

Rh Pd

Rh Pd

Pt

Pt

ANNA BOIXASSA MALLARACH

SÍNTESI, CHARACTERITZACIÓ I  
REACTIVITAT DE COMPLEXOS DE Pd<sup>II</sup>,  
Pt<sup>II</sup> I Rh<sup>I</sup> AMB LLIGANDS PIRAZÒLICS  
N1- SUBSTITUÏTS AMB GRUPS  
ALCOHOL, ÈTER I POLIÈTER

**Anna Boixassa Mallarach**

**Tesi Doctoral**

**Setembre 2003**

TESI DOCTORAL  
SETEMBRE 2003



Universitat Autònoma  
de Barcelona

## Presentació del treball

D'acord amb la normativa vigent i amb la prèvia autorització de la Comissió de Doctorat, aquesta Tesi Doctoral es presenta en forma de compendi de publicacions. En el moment de demanar l'autorització a aquesta comissió per poder presentar el treball en aquest format, es van incloure només cinc publicacions (*–articles 1-5–*). Posteriorment, i per tal de que tot el treball experimental realitzat durant els anys que he estat al departament es pogués recopilar en el mateix format, s'han afegit tres publicacions més (*–articles 6-8–*). El material inclòs en les vuit publicacions constitueix la totalitat dels resultats de la Tesi Doctoral que aquí es presenta. Dels vuit articles que aquest treball recull, cinc estan ja publicats *–articles 1,3,4,7 i 8–*, un d'ells està en premsa *–article 5–*, un està acceptat per a la seva publicació *–article 2–* i un altre està enviat *–article 6–*. Aquests es presenten conservant el format i l'idioma de la revista a la qual han estat enviats. L'ordre amb el qual es presenten és el mateix que s'utilitza per a la discussió dels resultats.

- Article 1:** "Pyrazolic palladium compounds containing alcohol functionality: hindered rotation around Pd-N bond" A. Boixassa, J. Pons, A. Virgili, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 340 (2002) 49-55.
- Article 2:** "Synthesis and characterisation of pyrazolic palladium compounds containing alcohol functionality. Rotation around the Pd-N bond" A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* acceptat.
- Article 3:** "Synthesis and characterisation of palladium compounds with new polyetherpyrazole ligands" A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 346 (2003) 151-157.
- Article 4:** "New dinuclear Pd(II) complex with pyrazolate bridges. Synthesis and crystal structure of  $[Pd(\mu\text{-pz})(\text{pzH})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ " A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 922-925.
- Article 5:** "Reaction of Pt(II) with 1-hidroxyalkylpyrazole ligands. Cleavage of N(pz)-C( $sp^3$ ) bond. X-ray crystal structure of *cis*- $[PtCl_2(\text{HL}^2)_2]$  ( $\text{HL}^2 = 1-$

(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole) and *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(dmpz)<sub>2</sub>] (dmpz = 3,5-dimethylpyrazole)" A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* (2003) en premsa.

**Article 6:** "Reactivity of the ligand bis[2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)ethyl]ether (L<sub>1</sub>) with Pd(II) and Pt(II). Crystal structure of *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>)]" A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* enviat

**Article 7:** "Study of the bonding properties of the bis[2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)ethyl]ether toward Rh(I): an hemilabile ligand with examples of meridional or facial coordination geometry for the tridentate form" A. Boixassa, J. Pons, J. Ros, R. Mathieu, N. Lugan, *J. Organomet. Chem.* 682 (2003) 233-239.

**Article 8:** "Aqua(η<sup>4</sup>-1,5-cyclooctadiene)[1-(2-methoxyethoxymethyl)-3,5-dimethylpyrazole]rhodium(I) tetrafluoroborate" A. Boixassa, R. Mathieu, N. Lugan, J. Pons, J. Ros, *Acta Cryst., Sect. E* 59 (2003) m658-m660.

A banda dels articles, la present memòria consta de cinc parts més: una introducció bibliogràfica, bàsicament estructural, uns objectius, un capítol de resultats i discussió, unes conclusions finals i un recull de les referències bibliogràfiques consultades al llarg del treball.

L'objectiu principal d'aquest treball és continuar l'estudi iniciat en el grup de recerca al qual pertanyo, basat en la coordinació de lligands pirazòlics diferentment substituïts en les posicions 1, 3, 4 i 5 a metalls de transició. En concret, la nova línia de recerca en la qual s'emmarca aquesta Tesi Doctoral és la síntesi de lligands pirazòlics substituïts en posició N1 per grups O donadors, tals com alcohol i èter, destinats a l'estudi de la seva coordinació a Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup> i Rh<sup>I</sup>.

