

3.2.3 Estructura cristalina de los complejos 13-15

Se han obtenido monocristales de los complejos **13-15** adecuados para la resolución de su estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal (Figura 3.30).

La nomenclatura de los complejos obtenidos es:

- *cis*-[1-(3-*thio*- κ S-6-hidroxi-hexil)-3,5-dimetilpirazol- κ N]dicloropaladio(II) (**13**)
- *cis*-[1-(3-*thio*- κ S-5-hidroxi-pentil)-3,5-dimetilpirazol- κ N]dicloroplatino(II) (**14**)
- *cis*-[1-(3-*thio*- κ S-6-hidroxi-hexil)-3,5-dimetilpirazol- κ N]dicloroplatino(II) (**15**)

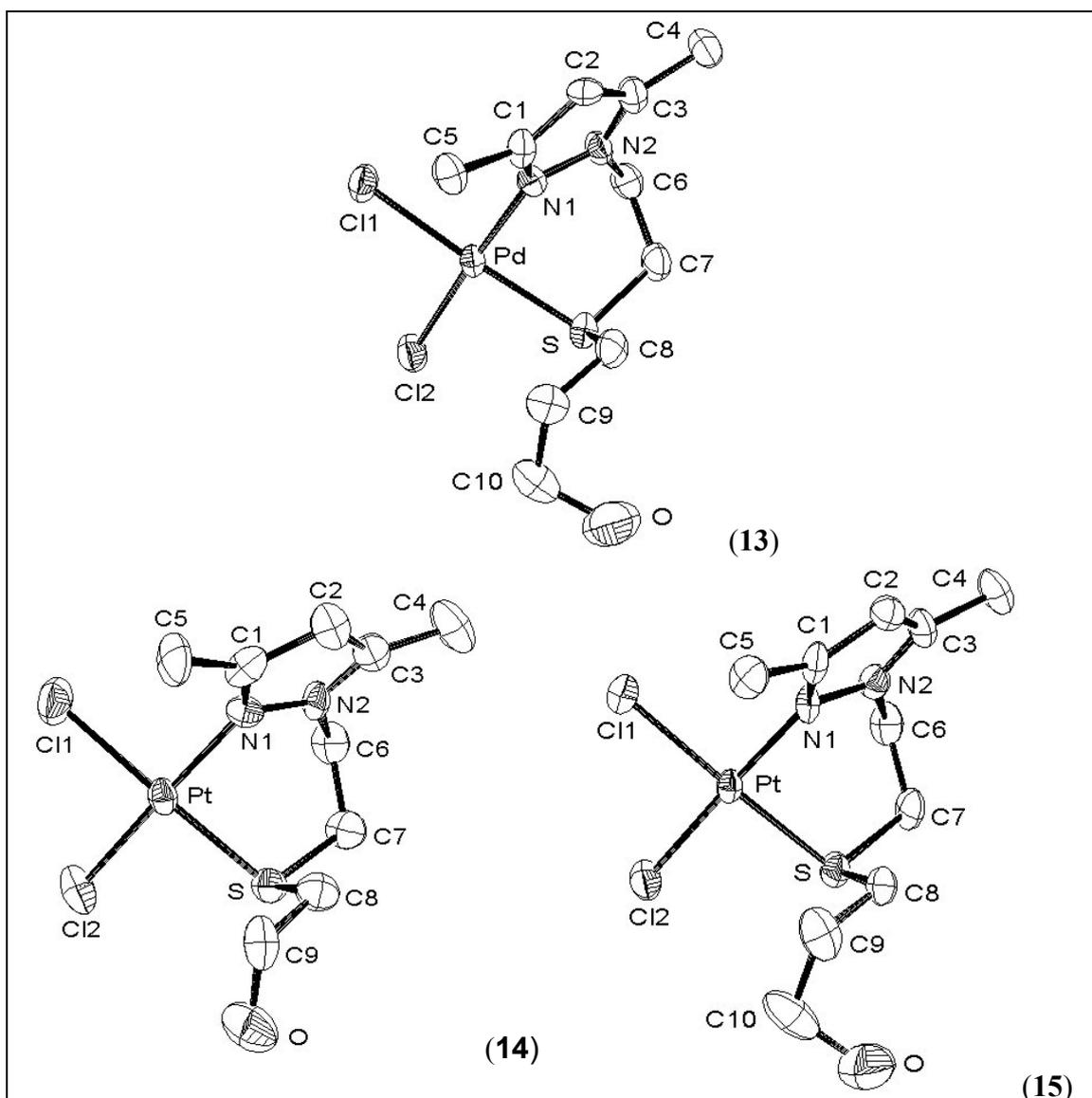


Figura 3.30. Estructuras cristalinas de los complejos 13-15.

Las tres estructuras están formadas por unidades discretas $[MCl_2(L)]$ ($M = Pd$, $L = thhd$ **13**; $M = Pt$, $L = thpd$ **14**; $M = Pt$, $L = thhd$ **15**). La comparación de los datos cristalográficos de las estructuras de los complejos **13** y **15** indican que son isoestructurales.

En los tres casos, el centro metálico se encuentra coordinado al grupo tioéter y al nitrógeno azina de los ligandos pirazólicos, además de a dos cloruros en disposición *cis*. La geometría entorno al metal es planocuadrada, aunque en los complejos **13** y **15** está ligeramente distorsionada. La distorsión (de tipo tetraédrico) se observa en la separación media de los átomos coordinados al centro metálico [$\pm 0.065(4)$ Å (**13**), $\pm 0.001(3)$ Å (**14**), $\pm 0.050(3)$ Å (**15**)] respecto al plano medio de coordinación (incluido el átomo metálico).

Las distancias Pd-Cl, Pd-N y Pd-S en **13** son comparables a las encontradas en la literatura para complejos con el mismo entorno $PdCl_2NS$ ¹⁴⁰ (nitrógeno pirazólico, azufre tioéter y cloruro terminal). A pesar de no haberse encontrado en la literatura la estructura de ningún complejo con entorno $PtCl_2NS$ (nitrógeno pirazólico, azufre tioéter y cloruro terminal), sí se han encontrado dos estructuras de complejos con este entorno pero en las que los nitrógenos son de grupos piridil^{141,142} en vez de pirazólicos. Además, también se han encontrado cinco complejos con el entorno $PdCl_2N_2$ (cloruro terminal y nitrógeno pirazólico)¹⁴³⁻¹⁴⁷. Las distancias $Pt-Cl$ ¹⁴¹⁻¹⁴⁷, $Pt-N$ ¹⁴³⁻¹⁴⁷ y $Pt-S$ ^{141,142} son comparables a las encontradas en la literatura.

Los valores de los ángulos quelato son $86.9(1)^\circ$ para N(1)-Pd-S en **13** y $87.7(1)^\circ$ y $87.5(3)^\circ$ para N(1)-Pt-S en **14** y **15**, respectivamente. El ángulo quelato del complejo **13** es similar al de los complejos **[9](BF₄)₂·H₂O** (Página 36) y **[Pd(pdto)](ClO₄)₂** (pdto = 1,8-bis(2-piridil)-3,6-ditiaoctano)¹⁴⁸, 86.9° y 87.2° , respectivamente.

Además, cada una de estas estructuras contiene un metalaciclo de seis miembros MNNCCS que en todos los casos presenta conformación de nave.

En las tres estructuras, las unidades discretas $[MCl_2(L)]$ están unidas por enlaces de hidrógeno intermoleculares (O-H \cdots Cl). En los complejos **13** y **15**, se forman cadenas infinitas en la dirección del vector cristalográfico *b*, mientras que en el complejo **14**, las cadenas se forman en la dirección del vector cristalográfico *c*.

3.2.4 Estudio de RMN de los complejos 12-15

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **12-15** se registraron en acetonitrilo deuterado y en ellos aparecen las señales de los ligandos coordinados. En la Figura 3.31 se muestra la numeración de los diferentes protones de los complejos **12-15**. En la Figura 3.32 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{PtCl}_2(\text{thpd})]$ (**14**) a 298 K. Algunos de los protones de las cadenas $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ y $\text{S}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ ($x = 2, 3$) no pudieron ser asignados a esta temperatura, porque aparecen como bandas anchas y se confunden con la línea base.

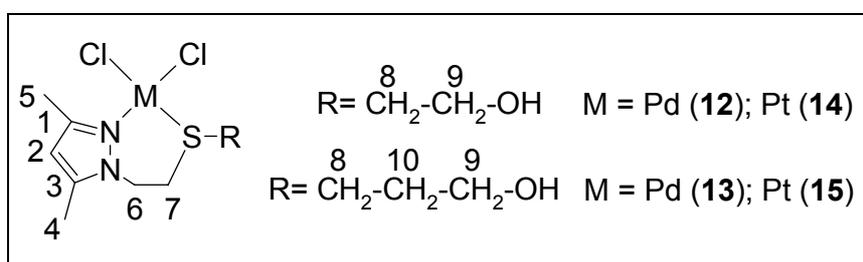


Figura 3.31. Numeración de los protones para los complejos que contienen los ligandos NOS.

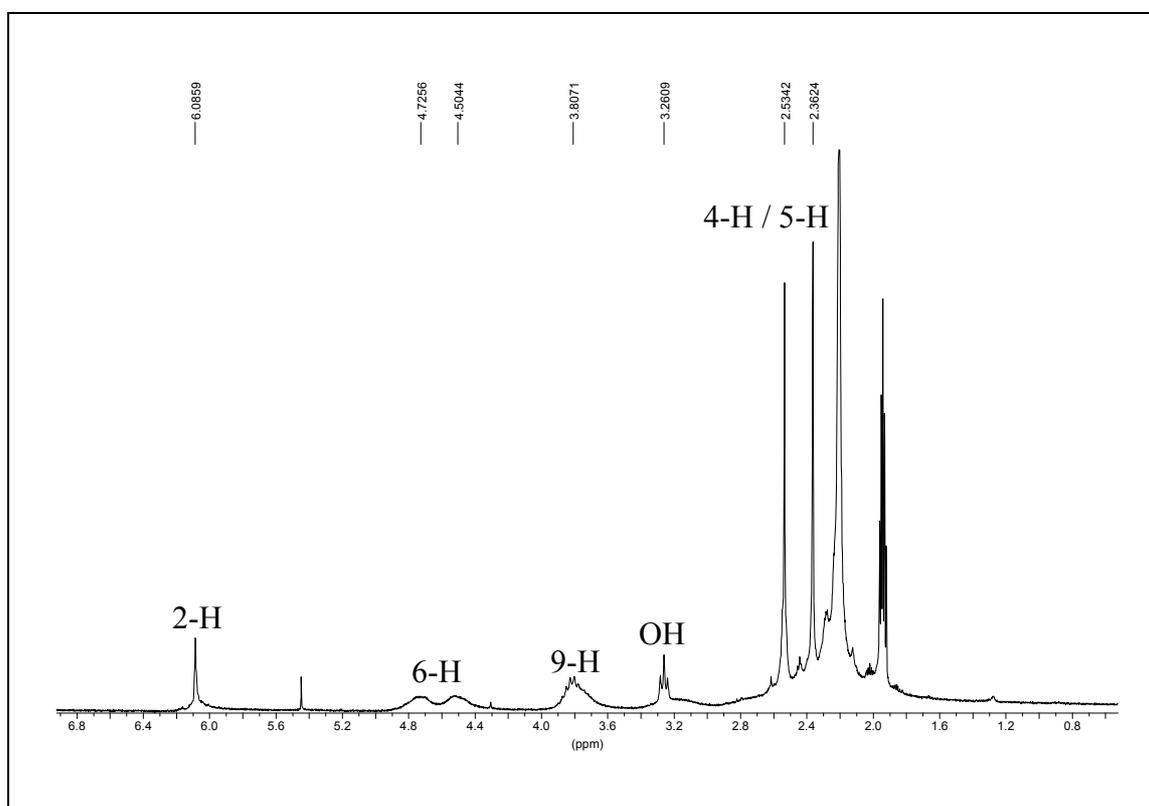


Figura 3.32. Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{PtCl}_2(\text{thpd})]$ (**14**) a 298 K.

En los espectros de RMN de ^1H a 298 K las señales correspondientes a los metilos (4-H y 5-H) y al grupo CH de los anillos pirazólicos (2-H) aparecen como bandas estrechas y bien definidas.

En los complejos de Pd(II) (**12** y **13**), a 298 K, se observa una banda ancha para cada CH_2 de las cadenas $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ y $\text{S}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ ($x=2$, **12**; $x=3$, **13**).

En los complejos de Pt(II) (**14** y **15**), a 298 K, se observan dos bandas anchas para cada CH_2 de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ y una banda ancha para cada CH_2 de la cadena $\text{S}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ ($x=2$, **14**; $x=3$, **15**).

La aparición de señales anchas a 298 K es debida a procesos fluxionales que tienen lugar en solución. Esto llevó a registrar los espectros de RMN de ^1H de estos complejos a temperatura variable en acetonitrilo deuterado. En la Figura 3.33 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de RMN de ^1H a temperatura variable correspondientes a los hidrógenos 6-H, 9-H y al hidrógeno del grupo alcohol del complejo $[\text{PtCl}_2(\text{thpd})]$ (**14**).

A 253 K, para **12-15**, se observan dos señales bien definidas para cada metileno de las dos cadenas, aunque, en algunos casos, las dos señales aparecen parcial o totalmente superpuestas. La aparición de dos señales para cada metileno es debida a la rigidez de las cadenas a 253 K, lo que provoca que los dos protones de cada CH_2 sean diastereotópicos. El estudio de RMN de ^1H de las dos cadenas $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ y $\text{S}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ se hará por separado.

La coalescencia de las dos señales correspondientes a un único metileno en la cadena $\text{S}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ ($x = 2, 3$) ocurre en los complejos **12-15** a 298 K. Esto sugiere que el proceso fluxional que se está produciendo no está influido por la naturaleza del centro metálico (Pd(II) o Pt(II)). Una posible explicación es la formación de enlaces de hidrógeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ a bajas temperaturas, los cuales provocarían la rigidez de las cadenas $\text{S}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$. Las estructuras cristalinas de los complejos **13-15** confirman la formación de estos enlaces de hidrógeno en estado sólido (Página 53). Una prueba de la formación de estos enlaces de hidrógeno en solución es la variación en el espectro de RMN de ^1H del desplazamiento químico de las señales correspondientes al hidrógeno del grupo hidroxilo al variar la temperatura. Así, la señal del grupo R-OH se desplaza a δ mayores cuando los enlaces de hidrógeno se están formando, es decir, al descender la

temperatura. Un fenómeno similar había sido observado con anterioridad por J. Llop *et al.* para sistemas con enlaces de hidrógeno B-H \cdots K⁺ ¹⁴⁹.

La temperatura de coalescencia encontrada para los dos protones de cada metileno en la cadena S(CH₂)_xOH (298 K) y la separación de las dos señales atribuidas a cada protón a baja temperatura (253 K) tienen valores de ΔG^\ddagger de aproximadamente 61 KJ·mol⁻¹ para **12** y **14** y de 63 y 66 KJ·mol⁻¹ para **13** y **15**, respectivamente ¹⁵⁰.

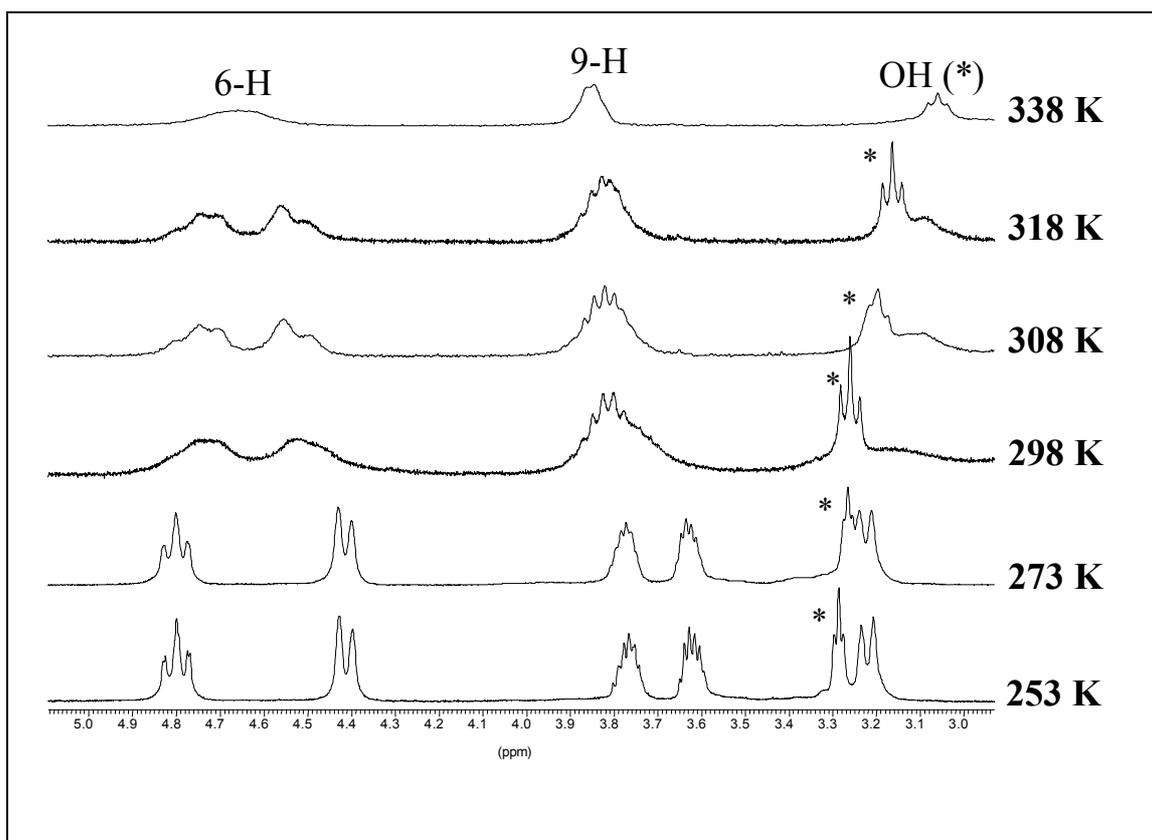


Figura 3.33. Espectros de RMN de ¹H a temperatura variable para los hidrógenos 6-H, 9-H y el hidrógeno del grupo alcohol del complejo [PtCl₂(thpd)] (**14**).

La temperatura de coalescencia encontrada para los dos protones de cada metileno en la cadena NCH₂CH₂S, al contrario de lo que ocurría para la cadena S(CH₂)_xOH (x = 2, 3), es diferente para cada uno de los cuatro complejos. Así, se tuvo que disminuir la temperatura hasta 273 y 293 K para los complejos **12** y **13** y aumentarla hasta 338 y 345 K para los complejos **14** y **15**, respectivamente, para observar la coalescencia. Estas temperaturas y la separación de las dos señales atribuidas a cada protón a baja temperatura corresponden a valores de ΔG^\ddagger de 55, 59, 66 y 68 KJ·mol⁻¹ para **12-15**, respectivamente.

Estos valores de energía son compatibles con dos procesos. Uno de ellos sería la inversión de conformación del anillo quelato MNNCCS provocado por la rotación del anillo pirazólico alrededor del enlace M-N^{112,118}. Este proceso no conllevaría la rotura de ningún enlace.

El segundo proceso posible sería la inversión de configuración del átomo de azufre.

Los valores de ΔG^\ddagger encontrados para los complejos **12-15** son similares a los publicados en el artículo de revisión del Dr. E. W. Abel *et al.* En este artículo se muestra que los valores de ΔG^\ddagger de la inversión de configuración del átomo de azufre en complejos de Pd(II) con ligandos comparables son menores a los encontrados para complejos de Pt(II)¹⁵¹. Así, los valores de ΔG^\ddagger para los complejos **12** y **13** (Pd(II)) son 9 y 11 KJ·mol⁻¹ menores que los encontrados para los complejos **14** y **15** (Pt(II)), respectivamente.

Con los datos de que se dispone hasta el momento no es posible saber cual de los dos procesos ocurre realmente en los complejos **12-15**, o si ocurren los dos a la vez. Si el proceso ocurre a causa de una inversión de configuración del átomo de azufre y durante la inversión se produce una rotura del enlace M-S, se trataría de una hemilabilidad de **tipo 1** (ver Introducción).

Complejos de Ni(II)

La reacción de los ligandos **thpd** y **thhd** con NiCl₂·6H₂O en etanol absoluto con proporción metal:ligando 1:1 dio lugar a dos complejos, cuyos análisis elementales están de acuerdo con las fórmulas [NiCl₂(thpd)] (**16**) y [NiCl₂(thhd)] (**17**).

Las medidas de conductividad de soluciones 10⁻³ M de **16** y **17** en etanol absoluto (14 y 19 Ω⁻¹cm²mol⁻¹) se encuentran en el rango de valores encontrados en la bibliografía para soluciones 10⁻³ M de sustancias no electrolíticas en etanol absoluto (valores menores a 35 Ω⁻¹cm²mol⁻¹)^{132,133}. Los iones cloruro, por tanto, están coordinados al centro metálico.

Los espectros de IR entre 650-250 cm⁻¹ presentan bandas atribuibles a las vibraciones $\nu(\text{Ni-N})$ (450 y 461 cm⁻¹), $\nu(\text{Ni-Cl})$ (368 y 387 cm⁻¹) y $\nu(\text{Ni-S})$ (328 y 344 cm⁻¹) para **16** y **17**, respectivamente. Estos espectros presentan, además, bandas correspondientes a la vibración $\nu(\text{Ni-O})$ (498 y 520 cm⁻¹ para **16** y **17**, respectivamente). Los tres átomos

dadores de los ligandos **thpd** y **thhd** (NOS) estarían, por tanto, coordinados al centro metálico (al igual que los dos iones cloruro)^{136,137}.

Para confirmar que el ion Ni(II) presenta un entorno pentacoordinado, se decidió registrar los espectros UV-vis de **16** y **17** en etanol absoluto. Los espectros muestran una única banda atribuible a una transición d-d a 422 nm ($\epsilon = 55 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 414 nm ($\epsilon = 75 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) para **16** y **17**, respectivamente. Estas bandas se pueden asignar a la transición ${}^3E'(F) \rightarrow {}^3E''(P)$, característica de complejos de Ni(II) pentacoordinados^{152,153}. En la Figura 3.34 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro UV-vis del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{thhd})]$ (**17**).

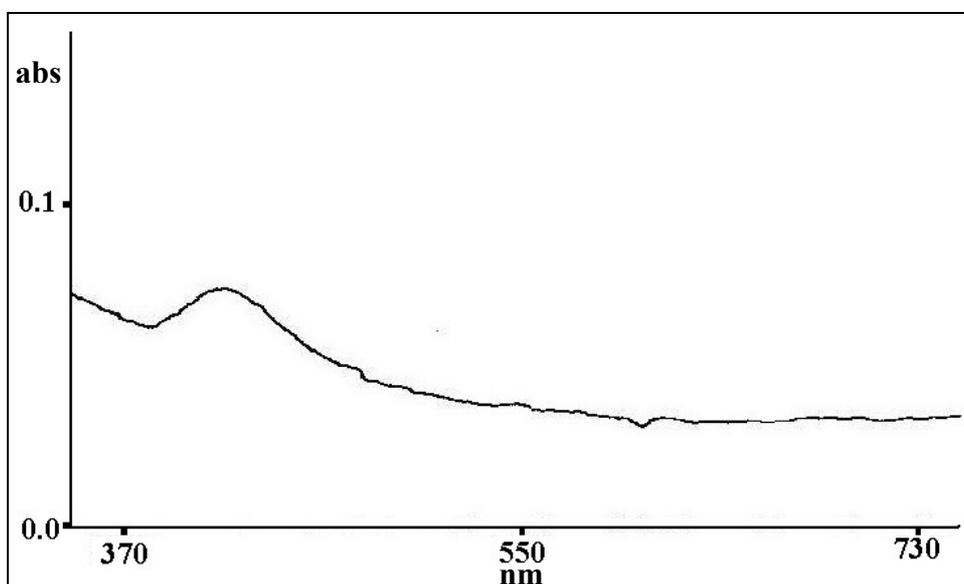


Figura 3.34. Espectro UV-vis del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{thhd})]$ (**17**).

Con los datos disponibles hasta el momento se puede postular que en los complejos **16** y **17** el Ni(II) es pentacoordinado, estando el centro metálico coordinado a un ligando vía (N,O,S) y a dos ligandos cloruro. Así, en la Figura 3.35 se muestra la estructura propuesta para los complejos **16** y **17**, utilizando como ejemplo el complejo **16**.

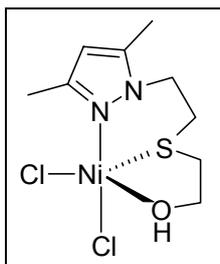


Figura 3.35. Estructura propuesta para el complejo $[\text{NiCl}_2(\text{thpd})]$ (**16**).

Cuando se disuelve el complejo **[NiCl₂(thpd)] (16)** en metanol o etanol, éste reacciona con el agua que contiene el disolvente. Los análisis elementales de C, H, N y S confirman que el complejo obtenido contiene, además del ligando **thpd** y dos aniones cloruro, dos moléculas de agua en su estructura, **[NiCl(H₂O)₂(thpd)]Cl ([18]Cl)**. Las medidas de conductividad de soluciones 10⁻³ M de este complejo en etanol absoluto (41 Ω⁻¹cm²mol⁻¹) se corresponden con las halladas en la bibliografía para electrolitos 1:1 (valores entre 35 y 45 Ω⁻¹cm²mol⁻¹)^{132,133}. Así, uno de los cloruros se encontraría coordinado al centro metálico y el otro actuaría como contraión. En el espectro de IR entre 4000-400 cm⁻¹ de este complejo se observan las bandas correspondientes a las vibraciones ν(OH) = 3318 cm⁻¹ y δ(OH) = 1633 cm⁻¹ atribuibles a las moléculas de agua coordinadas al centro metálico^{134,135}. En la Figura 3.36 se muestra el espectro IR entre 4000-400 cm⁻¹ del complejo **[NiCl(H₂O)₂(thpd)]Cl ([18]Cl)**.

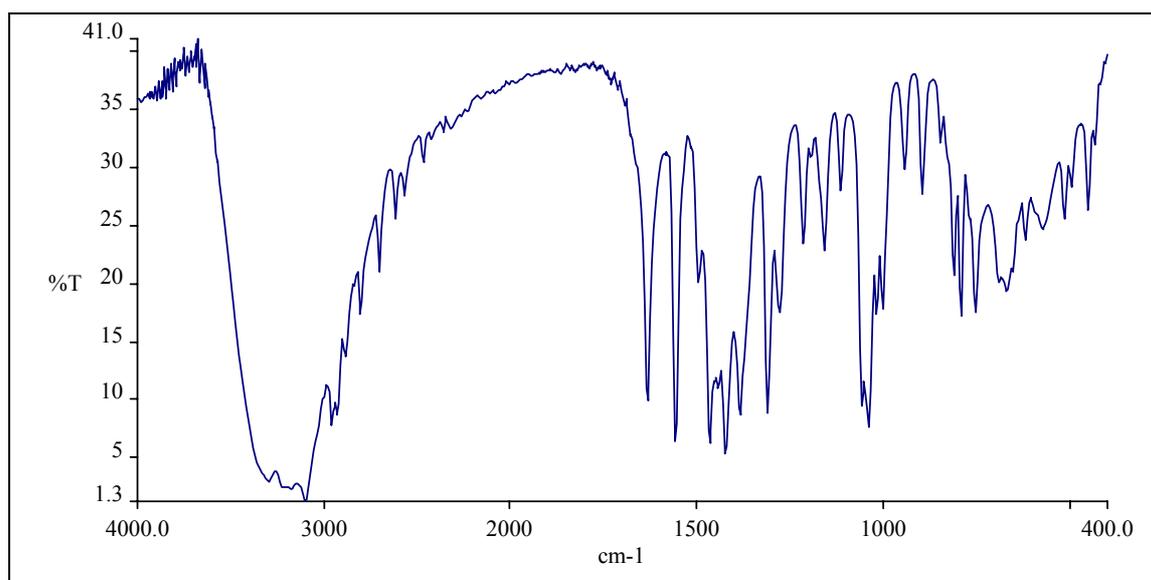


Figura 3.36. Espectro IR entre 4000-400 cm⁻¹ del complejo **[NiCl(H₂O)₂(thpd)]Cl ([18]Cl)**.

En el espectro de UV-vis se observan dos bandas d-d a 731 (ε = 4 mol⁻¹cm⁻¹) y 403 nm (ε = 10 mol⁻¹cm⁻¹). Estas bandas se pueden asignar a las transiciones ³A_{2g} → ³T_{1g}(F) y ³A_{2g} → ³T_{1g}(P), respectivamente. Estas transiciones son características de complejos de Ni(II) octaédricos^{152,153}.

