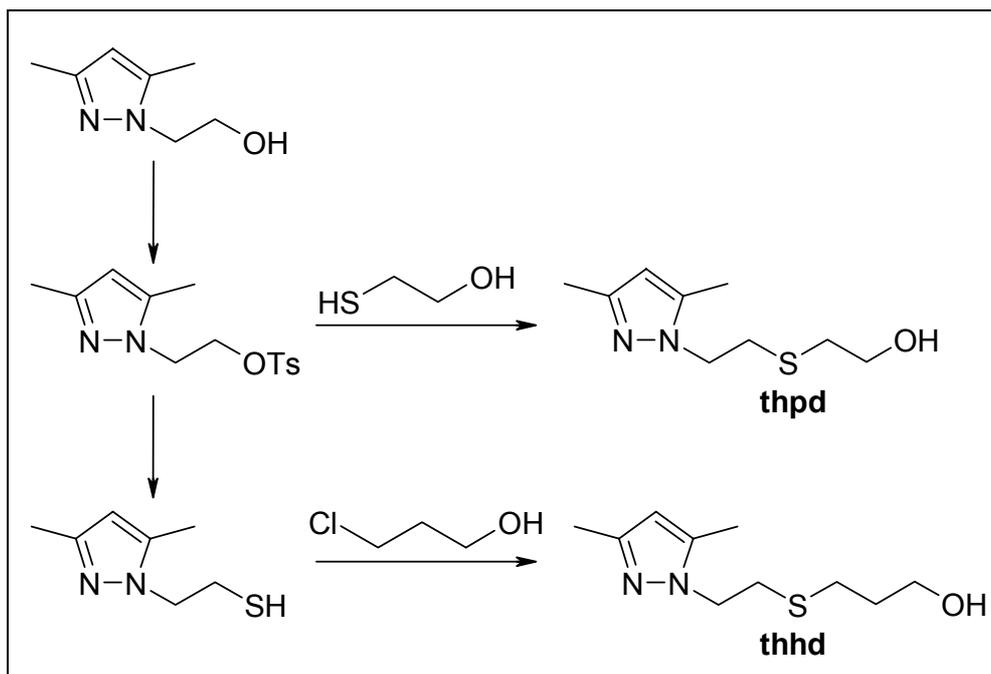


Figura 3.23. Síntesis de los ligandos NOS.

Los dos ligandos han sido caracterizados por las técnicas de análisis elemental, espectroscopias de IR y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y espectrometría de masas por *Ionización Química*.

Los análisis elementales confirman la obtención de estos compuestos.

Los espectros de infrarrojo de los ligandos **thpd** y **thhd** han sido registrados en pastillas de KBr entre  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . En la Figura 3.24 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de IR del ligando **thhd**.

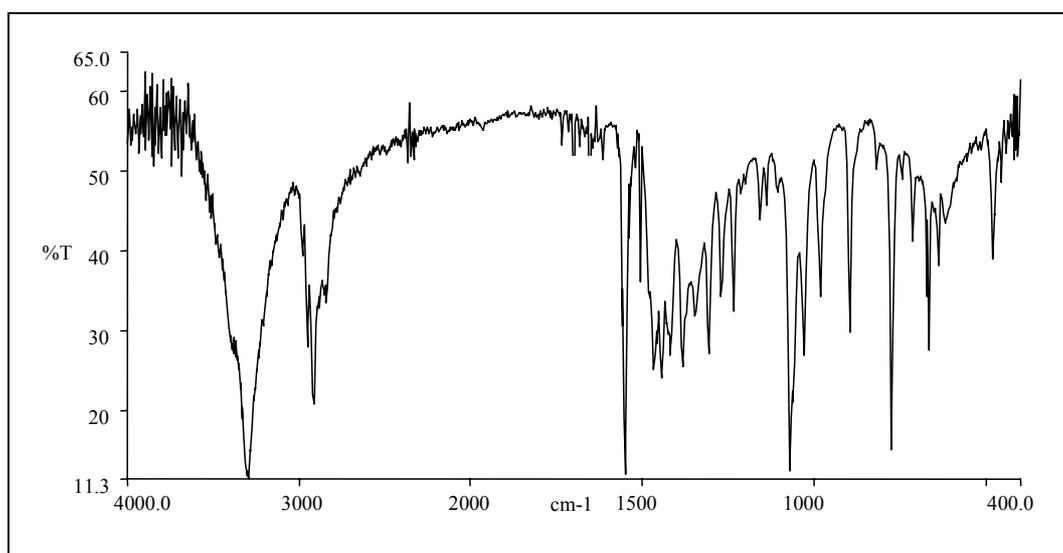


Figura 3.24. Espectro de IR entre  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  del ligando **thhd**.