La recerca amb aquest tipus de compostos comença amb la preparació de lligands potencialment didentats 1-hidroxi-*alkyl*-3,5-dimetilpirazole (abreviats en aquest treball com a **HL**), ja descrits prèviament a la bibliografia, i l'estudi de la seva coordinació a Pd<sup>II</sup>. Per tal de comprendre bé les característiques dels complexos obtinguts amb aquests lligands, es va estendre l'estudi als lligands 1-

hidroxialquilpirazole (**hl**) (també descrits a la literatura) i als lligands 1-polièter-3,5-dimetilpirazole (**L**) (sintetitzats per primera vegada en aquest treball).

Posteriorment es va comparar la química de coordinació dels primers lligands sintetitzats (**HL**) amb Pd<sup>II</sup>, amb la d'aquests mateixos lligands amb Pt<sup>II</sup>. Les diferències significatives observades des d'un principi van permetre dur a terme un estudi detallat de la coordinació dels lligands **HL** a Pt<sup>II</sup>.

A la vista dels resultats obtinguts fins aleshores amb els lligands **HL**, **hl** i **L**, tant amb Pd<sup>II</sup> com amb Pt<sup>II</sup>, es va decidir preparar el lligand bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]èter (**L<sub>1</sub>**), també descrit a la bibliografia, amb la finalitat d'obtenir complexos on el lligand pirazòlic actués com a di o tridentat. Per això es va estudiar la coordinació de **L<sub>1</sub>** a Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup> i Rh<sup>I</sup>.

Els detalls de tots aquests estudis, així com la discussió de tots els resultats obtinguts es descriuen a l'apartat 3 d'aquest treball, prèvia introducció bibliogràfica per a situar el tema.

# Índex

<b>1. Introducció</b>	<b>1</b>
1.1. Generalitats dels lligands pirazòlics	1
1.2. Lligands pirazòlics substituïts: antecedents en el grup	2
1.3. Lligands Pirazole-Alcohol	4
<i>Complexos monomèrics</i>	5
<i>Complexos polimèrics</i>	6
1.4. Lligands Pirazole-Èter	8
1.5. El Pd <sup>II</sup> i el Pt <sup>II</sup>	10
1.51. Complexos de Pd <sup>II</sup> i Pt <sup>II</sup> amb lligands pirazòlics	11
1.511. Complexos amb lligands pirazòlics neutres: mono i didentats	11
1.5111. Complexos amb entorn PdCl <sub>2</sub> (Npz) <sub>2</sub>	11
<i>Lligands pirazòlics monodentats</i>	11
Disposició <i>trans</i> . Isomeria <i>syn/anti</i>	12
<i>Lligands pirazòlics didentats</i>	13
1.5112. Complexos amb entorn PtCl <sub>2</sub> (Npz) <sub>2</sub>	14
<i>Lligands pirazòlics monodentats</i>	15
Isomeria <i>cis/trans</i>	15
<i>Lligands pirazòlics didentats</i>	16
1.5113. Complexos pirazòlics homolèptics de Pd <sup>II</sup> i Pt <sup>II</sup>	17
1.512. Complexos amb lligands pirazòlics aniònics: pirazolats pont	17
1.6. El Rh <sup>I</sup>	19
1.61. Complexos de Rh <sup>I</sup> amb lligands pirazòlics	20
1.611. Complexos amb lligands pirazòlics monodentats	20
1.612. Complexos amb lligands pirazòlics didentats	21
1.613. Complexos amb lligands pirazòlics tridentats	22
<b>2. Objectius</b>	<b>25</b>
<b>3. Resultats I Discussió</b>	<b>27</b>
3.1. Complexos de Pd <sup>II</sup> i Pt <sup>II</sup> amb lligands Pirazole-Alcohol ( <b>HL</b> i <b>hl</b> ) i Pirazole-Polièter ( <b>L</b> )	28
3.11. Complexos de Pd <sup>II</sup> . Isomeria <i>syn/anti</i>	31