Todos estos datos concuerdan con la fórmula propuesta **[NiCl(H₂O)₂(thpd)]Cl ([18]Cl)**.

3.2.5 Estructura cristalina del complejo $[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{thpd})]\text{Cl}$ ($[\mathbf{18}]\text{Cl}$)

Fue posible resolver la estructura cristalina del complejo $[\mathbf{18}]\text{Cl}$ por difracción de rayos X de monocristal. La estructura cristalina consiste en unidades catiónicas $[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{thpd})]^+$ y aniones cloruro (Figura 3.37).

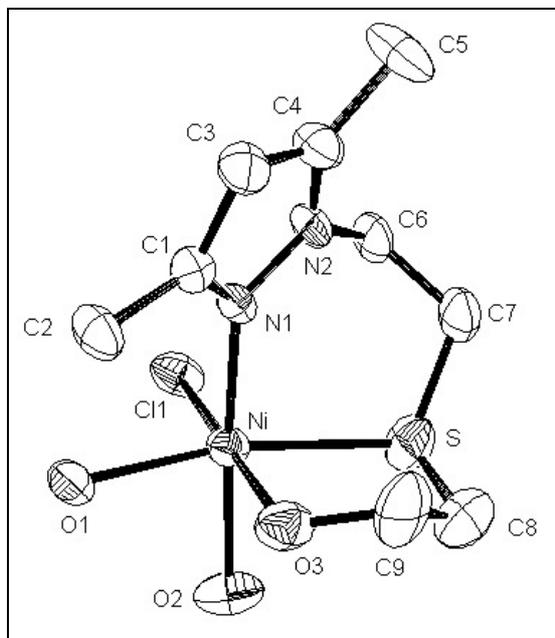


Figura 3.37. Estructura cristalina del catión $[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{thpd})]^+$ ($[\mathbf{18}]^+$).

El ligando se coordina al centro metálico a través de sus tres átomos dadores (nitrógeno, azufre y oxígeno). El ion Ni(II) se encuentra coordinado, además, a dos moléculas de agua y un anión cloruro y presenta geometría octaédrica distorsionada (bipirámide trapezoidal asimétrica). Las moléculas de agua se encuentran en disposición *trans* a los átomos de azufre y nitrógeno del ligando **thpd** y el ligando cloruro se encuentra en disposición *trans* al átomo de oxígeno del grupo alcohol. La distorsión de la geometría octaédrica se puede observar en los ángulos *cis* (entre $83.68(8)$ y $96.90(9)^\circ$) y los ángulos *trans* (entre $168.32(6)$ y $176.16(7)^\circ$).

Como no se encuentra en la literatura ningún complejo con entorno NiClNO₃S, las distancias de enlace de $[\mathbf{18}]\text{Cl}$ se compararán con complejos descritos en la literatura que contienen cada uno de los enlaces presentes en el compuesto $[\mathbf{18}]\text{Cl}$.

Así, las distancias de enlace Ni-O, Ni-OH₂, Ni-S, Ni-Cl y Ni-N son comparables a las encontradas en la bibliografía para complejos pirazólicos con enlaces Ni-O

(alcohol)¹⁵⁴⁻¹⁶², Ni-OH₂ (complejos con dos moléculas de agua)¹⁶³⁻¹⁶⁹, Ni-S (tioéter)^{125,154,170-173}, Ni-Cl (terminal)^{155,166,171,173-178} y Ni-N (pirazol)^{125,154-178}.

El ligando **thpd** actúa como un ligando tridentado quelato. Los ángulos quelato N(1)-Ni-S y S-Ni-O(3) son de 93.12(8)° y 83.68(8)°, respectivamente. Dos estructuras publicadas con anterioridad en la bibliografía presentan en su estructura ángulos quelato N-Ni-S y S-Ni-O. Se trata de los complejos [Ni₃Cl₅(bdnol)(EtOH)]·3EtOH (ángulos N-Ni-S y S-Ni-O 89.991°, 91.634° y 82.177°, 84.090°, respectivamente) y [Ni₂Cl₃(bdnol)]·MeCN (ángulos N-Ni-S y S-Ni-O 91.514, 91.755 y 83.952, 84.016, respectivamente) [bdnol = 1,9-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3,7-ditia-5-nonanol]¹⁷¹. Para el complejo **[18]Cl** los ángulos quelato N-Ni-S son mayores, mientras que los ángulos S-Ni-O son del mismo orden que los encontrados en la bibliografía.

La quelatación del ligando **thpd** da lugar a la formación de un anillo de cinco y otro de seis miembros. El anillo NiSCCO de cinco miembros presenta conformación de sobre, mientras que el anillo NiNNCCS de seis miembros presenta conformación de nave.

Al igual que ocurría en los complejos **13-15**, la estructura cristalina de **[18]Cl** presenta enlaces de hidrógeno en su estructura. De los tres tipos de enlaces de hidrógeno, uno de ellos es intramolecular (O(1)-H(10)···Cl(2)). Los dos restantes son intermoleculares; O(2)-H(20)···Cl(2) da lugar a un circuito de cuatro miembros y O(3)-H(30)···Cl(2) da lugar a cadenas infinitas paralelas al vector cristalográfico *a* (Figura 3.38).

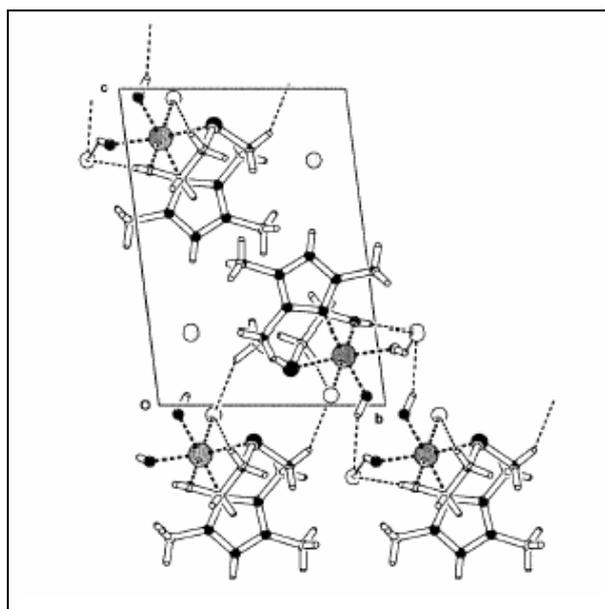


Figura 3.38. Vista parcial de la estructura tridimensional formada por las diferentes unidades del complejo **[18]Cl** unidas por enlaces de hidrógeno.

3.2.6 Resumen y Conclusiones

- ▶ Se han sintetizado por primera vez los ligandos 1-(3-tia-5-hidroxipentil)-3,5-dimetilpirazol (**thpd**) y 1-(3-tia-6-hidroxihexil)-3,5-dimetilpirazol (**thhd**). Estos dos ligandos contienen en su estructura un grupo pirazolilo, un grupo tioéter y un grupo alcohol (ligandos **NOS**).
- ▶ Los dos ligandos han sido caracterizados por las técnicas de análisis elemental, espectroscopias de IR y de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas por *Impacto Electrónico*.
- ▶ Se ha ensayado la reactividad de estos dos ligandos con $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. Los complejos obtenidos tienen estequiometría $[\text{MCl}_2(\text{L})]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{L} = \text{thpd}, \text{thhd}$). Los análisis elementales y las medidas de conductividad confirman la obtención de estos complejos.
- ▶ Ha sido posible resolver la estructura cristalina de los complejos $[\text{PdCl}_2(\text{thhd})]$, $[\text{PtCl}_2(\text{thpd})]$ y $[\text{PtCl}_2(\text{thhd})]$. En los tres casos, los ligandos **thpd** o **thhd** se encuentran coordinados al centro metálico a través del anillo pirazólico y el grupo tioéter. El centro metálico completa la geometría planocuadrada con dos ligandos cloruro en disposición *cis*.
- ▶ Los espectros de RMN de ^1H de los complejos $[\text{MCl}_2(\text{L})]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{L} = \text{thpd}, \text{thhd}$) presentan bandas anchas para los CH_2 de las cadenas $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y $\text{S}(\text{CH}_2)_x\text{S}$ ($x = 2$ **thpd**, $x = 3$ **thhd**) a temperatura ambiente. Esto sugiere que a esta temperatura ocurren procesos fluxionales en solución. A 253 K se observan dos señales bien definidas para cada CH_2 de las cadenas $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ y $\text{S}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$.
- ▶ A temperatura ambiente, la cadena $\text{S}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ presenta libre rotación y se observa una sola banda para cada CH_2 . A 253 K, existen enlaces de

hidrógeno que provocan la rigidez de la cadena y que los hidrógenos de cada CH₂ sean diastereotópicos.

- Para el fragmento NCH₂CH₂S, los procesos fluxionales se pueden atribuir a dos fenómenos. En el primero de ellos, la rotación del enlace M-N provoca la inversión de la conformación del metalociclo MNNCCS. El segundo posible proceso es la inversión de configuración del átomo de azufre. A temperatura ambiente, uno de los dos procesos, o los dos a la vez, provocan que los dos hidrógenos de cada CH₂ se interconviertan entre ellos y aparezcan como una sola banda. A baja temperatura, la energía no es suficiente para que ocurra ninguno de los dos procesos y la rigidez del metalociclo provoca que los hidrógenos sean diastereotópicos.
- Los datos experimentales de los complejos [NiCl₂(thpd)] y [NiCl₂(thhd)] son concordantes con que los ligandos se coordinen al centro metálico a través de sus tres átomos dadores (**NOS**) y que el ion Ni(II) se encuentre coordinado, además, a dos iones cloruro, presentando por tanto un entorno pentacoordinado.
- Cuando el complejo [NiCl₂(thpd)] se disuelve en metanol o etanol, reacciona con el agua que contiene el disolvente para dar el compuesto [NiCl(H₂O)₂(thpd)]Cl. La estructura cristalina, resuelta por difracción de rayos X de monocristal, muestra que se trata de un complejo donde el metal presenta geometría octaédrica distorsionada (bipirámide trapezoidal asimétrica). El ligando se coordina al centro metálico a través de los tres átomos dadores y el metal completa la coordinación con dos moléculas de agua y un ion cloruro. La estructura cristalina contiene enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares O-H...Cl

3.3 Complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) con ligandos pirazol-tiol (NS)

Los complejos que se presentan en este apartado contienen el ligando 1-(2-mercaptoetil)-3,5-dimetilpirazol (**Hmed**).

La síntesis de **Hmed** se encuentra descrita en la bibliografía por la Dra. E. Bowman *et al*¹²¹. Hasta el momento, tan solo había sido utilizado como reactivo en la síntesis de otros ligandos. En este trabajo se ensaya por primera vez su complejación a metales de transición, y, en concreto, a Ni(II), Pd(II) y Pt(II).

Los resultados obtenidos se encuentran recogidos en las siguientes publicaciones:

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^{II}, Pd^{II} and Pt^{II} 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)]₂ with Monodentate or Bidentate Ligands. Structure of the Dinuclear Complexes [Pd(μ-med)(PPh₃)]₂(BF₄)₂ and [Pd(μ-med)(bpy)]₂(BF₄)₂ [Hmed = 1-(2-mercaptoethyl)-3,5-dimethylpyrazole]”. *Inorg. Chim. Acta* en prensa.

3.3.1 Síntesis y caracterización de los complejos [MCl(μ-med)]₂

La reacción del ligando **Hmed** con NiCl₂·6H₂O, [PdCl₂(CH₃CN)₂] y [PtCl₂(CH₃CN)₂] dio lugar a complejos con estequiometría [MCl(μ-med)]₂ (M = Ni (**19**); M = Pd (**20**); M = Pt (**21**)). Los análisis elementales de C, H, N y S confirman la obtención de estos complejos. Los valores de conductividad de soluciones 10⁻³ M en acetonitrilo de **19-21** (11-14 Ω⁻¹cm²mol⁻¹) corresponden a sustancias no electrolíticas, lo que indica que los cloruros se encuentran coordinados al centro metálico (los valores de soluciones 10⁻³ M de compuestos no electrolito en acetonitrilo son menores que 120 Ω⁻¹cm²mol⁻¹)^{132,133}.

En los espectros de IR entre 4000-400 cm⁻¹, registrados en pastillas de KBr, de **19-21** no se observa la presencia de la banda correspondiente a la vibración ν(S-H), que en el ligando libre aparece a 2543 cm⁻¹. Esto sugiere que el ligando actúa como tiolato una vez complejoado al centro metálico^{134,135}. Las bandas más representativas del espectro IR

son las correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ y $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ ($1554\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$) y $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$ ($814\text{-}771\text{ cm}^{-1}$). En la Figura 3.39 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro IR entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ del complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**).

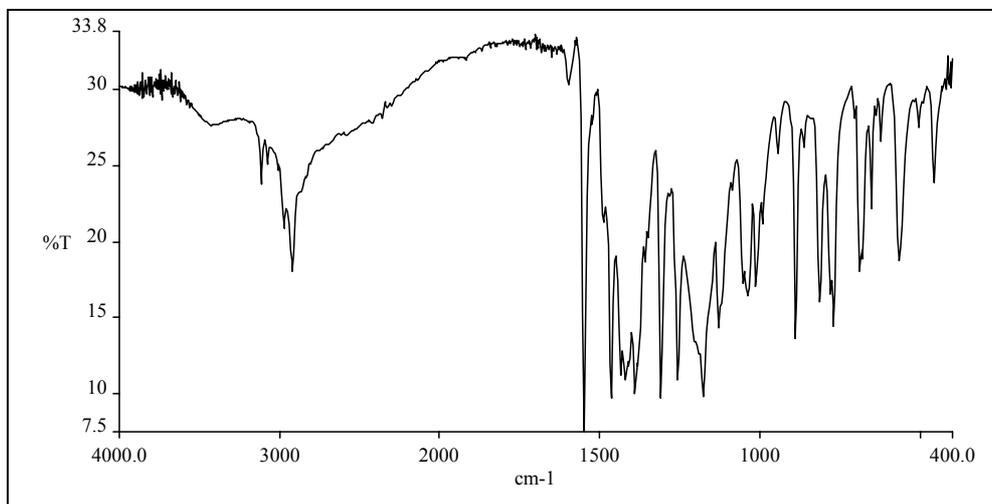


Figura 3.39. Espectro IR entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ del complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**).

Los espectros de IR entre $650\text{-}250\text{ cm}^{-1}$, registrados en pastillas de polietileno, presentan bandas atribuibles a las vibraciones $\nu(\text{M}-\text{N})$ ($513\text{-}450\text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{M}-\text{Cl})$ ($388\text{-}330\text{ cm}^{-1}$) y $\nu(\text{M}-\text{S})$ ($366\text{-}315\text{ cm}^{-1}$)^{136,137}. En la Figura 3.40 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro IR entre $650\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ del ligando **Hmed** y del complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**).

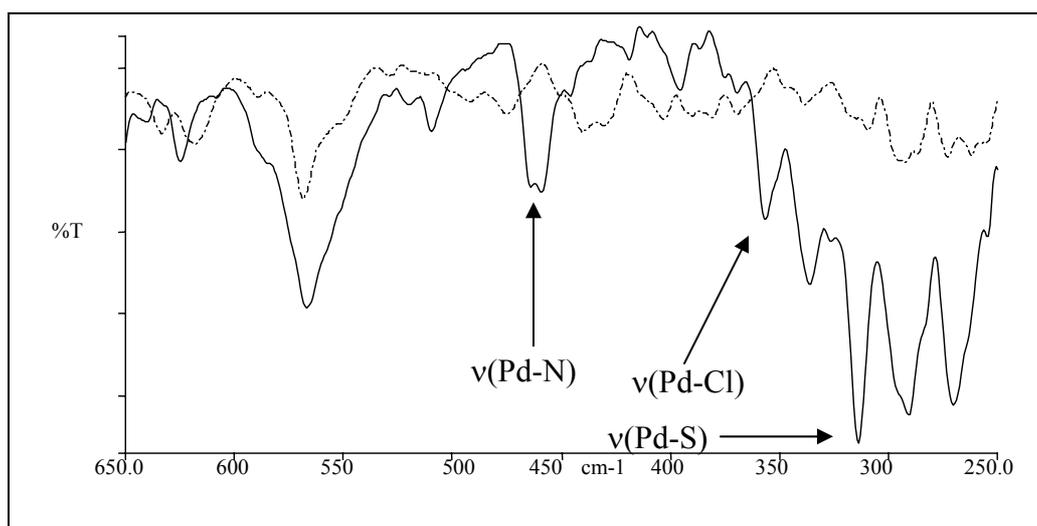


Figura 3.40. Espectro IR entre $650\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ del ligando **Hmed** (línea discontinua) y del complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**) (línea continua).

3.3.2 Estructura cristalina de $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**)

Ha sido posible resolver la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal del complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**), diclorobis[μ -(1-mercaptoetil)-3,5-dimetilpirazolato-N,S:S)]paladio(II). La estructura de este complejo consiste en unidades discretas $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ unidas entre ellas por fuerzas de Van der Waals (Figura 3.41).

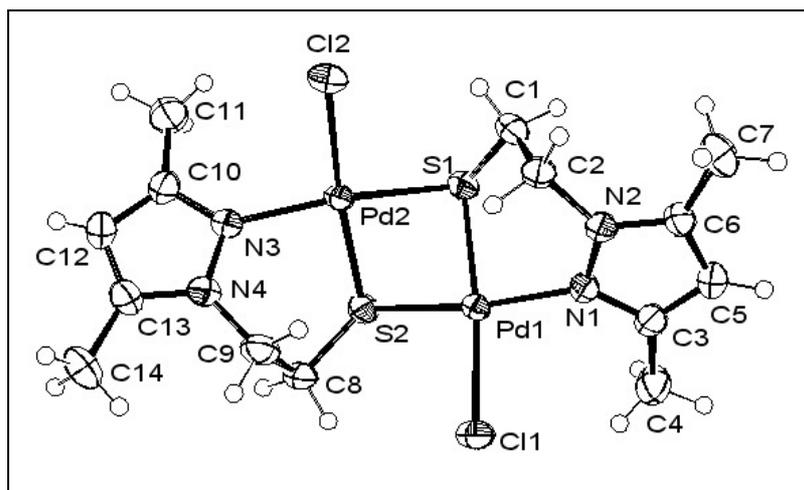


Figura 3.41. Estructura cristalina del complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**).

En este complejo, los dos ligandos **Hmed** se encuentran desprotonados en forma de tiolato (**med**). Cada uno de los grupos tiolato de los dos ligandos (**med**) hacen puente entre dos iones Pd(II), con conformación *anti*. El grupo pirazolilo de cada uno de los ligandos se une a uno de los centros metálicos. La geometría de los átomos de Pd(II) es planocuadrada distorsionada, completando la coordinación con un ligando cloruro.

La distorsión tetraédrica de la geometría planocuadrada se observa en la separación máxima de los átomos coordinados al centro metálico respecto al plano medio de coordinación que contiene el átomo de Pd(II). Estas desviaciones son de +0.052(1) Å para S(2) y -0.0498(3) Å para N(3) en Pd(2) y +0.062(3) Å para N(2) y -0.068(1) Å para S(1) en Pd(1).

Los dos Pd(II) están unidos por los dos tiolatos puente, formando un anillo de cuatro miembros Pd₂S₂, el cual presenta conformación CR. Las distancias Pd...Pd y S...S son de 3.1174(4) y 2.910(1) Å, respectivamente. Los valores de los ángulos puente Pd(1)-S(1)-Pd(2) y Pd(2)-S(2)-Pd(1) son de 86.10(3)° y 86.37(3)°, respectivamente. El ángulo diedro entre los dos planos de coordinación PdClNS₂ es de 54.84(4)°. Este ángulo es

mayor que el encontrado en la bibliografía para complejos dinucleares de Pd(II) con entorno PdCINS₂¹⁷⁹⁻¹⁸².

Las distancias Pd-N [2.056(3)-2.057(3) Å] son menores y las distancias Pd-S [2.2746(10)-2.2864(10) Å] y Pd-Cl [2.3379(9)-2.3409(12) Å] son similares a las encontradas en la bibliografía para complejos dinucleares de Pd(II) con entorno de coordinación PdCINS₂^{179,182}.

El ligando pirazol-tiolato forma, además del anillo de cuatro miembros, dos anillos de seis miembros PdNNCCS. Los dos anillos de seis miembros tienen conformación de nave. Los valores de los ángulos quelato N(1)-Pd(1)-S(1) y N(3)-Pd(2)-S(2) son de 91.51(10)° y 92.06(9)°, respectivamente.

3.3.3 Estudio de RMN de los complejos [MCl(μ-med)]₂ (19-21)

Los espectros de RMN de ¹H de los complejos **19-21** se registraron utilizando CDCl₃ como disolvente. En la Figura 3.42 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de RMN de ¹H del complejo [PdCl(μ-med)]₂ (**20**).

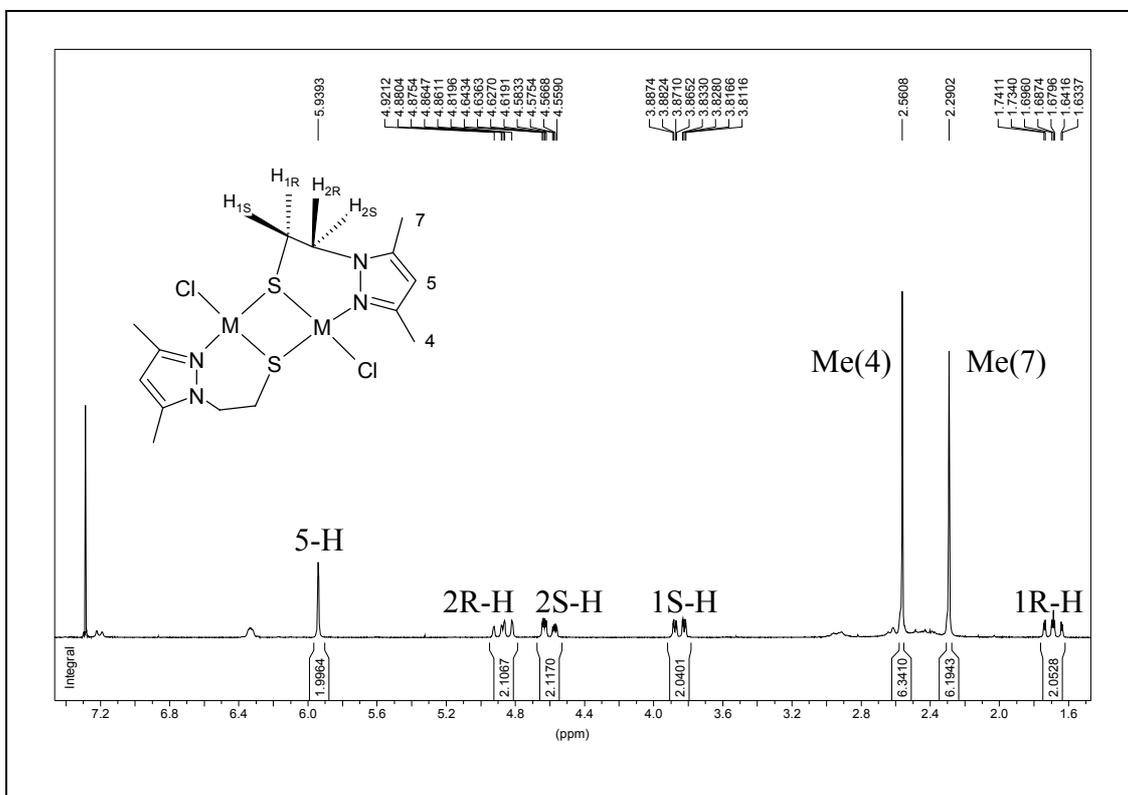


Figura 3.42. Espectro de RMN de ¹H del complejo [PdCl(μ-med)]₂ (**20**).

Los espectros de RMN de ^1H presentan dos señales para cada CH_2 de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ debido a la rigidez del ligando cuando se encuentra complejoado. Este comportamiento es similar al encontrado para los complejos $[\mathbf{9}](\text{BF}_4)_2$ - $[\mathbf{11}](\text{BF}_4)$ (página 37).

El espectro 2D HMQC de **19-21** se utilizó para asignar los dos dobletes de dobletes que aparecen a δ mayores a los hidrógenos 2-H, mientras que los que aparecen a δ menores se asignaron a los hidrógenos 1-H (Figura 3.42). En la Figura 3.43 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro 2D HMQC del complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**).

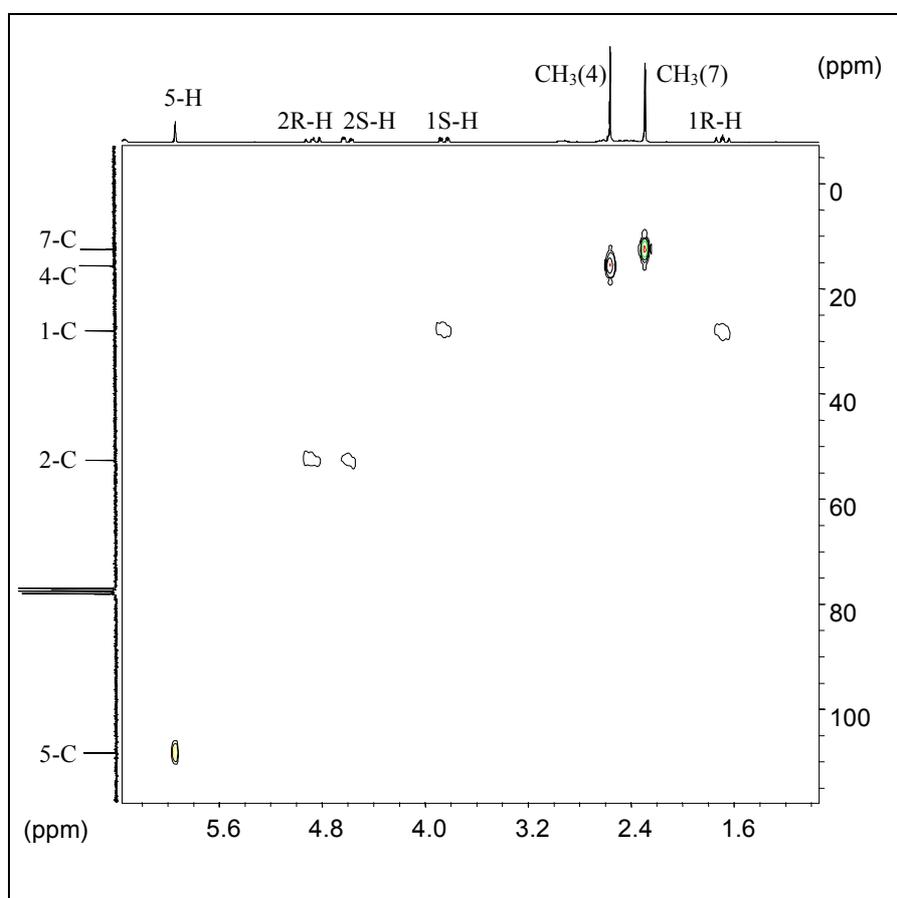


Figura 3.43. Espectro 2D HMQC del complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**).

Los espectros 2D NOESY de los complejos **19-21** y la estructura cristalina del complejo **20** se utilizaron para asignar los hidrógenos 2R-H y 2S-H y los metilos Me(4) y Me(7). Todos los datos experimentales parecen indicar que el comportamiento del complejo **20** en solución y en sólido es similar. Para el complejo **20**, el metilo situado a 2.29 ppm presenta interacción NOE intensa con el doblete de dobletes de dobletes centrado a 4.60

ppm e interacción NOE débil con el doblete de dobletes de dobletes centrado a 4.80 ppm y, por tanto, este metilo se asignó a Me(7). Del estudio de la estructura cristalina de **20** se deduce que el protón más cercano en el espacio al metilo Me(7) es el protón 2S-H (2.502 ppm) y que, por tanto, es el que ha de presentar interacción NOE más intensa. Así, el doblete de dobletes de dobletes centrado a 4.60 ppm se asignó a 2S-H y el centrado a 4.87 ppm a 2R-H. En la Figura 3.44 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro 2D NOESY del complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**).