En la Tabla 3.3 se muestra la posición de las bandas más representativas de los ligandos **thpd** y **thhd**, así como su asignación<sup>134,135</sup>.

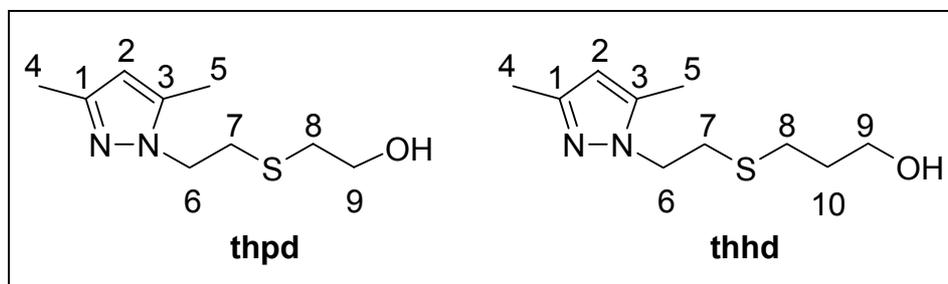
Asignación	Posición (cm <sup>-1</sup> )	
	thpd	thhd
$\nu(\text{O-H})$	3221 f	3298 f
$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	2943 m	2913 m
$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}; \nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$	1549 f	1553 f
$\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}}$	1456 m	1446 m
$\delta(\text{CH}_3)_{\text{s}}$	1386 m	1386 m
$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$	792 f	778 f

**Tabla 3.3.** Bandas más representativas de los espectros IR de los ligandos **thpd** y **thhd**.  
f = banda intensa; m = banda de intensidad media

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de estos ligandos han sido registrados utilizando CDCl<sub>3</sub> como disolvente.

En la Figura 3.31 se muestra la numeración de los ligandos **thpd** y **thhd**.

En la Figura 3.26 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del ligando **thhd**. De la misma manera, en la Figura 3.27 se muestra el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del mismo ligando.