3.111. Complexos <i>trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ]	31
3.112. Modificació de l'entorn de coordinació. Reactivitat amb Ag <sup>I</sup>	40
3.1121. Reactivitat amb AgNO <sub>3</sub> de <i>trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ]	40
3.1122. Reactivitat amb AgBF <sub>4</sub>	42
<i>Reactivitat amb els complexos trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> (hl) <sub>2</sub> ]	43
<i>Reactivitat amb els complexos trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ]	45
3.12. Complexos de Pt <sup>II</sup> . Isomeria <i>cis/trans</i> . Trencament de l'enllaç N(pz)-C(sp <sup>3</sup> )	48
3.121. Reaccions amb el lligand HL <sup>2</sup>	50
3.122. Reaccions amb el lligand HL <sup>1</sup> . Trencament de l'enllaç N(pz)-C(sp <sup>3</sup> )	54
3.123. Reaccions amb el lligand dmpz	56
<i>Resum i conclusions</i>	60
3.2. Complexos de Pd <sup>II</sup> , Pt <sup>II</sup> i Rh <sup>I</sup> amb el lligand L <sub>1</sub> . Estructura cristal·lina del complex [Rh(L <sup>1</sup> )(cod)(H <sub>2</sub> O)](BF <sub>4</sub> )	62
3.21. Complexos de Pd <sup>II</sup> i Pt <sup>II</sup> amb el lligand L <sub>1</sub>	62
3.22. Complexos de Rh <sup>I</sup> amb el lligand L <sub>1</sub>	70
3.23. Estructura cristal·lina del complex [Rh(L <sup>1</sup> )(cod)(H <sub>2</sub> O)](BF <sub>4</sub> )	80
<i>Resum i conclusions</i>	83
<b>4. Conclusions</b>	<b>85</b>
<b>5. Articles</b>	<b>87</b>
5.1. Article 1	89
"Pyrazolic palladium compounds containing alcohol functionality: hindered rotation around Pd-N bond" A. Boixassa, J. Pons, A. Virgili, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, <i>Inorg. Chim. Acta</i> 340 (2002) 49-55.	
5.2. Article 2	97
"Synthesis and characterisation of pyrazolic palladium compounds containing alcohol functionality. Rotation around the Pd-N bond" A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, <i>Inorg. Chim. Acta</i> acceptat.	

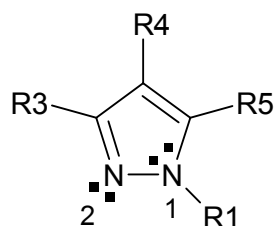
5.3. Article 3	109
"Synthesis and characterisation of palladium compounds with new polyetherpyrazole ligands" A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, <i>Inorg. Chim. Acta</i> 346 (2003) 151-157.	
5.4. Article 4	117
"New dinuclear Pd(II) complex with pyrazolate bridges. Synthesis and crystal structure of $[\text{Pd}(\mu\text{-pz})(\text{pzH})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ " A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, <i>Inorg. Chem. Commun.</i> 6 (2003) 922-925.	
5.5. Article 5	121
"Reaction of Pt(II) with 1-hidroxyalkylpyrazole ligands. Cleavage of N(pz)-C( $sp^3$ ) bond. X-ray crystal structure of <i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{HL}^2)_2]$ ( $\text{HL}^2 = 1\text{-}(2\text{-hydroxyethyl})\text{-}3,5\text{-dimethylpyrazole}$ ) and <i>trans</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{dmpz})_2]$ ( $\text{dmpz} = 3,5\text{-dimethylpyrazole}$ )" A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, <i>Inorg. Chim. Acta</i> (2003) en premsa.	
5.6. Article 6	131
"Reactivity of the ligand bis[2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolil)ethyl]ether ( $L_1$ ) with Pd(II) and Pt(II). Crystal structure of <i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2(L_1)]$ " A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, <i>Inorg. Chim. Acta</i> enviat.	
5.7. Article 7	143
"Study of the bonding properties of the bis[2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolil)ethyl]ether toward Rh(I): an hemilabile ligand with examples of meridional or facial coordination geometry for the tridentate form" A. Boixassa, J. Pons, J. Ros, R. Mathieu, N. Lugan, <i>J. Organomet. Chem.</i> 682 (2003) 233-239.	
5.8. Article 8	151
"Aqua( $\eta^4\text{-}1,5\text{-cyclooctadiene}$ )[1-(2-methoxyethoxymethyl)-3,5-dimethylpyrazole]rhodium(I) tetrafluoroborate" A. Boixassa, J. Pons, J. Ros, R. Mathieu, N. Lugan, <i>Acta Cryst., Sect. E</i> 59 (2003) m658-m660.	
<b>6. Bibliografia</b>	<b>155</b>

# Introducció

## 1.1 Generalitats dels lligands pirazòlics

La química de coordinació dels lligands pirazòlics ha rebut un especial interès en els últims anys. Són varis els articles de revisió publicats en aquest camp, els quals recullen els estudis de coordinació d'aquests lligands a metalls, especialment de transició <sup>1-6</sup>.