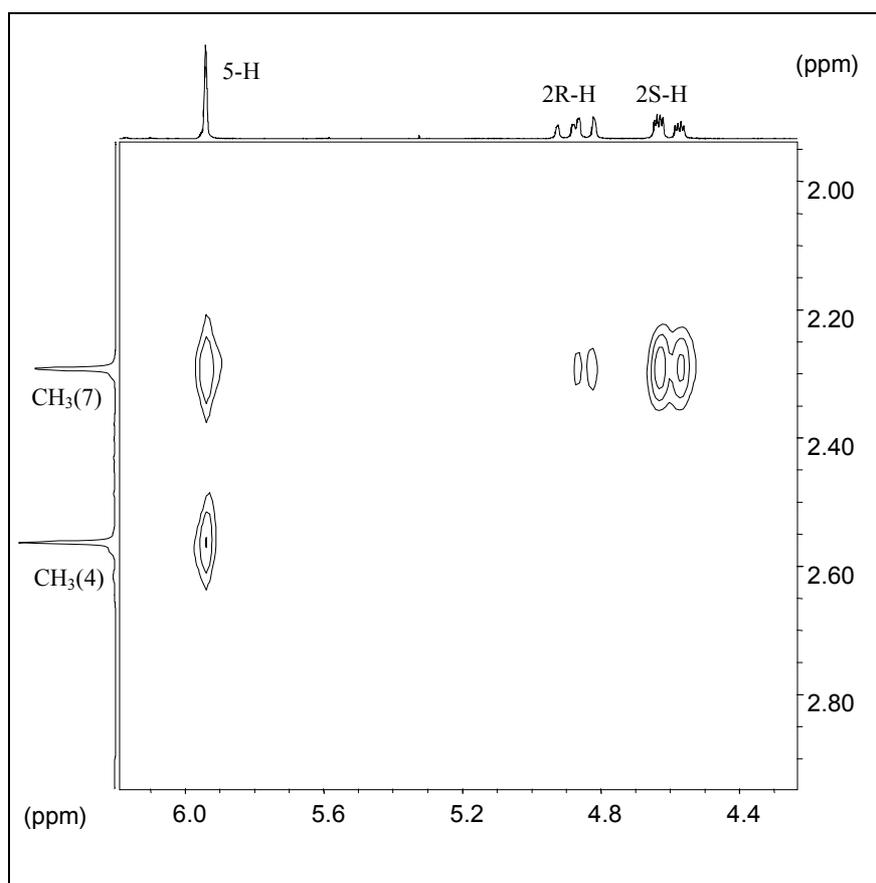


Figura 3.44. Espectro 2D NOESY del complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**).

Se utilizó el programa *gNMR* (Figura 3.45) para calcular los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento entre todos los protones de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}^{139}$ (Tabla 3.7).

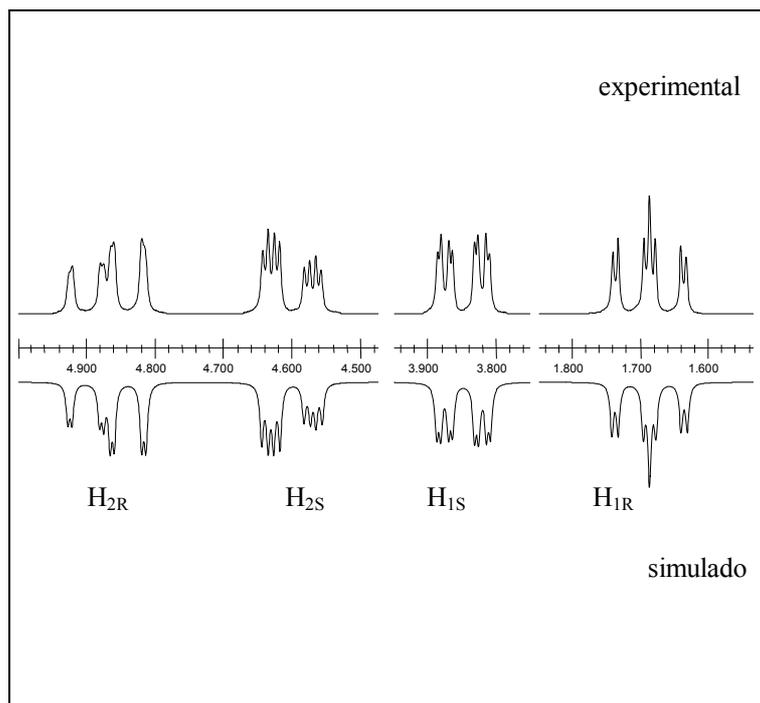


Figura 3.45. Espectros de RMN de ^1H experimental y simulado (con el programa $g\text{NMR}^{139}$) del complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})_2]$ (**20**).

	19	20	21
δ (2S-H)	4.49	4.60	4.27
δ (2R-H)	5.60	4.87	5.00
δ (1R-H)	0.75	1.69	1.67
δ (1S-H)	2.63	3.85	3.97
$^2\text{J}(2\text{R-H}, 2\text{S-H})$	-14.8	-15.4	-14.9
$^2\text{J}(1\text{R-H}, 1\text{S-H})$	-13.2	-13.9	-13.7
$^3\text{J}(1\text{R-H}, 2\text{S-H})$	2.2	2.2	2.1
$^3\text{J}(1\text{S-H}, 2\text{S-H})$	3.7	4.4	4.0
$^3\text{J}(1\text{R-H}, 2\text{R-H})$	11.7	11.7	11.6
$^3\text{J}(1\text{S-H}, 2\text{R-H})$	1.5	1.5	1.8
$^3\text{J}(\text{Pt}, 1\text{R-H})$	-	-	45.0
$^3\text{J}(\text{Pt}, 1\text{S-H})$	-	-	49.8

Tabla 3.7. Datos de RMN de ^1H : desplazamiento químico (δ) en ppm y constantes de acoplamiento (^xJ) ^1H - ^1H y ^{195}Pt - ^1H en Hz para los complejos **19-21**.

Las constantes de acoplamiento de los complejos **19-21** se utilizaron para asignar los protones 1R-H y 1S-H: los valores de estas constantes de acoplamiento son concordantes con la conformación de la cadena NCH₂CH₂S que se muestra en la Figura 3.46, la cual se ve corroborada por la estructura cristalina del complejo **20** (Figura 3.41).

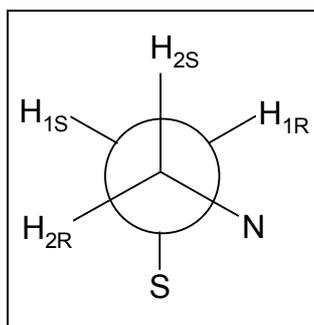


Figura 3.46. Disposición estereoquímica del fragmento NCH₂CH₂S en el complejo [PdCl(μ-med)]₂ (**20**).

Las constantes de acoplamiento geminales (²J) y las constantes de acoplamiento vecinales (³J) 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°¹³⁴. Así, el doblete de dobletes de dobletes que aparece a 1.69 ppm corresponde al hidrógeno 1R-H, mientras que el que aparece a 3.85 ppm corresponde al hidrógeno 1S-H.

3.3.4 Síntesis y caracterización de [NiCl₃(HdedS)] (**22**)

En la síntesis del complejo [NiCl(μ-med)]₂ en acetonitrilo se obtiene siempre como subproducto un complejo cuyos análisis elementales de C, H, N y S son consistentes con la fórmula [NiCl₃(HdedS)] (**22**) (**dedS** = 1,1'-(ditiodietilén)bis(3,5-dimetilpirazol)). El ligando **dedS** es el producto de oxidación de **Hmed**.

Este producto se obtuvo también directamente por reacción de NiCl₂·6H₂O con **Hmed** en proporción 1:1, utilizando acetonitrilo como disolvente y en presencia de oxígeno (Figura 3.47).

El valor de conductividad de soluciones 10⁻³ M de **22** en acetonitrilo (21 Ω⁻¹cm²mol⁻¹) corresponde a una especie no electrolítica. Los valores de conductividad que se encuentran en la bibliografía para soluciones 10⁻³ M en acetonitrilo de especies no electrolíticas son menores que 120 Ω⁻¹cm²mol⁻¹^{132,133}.

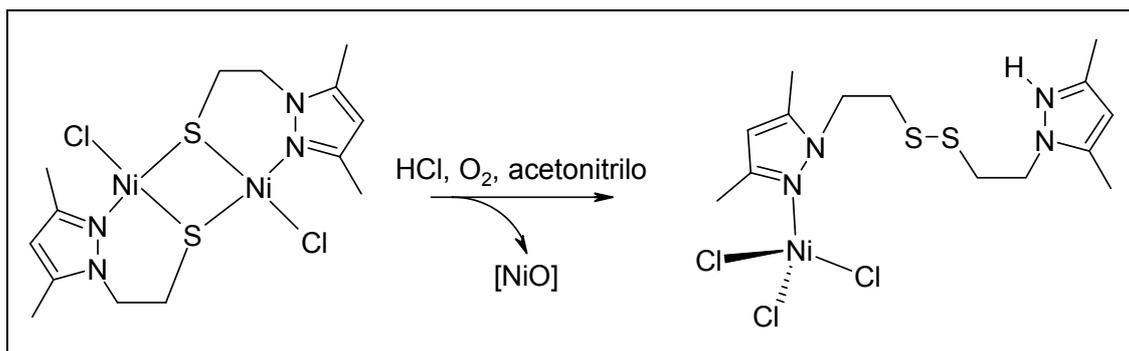


Figura 3.47. Esquema de síntesis del complejo $[\text{NiCl}_3(\text{HdedS})]$ (**22**).

El espectro IR entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ presenta dos bandas atribuibles a la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ y $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$. Una de ellas (1554 cm^{-1}) se encuentra en posiciones típicas de grupos pirazolilo coordinados a un centro metálico. La segunda de ellas (1592 cm^{-1}) se asignó a un grupo pirazolilo protonado. En la Figura 3.48 se muestra el espectro de IR entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ del complejo **22**.

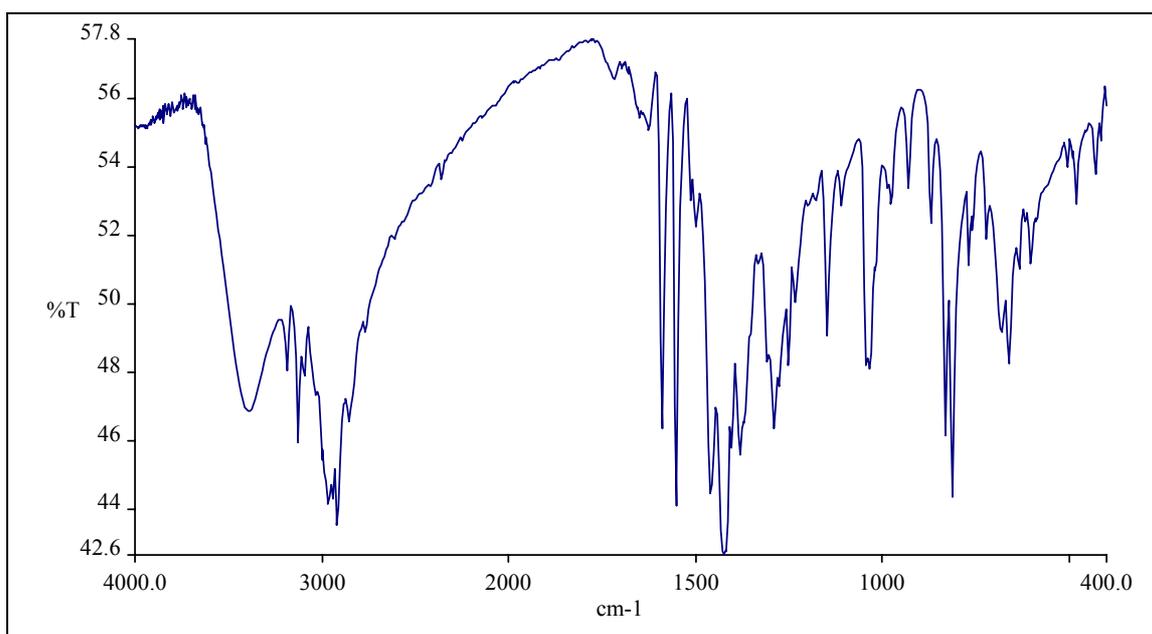


Figura 3.48. Espectro IR entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ del complejo $[\text{NiCl}_3(\text{HdedS})]$ (**22**).

El espectro UV-vis del complejo **22** muestra una banda a 616 nm ($\epsilon = 215\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) atribuible a la transición ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$, característica de complejos de Ni(II) tetraédricos^{152,153}.

3.3.5 Estructura cristalina de $[\text{NiCl}_3(\text{Hded})]$ (**22**)

La estructura cristalina de **22**, tricloro{(3,5-dimetilpirazolini)-(3,5-dimetilpirazolil)-dietildisulfuro}níquel(II), consiste en unidades discretas $[\text{NiCl}_3(\text{Hded})]$ unidas por enlaces de hidrógeno. El ion Ni(II) está coordinado al nitrógeno azina de un anillo pirazólico y a tres ligandos cloruro en una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada con ángulos entre $104.79(9)$ y $119.41(9)^\circ$ (Figura 3.49).

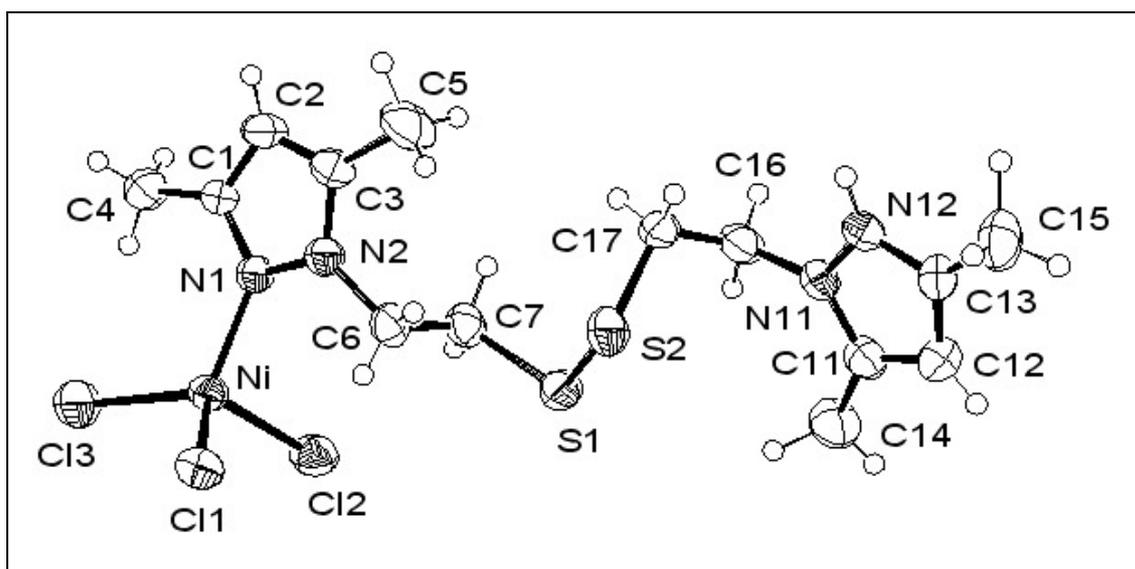


Figura 3.49. Estructura cristalina del complejo $[\text{NiCl}_3(\text{Hded})]$ (**22**).

La distancia Ni-N [$2.011(3)$ Å] es similar y las distancias Ni-Cl [$2.2916(11)$, $2.2492(12)$ y $2.2386(12)$ Å] son mayores que las encontradas en la bibliografía para complejos tetraédricos de Ni(II) con al menos un cloruro y un pirazol coordinados al centro metálico [Ni-N 1.965 - 2.038 Å; Ni-Cl 2.172 - 2.200 Å]^{159,183,184}.

Las distancias Ni-Cl son del mismo orden que las encontradas en la bibliografía para complejos de Ni(II) que contienen un cloruro y un grupo pirazolilo en su estructura, sin importar cual sea su geometría [intervalo de distancias 2.158 - 2.523 Å; distancia media = 2.35 Å]¹³⁸.

El nitrógeno azina del grupo pirazolilo no coordinado al centro metálico se encuentra protonado. La carga positiva se encuentra contrarrestada por la carga negativa que genera el tercer ligando cloruro coordinado al ion Ni(II). Por tanto, en conjunto, el complejo es molecular pero al haber una carga positiva y otra negativa localizadas en la misma unidad se trata de un *zwitterion*. No se ha encontrado ningún complejo en la

bibliografía con entorno NiCl_3N (cloruro terminal). La única estructura que presenta este entorno, pero con uno de los cloruros puente, no pudo ser descrita más a fondo en la publicación correspondiente debido a la baja calidad del cristal¹⁷⁵.

Sí se ha encontrado en la bibliografía un *zwitterion* con entorno CuCl_3N : $[\text{CuCl}_3(\text{daeH})]$ **daeH**= N-(2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil)hidroetilamonio.¹⁸⁵

El complejo $[\text{NiCl}_3(\text{Hdeds})]$ (**22**) presenta enlaces de hidrógeno intermoleculares entre el N(12) de una unidad y el Cl(1) de otra unidad formando cadenas infinitas.

3.3.6 Reactividad del complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**)

A continuación se decidió sustituir los ligandos cloruro en el complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**) por ligandos monodentados (piridina (py) y PPh_3), bidentados (2,2'-bipiridina (bpy) y 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp)) y acetato (que puede actuar como ligando monodentado o bidentado) a fin de cambiar el entorno de coordinación del Pd(II).

La reacción de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_3$ con el ligando 1-(2-mercaptoetil)-3,5-dimetilpirazol (**Hmed**) en acetonitrilo da $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})(\mu\text{-med})]_2$ (**23**) (Figura 3.50).

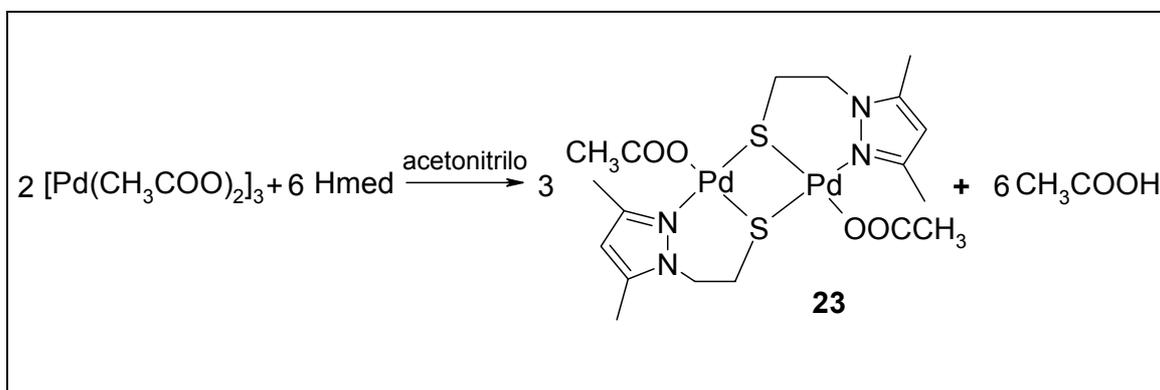


Figura 3.50. Esquema de la síntesis del complejo $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})(\mu\text{-med})]_2$ (**23**).

La reacción de $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**) con AgBF_4 y piridina o trifenilfosfina en proporción 1:2:2 permite obtener los complejos $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{py})]_2(\text{BF}_4)_2$ (**[24](BF₄)₂**) y $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{PPh}_3)]_2(\text{BF}_4)_2$ (**[25](BF₄)₂**) (Figura 3.51). Se utilizó una mezcla de metanol y CH_2Cl_2 1:1 como disolvente.

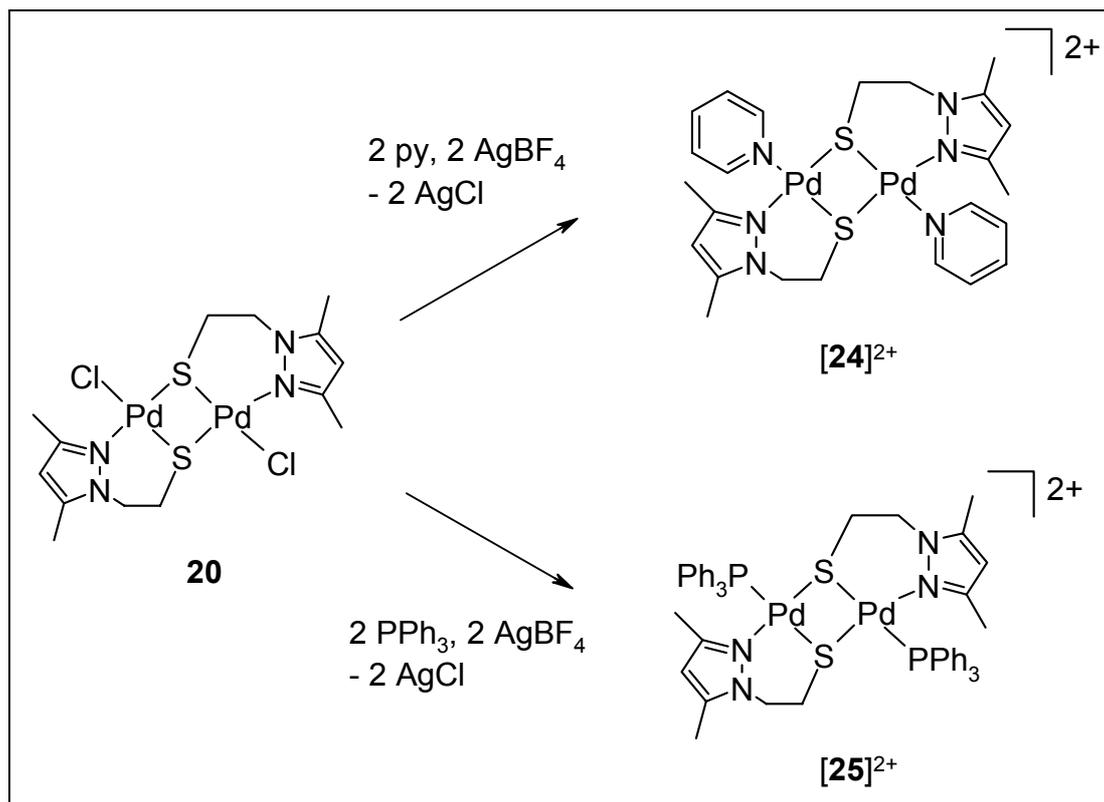


Figura 3.51. Esquema de la síntesis de los complejos $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{py})_2](\text{BF}_4)_2$ (**[24]** $(\text{BF}_4)_2$) y $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ (**[25]** $(\text{BF}_4)_2$).

La síntesis de $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{bpy})](\text{BF}_4)$ (**[26a]** (BF_4)) se llevó a cabo en una mezcla de metanol y CH_2Cl_2 (1:1) por reacción de $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ (**20**), AgBF_4 y 2,2'-bipiridina en proporción 1:2:2. Este producto no se pudo aislar y la caracterización se hizo por RMN de ^1H y espectrometría de masas por *electrospray*. El sólido formado en la precipitación de **[26a]** (BF_4) es $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{bpy})]_2(\text{BF}_4)_2$ (**[26b]** $(\text{BF}_4)_2$) (Figura 3.52).

La reacción de $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\text{BF}_4)_2$ con 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp) en proporción 1:2 utilizando metanol y CH_2Cl_2 (1:1) como disolvente da lugar a una mezcla 2:1 de $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{dppp})](\text{BF}_4)$ (**[27a]** (BF_4)) y $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{dppp})]_2(\text{BF}_4)_2$ (**[27b]** $(\text{BF}_4)_2$) (Figura 3.52).

Como resumen, en la Tabla 3.8 se presentan todos los complejos obtenidos por sustitución de los iones cloruro en el complejo **20** por ligandos mono y bidentados. Los análisis elementales de C, H, N y S de estos complejos (excepto los de **[26a]** (BF_4) y **[27a]** (BF_4) que no pudieron aislarse como sólidos puros) están de acuerdo con las fórmulas propuestas.

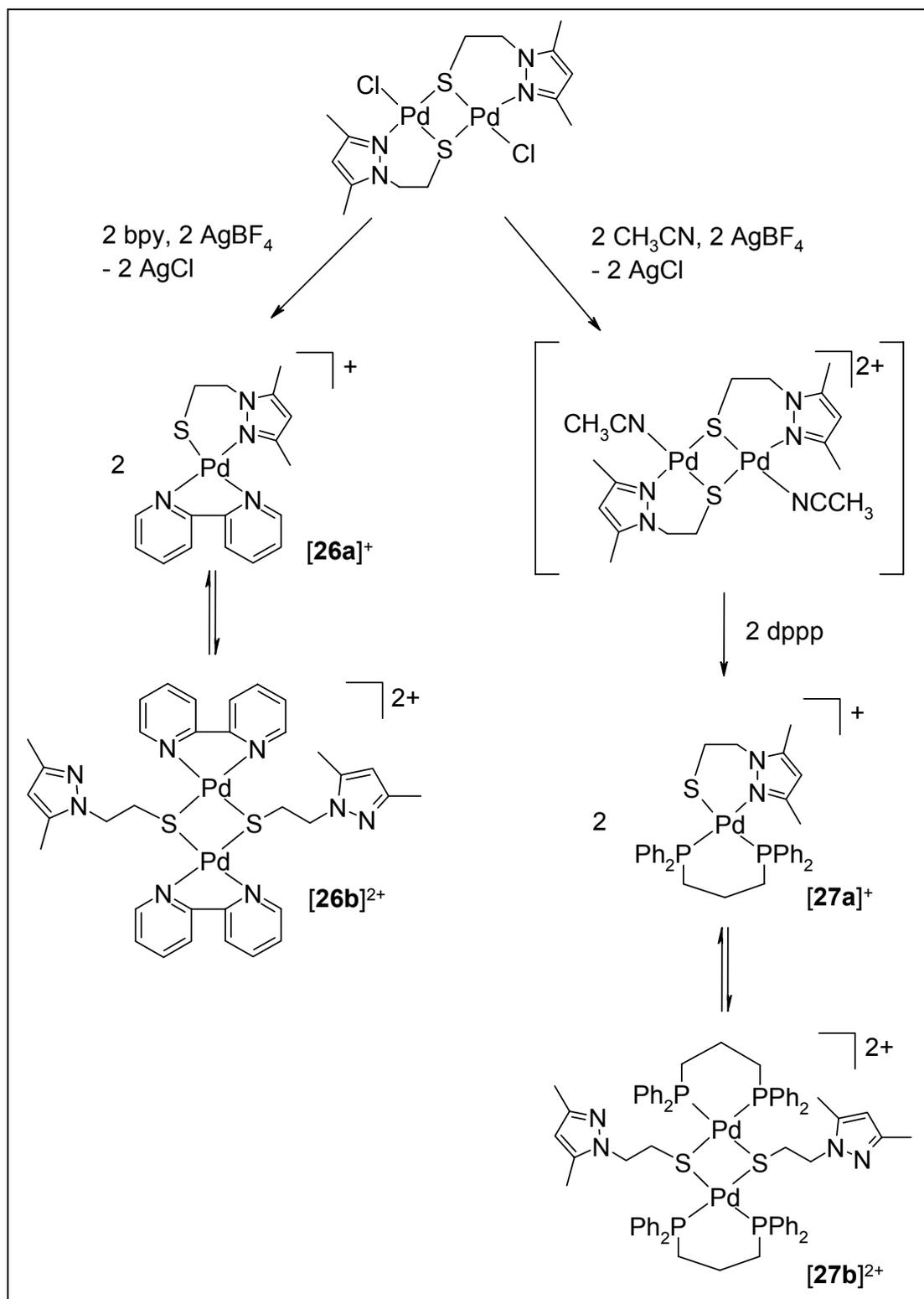


Figura 3.52. Esquema de la síntesis de los complejos [Pd(μ -med)(bpy)](BF₄) ([26a](BF₄)), [Pd(μ -med)(bpy)]₂(BF₄)₂ ([26b](BF₄)₂), [Pd(μ -med)(dppp)](BF₄) ([27a](BF₄)) y [Pd(μ -med)(dppp)]₂(BF₄)₂ ([27b](BF₄)₂).

Ligando	Complejo
CH ₃ COO ⁻	[Pd(CH ₃ COO)(μ-med)] ₂ (23)
piridina (py)	[Pd(μ-med)(py)] ₂ (BF ₄) ₂ ([24] (BF ₄) ₂)
trifenilfosfina (PPh ₃)	[Pd(μ-med)(PPh ₃)] ₂ (BF ₄) ₂ ([25] (BF ₄) ₂)
bipiridina (bpy)	[Pd(μ-med)(bpy)](BF ₄) ([26a] (BF ₄)) y [Pd(μ-med)(bpy)] ₂ (BF ₄) ₂ ([26b] (BF ₄) ₂)
1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp)	[Pd(μ-med)(dppp)](BF ₄) ([27a] (BF ₄)) y [Pd(μ-med)(dppp)] ₂ (BF ₄) ₂ ([27b] (BF ₄) ₂)

Tabla 3.8. Reactividad del complejo [PdCl(μ-med)]₂ (**20**).