**Figura 3.25.** Numeración de los ligandos **thpd** y **thhd**.

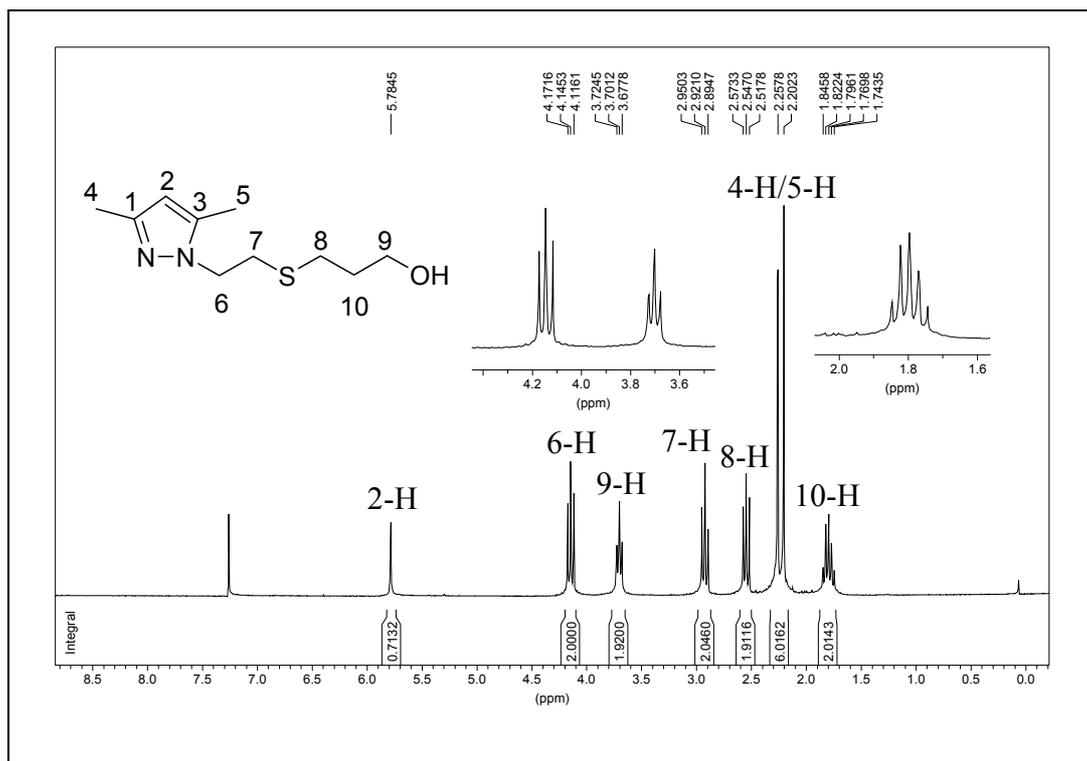


Figura 3.26. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligando **thhd**.

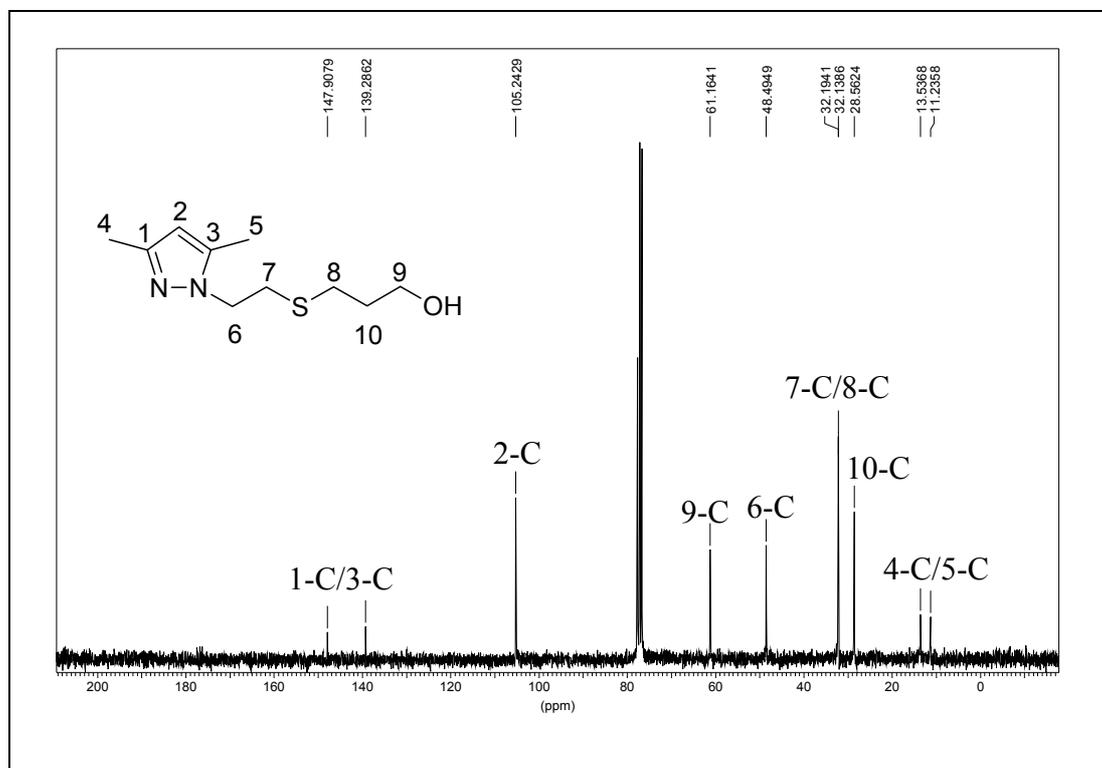


Figura 3.27. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del ligando **thhd**.

En la Tabla 3.4 se muestran los datos experimentales obtenidos del estudio de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los ligandos **thpd** y **thhd**.

H <sub>núm.</sub>	$\delta$ (ppm) / Integral / $^3\text{J}$ (Hz)	
	thpd	thhd
H <sub>2</sub>	5.79 s / 1H	5.78 s / 1H
H <sub>4</sub> ; H <sub>5</sub>	2.20 s / 3H; 2.25 s / 3H	2.20 s / 3H; 2.26 s / 3H
H <sub>6</sub>	4.14 t / 2H / $^3\text{J}_{6-7} = 7$	4.15 t / 2H / $^3\text{J}_{6-7} = 7$
H <sub>7</sub>	2.95 t / 2H	2.92 t / 2H
H <sub>8</sub>	2.60 t / 2H / $^3\text{J}_{8-9} = 6$	2.55 t / 2H / $^3\text{J}_{8-10} = 7$
H <sub>9</sub>	3.69 t / 2H	3.70 t / 2H
H <sub>10</sub>	-	1.80 q / 2H / $^3\text{J}_{9-10} = 6$
OH	3.27 b / 1H	-

**Tabla 3.4.** Datos experimentales de RMN de  $^1\text{H}$  de los ligandos **NOS**.  
s = singulete; t = triplete; b = banda ancha; q = quintuplete

En la Tabla 3.5 se muestran los datos experimentales obtenidos del estudio de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los ligandos **thpd** y **thhd**.