Des del punt de vista de la coordinació, aquests anells aromàtics són estructuralment equivalents a les corresponents amines, tot i que les azoles són N-donadors més forts. Així, els derivats pirazòlics poden coordinar a un metall a través del parell d'electrons no aromàtic del N2 (N de tipus azina). La nucleofilitat d'aquest nitrogen i la seva accessibilitat estèrica es pot modificar en funció dels substituents de l'anell, ja sigui en la posició N1 o en les posicions 3, 4 i 5 <sup>7</sup>.



**Fig. 1.1.**

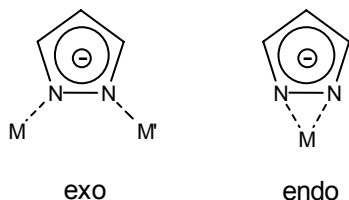
Pirazole substituïda en les posicions 1, 3, 4 i 5. El parell d'electrons no compartit del N2 li permet la coordinació a un metall.

No obstant, quan el lligand no està substituït en posició 1 (quan té un grup N-H), l'habilitat de perdre el protó i funcionar com a anió pirazolat és una característica que li pot atorgar un comportament diferent al presentat per altres heterocicles aromàtics nitrogenats com la piridina. En aquest cas l'anell pot coordinar a metalls a través



## Introducció

d'ambdós nitrògens. La seva geometria li permet actuar com a pont entre dos centres metàl·lics (exodidentat) o sobre un mateix centre (endodidentat).

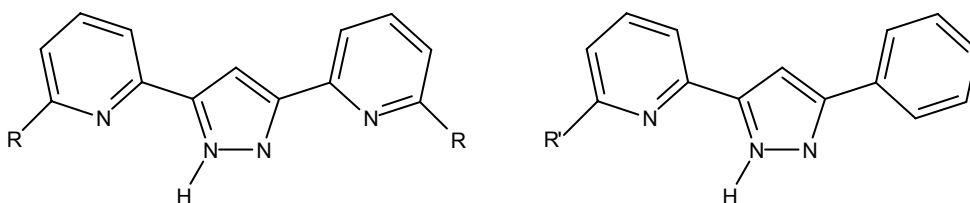


**Fig. 1.2.**

Modes de coordinació didentada de l'anell pirazolat. M i M' poden ser el mateix metall o diferent.

## 1.2. Lligands pirazòlics substituïts: antecedents en el grup

A principis dels anys 90, dins el nostre grup de recerca es van començar a sintetitzar nous lligands pirazòlics 3,5-disubstituïts (es mostra a continuació la seva estructura) per estudiar-ne la seva coordinació a diferents metalls ( $Mn^{II}$ <sup>8,9</sup>,  $Co^{II}$ <sup>8,10-13</sup>,  $Ni^{II}$ <sup>8,10,12,14</sup>,  $Cu^{II}$ <sup>8,12,15-19</sup>,  $Zn^{II}$ <sup>8,10</sup>,  $Pd^{II}$ <sup>20</sup>,  $Cd^{II}$ <sup>8,10</sup> i  $Fe^{III}$ <sup>9</sup>).