El valor de conductividad de soluciones 10⁻³ M de [Pd(CH₃COO)(μ-med)]₂ (**23**) en acetonitrilo (2 Ω⁻¹cm²mol⁻¹) es concordante con la naturaleza no electrolítica del complejo. Los valores de conductividad de soluciones 10⁻³ M de [Pd(μ-med)(py)]₂(BF₄)₂ (**[24]**(BF₄)₂) y [Pd(μ-med)(PPh₃)]₂(BF₄)₂ (**[25]**(BF₄)₂) en acetonitrilo (278 y 263 Ω⁻¹cm²mol⁻¹, respectivamente) sugieren que se trata de electrolitos 2:1. Los valores de conductividad que se encuentran en la bibliografía para soluciones 10⁻³ M de especies no electrolito en acetonitrilo son menores a 120 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ y para electrolitos 2:1 los valores de conductividad están entre 220 y 300 Ω⁻¹cm²mol⁻¹)^{132,133}. Al obtener más de un producto en la síntesis de **[26]**(BF₄)_x y **[27]**(BF₄)_x no se midió su conductividad.

Los espectros de IR entre 4000-400 cm⁻¹ de **23**-**[25]**(BF₄)₂, **[26b]**(BF₄)₂ y **[27b]**(BF₄)₂ son similares al del complejo **20**. En ninguno de ellos se observa la banda atribuible a la vibración ν(S-H), presente en el ligando libre a 2543 cm⁻¹, lo que indica que el ligando actúa como tiolato^{134,135}. En todos ellos se observa la presencia de las bandas atribuibles a las vibraciones ν(C=C)_{ar} y ν(C=N)_{ar} del anillo pirazólico entre 1555 y 1551 cm⁻¹ y δ(C-H)_{oop} entre 783 y 692 cm⁻¹.

Para el complejo **23** se observan, además, las bandas de vibración de tensión asimétrica (1617 cm⁻¹) y simétrica (1370 cm⁻¹) del anión acetato. La separación entre estas dos bandas (Δ = ν_{as}(OCO)- ν_s(OCO) = 247 cm⁻¹) sugiere la presencia de acetatos

monodentados en el complejo **23**^{186,187}. En la Figura 3.53 se muestra el espectro de IR entre 4000-400 cm^{-1} del complejo $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})(\mu\text{-med})]_2$ (**23**).

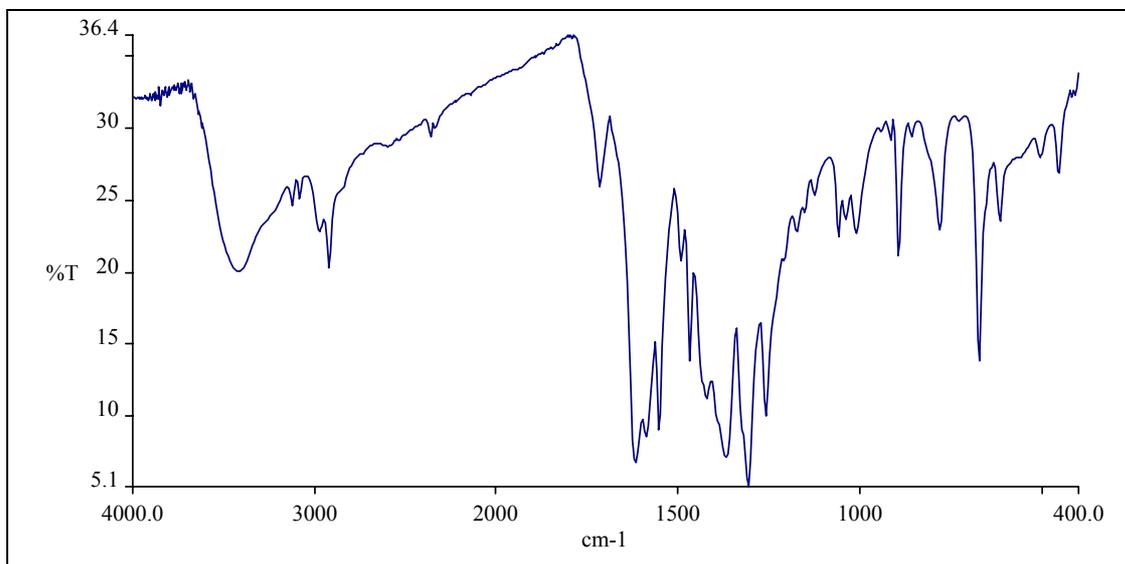


Figura 3.53. Espectro IR entre 4000-400 cm^{-1} del complejo $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})(\mu\text{-med})]_2$ (**23**)

Para los complejos **[24]**(BF_4)₂ y **[26b]**(BF_4)₂ se observa, además de la banda $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ y $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ del anillo pirazólico, la banda atribuible a la vibración $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ y $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ de la piridina (1606 cm^{-1}) y la bipyridina (1601 cm^{-1}), respectivamente. En la Figura 3.54 se muestra el espectro de IR entre 4000-400 cm^{-1} del complejo $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{py})]_2(\text{BF}_4)_2$ (**[24]**(BF_4)₂).

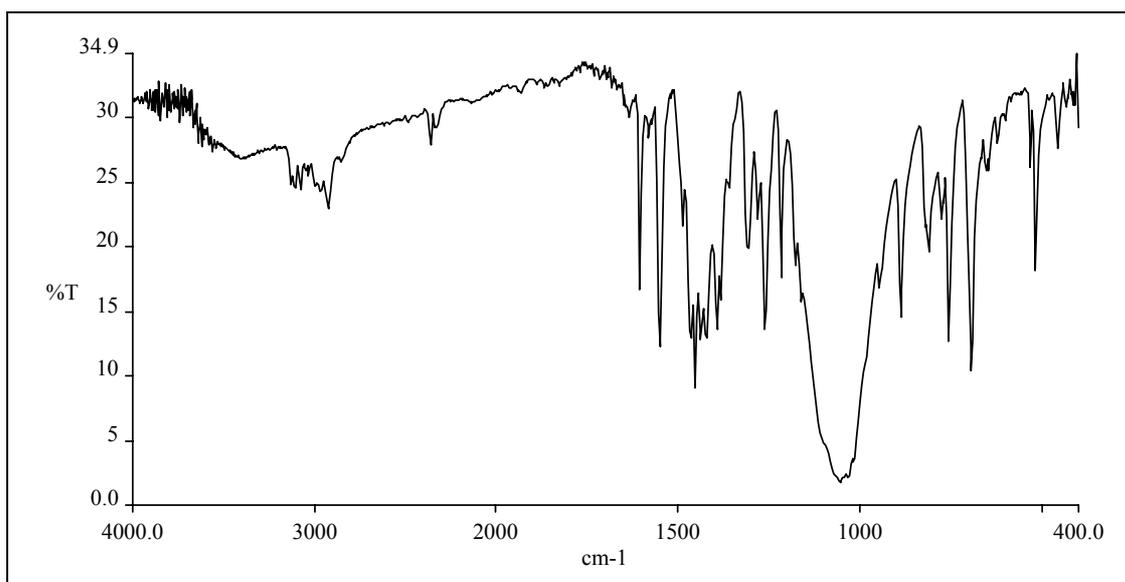


Figura 3.54. Espectro IR entre 4000-400 cm^{-1} del complejo $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{py})]_2(\text{BF}_4)_2$ (**[24]**(BF_4)₂).

Los espectros de IR entre $650\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ de **23**-**[25]**(BF₄)₂, **[26b]**(BF₄)₂ y **[27b]**(BF₄)₂ presentan bandas atribuibles a la vibración $\nu(\text{Pd-S})$ entre $301\text{-}280\text{ cm}^{-1}$. Por su parte, los complejos **23**-**[25]**(BF₄)₂ presentan una banda asignable a la vibración $\nu(\text{Pd-N}_{\text{pz}})$ entre $459\text{-}450\text{ cm}^{-1}$. En el complejo **[26b]**(BF₄)₂ aparecen dos bandas a 458 y 453 cm^{-1} , los cuales se asignan a la vibración $\nu(\text{Pd-N}_{\text{bpy}})$ y no a la vibración $\nu(\text{Pd-N}_{\text{pz}})$ porque, como se explicará en la descripción de la estructura cristalina de **[26b]**(BF₄)₂·0.5CH₃OH (página 81), los grupos pirazolilo se encuentran descoordinados del centro metálico. Para los complejos **23**, **[25]**(BF₄)₂ y **[27b]**(BF₄)₂ se asignaron además las vibraciones $\nu(\text{Pd-O})$ (511 cm^{-1}) y $\nu(\text{Pd-P})$ (310 y 302 cm^{-1}), respectivamente^{136,137}. Se pudo resolver por difracción de rayos X de monocristal la estructura cristalina de los complejos **[25]**(BF₄)₂·2CH₃CN y **[26b]**(BF₄)₂·0.5CH₃OH.

3.3.7 Estructura cristalina de **[Pd(μ-med)(PPh₃)₂(BF₄)₂·2CH₃CN** (**[25]**(BF₄)₂·2CH₃CN) y **[Pd(μ-med)(bpy)]₂(BF₄)₂·0.5CH₃OH** (**[26b]**(BF₄)₂·0.5CH₃OH)

Las estructuras cristalinas de **[25]**(BF₄)₂·2CH₃CN, tetrafluoroborato de bis[μ-(1-mercaptoetil)-3,5-dimetilpirazolato-N,S:S](trifenilfosfino)]paladio(II), (Figura 3.55) y **[26b]**(BF₄)₂·0.5CH₃OH, tetrafluoroborato de bis[μ-(1-mercaptoetil)-3,5-dimetilpirazolato-S:S](2,2'-bipiridina)]paladio(II), (Figura 3.56) consisten en unidades dinucleares catiónicas ([Pd(μ-med)(PPh₃)₂]²⁺ y [Pd(μ-med)(bpy)]₂²⁺, respectivamente), aniones BF₄⁻ y moléculas de disolvente (acetonitrilo y metanol, respectivamente).

En las dos estructuras los grupos tiolato de dos ligandos pirazólicos hacen puente entre dos átomos de Pd(II). La disposición de los grupos alquiltiolato (RS⁻) en **[25]**²⁺ es *anti* y en **[26b]**²⁺ *syn exo*. Éste último muestra la misma disposición que el complejo **20**. La geometría entorno al Pd(II) en las dos estructuras es planocuadrada distorsionada. En **[25]**²⁺ cada uno de los grupos pirazolilo se une a uno de los centros metálicos, actuando el ligando como un quelato N_{pz}-S, mientras que en **[26b]**²⁺ los dos grupos pirazolilo se encuentran descoordinados de los átomos de Pd(II). En **[25]**²⁺ la coordinación planocuadrada de cada Pd(II) se completa con una trifenilfosfina y en **[26b]**²⁺ con un ligando 2,2'-bipiridina. La estructura cristalina de **[25]**(BF₄)₂·2CH₃CN contiene un centro de inversión situado en el centro del anillo de cuatro miembros.

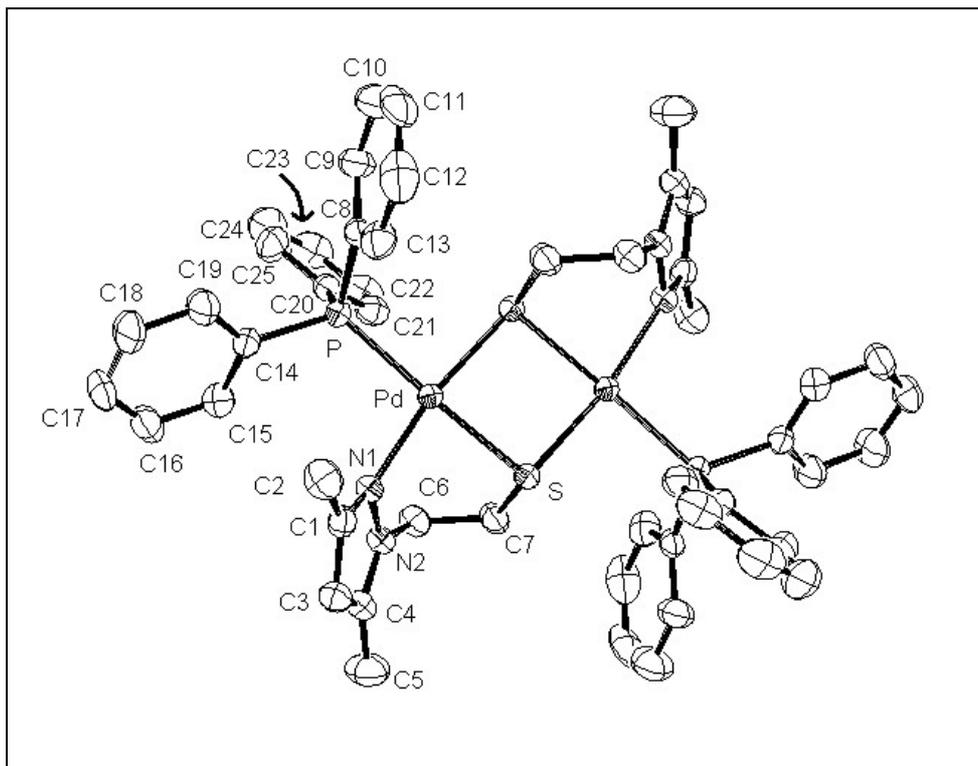


Figura 3.55. Estructura cristalina del catión $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ ($[\mathbf{25}]^{2+}$).

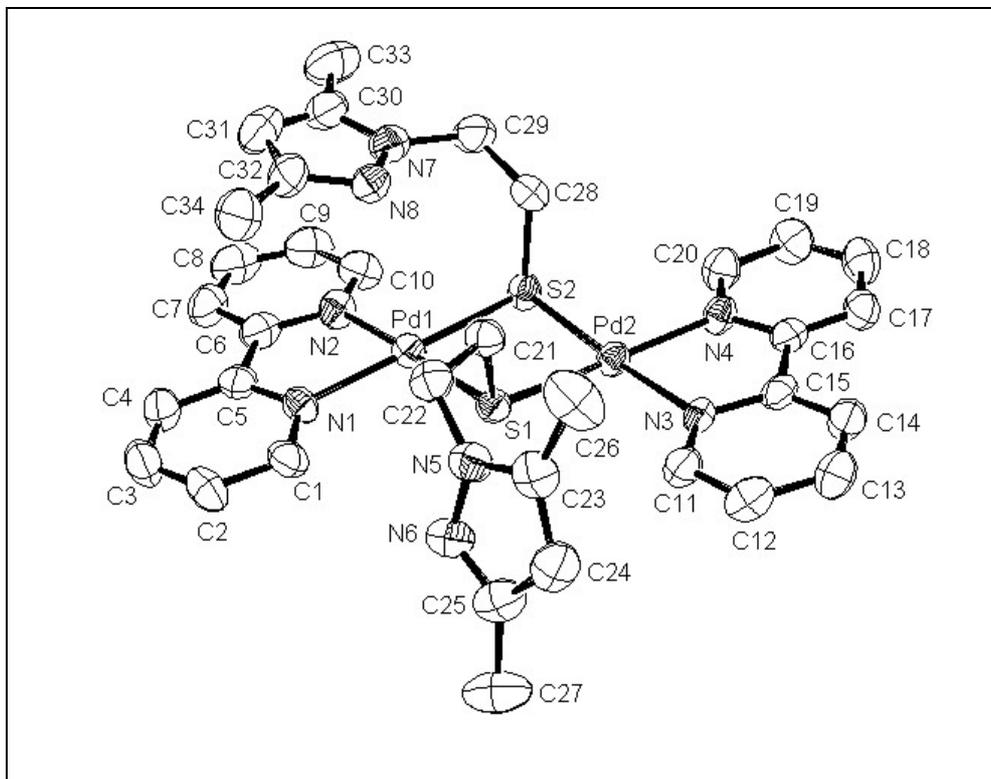


Figura 3.56. Estructura cristalina del complejo $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{bpy})_2]^{2+}$ ($[\mathbf{26b}]^{2+}$).

La distorsión tetraédrica de la geometría planocuadrada se observa en la separación máxima de los átomos coordinados al Pd(II) respecto al plano de coordinación medio. Estas desviaciones son de $-0.036(1)$ Å para S y $+0.035(3)$ Å para N(1) en $[\mathbf{25}]^{2+}$. En $[\mathbf{26b}]^{2+}$ son de $\pm 0.025(5)$ Å para los átomos de nitrógeno y $\pm 0.022(1)$ Å para los átomos de azufre en el Pd(1) y $\pm 0.018(4)$ Å para los átomos de nitrógeno y $\pm 0.016(1)$ Å para los átomos de azufre en el Pd(2).

Las distancias Pd-S [$2.2972(10)$ - $2.3646(9)$ Å en $[\mathbf{25}]^{2+}$ y $2.2841(10)$ - $2.2906(11)$ Å en $[\mathbf{26b}]^{2+}$] y Pd-N(pz) [$2.060(3)$ Å en $[\mathbf{25}]^{2+}$] son del mismo orden que las encontradas para el complejo **20** y para el resto de complejos dinucleares de Pd(II) descritos en la bibliografía con entorno PdCINS₂¹⁷⁹⁻¹⁸². Por su parte, la distancia Pd-P en $[\mathbf{25}]^{2+}$ [$2.2936(9)$ Å] es similar a las encontradas en la bibliografía para complejos dinucleares de Pd(II) con entorno PdPS₂X (P trifenilfosfina, S tiolato puente y X cloruro o tiolato)¹⁸⁸⁻¹⁹². Las distancias Pd-N_{bpy} en $[\mathbf{26b}]^{2+}$ [$2.064(4)$ - $2.078(3)$ Å] son similares a las encontradas en la bibliografía para complejos de Pd(II) con ligandos 2,2'-bipiridina [intervalo de distancias: 1.856-2.272 Å; distancia media: 2.07 Å]¹³⁸.

Los grupos tiolato forman un metalociclo de cuatro miembros Pd₂S₂ en cada uno de los complejos. El metalociclo del catión $[\mathbf{25}]^{2+}$, a diferencia del de $[\mathbf{26b}]^{2+}$, es plano. Las distancias Pd...Pd [$3.4159(5)$ Å en $[\mathbf{25}]^{2+}$ y $3.4369(5)$ Å en $[\mathbf{26b}]^{2+}$] y S...S [$3.1729(4)$ Å en $[\mathbf{25}]^{2+}$ y $3.0002(17)$ Å en $[\mathbf{26b}]^{2+}$] son mayores que las encontradas para el complejo **20**. Estas distancias son consistentes con el ángulo diedro (α) que hay entre los planos PdNS₂X (X = P en $[\mathbf{25}]^{2+}$, $\alpha = 0^\circ$ y X = N en $[\mathbf{26b}]^{2+}$, $\alpha = 8.16(5)^\circ$). Estos ángulos diedros son menores que el encontrado para el complejo **20** ($\alpha = 54.84(4)^\circ$), lo que provoca que la distancia entre los átomos de azufre sea mayor.

La estructura del catión $[\mathbf{25}]^{2+}$, además del anillo de cuatro miembros Pd₂S₂, contiene un metalociclo de seis miembros PdNNCCS con conformación de nave asimétrica. El ángulo quelato N(1)-Pd-S(a) es de $84.12(9)^\circ$, menor que los encontrados para el complejo **20** [$91.51(10)^\circ$ y $92.06(9)^\circ$], probablemente debido a problemas estéricos ocasionados por la trifenilfosfina. La estructura cristalina de $[\mathbf{26b}]^{2+}$ presenta dos metalociclos de cinco miembros PdNCCN, formados al quelatar los ligandos 2,2'-bipiridina. La conformación del metalociclo Pd(1)-N(1)-C(5)-C(6)-N(2) es de sobre distorsionado¹⁹³, mientras que el anillo Pd(2)-N(3)-C(15)-C(16)-N(4) es plano (Figura 3.56). Los ángulos quelato N(1)-Pd(1)-N(2) y N(3)-Pd(2)-N(4), $80.13(15)^\circ$ y $80.09(13)^\circ$,

respectivamente, son similares a los encontrados en la bibliografía para complejos de Pd(II) con ligandos 2,2'-bipiridina¹³⁸.

3.3.8 Estudio de RMN

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **23** y **[25](BF₄)₂** fueron registrados en CDCl₃ y los de **[24](BF₄)₂** en acetonitrilo deuterado. En las siguientes figuras se muestran los espectros de RMN de ^1H (Figura 3.57) y RMN de ^{13}C (Figura 3.58) del complejo **[Pd(μ-med)(CH₃COO)]₂** (**23**).

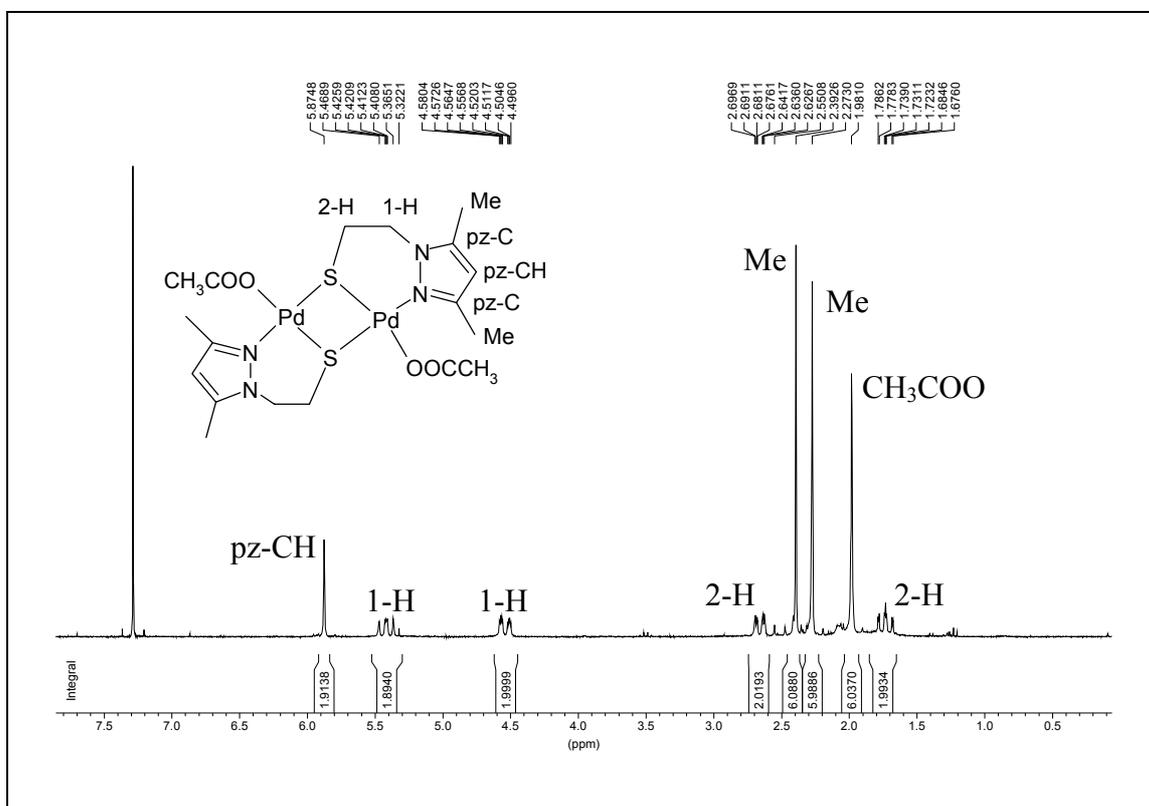


Figura 3.57. Espectro de RMN de ^1H del complejo **[Pd(μ-med)(CH₃COO)]₂** (**23**).

Para estos tres complejos, el espectro de RMN de ^1H presenta cuatro dobletes de dobletes, los cuales se asignan uno a cada hidrógeno de la cadena NCH₂CH₂S. Esto es debido, como ocurre en el complejo **20**, a la rigidez del ligando **med** en **23**-**[25](BF₄)₂** y, por tanto, sugiere una coordinación similar a la encontrada para el complejo **20** (página 67). Esta suposición se ve confirmada con la estructura cristalina del compuesto **[24](BF₄)₂** (página 81): el ligando pirazol-tiolato hace puente

entre dos átomos de Pd(II) a través del azufre y, además, se une a uno de estos centros metálicos a través del nitrógeno azina del anillo pirazólico.

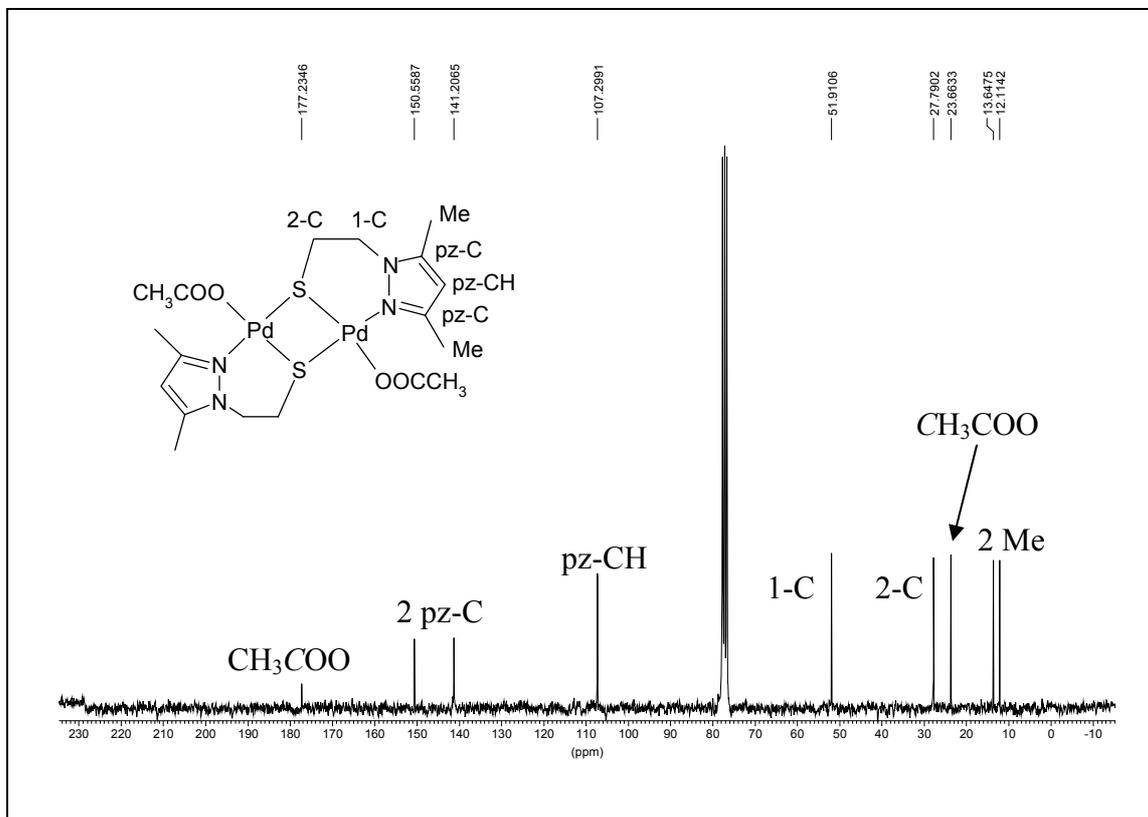


Figura 3.58. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ (**23**).

El espectro 2D HMQC de **23**-**[25]**(BF_4)₂ se utilizó para asignar los dos dobletes de dobletes que aparecen a δ mayores a 1-H y los dos que aparecen a δ menores a 2-H. En la Figura 3.59 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro 2D HMQC del complejo $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ (**23**).

Con la ayuda del programa informático *gNMR*¹³⁹ se obtuvieron las constantes de acoplamiento de los complejos **23** y **[24]**(BF_4)₂. La simulación del espectro de **[25]**(BF_4)₂, que hubiera permitido calcular sus constantes de acoplamiento, no se pudo realizar debido a que las señales correspondientes a la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ de este complejo aparecen como bandas anchas.

Los valores de los desplazamientos químicos, así como los de las constantes de acoplamiento calculadas se muestran en la Tabla 3.9.