H <sub>núm.</sub>	$\delta$ (ppm)	
	thpd	thhd
C <sub>2</sub>	105.3	105.2
C <sub>1</sub> ; C <sub>3</sub>	147.9	139.3, 147.9
C <sub>4</sub> ; C <sub>5</sub>	11.2, 13.5	11.2, 13.5
C <sub>6</sub>	48.5	48.5
C <sub>7</sub>	32.1	32.1, 32.2
C <sub>8</sub>	35.6	
C <sub>9</sub>	61.2	61.2
C <sub>10</sub>	-	28.6

**Tabla 3.5.** Datos experimentales de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los ligandos **NOS**.

### 3.2.2 Síntesis y caracterización de los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II)

Se ha llevado a cabo la reacción de los ligandos **thpd** y **thhd** con  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ,  $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en proporción 1:1. Los análisis elementales de C, H, N y S de estos compuestos están de acuerdo con las fórmulas presentadas en la Tabla 3.6.

Ligando	Complejo (según ion metálico)		
	Pd(II)	Pt(II)	Ni(II)
thpd	$[\text{PdCl}_2(\text{thpd})]$ ( <b>12</b> )	$[\text{PtCl}_2(\text{thpd})]$ ( <b>14</b> )	$[\text{NiCl}_2(\text{thpd})]$ ( <b>16</b> )
thhd	$[\text{PdCl}_2(\text{thhd})]$ ( <b>13</b> )	$[\text{PtCl}_2(\text{thhd})]$ ( <b>15</b> )	$[\text{NiCl}_2(\text{thhd})]$ ( <b>17</b> )

**Tabla 3.6.** Complejos sintetizados con los ligandos pirazol-tioéter-alcohol.

Debido a las diferencias encontradas en su caracterización, se expondrán primero los complejos de Pd(II) y Pt(II) y a continuación los complejos de Ni(II).

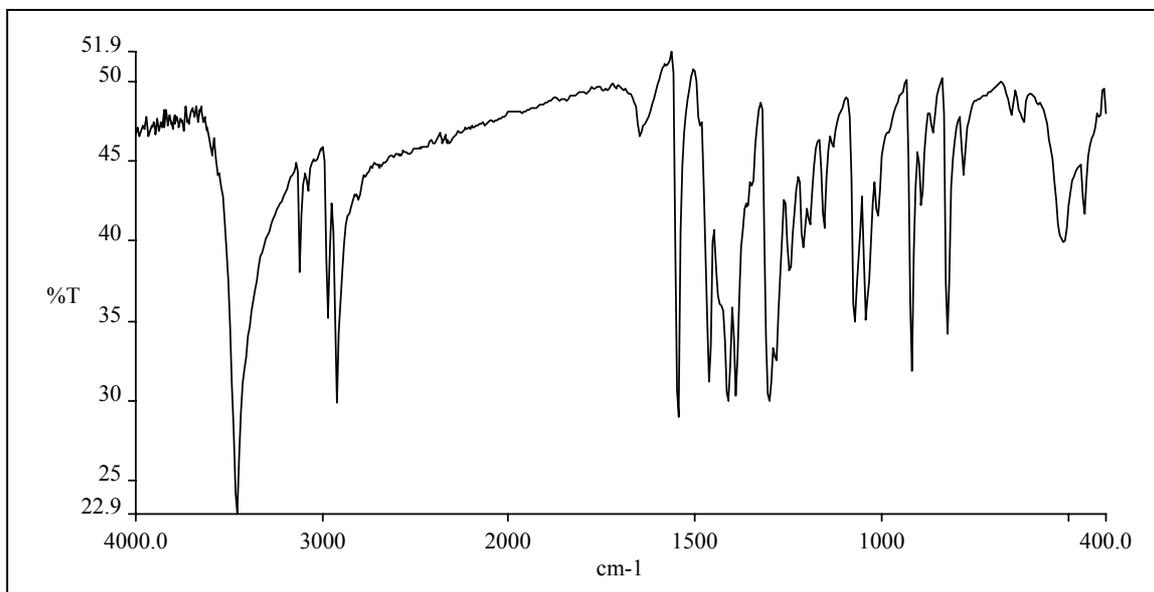
#### Complejos de Pd(II) y Pt(II)