R = H: 3,5-bis(2-piridil)pirazole

R = CH<sub>3</sub>: 3,5-bis[2-(6-metilpiridil)]pirazole

R = H, CH<sub>3</sub>: 3-[2-(6-metilpiridil)]-5-(2-piridil)pirazole

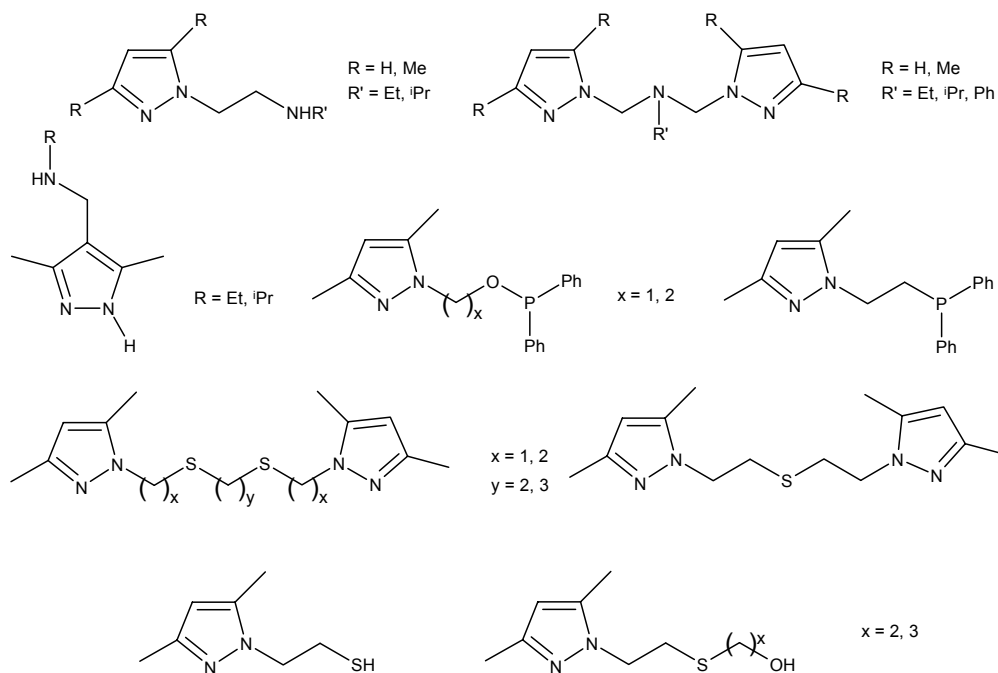
R' = H: 3-fenil-5-(2-piridil)pirazole

R' = CH<sub>3</sub>: 3-fenil-5-[2-(6-metilpiridil)]pirazole

**Fig. 1.3.**

Lligands pirazòlics 3,5-disubstituïts sintetitzats al grup de recerca.

A partir del 1997, s'ha ampliat l'estudi a la síntesi i caracterització de lligands pirazòlics N1-substituïts amb grups amina<sup>21-25</sup>, fosfina<sup>25-28</sup>, fosfinit<sup>27</sup>, tioèter<sup>29-31</sup> i tiol<sup>32</sup>. A part dels ja descrits a la bibliografia, especialment pel Dr. Driessen i col·laboradors<sup>33-41</sup>, entre d'altres<sup>42-48</sup>, alguns dels lligands sintetitzats i caracteritzats en el nostre grup fins al moment es mostren a continuació:



**Fig. 1.4.**

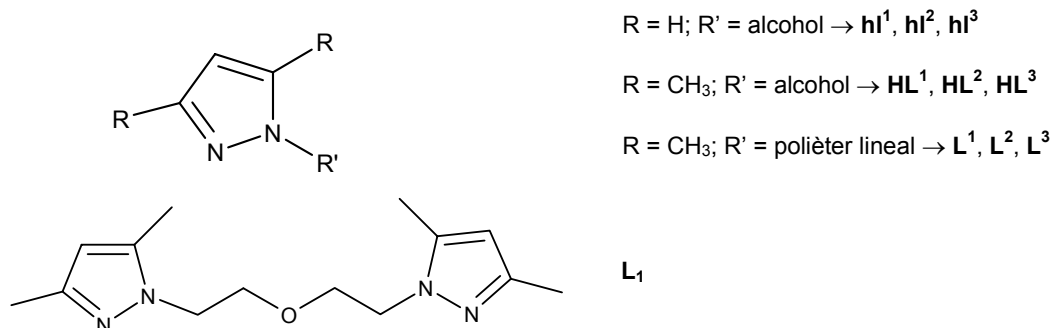
Alguns dels lligands N1-substituïts sintetitzats al grup de recerca.

La incorporació de grups que contenen àtoms donadors en posició N1 pot incrementar el poder coordinant d'aquests lligands. D'aquesta manera, s'han obtingut lligands que poden actuar com a monodentats a través d'un sol àtom donador (generalment el N pirazòlic de tipus azina) fins a d'altres potencialment tetradentats. Així, s'ha estudiat la reactivitat dels lligands amina amb  $\text{Rh}^{\text{I}}$ , fosfina i fosfinit amb  $\text{Ru}^{\text{II}}$  i  $\text{Rh}^{\text{I}}$ , tioèter amb  $\text{Pd}^{\text{II}}$  i  $\text{Rh}^{\text{I}}$  i tiol i tioèteralcohol amb  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$  i  $\text{Pt}^{\text{II}}$ .

Un grup de lligands no estudiat fins al moment en el nostre grup de recerca són els derivats pirazòlics N,O-donadors (O provinent d'una funció alcohol o èter). Aquests

## Introducció

l·ligands són objecte d'estudi en aquesta Tesi Doctoral. Es presenten esquemàticament en el següent dibuix, ja que posteriorment es tractaran amb més detall.