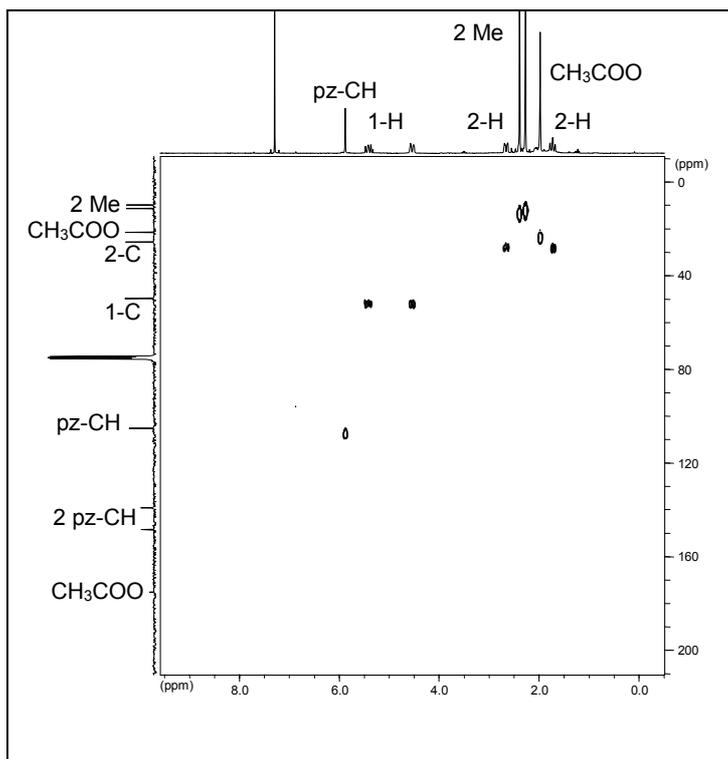


Figura 3.59. Espectro 2D HMQC del complejo $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{CH}_3\text{COO})]_2$ (**23**).

	23	[24](BF₄)₂
δ H (1-H)	4.52, 5.39	4.53, 4.98
δ H (2-H)	1.71, 2.63	1.55, 2.00
$^2\text{J}(2\text{R},2\text{S})$	-13.8	-14.6
$^2\text{J}(1\text{R},1\text{S})$	-15.2	-15.3
$^3\text{J}(1\text{R},2\text{S}), ^3\text{J}(1\text{S},2\text{S}),$ $^3\text{J}(1\text{R},2\text{R}), ^3\text{J}(1\text{S},2\text{R})$	2.1, 11.8, 3.9, 1.6	11.9, 2.1, 1.3, 3.9

Tabla 3.9. Datos de RMN de ^1H : desplazamiento químico (δ) en ppm y constantes de acoplamiento (^xJ) ^1H - ^1H en Hz para los complejos **23** y **[24](BF₄)₂**.

Las señales que aparecen en el espectro de RMN de ^1H del complejo **[26b](BF₄)₂** (registrado en CDCl_3) no explican la no coordinación del ligando pirazólico en la estructura cristalina de este complejo. Es en el espectro de RMN de ^1H donde aparecen los cuatro dobletes de dobletes de dobletes típicos de una coordinación N,S del ligando pirazólico, la cual confiere rigidez al ligando y hace que los hidrógenos de los metilenos de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ sean diastereotópicos. En la estructura cristalina, sin embargo,

los grupos pirazolilo se encuentran descoordinados del centro metálico y la cadena NCH₂CH₂S debería presentar rotación libre. Esto haría que los hidrógenos de la cadena NCH₂CH₂S no fueran diastereotópicos.

En el espectro de masas por *electrospray* del complejo [26](BF₄)_x (x = 1,2) en acetonitrilo sólo se observa el catión mononuclear [Pd(μ-med)(bpy)]⁺ (Figura 3.60).

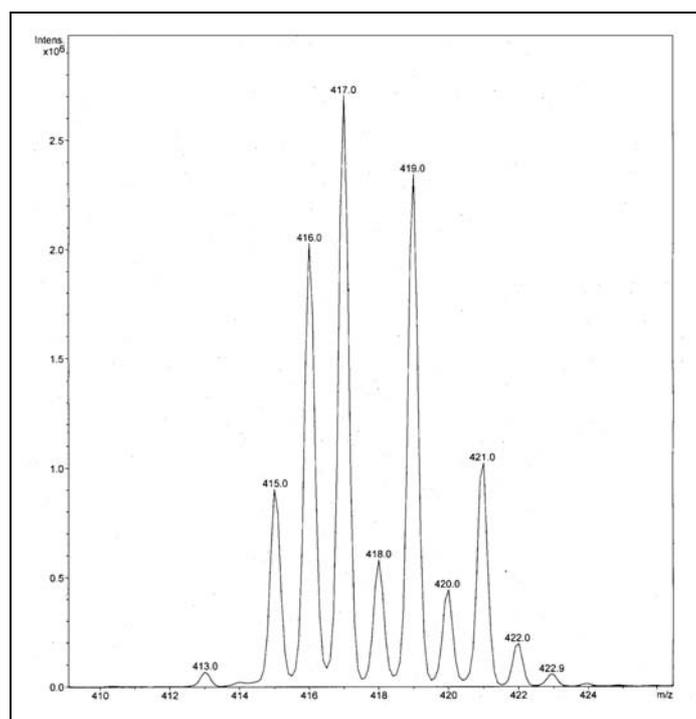


Figura 3.60. Espectro de masas por *electrospray* del complejo [Pd(μ-med)(bpy)]⁺ ([26a]⁺).

El espectro de RMN de ¹H de [26](BF₄)_x es concordante con la estructura molecular de [26a](BF₄) (Figura 3.52). Se trata de un complejo mononuclear de Pd(II) en el que el ligando se coordina al centro metálico a través de los grupos tiolato y pirazolilo. La rigidez de este tipo de coordinación provoca que los hidrógenos de la cadena NCH₂CH₂S sean diastereotópicos y que aparezca cada uno de ellos como un doblete de dobletes. La variación de la temperatura no tiene ningún efecto en el espectro de RMN de ¹H. Un comportamiento similar se observó para el complejo [27](BF₄)_x (x = 1, 2). El espectro de RMN de ³¹P{¹H} en acetonitrilo deuterado presenta un singulete a 10.2 ppm (asignado a [Pd(μ-med)(dppp)]₂²⁺ ([27b]²⁺)) y dos dobletes centrados en 0.2 y 13.5 ppm con ²J = 51.5 Hz (asignados a [Pd(μ-med)(dppp)]⁺ ([27a]⁺) (Figura 3.61).

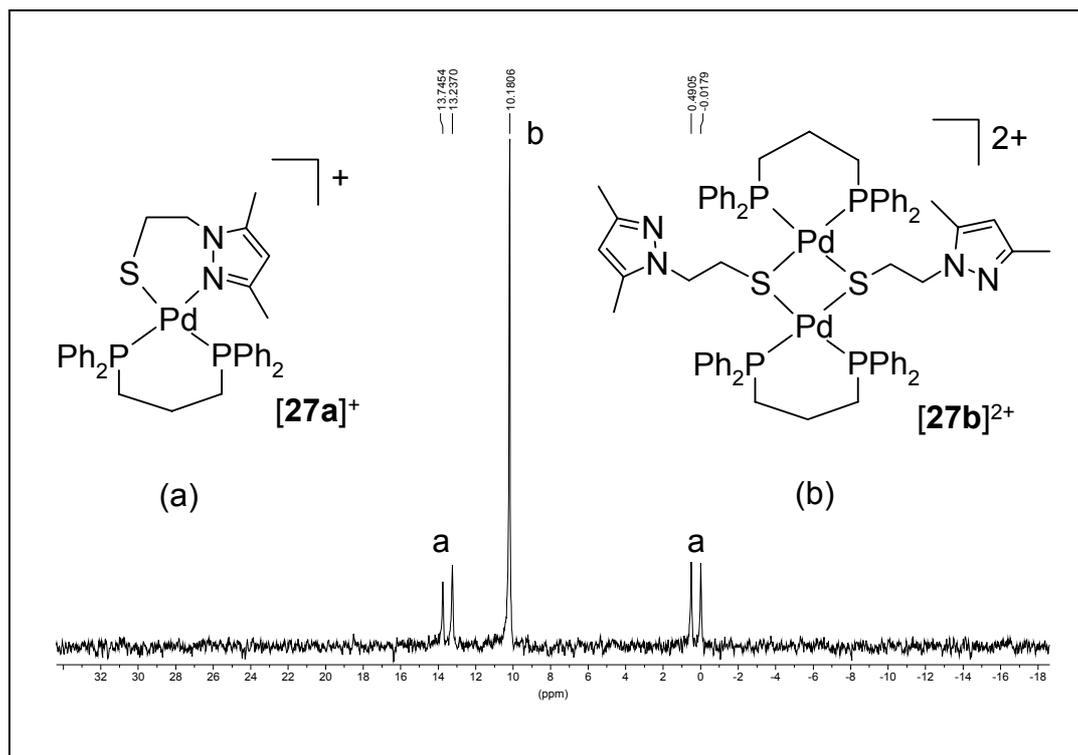


Figura 3.61. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\mathbf{27a}](\text{BF}_4)$ y $[\mathbf{27b}](\text{BF}_4)_2$.

En el espectro de masas por *electrospray* de la mezcla de $[\mathbf{27a}]^+$ y $[\mathbf{27b}]^{2+}$ en acetonitrilo a 573 K sólo se observa la presencia del catión mononuclear $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{dppp})]^+$ (Figura 3.62).

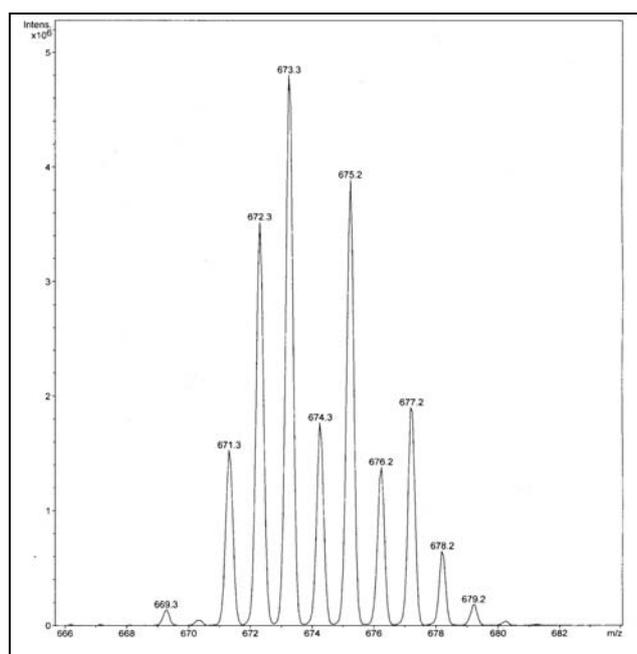


Figura 3.62. Espectro de masas por *electrospray* del complejo $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{dppp})]^+$ ($[\mathbf{27a}]^+$).

Esto parece indicar que un cambio de temperatura provoca un cambio en la proporción de $[27a]^+$ y $[27b]^{2+}$. Para comprobar el efecto de la temperatura se registraron espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ y 1H a temperatura variable en acetonitrilo deuterado. A 343 K, la relación inicial 1:1 $[27a]^+:[27b]^{2+}$ se desplaza a 4:1. Al bajar la temperatura de nuevo a 298 K, la relación vuelve a ser 1:1. Esto sugiere que hay un equilibrio dinámico entre las dos especies, el cual depende de la temperatura. Así, a 243 K se obtuvo $[27b]^{2+}$ puro como microcristales amarillos (83% de rendimiento). Al disolver estos cristales en CD_2Cl_2 a 298 K se vuelve a obtener la mezcla inicial 1:1 de $[27a]^+$ y $[27b]^{2+}$.

3.3.9 Reactividad de $[26](BF_4)_x$ y $[27](BF_4)_x$ ($x = 1, 2$)

A continuación se estudió la reactividad de $[26b]^{2+}$ y $[27b]^{2+}$ con $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ en proporción 1:1 con el fin de conseguir que los grupos pirazolilo descoordinados se coordinasen a un tercer átomo de Pd(II).

Así, en la reacción de $[26](BF_4)_x$ y $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ en CH_2Cl_2 se obtiene un sólido cuyos análisis elementales de C, H, N y S son consistentes con la fórmula $[Pd_3Cl_2(\mu-med)_2(bpy)_2](BF_4)_2$ ($[28](BF_4)_2$) (Figura 3.63).

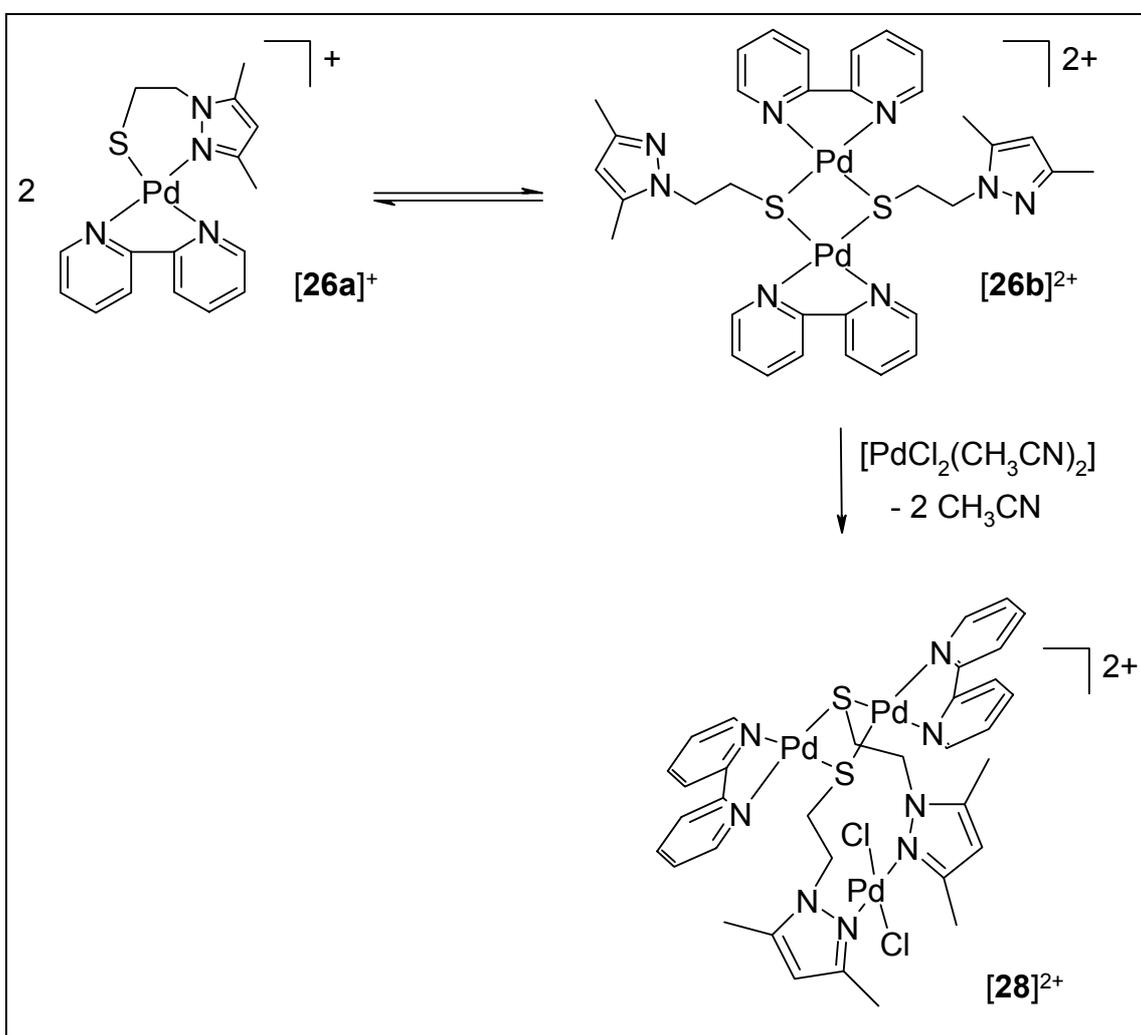


Figura 3.63. Esquema de la síntesis del complejo $[Pd_3Cl_2(\mu-med)_2(bpy)_2](BF_4)_2$ ($[28](BF_4)_2$).

El valor de conductividad para este complejo ($266 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$) es también consistente con un electrolito 2:1 y el espectro de IR entre 650 y $250 cm^{-1}$ presenta bandas atribuibles a las vibraciones $\nu(Pd-N)$ (pz y bpy) a $417 cm^{-1}$, $\nu(Pd-Cl)$ a $348 cm^{-1}$ y $\nu(Pd-$

S) a 279 cm^{-1} ^{136,137}. El espectro de masas por *electrospray* muestra la masa molecular correspondiente al catión $\{[28]\cdot\text{BF}_4\}^+$.

Por reacción de la mezcla de $[27a]^+$ y $[27b]^{2+}$ con $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en CH_2Cl_2 (Figura 3.64) se obtiene una mezcla de dos complejos con desplazamientos químicos de 7.5 y 12.6 ppm en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En la Figura 3.65 se muestra el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del crudo de reacción.

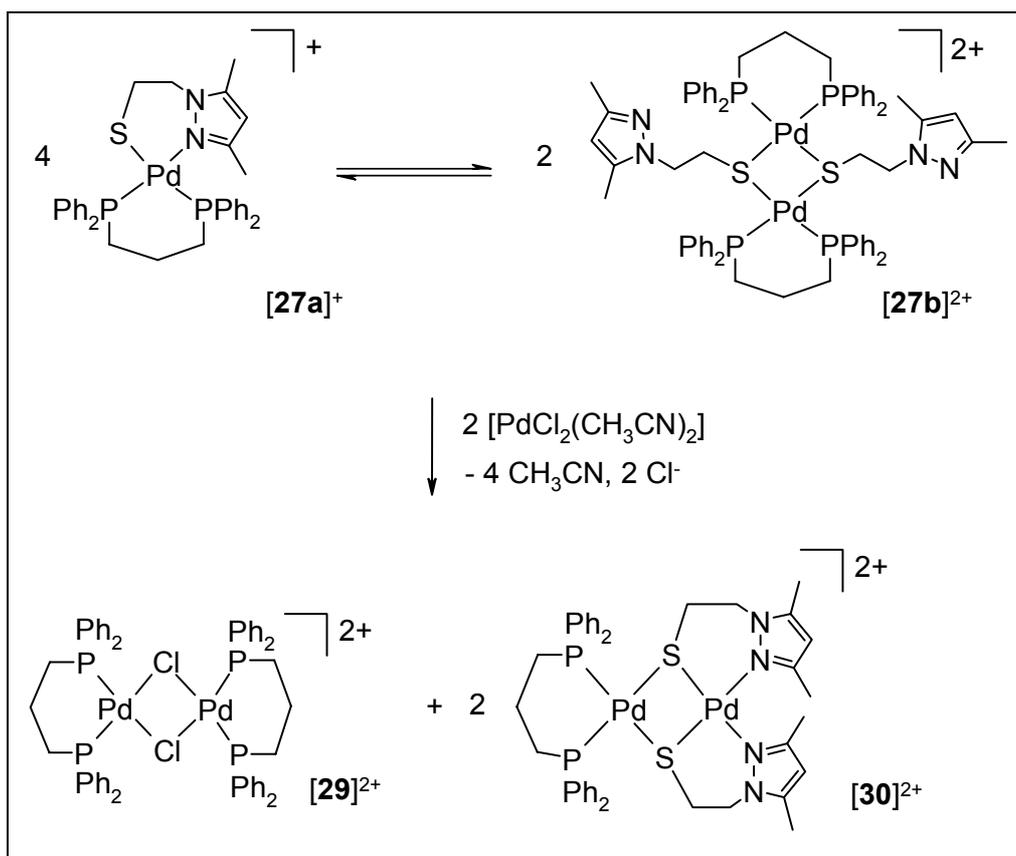


Figura 3.64. Esquema de síntesis de los complejos $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{dppp})]_2(\text{BF}_4)_2$ ($[29](\text{BF}_4)_2$) y $[\text{Pd}_2(\mu\text{-med})_2(\text{dppp})]^{2+}$ ($[30]^{2+}$).

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, el singulete que aparece a $\delta = 12.6$ ppm se corresponde con el complejo $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{dppp})]_2(\text{BF}_4)_2$ ($[29](\text{BF}_4)_2$). Este complejo se obtiene por recristalización de la mezcla de $[29]^{2+}$ y $[30]^{2+}$ en CH_2Cl_2 :diel éter (1:1). Los análisis elementales de este complejo están de acuerdo con la fórmula propuesta. Este complejo catiónico había sido descrito con anterioridad en la bibliografía pero con SO_4^{2-} como contraión ¹⁹⁴.

El catión $[\text{Pd}_2(\mu\text{-med})_2(\text{dppp})]^{2+}$ ($[\mathbf{30}]^{2+}$) que en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparece a $\delta = 7.5$ ppm se obtuvo siempre impurificado por el complejo $[\mathbf{29}](\text{BF}_4)_2$. El espectro de masas por *electrospray* en acetonitrilo permitió su identificación. En el espectro de RMN de ^1H se observan los cuatro dobletes de dobletes de dobletes típicos de la coordinación N,S del ligando al Pd(II).

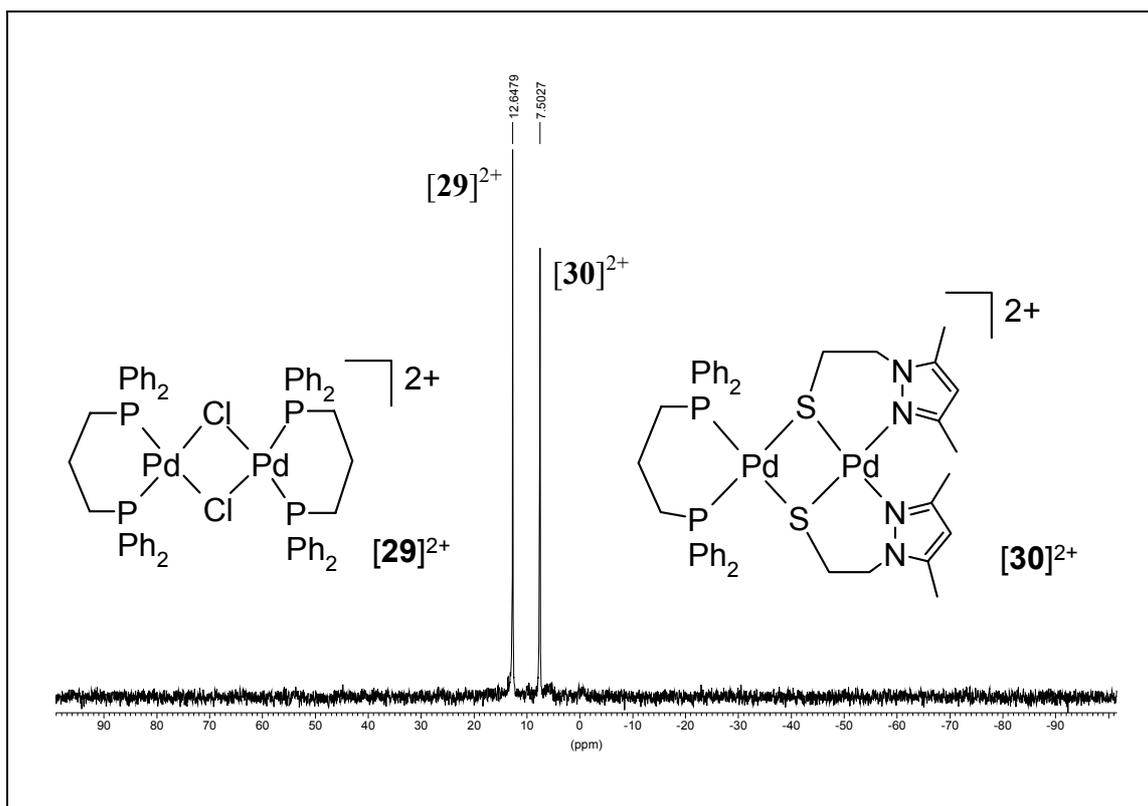


Figura 3.65. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los cationes $[\mathbf{29}]^{2+}$ y $[\mathbf{30}]^{2+}$.

3.3.10 Resumen y conclusiones

- Se ha sintetizado el ligando 1-(2-mercaptoetil)-3,5-dimetilpirazol (**Hmed**) por un procedimiento descrito con anterioridad en la bibliografía.
- Se ha ensayado por primera vez la complejación del ligando **Hmed** a metales de transición, Ni(II), Pd(II) y Pt(II). La reacción directa de **Hmed** con $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{MCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) da lugar a los complejos $[\text{MCl}(\mu\text{-med})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ y Pt). Estos complejos se han caracterizado por técnicas de análisis

elemental, conductividad, espectroscopia de IR, RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y, en el caso del complejo de Ni(II), por espectroscopia UV-vis.

- Se ha resuelto la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal del complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$. Se trata de un complejo dinuclear de Pd(II) en el que los dos centros metálicos tienen geometría planocuadrada ligeramente distorsionada. Los grupos tiolato hacen puente entre los dos átomos de Pd(II) y cada uno de los grupo pirazolilo se une a uno de los centros metálicos. La coordinación entorno al Pd(II) se completa con un ligando cloruro.
- El complejo $[\text{NiCl}(\mu\text{-med})]_2$ en presencia de HCl, acetonitrilo y O_2 da lugar a $[\text{NiCl}_3(\text{Hded})]$. El ligando **deds** es el producto de oxidación del ligando **Hmed** (**deds** = 1,1'-(ditiodietilen)bis(3,5-dimetilpirazol)). Este complejo se ha caracterizado por técnicas de análisis elemental, conductividad, espectroscopia de IR y UV-vis.
- Se ha resuelto la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal del complejo $[\text{NiCl}_3(\text{Hded})]$. Es un complejo tetraédrico de Ni(II) en el que el átomo metálico se encuentra coordinado a tres ligandos cloruro y a un grupo pirazolilo del ligando **deds**. Se trata de un complejo *zwitterionico*, ya que el grupo pirazolilo no coordinado está protonado y la carga positiva se contrarresta con la carga negativa que genera el tercer ligando cloruro coordinado al átomo de Ni(II).
- La sustitución del ligando cloruro en el complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ por diferentes ligandos mono y bidentados da lugar a complejos con las siguientes estequiometrías: $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})(\mu\text{-med})]_2$, $[\text{Pd}(\mu\text{-med})\text{L}]_2(\text{BF}_4)_2$ (L = py, PPh₃), $[\text{Pd}(\mu\text{-med})\text{L}]_x(\text{BF}_4)_x$ (L = bpy, dppp; x = 1, 2). Estos complejos se han caracterizado mediante técnicas de análisis elemental, conductividad, espectroscopia de IR, resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas, siempre que ha sido posible.

-
- Se ha resuelto la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal de los complejos $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{PPh}_3)]_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ y $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{bpy})]_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$. En los dos casos se trata de complejos dinucleares de Pd(II) en los que los grupos tiolato del ligando hacen puente entre los dos centros metálicos. En el complejo $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{bpy})]_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$ la geometría planocuadrada se completa con un ligando 2,2'-bipiridina quelato. En el complejo $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{PPh}_3)]_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ la geometría, también planocuadrada, se completa con un grupo pirazolilo y una trifenilfosfina.
 - El equilibrio dinámico entre las especies $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{dppp})](\text{BF}_4)$ y $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{dppp})]_2(\text{BF}_4)_2$ puede considerarse un proceso hemilábil. En la transición de la especie mononuclear a la dinuclear el modo de coordinación del ligando pirazol-tiolato cambia. En el complejo mononuclear el ligando quelata al centro metálico a través de los grupos pirazolilo y tiolato, mientras que en el complejo dinuclear el ligando hace puente entre dos iones Pd(II) pero los grupos pirazolilo se encuentran descoordinados del centro metálico.

3.4 Complejos de Rh(I) con ligandos pirazol-tioéter (NSSN y NSN)

De octubre a diciembre de 2001, dentro del programa de “Ayudas para estancias breves en el Extranjero” del Ministerio de Educación y Cultura de España, se inició el estudio de la complejación de ligandos pirazol-tioéter a Rh(I). Estos estudios se llevaron a cabo en el *Laboratoire de Chimie de la Coordination (CNRS)* de Toulouse, Francia, bajo la dirección del Dr. René Mathieu.

La reactividad frente Pd(II) con dos de los ligandos utilizados en este apartado ya ha sido descrita en este mismo trabajo (apartado 3.1.1, página 24). Se trata de los ligandos 1,5-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3-tiapentano (**bdtp**) y 1,8-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3,6-ditiaoctano (**bddo**). El tercer ligando, 1,2-bis[3-(3,5-dimetil-1-pirazolil)-2-tiapropil]benceno (**bddf**) ha sido sintetizado por primera vez en este trabajo y sólo se ha ensayado su reactividad con Rh(I).

El objetivo final de este estudio es comparar los resultados obtenidos con los que se dispone hasta el momento en el propio Grupo de Investigación con los ligandos bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]etilamina (L_N)¹⁰⁹ y bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]eter (L_O)¹¹⁸ (Figura 3.66).

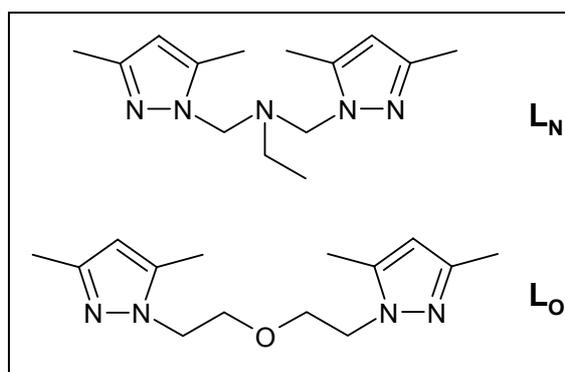


Figura 3.66. Ligandos bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]etilamina (L_N) y bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]eter (L_O).

Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente publicación:

Artículo 7 García-Antón, Jordi; Mathieu, René; Lugan, Noël; Pons, Josefina; Ros, Josep. “Study of the coordination properties toward Rh^I of N₂S - (1,5-bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-3-thiapentane) or N₂S₂ - (1,8-bis(3,5-

dimethyl-1-pyrazolyl)-3,6-dithiaoctane or 1,2-bis[3-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-2-thiopropyl]benzene ligand) donor ligands". En preparación.

3.4.1 Síntesis y caracterización de los ligandos

Para la obtención del ligando **bddf** se hace reaccionar butil litio con 1-(2-mercaptoetil)-3,5-dimetilpirazol (proporción 1:1) en THF, en un baño de hielo, obteniéndose el tiolato de litio. La solución se refluxe durante 5 horas con α,α' -dibromo-*o*-xileno (proporción 2:1). Se evapora el THF y se añaden 25 ml de CH_2Cl_2 . El LiCl formado en la reacción precipita y se filtra. La solución de CH_2Cl_2 se extrae tres veces con agua destilada. Posteriormente, la fracción orgánica se seca con sulfato sódico anhidro, se evapora el disolvente y se obtiene el producto deseado con un 77% de rendimiento (Figura 3.67).

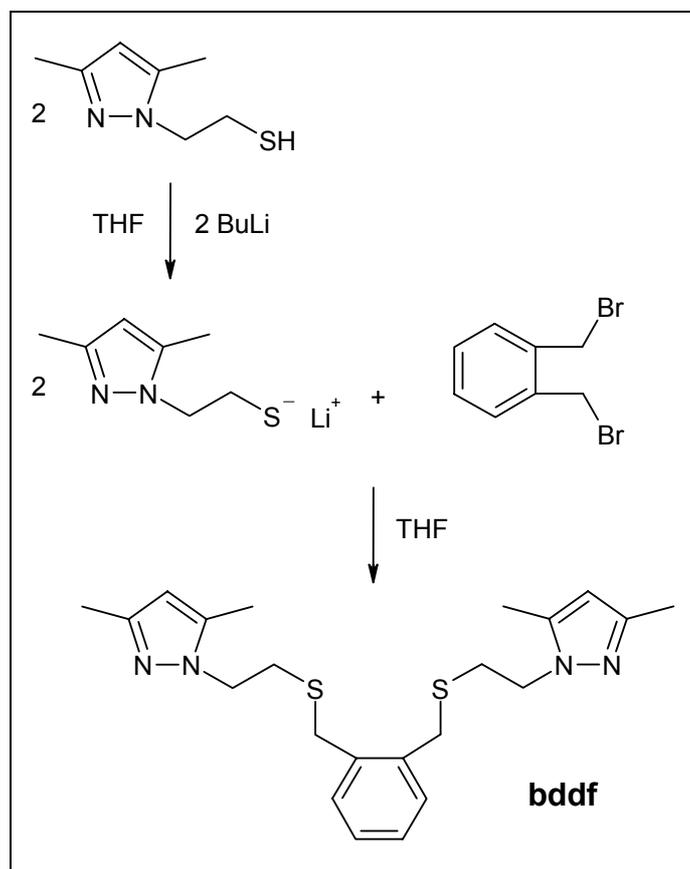


Figura 3.67. Síntesis del ligando **bddf**.

El ligando **bddf** ha sido caracterizado por las técnicas de análisis elemental, espectroscopias de IR y de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas por *electrospray*.

Los análisis elementales de C, H, N y S confirman la obtención del ligando.

El espectro de IR ha sido registrado en pastillas de KBr entre 4000-400 cm^{-1} (Figura 3.68).

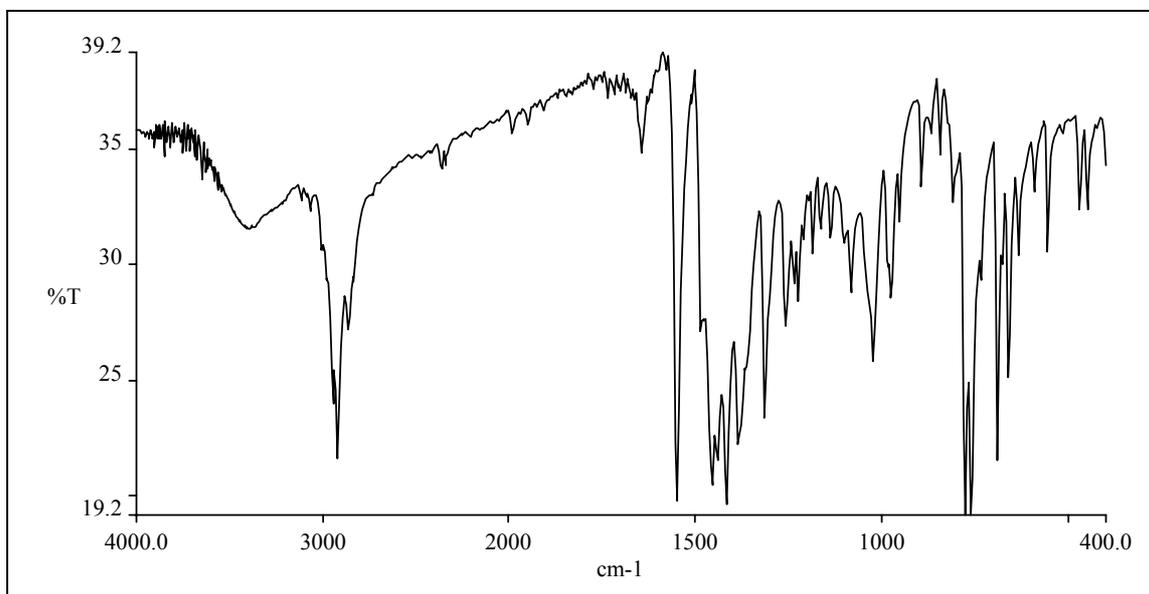


Figura 3.68. Espectro IR entre 4000-400 cm^{-1} del ligando **bddf**.

En la Tabla 3.10 se muestra la posición de las bandas más representativas, así como su asignación^{134,135}.

	Posición (cm^{-1})
Asignación	bddf
$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	2925 f
$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}; \nu(\text{C=N})_{\text{ar}}$	1552 f
$\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}}$	1457 f
$\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$	780-763 f

Tabla 3.10. Bandas más representativas del espectro IR entre 4000-400 cm^{-1} del ligando **bddf**.
f = banda intensa; m = banda de intensidad media

Los espectros de RMN de ^1H (Figura 3.69) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 3.70) de este ligando han sido registrados utilizando CDCl_3 como disolvente.

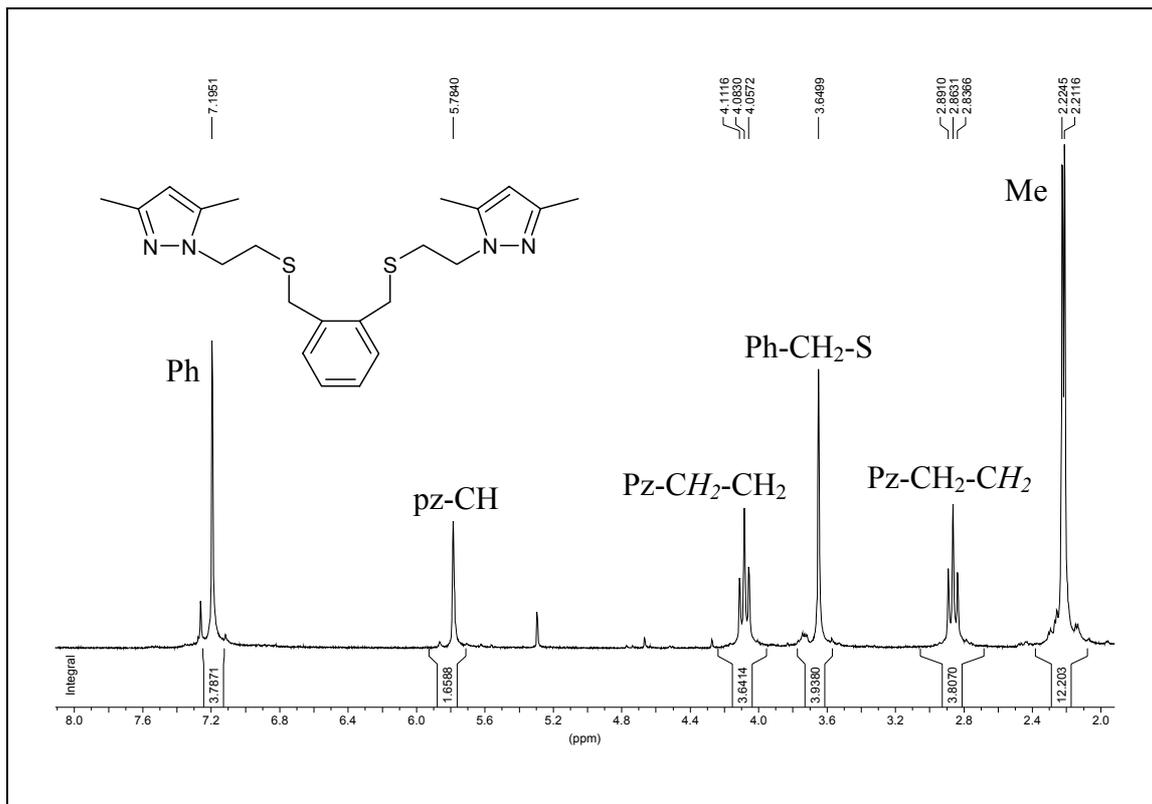


Figura 3.69. Espectro de RMN de ¹H del ligando bddf.

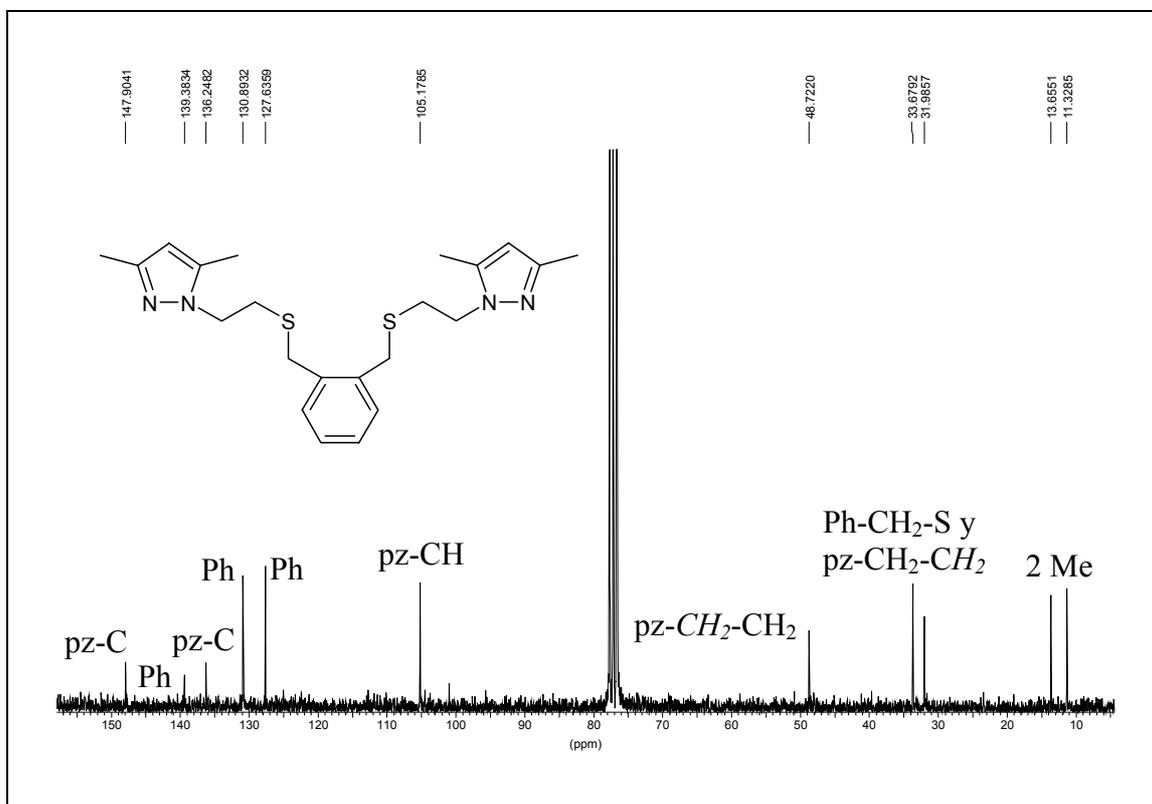


Figura 3.70. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del ligando bddf.

En la Tabla 3.4 se muestran los datos experimentales obtenidos del estudio del espectro de RMN de ^1H del ligando **bddf**¹³⁴.

	δ (ppm) / Integral / ^3J (Hz)
H	bddf
pz-CH	5.78 s / 2H
Me	2.22 s / 12H
pz-CH ₂ -CH ₂	2.86 t / 4H / $^3\text{J} = 7$
Ph-CH ₂ -S	3.64 s / 4H
pz-CH ₂ -CH ₂	4.08 t / 4H / $^3\text{J} = 7$
Ph	7.19 b / 4H

Tabla 3.11. Datos experimentales de RMN de ^1H del ligando **bddf**.
s = singulete; t = triplete; b = banda ancha

En la Tabla 3.5 se muestran los datos experimentales obtenidos del estudio del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligando **bddf**¹³⁴.

	δ (ppm)
H	bddf
pz-CH	105.2
pz-C	139.4, 147.9
Me	11.3, 13.6
Ph-CH ₂ -S	32.0, 33.6
pz-CH ₂ -CH ₂	
pz-CH ₂ -CH ₂	48.7
Ph	127.6-136.2

Tabla 3.12. Datos experimentales de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligando **bddf**.

3.4.2 Complejos de Rh(I)

A continuación se resumen todos los complejos de Rh(I) que han sido obtenidos con ligandos pirazol-tioéter (Tabla 3.13).

	reacción directa con $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{THF})_2](\text{BF}_4)$	reactividad con CO
bdtp	$[\text{Rh}(\text{bdtp})(\text{cod})](\text{BF}_4)$ ([31] (BF_4))	$[\text{Rh}(\text{bdtp})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)$ ([32a] (BF_4) y [32b] (BF_4)) y $[\text{Rh}(\text{bdtp})(\text{CO})](\text{BF}_4)$ ([33] (BF_4))
bddf	$[\text{Rh}_2(\text{bddf})(\text{cod})_2](\text{BF}_4)_2$ ([34] $(\text{BF}_4)_2$)	$[\text{Rh}_2(\text{bddf})(\text{CO})_4](\text{BF}_4)_2$ ([36] $(\text{BF}_4)_2$)
bddo	$[\text{Rh}_2(\text{bddo})(\text{cod})_2](\text{BF}_4)_2$ ([35] $(\text{BF}_4)_2$)	-

Tabla 3.13. Complejos de Rh(I) con ligandos pirazol-tioéter.

3.4.3 Complejos de Rh(I) con el ligando bdtp

La reacción de $[\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-Cl})_2]$ ¹⁹⁵ y AgBF_4 en proporción 1:2 en THF da lugar al complejo $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{THF})_2](\text{BF}_4)$. Éste reacciona con el ligando **bdtp** en proporción 1:1 para dar lugar al complejo $[\text{Rh}(\text{bdtp})(\text{cod})](\text{BF}_4)$ (**[31]** (BF_4)), tal como confirman los análisis elementales de C, H, N y S.

El espectro de IR del complejo **[31]** (BF_4) presenta las bandas correspondientes al grupo pirazolilo ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ y $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ a 1558 cm^{-1}) y al anión BF_4^- ($\nu(\text{B}-\text{F})$ a 1056 cm^{-1})^{134,135}.

El espectro de RMN de ^1H del complejo presenta bandas anchas para todas las señales excepto las correspondientes al grupo pirazolilo. Se llevaron a cabo estudios de RMN de ^1H a temperatura variable pero no pudieron sacarse datos concluyentes debido a la complejidad de los espectros. De ellos tan solo se puede deducir la existencia de fenómenos fluxionales en solución.

Como no fue posible resolver la estructura cristalina por difracción de rayos X del complejo **[31]** (BF_4) , se intentó obtener más información estructural por comparación con complejos de Rh(I) descritos en la bibliografía que contienen ligandos similares (página 94). Así, en el caso del complejo $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L}_N)](\text{BF}_4)$ ($\text{L}_N = \text{bis}[(3,5\text{-dimetil-1-}$

pirazolil)metil]etilamina) existe un equilibrio termodinámico entre dos isómeros en los que el ligando se encuentra coordinado de manera $\kappa^2(\text{NN})$ y $\kappa^3(\text{NN}'\text{N})$, respectivamente. A baja temperatura, se pueden observar las señales bien definidas de los dos isómeros¹⁰⁹.

En el caso del complejo $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L}_\text{O})](\text{BF}_4)$ (L_O = bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]eter), el espectro de RMN de ^1H es concordante con la estructura cristalina del complejo. Se observa un solo isómero en el que el ligando se coordina de manera $\kappa^2(\text{NN})$, pero existe una interacción débil entre el ion Rh(I) y el átomo de oxígeno¹¹⁸.

De la observación de los espectros de RMN de ^1H a temperatura variable del complejo $[\mathbf{31}](\text{BF}_4)$ y por comparación con los datos hallados para los complejos $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L}_\text{N})](\text{BF}_4)$ y $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L}_\text{O})](\text{BF}_4)$, parece existir un equilibrio dinámico entre dos isómeros, los cuales presentarían coordinación $\kappa^2(\text{NN})$ y $\kappa^3(\text{NSN})$, respectivamente. Este tipo de equilibrio dinámico se corresponde con una hemilabilidad de **tipo 1** (ver Introducción) (Figura 3.71).

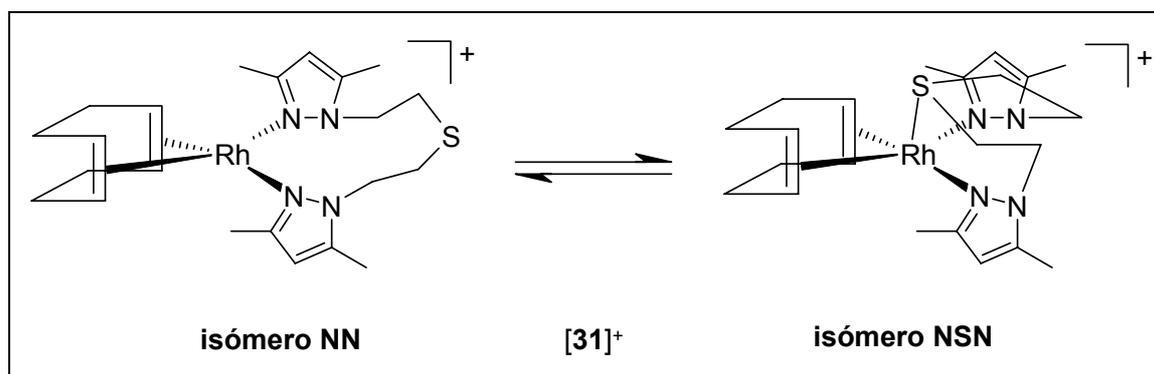


Figura 3.71. Hemilabilidad de **tipo 1** del ligando **bntp** en el catión $[\text{Rh}(\text{bntp})(\text{cod})]^+$ ($[\mathbf{31}]^+$).

3.4.4 Reactividad del complejo $[\text{Rh}(\text{bntp})(\text{cod})](\text{BF}_4)$ con CO

Si se burbujea CO en una solución del complejo $[\mathbf{31}](\text{BF}_4)$ en CH_2Cl_2 se obtiene una mezcla de compuestos. Estos compuestos han sido detectados inicialmente en el espectro de IR entre $2200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, registrado en CH_2Cl_2 (Figura 3.72)^{134,135}. Se trata de los complejos $[\text{Rh}(\text{bntp})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)$ (2 isómeros; (NN) $[\mathbf{32a}](\text{BF}_4)$ y (NSN) $[\mathbf{32b}](\text{BF}_4)$) y $[\text{Rh}(\text{bntp})(\text{CO})](\text{BF}_4)$ ($[\mathbf{33}](\text{BF}_4)$). Fenómenos similares habían sido observados en complejos de Rh(I) con los ligandos L_N y L_O ^{109,118} (página 94).

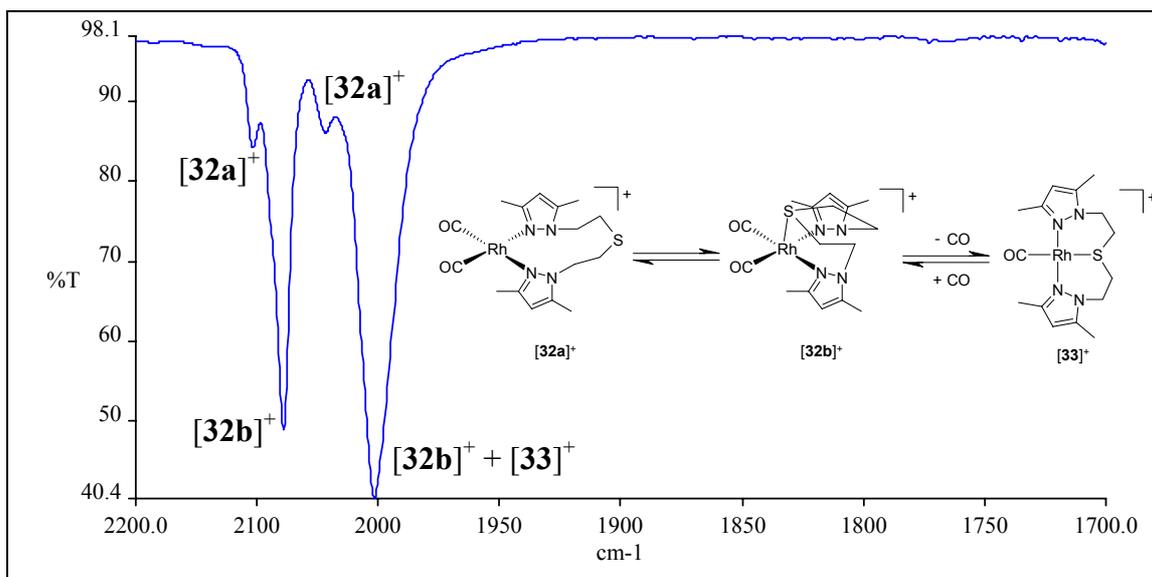


Figura 3.72. Espectro de IR en CH_2Cl_2 entre $2200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ de los cationes $[\mathbf{32a}]^+$, $[\mathbf{32b}]^+$ y $[\mathbf{33}]^+$.

Cuando se evapora el diclorometano de la mezcla que contiene $[\mathbf{32}](\text{BF}_4)$ y $[\mathbf{33}](\text{BF}_4)$ se obtiene $[\mathbf{33}](\text{BF}_4)$ puro, lo que demuestra la facilidad con que el catión $[\mathbf{32}]^+$ pierde uno de los carbonilos. La decarbonilación es reversible, ya que al burbujear CO en una solución de $[\mathbf{33}]^+$ en diclorometano se vuelve a obtener la mezcla inicial (Figura 3.73). Este proceso se puede considerar una hemilabilidad de tipo 3^1 (ver Introducción). No fue posible aislar puro el complejo $[\mathbf{32}](\text{BF}_4)$.

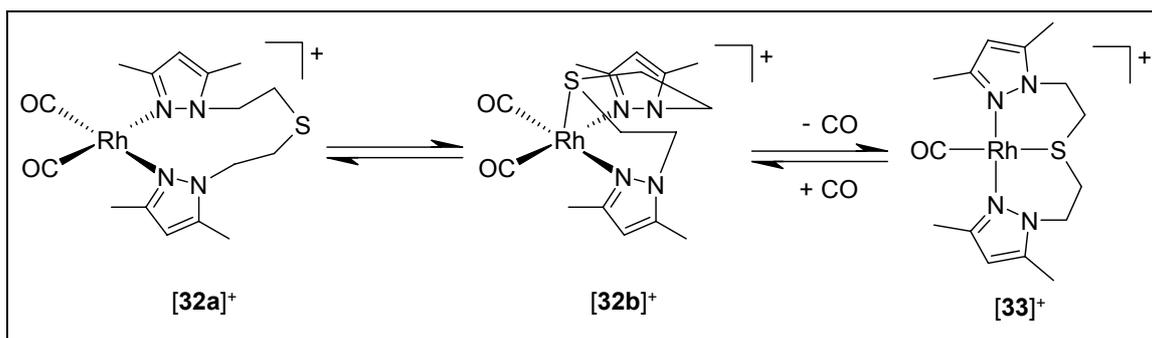


Figura 3.73. Hemilabilidad de tipo 3^1 del ligando **bdtp** en los cationes $[\mathbf{32}]^+$ y $[\mathbf{33}]^+$.

Caracterización del complejo $[\mathbf{33}](\text{BF}_4)$

Los análisis elementales de C, H, N y S confirman la obtención del complejo. El espectro de IR en diclorometano entre $2200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (Figura 3.74) presenta una única

señal a 2003 cm^{-1} , que es concordante con la coordinación de tipo $\kappa^3(\text{NSN})$ del ligando **bdtP**^{134,135}.

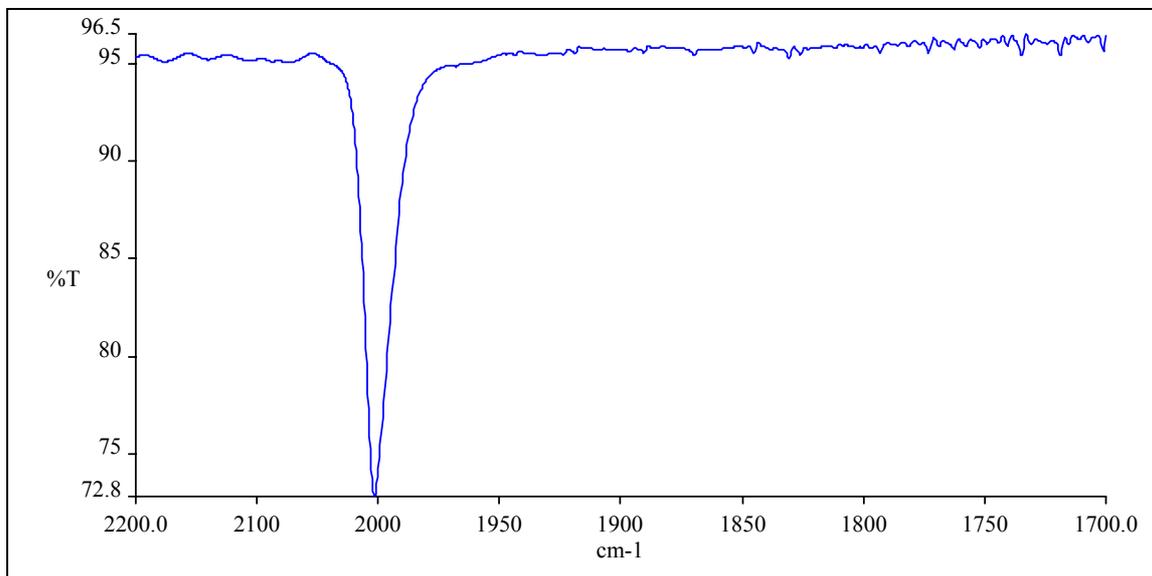


Figura 3.74. Espectro de IR en CH_2Cl_2 entre $2200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ del catión $[\mathbf{33}]^+$.

Como no fue posible obtener cristales aptos para la resolución de la estructura cristalina de este complejo por difracción de rayos X, se repitió la síntesis utilizando AgCF_3SO_3 en vez de AgBF_4 y en este caso sí que se obtuvieron cristales aptos para la resolución de la estructura cristalina por recristalización del complejo $[\mathbf{33}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ en diclorometano:dietil éter.

3.4.5 Estructura cristalina de $[\text{Rh}(\text{bdtP})(\text{CO})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ($[\mathbf{33}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$)

La estructura de $[\mathbf{33}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ consiste en unidades catiónicas $[\text{Rh}(\text{bdtP})(\text{CO})]^+$ y aniones CF_3SO_3^- . En el catión mononuclear $[\mathbf{33}]^+$ (Figura 3.75), el ion Rh(I) está coordinado al ligando **bdtP** a través de sus tres átomos dadores (dos nitrógenos pirazólicos y un azufre), completando la coordinación con un ligando CO. La geometría entorno al Rh(I) es planocuadrada distorsionada.