Los valores de conductividad de soluciones  $10^{-3}$  M de los complejos **12-15** en acetonitrilo ( $2-6 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) sugieren una naturaleza no electrolítica de estos compuestos. Los valores encontrados en la bibliografía para soluciones  $10^{-3}$  M de especies no electrolito en acetonitrilo son menores que  $120 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ .<sup>132,133</sup>

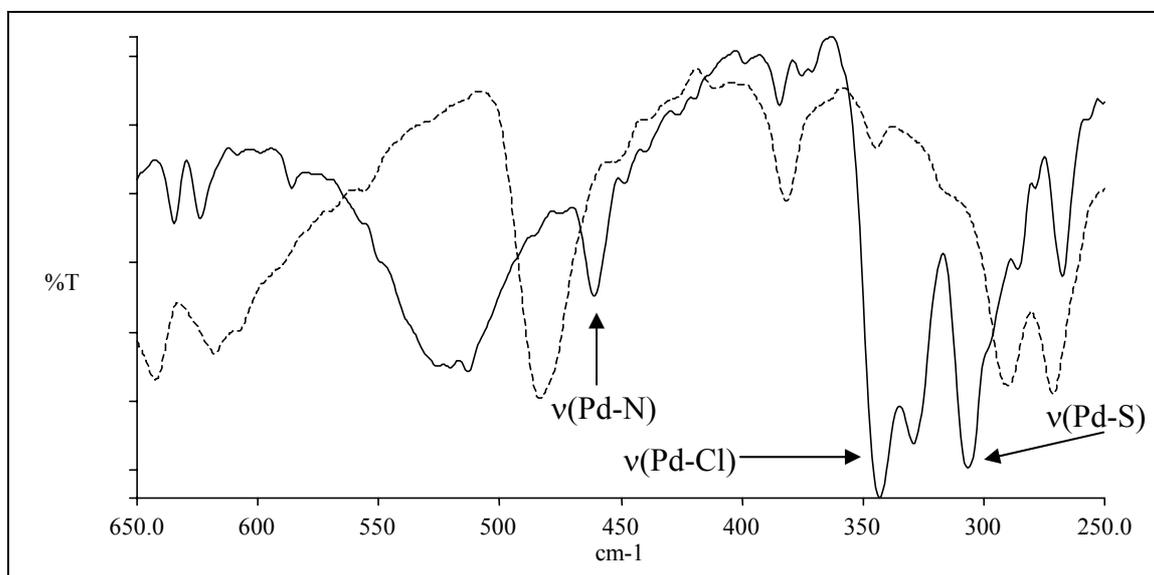
Las bandas más importantes en los espectros de IR entre  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  de los complejos **12-15** son las correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{O-H})$  ( $3477-3386 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  y  $\nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$  ( $1553-1548 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$  ( $828-785 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>134,135</sup>. En la Figura 3.28 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro IR del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{thhd})]$  (**13**).

También se han registrado, en pastillas de polietileno, los espectros de IR en zona baja entre  $650-250 \text{ cm}^{-1}$ . Para los complejos **12-15** se han asignado dos bandas a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{M-N})$  ( $496-462 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu(\text{M-S})$  ( $307-292 \text{ cm}^{-1}$ ). Además, se observan dos bandas más en los espectros de los complejos **12** y **13** asignables a la vibración  $\nu(\text{Pd-Cl})$  ( $[343-340]-[335-329] \text{ cm}^{-1}$ ), típicas de los compuestos de Pd(II) con dos cloruros en disposición *cis*. En los espectros de IR de Pt(II) (**14** y **15**) sólo se

observa una banda ancha entre  $327\text{-}322\text{ cm}^{-1}$  <sup>136,137</sup>. En la Figura 3.29 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de IR entre  $650\text{-}250\text{ cm}^{-1}$  del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{thhd})]$  (**13**).



**Figura 3.28.** Espectro IR del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{thhd})]$  (**13**).



**Figura 3.29.** Espectro de IR entre  $650\text{-}250\text{ cm}^{-1}$  del ligando thhd (línea discontinua) y del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{thhd})]$  (**13**) (línea continua).