La distorsión tetraédrica de la geometría planocuadrada se observa en la separación del centro metálico (0.05 \AA) por encima del plano formado por C1, N2, N12 y S1.

Las distancias Rh-N [$2.0432(15)$ y $2.0454(16)\text{ \AA}$] y Rh-C [$1.8281(19)\text{ \AA}$] son similares a las encontradas para los complejos $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L}_\text{N})](\text{BPh}_4)$ ¹⁰⁹ y $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L}_\text{O})](\text{BF}_4)$ ¹¹⁸,

cuyos intervalos para los enlaces Rh-N y Rh-C son [2.015(3)-2.042(4) Å] y [1.795(5)-1.809(4) Å], respectivamente. Como no se encontró ninguna estructura cristalina de Rh(I) en la bibliografía en la que el centro metálico presentase entorno de coordinación RhCN₂S (C grupo carbonilo, S tioéter), la distancia Rh-S [2.3938(5) Å] se comparó con las encontradas en la bibliografía para complejos de Rh(I) con enlaces Rh-S (tioéter) [Intervalo 2.262-2.39 Å; distancia de enlace media = 2.322 Å]¹³⁸. La distancia Rh-S en el catión [33]⁺ se encuentra en el límite superior de estas distancias de enlace.

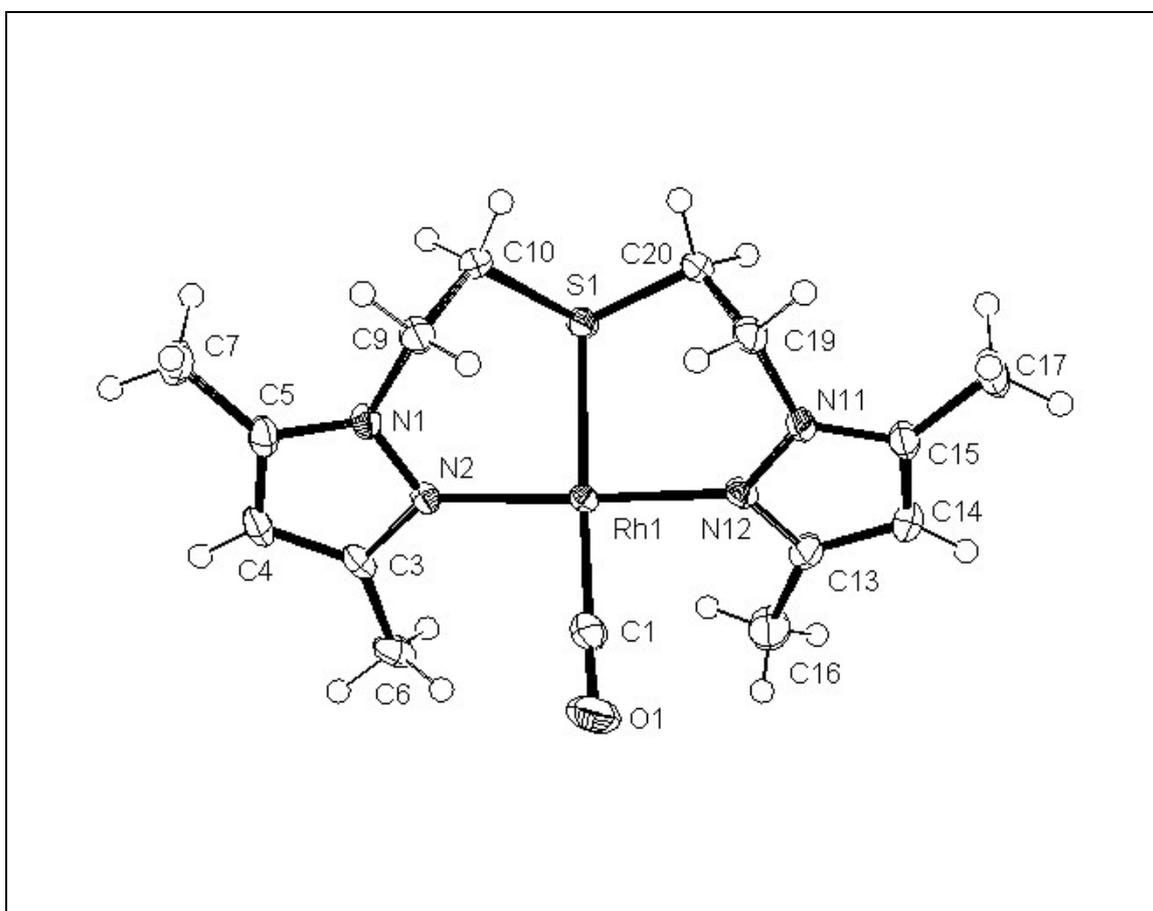


Figura 3.75. Estructura cristalina del catión [Rh(bdtp)(CO)]⁺ ([33]⁺).

3.4.6 Estudio de RMN del catión [Rh(bdtp)(CO)]⁺ ([33]⁺)

El espectro de RMN de ¹H del catión [33]⁺ (Figura 3.76) se registró utilizando CDCl₃ como disolvente.

Tal como ocurría para los complejos $[9](BF_4)_2$ - $[11](BF_4)$ (página 37) y **20** (página 68), el espectro de RMN de 1H presenta un doblete de dobletes de dobletes para cada hidrógeno de cada CH_2 de la cadena $N-CH_2-CH_2-S$. Este comportamiento es debido a la rigidez que confiere la coordinación $\kappa^3(NSN)$ al ligando **bdtp**.

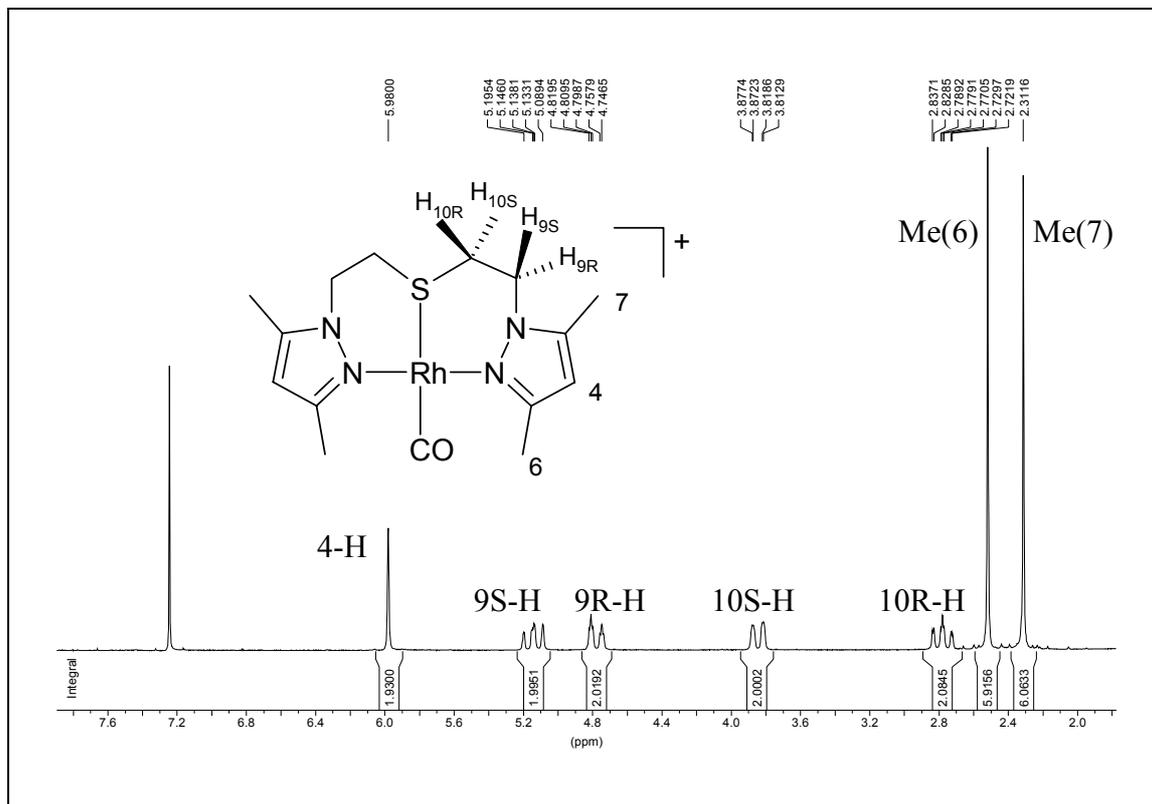


Figura 3.76. Espectro de RMN de 1H del catión $[Rh(bdtp)(CO)]^+$ ($[33]^+$).

El espectro 2D HMQC de $[33]^+$ se utilizó para asignar los dos dobletes de dobletes de dobletes que aparecen a δ mayores a los hidrógenos 9-H, mientras que los dobletes de dobletes de dobletes que aparecen a δ menores se asignaron a los hidrógenos 10-H (Figura 3.77).

El espectro 2D NOESY (Figura 3.78) y la estructura cristalina del complejo $[33](CF_3SO_3)$ se utilizaron para asignar los hidrógenos 9R-H y 9S-H y los metilos Me(6) y Me(7). Todos los datos experimentales parecen indicar que el comportamiento del catión $[33]^+$ en solución y en sólido es similar.

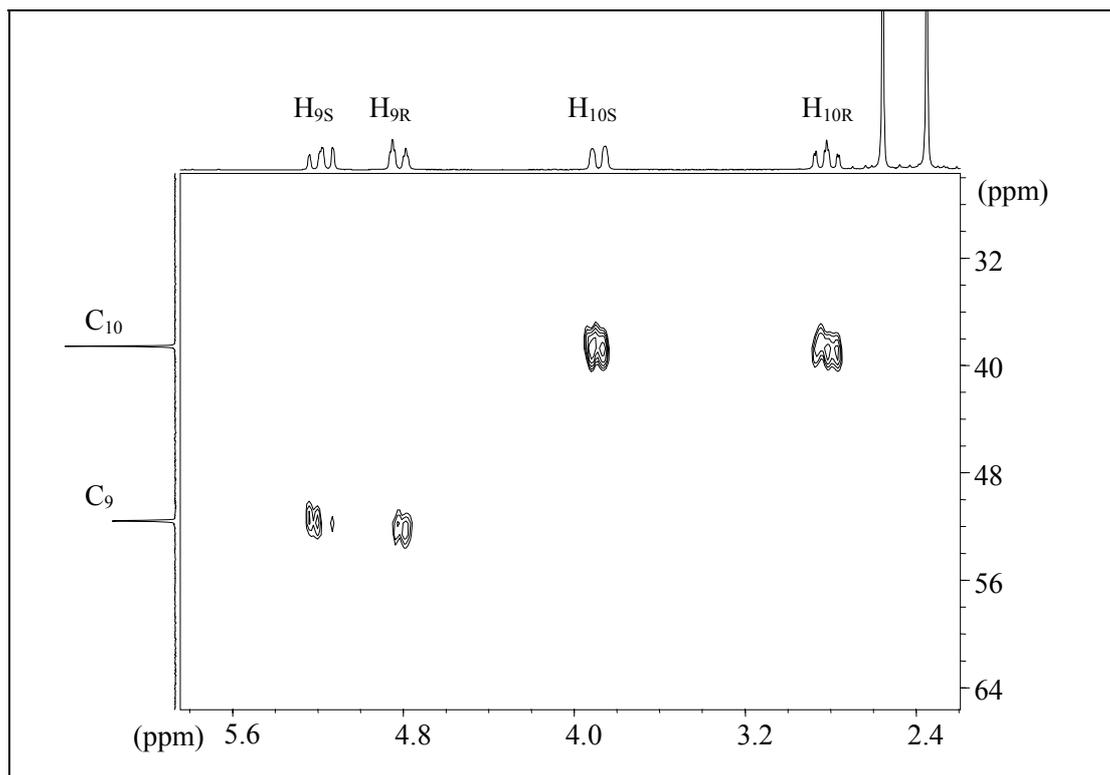


Figura 3.77. Espectro 2D HMQC del catión $[\text{Rh}(\text{bdtP})(\text{CO})]^+$ ($[\mathbf{33}]^+$).

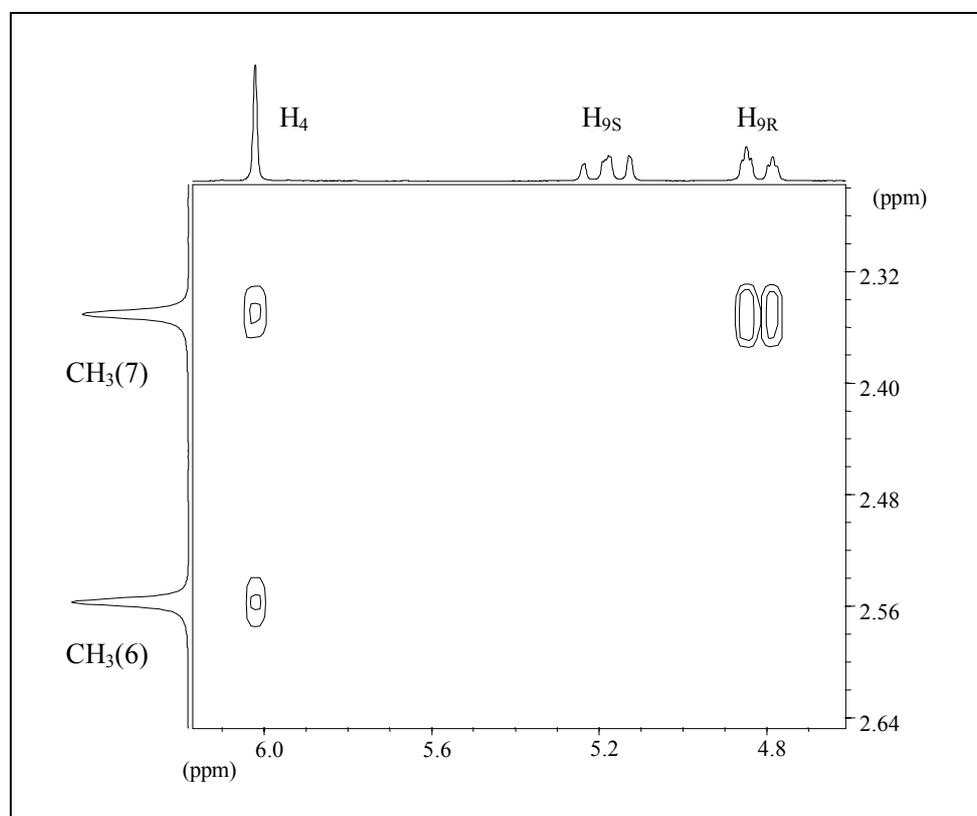


Figura 3.78. Espectro 2D NOESY del catión $[\text{Rh}(\text{bdtP})(\text{CO})]^+$ ($[\mathbf{33}]^+$).

El singulete que aparece a $\delta = 2.52$ ppm presenta interacción NOE sólo con 4-H y se asignó al metilo Me(6), mientras que el que aparece a $\delta = 2.32$ ppm, presenta interacción NOE, además de con el hidrógeno 4-H, con el doblete de dobletes de dobletes centrado a $\delta = 4.79$ ppm y se asignó al metilo Me(7). Del estudio de la estructura cristalina de $[\mathbf{33}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ se observa que el protón que se encuentra a menor distancia del metilo Me(7) es el protón 9R-H (2.443 ppm) y que por tanto es el que ha de presentar interacción NOE más intensa. Así, el doblete de dobletes de dobletes centrado a 4.79 ppm se asignó a 9R-H y el centrado a 5.16 ppm a 9S-H.

Con el programa *gNMR*¹³⁹ se calcularon los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento (Hz) entre todos los protones de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ($^2\text{J}(10\text{R},10\text{S}) = -14.7$; $^2\text{J}(9\text{R},9\text{S}) = -15.6$; $^3\text{J}(10\text{R},9\text{S}) = 3.3$; $^3\text{J}(10\text{S},9\text{S}) = 1.6$; $^3\text{J}(10\text{R},9\text{R}) = 2.2$; $^3\text{J}(10\text{S},9\text{R}) = 12.1$) (Figura 3.79).

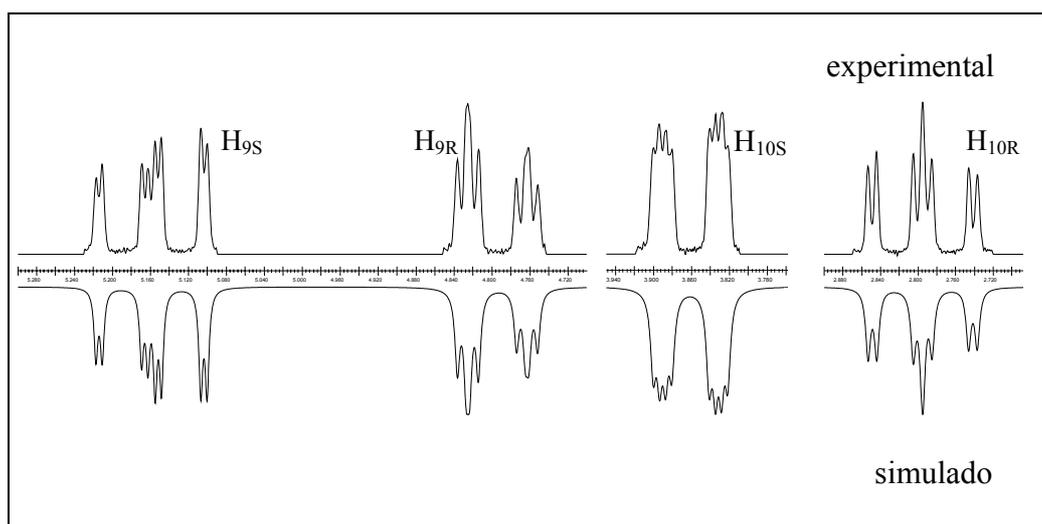


Figura 3.79. Espectros de RMN de ^1H experimental y simulado (con el programa *gNMR*¹³⁹) del catión $[\text{Rh}(\text{bdtP})(\text{CO})]^+$ ($[\mathbf{33}]^+$).

Las constantes de acoplamiento se utilizaron para asignar los hidrógenos 10R-H y 10S-H. Los valores de estas constantes de acoplamiento son concordantes con la conformación de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ que se muestra en la Figura 3.80, la cual se ve corroborada por la estructura cristalina del complejo $[\mathbf{33}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (página 102).

Las constantes de acoplamiento geminales (^2J) y las constantes de acoplamiento vecinales (^3J) de los hidrógenos con ángulos diedros cercanos a 180° tienen valores

claramente mayores que las constantes de acoplamiento vecinales de los hidrógenos con ángulos diedros cercanos a 30° o 60° ¹³⁴. Así, 10R-H se asignó al doblete de dobletes de dobletes centrado a 2.81 ppm y 10S-H al que aparece centrado a 3.86 ppm.

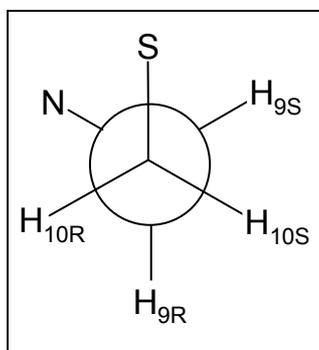


Figura 3.80. Disposición estereoquímica del fragmento $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ en el catión $[\text{Rh}(\text{bdtp})(\text{CO})]^+$ ($[\mathbf{33}]^+$).

3.4.7 Caracterización del complejo $[\text{Rh}(\text{bdtp})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)$ ($[\mathbf{32}](\text{BF}_4)$)

Como se describe brevemente en el apartado 3.4.4, el espectro de IR en diclorometano entre $2200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ de la mezcla de $[\mathbf{32}]^+$ y $[\mathbf{33}]^+$ (página 101) presenta, además de la señal correspondiente a $[\mathbf{33}]^+$, dos bandas débiles a 2103 y 2043 cm^{-1} y dos bandas intensas a 2078 y 2003 cm^{-1} .

Los complejos de Rh(I) de 18 electrones presentan bandas correspondientes a la vibración $\nu(\text{CO})$ a número de onda menor que las correspondientes a complejos de Rh(I) de 16 electrones con entorno de coordinación similar. Así, $[\mathbf{32a}]^+$ (16 e^- , modo de coordinación $\kappa^2(\text{NN})$) corresponde al isómero minoritario y $[\mathbf{32b}]^+$ (18 e^- , modo de coordinación $\kappa^3(\text{NSN})$) al isómero mayoritario.

El espectro de RMN de ^1H a temperatura ambiente muestra una banda ancha para cada CH_2 a 3.26 y 4.16 ppm, lo que sugiere que el equilibrio entre las especies $[\mathbf{32a}]^+$ y $[\mathbf{32b}]^+$ es más rápido que la técnica de RMN de ^1H a esta temperatura. Las señales correspondientes al grupo pirazolilo son estrechas.

Cuando se baja la temperatura a 193 K, la señal a 4.16 ppm se separa en dos bandas anchas a 3.81 y 4.36 ppm y la señal a 3.26 ppm se separa en dos bandas anchas a 243 K (3.17 y 3.36 ppm) y en dos multipletes poco definidos a 193 K (3.19 y 3.60 ppm). Cada

una de las señales en la que se desdoblán las bandas iniciales corresponde a los isómeros $[32a]^+$ y $[32b]^+$, respectivamente.

Las señales correspondientes a los metilos del grupo pirazolilo se transforman en una sola banda ancha centrada a 2.39 ppm y la señal correspondiente al grupo pz-CH no varía significativamente.

Los datos obtenidos de los espectros de IR y de RMN de 1H en diclorometano parecen indicar que existe un equilibrio dinámico entre $[32a]^+$ y $[32b]^+$ (Figura 3.81). Este equilibrio se puede considerar una hemilabilidad de **tipo 1**¹ (ver Introducción).

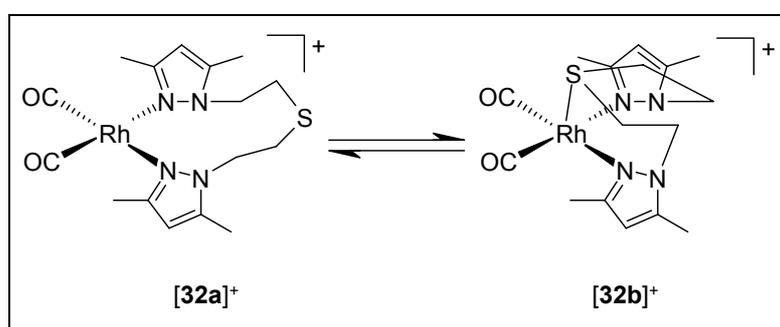


Figura 3.81. Hemilabilidad de **tipo 1** del ligando **bddp** en los cationes $[32a]^+$ y $[32b]^+$.

Sin embargo, la complejidad de los espectros de RMN de 1H también sugieren que éste no es el único proceso que tiene lugar en solución. La evolución de las señales correspondientes a los metilos de los grupos pirazólicos se puede deber a equilibrios conformacionales de baja energía del anillo quelato de seis miembros en $[32b]^+$. Este mismo proceso ha sido observado con anterioridad para el complejo $[Rh(CO)(L_O)](BF_4)^{118}$.

3.4.8 Complejos de Rh(I) con los ligandos bddf y bddo

Los ligandos **bddf** y **bddo** reaccionan con $[Rh(cod)(THF)_2](BF_4)$ para dar lugar a $[Rh_2(bddf)(cod)_2](BF_4)_2$ ($[34](BF_4)_2$) y $[Rh_2(bddo)(cod)_2](BF_4)_2$ ($[35](BF_4)_2$), sea cual sea la relación metal:ligando de partida (1:1 o 1:2). Los análisis elementales de C, H, N y S confirman la obtención de estos complejos.

Los espectros de IR entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ de $[34](BF_4)_2$ y $[35](BF_4)_2$ presentan bandas atribuibles a las vibraciones $\nu(C=C)_{ar}$ y $\nu(C=N)_{ar}$ a 1554 y 1556 cm^{-1} y $\nu(B-F)$ a 1057 y

1054 cm^{-1} , respectivamente^{134,135}. En la Figura 3.82 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de IR entre 4000-400 cm^{-1} del complejo $[\text{Rh}_2(\text{bddo})(\text{cod})_2](\text{BF}_4)_2$ (**[35]** $(\text{BF}_4)_2$).

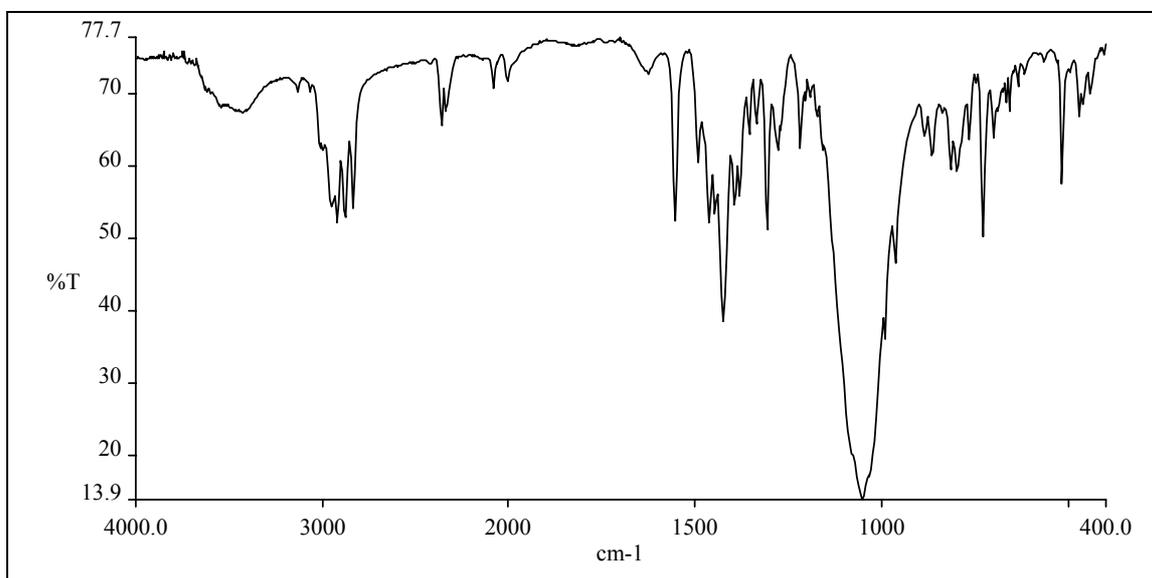


Figura 3.82. Espectro IR entre 4000-400 cm^{-1} del complejo $[\text{Rh}_2(\text{bddo})(\text{cod})_2](\text{BF}_4)_2$ (**[35]** $(\text{BF}_4)_2$).

Los espectros de RMN de ^1H de **[34]** $(\text{BF}_4)_2$ y **[35]** $(\text{BF}_4)_2$ a 298 K presentan bandas anchas para todas las señales excepto las correspondientes a los grupos pirazolilo. Los espectros de RMN de ^1H a temperatura variable de **[34]** $(\text{BF}_4)_2$ y **[35]** $(\text{BF}_4)_2$ son muy complejos. Esto puede atribuirse a la presencia de procesos fluxionales debidos a cambios conformacionales en solución.

Se han obtenido monocristales de $[\text{Rh}_2(\text{bddo})(\text{cod})_2](\text{BF}_4)_2$ (**[34]** $(\text{BF}_4)_2$), aptos para la resolución de su estructura cristalina por difracción de rayos X. Estos cristales se han obtenido por recristalización del complejo en diclorometano:dietil éter.

3.4.9 Estructura cristalina de $[\text{Rh}_2(\text{bddo})(\text{cod})_2](\text{BF}_4)_2$ (**[34]** $(\text{BF}_4)_2$)

La estructura cristalina de **[35]** $(\text{BF}_4)_2$ consiste en unidades dinucleares $[\text{Rh}_2(\text{bddo})(\text{cod})_2]^{2+}$ y aniones BF_4^- (Figura 3.83).

Cada ligando **bddo** está coordinado a dos iones Rh(I). Cada centro metálico se coordina a uno de los grupos pirazolilo y a uno de los grupos tioéter del ligando **bddo** y completan la esfera de coordinación con un ligando 1,5-ciclooctadieno. La estructura contiene un centro de inversión en el centro del enlace C(12)-C(12').

La geometría entorno del ion Rh(I) es planocuadrada distorsionada. La distorsión tetraédrica se observa en el desplazamiento del ion Rh(I) (0.057 Å) por encima del plano formado por N(2), S(1) y los centroides de C(21)-C(22) y C(25)-C(26).

Las distancias Rh-N [2.092(3) Å] y Rh-S [2.3656(16) Å] son del mismo orden que las encontradas en la bibliografía para complejos de Rh(I) con enlaces Rh-N (pirazol) [Intervalo 2.015-2.141 Å; distancia de enlace media = 2.085 Å] y Rh-S (tioéter) [Intervalo 2.262-2.39 Å; distancia de enlace media = 2.322 Å]¹³⁸.

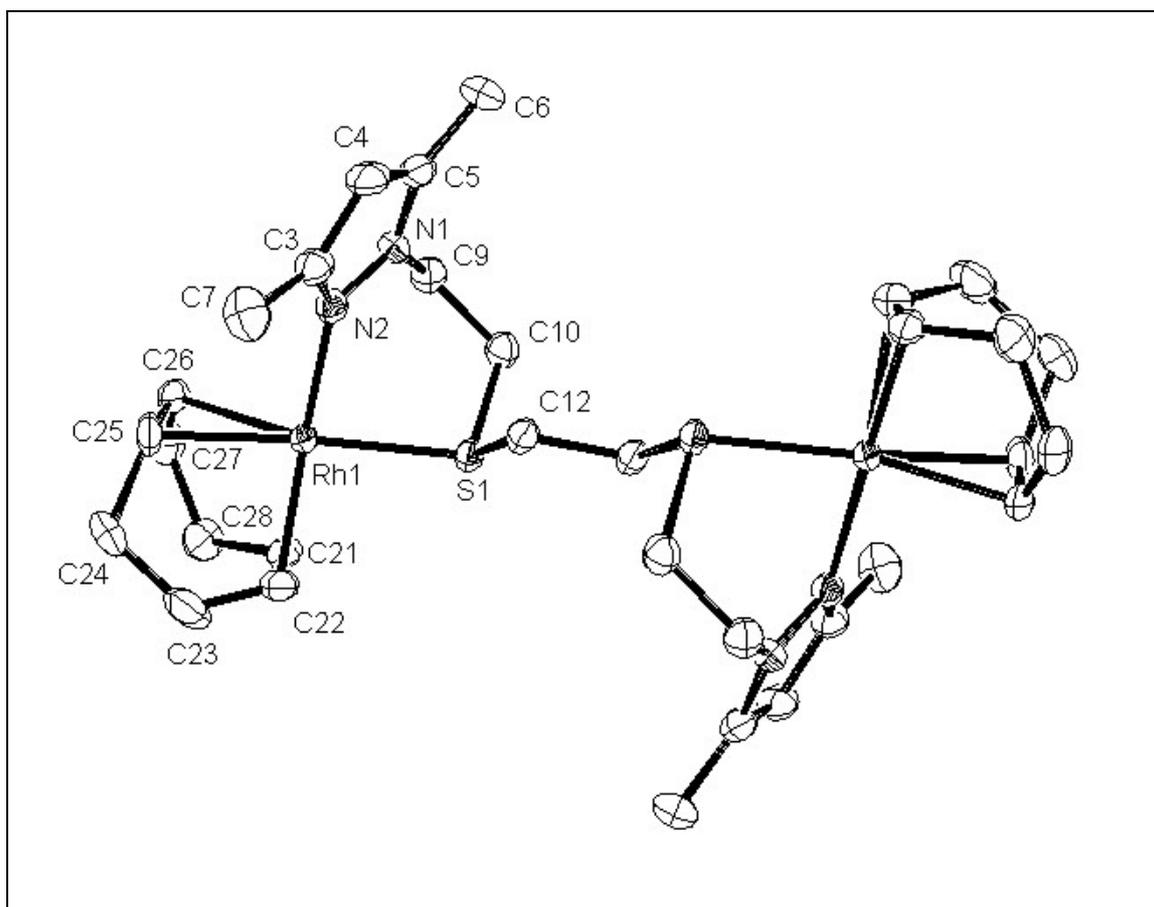


Figura 3.83. Estructura cristalina del catión $[\text{Rh}_2(\text{bddo})(\text{cod})_2]^{2+}$ ($[\mathbf{35}]^{2+}$).

3.4.10 Reactividad de $[\mathbf{34}](\text{BF}_4)_2$ y $[\mathbf{35}](\text{BF}_4)_2$ con CO

Al burbujear monóxido de carbono en una disolución de $[\mathbf{34}](\text{BF}_4)_2$ en diclorometano se obtiene $[\text{Rh}_2(\text{bddf})(\text{CO})_4](\text{BF}_4)_2$ ($[\mathbf{36}](\text{BF}_4)_2$). La misma reacción llevada a cabo con

[35](BF₄)₂ dio lugar a productos insolubles, probablemente debido a la formación de compuestos poliméricos.

El espectro de IR en diclorometano entre 2200-1700 cm⁻¹ del complejo [34](BF₄)₂ (Figura 3.84) muestra dos señales a 2106 y 2041 cm⁻¹ ^{134,135}. La posición de estas bandas es similar a las del complejo [32a](BF₄), lo que parece confirmar la obtención de un complejo dicarbonílico de 16 electrones.

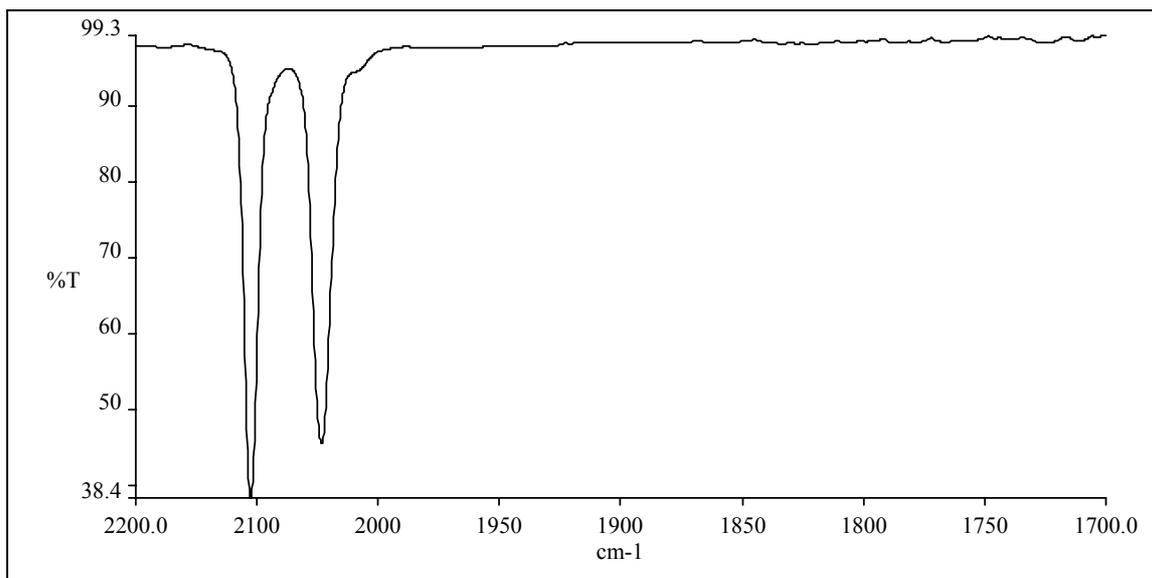


Figura 3.84. Espectro de IR en CH₂Cl₂ entre 2200-1700 cm⁻¹ del catión [36]²⁺.

Se han obtenido, por recristalización en diclorometano:dietil éter, monocristales de [Rh₂(bddf)(cod)₂](BF₄)₂ ([36](BF₄)₂) aptos para la resolución de su estructura cristalina por difracción de rayos X.

3.4.11 Estructura cristalina de [Rh₂(bddf)(CO)₄](BF₄)₂ ([36](BF₄)₂)

La estructura cristalina de [36](BF₄)₂ consiste en unidades catiónicas dinucleares [Rh₂(bddf)(CO)₄]²⁺ y aniones BF₄⁻. Cada uno de los dos Rh(I) se coordina a un grupo pirazolilo y a un grupo tioéter del ligando **bddf**. Los centros metálicos completan la geometría planocuadrada distorsionada con dos carbonilos en disposición *cis*.

La distorsión tetraédrica se observa en el desplazamiento de los centros metálicos respecto al plano de coordinación. El átomo Rh(1) se encuentra 0.012 Å por encima del

plano formado por C(29), C(30), N(2) y S(8) y el átomo Rh(2) se encuentra 0.046 Å por encima del plano formado por C(31), C(32), N(12) y S(18).

Las distancias Rh-N [2.074(11) y 2.094(13) Å] y Rh-S [2.376(4) y 2.375(3) Å] son similares a las encontradas en la bibliografía para complejos de Rh(I) con enlaces Rh-N(pz) [Intervalo 2.015-2.141 Å; distancia de enlace media = 2.085 Å] y Rh-S (tioéter) [Intervalo 2.262-2.39 Å; distancia de enlace media = 2.322 Å], respectivamente¹³⁸.

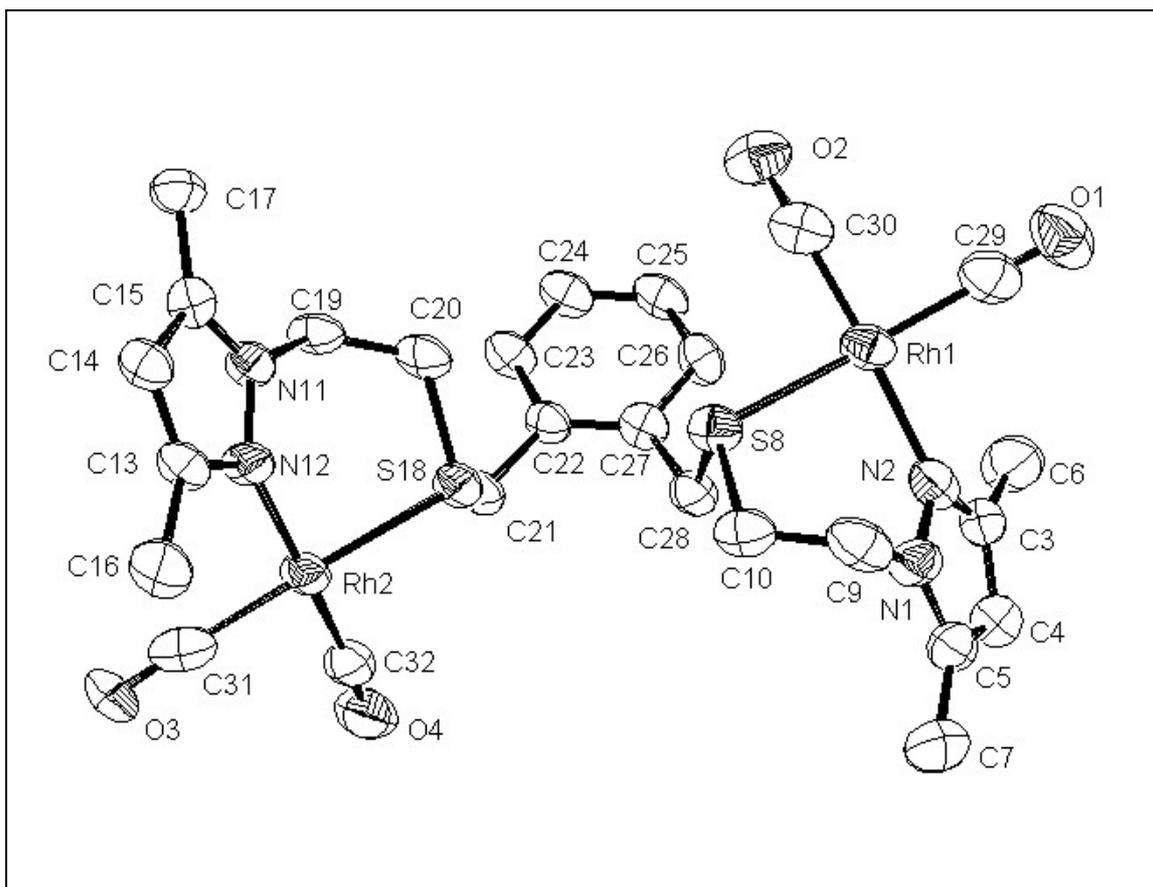


Figura 3.85. Estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}_2(\text{bddf})(\text{CO})_4]^{2+}$ ($[\mathbf{36}]^{2+}$).

Las distancias Rh-C [1.856(17) y 1.861(16) Å] de los carbonilos en disposición *trans* a los anillos pirazólicos son similares a las encontradas en la bibliografía para complejos de Rh(I) con carbonilos y grupos pirazólicos en disposición *trans* [Intervalo 1.776-1.879 Å; distancia de enlace media = 1.834 Å]¹³⁸.

Las distancias de enlace Rh-C [1.91(2) y 1.892(17) Å] de los carbonilos en disposición *trans* a los grupos tioéter son ligeramente mayores que las encontradas en la bibliografía

para complejos de Rh(I) con grupos carbonilo y tioéter en disposición *trans* [1.829-1.862 Å]^{196,197}.

3.4.12 Resumen y conclusiones

- ▶ Se ha sintetizado por primera vez el ligando 1,2-bis[3-(3,5-dimetil-1-pirazolil)-2-tiopropil]benceno (**bddf**). Con este ligando y los ligandos 1,5-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3-tiapentano (**bdtp**) y 1,8-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3,6-ditiaoctano (**bddo**) se ha ensayado su reactividad a Rh(I).
- ▶ El ligando **bddf** se ha caracterizado por técnicas de análisis elemental, espectroscopia de IR, RMN de ¹H y ¹³C{¹H} y espectrometría de masas.
- ▶ La reacción del ligando **bdtp** con [Rh(cod)(THF)₂](BF₄) da lugar al complejo [Rh(bdtp)(cod)](BF₄). En solución, el ligando **bdtp** alterna los modos de coordinación NSN (κ^3) y NN (κ^2). Se trata de una hemilabilidad de **tipo 1** (ver Introducción). Este complejo se ha caracterizado por técnicas de análisis elemental, espectroscopia de IR y RMN de ¹H y ¹³C{¹H}.
- ▶ Al burbujear CO en una solución de [Rh(bdtp)(cod)](BF₄) se obtiene una mezcla de [Rh(bdtp)(CO)](BF₄) y [Rh(bdtp)(CO)₂](BF₄), este último en forma de dos isómeros. Al evaporar el disolvente, la reacción se desplaza totalmente hacia la formación del complejo [Rh(bdtp)(CO)](BF₄). La mezcla inicial se regenera al volver a burbujear CO. Se trata de una hemilabilidad de **tipo 3** (ver Introducción). Estos complejos se han caracterizado por técnicas de análisis elemental (siempre que ha sido posible), espectroscopia de IR y RMN de ¹H y ¹³C{¹H}.
- ▶ Se ha resuelto la estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal del complejo [Rh(bdtp)(CO)](CF₃SO₃). El ligando **bdtp** se coordina al centro metálico a través de los tres átomos dadores (NSN). El ion Rh(I) presenta geometría planocuadrada distorsionada que completa con una molécula de CO.

- Los dos isómeros de $[\text{Rh}(\text{bdtp})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)$ se diferencian en el modo de coordinación del ligando **bdtp**. Uno de ellos tiene modo de coordinación $\kappa^2(\text{NN})$ y el otro $\kappa^3(\text{NSN})$. Existe un equilibrio dinámico entre los dos isómeros en solución. Se trata de una hemilabilidad de **tipo 1** (ver Introducción).
- La reacción de los ligandos **bddf** y **bddo** con $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{THF})_2](\text{BF}_4)$ da lugar a la formación de los complejos dinucleares $[\text{Rh}_2(\text{bddf})(\text{cod})_2](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Rh}_2(\text{bddo})(\text{cod})_2](\text{BF}_4)_2$, respectivamente. Estos complejos se han caracterizado por técnicas de análisis elemental, IR y RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- Se ha podido resolver la estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}_2(\text{bddo})(\text{cod})_2](\text{BF}_4)_2$ por difracción de rayos X de monocristal. El ligando **bddo** se coordina a dos iones Rh(I). Cada centro metálico se coordina a través de un grupo pirazolilo y un grupo tioéter. La geometría planocuadrada distorsionada entorno al Rh(I) se completa con un ligando 1,5-ciclooctadieno.
- Al burbujear CO en una solución de $[\text{Rh}_2(\text{bddf})(\text{cod})_2](\text{BF}_4)_2$ se obtiene $[\text{Rh}_2(\text{bddf})(\text{CO})_4](\text{BF}_4)_2$. La misma reacción con $[\text{Rh}_2(\text{bddo})(\text{cod})_2](\text{BF}_4)_2$ da lugar a productos insolubles, posiblemente polímeros. El complejo $[\text{Rh}_2(\text{bddo})(\text{cod})_2](\text{BF}_4)_2$ se ha caracterizado por técnicas de análisis elemental, espectroscopia de IR y RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- Se ha podido resolver la estructura cristalina del complejo $[\text{Rh}_2(\text{bddf})(\text{CO})_4](\text{BF}_4)_2$ por difracción de rayos X de monocristal. El ligando **bddf** se coordina a dos iones Rh(I). Los dos centros metálicos están coordinados a un nitrógeno azina del grupo pirazolilo, un grupo tioéter y a dos carbonilos en disposición *cis*. La geometría entorno al Rh(I) es planocuadrada distorsionada.

4 Resumen y conclusiones

Teniendo en cuenta los objetivos planteados, y una vez expuesta la discusión de los resultados, a continuación se enumerarán las conclusiones que se extraen de este trabajo. En primer lugar se detallarán los objetivos cumplidos. El objetivo más importante ha sido el estudio de la hemilabilidad potencial de los ligandos utilizados frente Pd(II), Pt(II) y Rh(I). Es por esto, que, como conclusión final, se expondrán los casos de hemilabilidad encontrados y las características generales de todos ellos.

Así, el resumen del trabajo es:

Se han sintetizado **nueve** ligandos pirazol-tioéter, pirazol-tioéter-alcohol y pirazol-tiol. De estos **nueve** ligandos, **cuatro** han sido sintetizados y caracterizados por primera vez en este trabajo:

- 1,7-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-2,6-ditiaheptano (**bddhp**)
- 1-(3-tia-5-hidroxipentil)-3,5-dimetilpirazol (**thpd**)
- 1-(3-tia-6-hidroxihexil)-3,5-dimetilpirazol (**thhd**)
- 1,2-bis[3-(3,5-dimetil-1-pirazolil)-2-tiapropil]benceno (**bddf**)

Además, el ligando 1,5-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)-3-tiapentano (**bdtp**) ha sido sintetizado siguiendo una ruta sintética diferente a la encontrada en la bibliografía.

Todos los ligandos han sido caracterizados por las técnicas de análisis elemental, espectroscopia de IR, resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas.

Se ha estudiado la coordinación de estos ligandos frente Pd(II) y, en algunos casos concretos, frente Ni(II), Pt(II) y Rh(I). En total, se han sintetizado **treinta y ocho** complejos. De ellos, **veinticuatro** son de Pd(II), **tres** de Pt(II), **cinco** de Ni(II) y **seis** de Rh(I).

Diecisiete de los complejos, de Pd(II) o Rh(I), contienen ligandos pirazol-tioéter (**NSSN** y **NSN**). Otros **siete**, de Ni(II), Pd(II) o Pt(II), contienen ligandos pirazol-tioéter-alcohol (**NOS**) y **catorce** de ellos, de Ni(II), Pd(II) o Pt(II), contienen ligandos pirazol-tiol (**NS**).

Los complejos obtenidos han sido caracterizados (siempre que ha sido posible) mediante técnicas de análisis elemental, conductividad, espectroscopia de IR, resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectrometría de masas por *electrospray* y difracción de rayos X de monocristal.

Los análisis elementales de C, H, N y S han permitido confirmar las fórmulas moleculares propuestas.

Las valores de conductividad han dado información sobre qué tipo de electrolito son los complejos obtenidos. Se han encontrados complejos no electrolito y electrolitos 1:1 y 1:2.

Los espectros de IR entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dan información sobre la presencia del ligando coordinado al centro metálico, ya que las bandas más características ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$, $\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}}$ y $\delta(\text{CH})_{\text{oop}}$) se encuentran desplazadas hacia frecuencias superiores respecto a estas mismas bandas en los ligandos libres. También se han registrado los espectros de IR entre $650\text{-}250\text{ cm}^{-1}$, los cuales permiten observar las bandas atribuibles a los enlaces M-X (M = Ni(II), Pd(II), Pt(II); X= Cl, N, O, S, P) y, por tanto, conocer los átomos dadores coordinados al centro metálico.

Del estudio de los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ registrados en este trabajo, se pueden sacar las siguientes conclusiones sobre los diferentes modos de coordinación de los ligandos al centro metálico, y, en particular a lo que afecta a las cadenas $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, NCH_2S , $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Cuando las cadenas se encuentran coordinadas al centro metálico a través de los dos grupos dadores (**NS**, **SS**), se observan dos señales correspondiente a cada CH_2 de la cadena. Esto es debido a la rigidez que provoca este tipo de coordinación, la cual hace que los dos protones de cada CH_2 sean diastereotópicos y que, por tanto, sean anisocronos.

Cuando la cadena se coordina a través de uno solo de los grupos dadores, ésta es mucho más flexible y los dos hidrógenos de cada CH₂ son isocronos.

Un caso especial se observa para las cadenas SCH₂CH₂OH y SCH₂CH₂CH₂OH. Aunque sólo se coordinan al centro metálico (Pd(II) o Pt(II)) a través del grupo tioéter, presentan dos señales para cada CH₂. Esto es debido a que el protón del grupo hidroxilo forma enlaces de hidrógeno intra o intermoleculares con iones cloruro, lo que provoca que la cadena sea rígida.

La técnica de RMN de ¹H a temperatura variable ha permitido estudiar procesos fluxionales que tienen lugar en solución. Este tipo de procesos son habituales cuando los ligandos se comportan como hemilábiles.

Ha sido posible resolver la estructura cristalina de **quince** de los complejos sintetizados por difracción de rayos X de monocristal.

Ocho de las estructuras son de Pd(II) (**cinco** mononucleares y **tres** dinucleares), **dos** de Pt(II) (**todas ellas** mononucleares), **dos** de Ni(II) (**todas ellas** mononucleares) y **tres** de Rh(I) (**una** mononuclear y **dos** dinucleares).

La geometría alrededor del centro metálico en todas las estructuras cristalinas que contienen Pd(II), Pt(II) y Rh(I) es planocuadrada distorsionada, mientras que la geometría alrededor del centro metálico de una de las estructuras cristalinas de Ni(II) es tetraédrica y la otra octaédrica (ambas distorsionadas).

A continuación, se resumen todos los casos de hemilabilidad encontrados en este trabajo:

Tipo 1:

Este tipo de hemilabilidad se ha encontrado para los ligandos pirazol-tioéter coordinados a Rh(I). En concreto, el ligando **bdtp**, presenta este tipo de hemilabilidad en los complejos [Rh(bdtp)(cod)](BF₄) y [Rh(bdtp)(CO)₂](BF₄). En los dos casos, el grupo tioéter se coordina y descoordina espontáneamente del centro metálico. Los entornos de coordinación en equilibrio son [RhC₂N₂] y [RhC₂N₂S].

Para los complejos $[MCl_2(L)]$ ($M = Pd$ o Pt ; $L = \mathbf{thpd}$ o \mathbf{thhd}), existen dos posibles explicaciones de la fluxionalidad que se observa en solución. Una de ellas sería la inversión de conformación del anillo MNNCCS debido a la rotación del enlace M-N.

La segunda posible explicación sería la inversión de configuración del átomo de azufre. Si éste es el proceso que tiene lugar, y se produce mediante una rotura del enlace M-S, se trataría también de una hemilabilidad de **tipo 1**. Los entornos de coordinación que se alternarían serían $[PdCl_2NS]$ y $[PdCl_2N]$.

Tipo 2:

Este tipo de hemilabilidad sólo ha sido observada para el complejo $[PdCl_2(bdtp)]$. Se trata de una hemilabilidad de **tipo 2b**, donde dos grupos pirazolilo y un grupo tioéter de un mismo ligando compiten por la coordinación al centro metálico. Los entornos de coordinación que se encuentran en equilibrio son $[PdCl_2NN]$ y $[PdCl_2NS]$.

Tipo 3:

Esta hemilabilidad ha sido observada para dos centros metálicos diferentes ($Pd(II)$ y $Rh(I)$), pero siempre con ligandos pirazol-tioéter.

En los complejos de $Pd(II)$, mediante la precipitación de cloruros con $AgBF_4$ o forzando la coordinación de éstos con NEt_4Cl , se puede desplazar el equilibrio a la derecha o a la izquierda en los pares de complejos $[PdCl_2(L)]/ [Pd(L)](BF_4)_2$ ($L = \mathbf{bddo}$ y \mathbf{bddn}) y $[PdCl_2(bdtp)]/ [PdCl(bdtp)](BF_4)$. Los complejos que se encuentran a la izquierda del equilibrio presentan un entorno de coordinación $[PdCl_2N_2]$ y $[PdCl_2N_2]/[PdCl_2NS]$, respectivamente. Los complejos que se encuentran a la derecha del equilibrio presentan un entorno de coordinación $[PdN_2S_2]$ y $[PdClN_2S]$, respectivamente. En este último caso, los ligandos se coordinan al centro metálico a través de todos los grupos dadores de los que disponen.

El único caso de hemilabilidad de **tipo 3** para complejos de $Rh(I)$ se encuentra en el equilibrio dinámico entre los complejos $[Rh(bdtp)(CO)_2](BF_4)$ y $[Rh(bdtp)(CO)](BF_4)$.

Si la concentración de CO es baja, el complejo $[Rh(bdtp)(CO)_2](BF_4)$ pierde uno de los carbonilos de la esfera de coordinación del centro metálico, formándose el complejo $[Rh(bdtp)(CO)](BF_4)$. Este proceso es reversible, ya que si la concentración de CO se vuelve a aumentar, se recupera el complejo $[Rh(bdtp)(CO)_2](BF_4)$. El complejo

dicarbonílico presenta entornos de coordinación $[\text{RhC}_2\text{N}_2]/[\text{RhC}_2\text{N}_2\text{S}]$, mientras que el complejo monocarbonílico presenta entorno de coordinación $[\text{RhCN}_2\text{S}]$. El grupo tioéter pasa de estar descoordinado, o interaccionando débilmente con el centro metálico, a encontrarse coordinado al ion Rh(I).

Además de estos tres tipos, existe un equilibrio dinámico entre los complejos $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{dppp})](\text{BF}_4)$ y $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{dppp})]_2(\text{BF}_4)_2$, que puede considerarse como proceso hemilábil, pero no es clasificable en ninguno de los tres tipos anteriores. En el catión mononuclear, el ligando se encuentra coordinado al centro metálico a través de los dos grupos dadores (NS). En el catión dinuclear, el ligando se coordina tan solo a través del grupo tiolato, y el grupo pirazolilo queda descoordinado.

Así, las **conclusiones finales** que se pueden sacar del estudio de la hemilabilidad de los ligandos pirazol-tioéter, pirazol-tioéter-alcohol y pirazol-tiol frente Pd(II), Pt(II) y Rh(I) son:

Pd(II) y Pt(II):

De los ligandos utilizados en este trabajo, son los ligandos pirazol-tioéter (NSSN y NSN) y pirazol-tioéter-alcohol (NOS) los que al coordinarse a Pd(II) presentan más casos de hemilabilidad. Siempre que la hemilabilidad ha sido observada, el grupo inerte ha sido el anillo pirazólico y el grupo tioéter ha actuado como grupo lábil. En el caso de los ligandos pirazol-tioéter-alcohol, el grupo hidroxilo no ha participado en la coordinación. Con los ligandos NOS y Pt(II) se han obtenido los mismos resultados que con Pd(II).

El grupo tioéter, que había actuado como grupo lábil, ha sido substituido por un grupo tiolato en el ligando pirazol-tiol (NS). Este grupo, debido a su carga negativa, tiene mayor afinidad por coordinarse a Pd(II), Pt(II) y Ni(II) que el grupo tioéter y, además, forma enlaces más fuertes. Así, el ligando pirazol-tiol (NS) en los complejos dinucleares $[\text{MCl}(\mu\text{-med})]_2$ (M = Pd(II), Pt(II), Ni(II)) no presenta comportamiento hemilábil.

Se ensayó la reactividad del complejo $[\text{PdCl}(\mu\text{-med})]_2$ con ligandos mono y bidentados.

En el único caso en el que el ligando muestra propiedades hemilábiles, $[\text{Pd}(\mu\text{-med})(\text{dppp})]_x(\text{BF}_4)_x$ ($x = 1$ ó 2), el grupo inerte pasa a ser el grupo tiolato y es el grupo pirazolilo el que actúa como grupo lábil.

Rh(I):

Con los ligandos tipo **NSSN**, a diferencia de lo que ocurría con Pd(II), no se ha observado hemilabilidad. Tanto el grupo pirazolilo como el grupo tioéter se coordinan de manera inerte al Rh(I).

Por el contrario, el ligando **bdtp** (**NSN**) presenta propiedades hemilábiles, al igual que ocurría con Pd(II). El grupo lábil es el tioéter y el inerte el grupo pirazolilo.