**Fig. 1.5.**

Esquema general dels l·ligands utilitzats en el present treball.

Són l·ligands versàtils que poden formar complexos amb metalls de transició de la primera i segona sèrie. La contribució dels grups alcohol o èter a la coordinació depèn específicament del metall. La duresa de l'àtom d'oxigen fa que metalls tous o moderadament tous com són els metalls de transició de la segona i tercera sèrie, no coordinin habitualment més que a través del nitrogen.

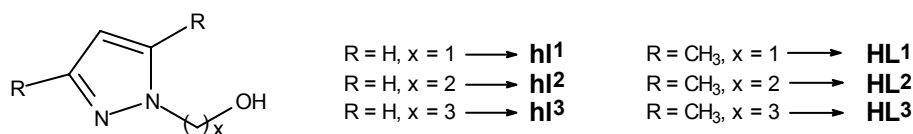
A continuació es descriurà la informació bibliogràfica sobre aquests l·ligands.

### 1.3. L·ligands Pirazole-Alcohol

Un primer grup de l·ligands objecte d'estudi d'aquesta Tesi són els 1-hidroxialquilpirazole<sup>33,49,50</sup> i 1-hidroxialquil-3,5-dimetilpirazole<sup>33,51-57</sup>. Tots ells es troben descrits a la bibliografia (Fig. 1.6).

$\mathbf{HL}^1$ ,  $\mathbf{HL}^2$  i  $\mathbf{hl}^1$  han estat utilitzats per a la coordinació a un important nombre de metalls, especialment de la primera sèrie de transició.  $\mathbf{hl}^2$ ,  $\mathbf{hl}^3$  i  $\mathbf{HL}^3$ , però, només es troben com a intermedis en la síntesi d'altres compostos orgànics.

Es troben descrits a la literatura compostos metàl·lics monomèrics o polimèrics dependent de la naturalesa aniónica o neutra dels l·ligands.



**hl<sup>1</sup>**: 1-hidroximetilpirazole

**hl<sup>2</sup>**: 1-(2-hidroxiètil)pirazole

**hl<sup>3</sup>**: 1-(3-hidroxipropil)pirazole

**HL<sup>1</sup>**: 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazole

**HL<sup>2</sup>**: 1-(2-hidroxiètil)-3,5-dimetilpirazole

**HL<sup>3</sup>**: 1-(3-hidroxipropil)-3,5-dimetilpirazole

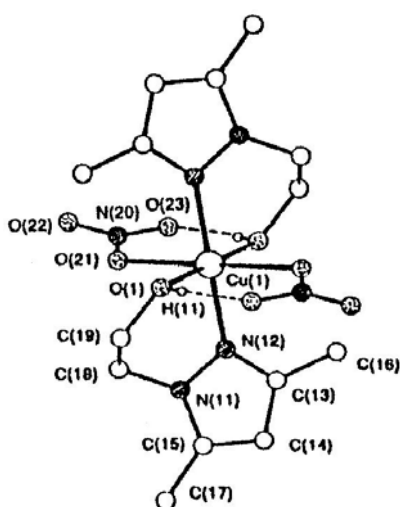
**Fig. 1.6.**

Lligands 1-hidroxialquilpirazole i 1-hidroxialquil-3,5-dimetilpirazole objecte d'estudi d'aquesta Tesi.

### Complexos monomèrics

Els lligands 1-hidroxialquilpirazole (**hl**) i 1-hidroxialquil-3,5-dimetilpirazole (**HL**) formen complexos monomèrics quan actuen com a lligands neutres.

El lligand 1-(2-hidroxiètil)-3,5-dimetilpirazole (**HL<sup>2</sup>**) forma part de compostos amb estequiometria  $[MX_2(\mathbf{HL}^2)_2]$  ( $M = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$  i  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $X = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$  i  $\text{Cl}^-$ )<sup>52</sup>. Es mostra a la Fig. 1.7 l'única estructura cristal·lina d'aquesta família resolta per difracció de raigs X:  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\mathbf{HL}^2)_2]$ .



**Fig. 1.7.**

Estructura cristal·lina del complex  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\mathbf{HL}^2)_2]$ .

Els dos lligands **HL<sup>2</sup>** coordinen com a didentats via (N,O). També els dos nitrats actuen com a didentats. La geometria al voltant del  $\text{Cu}^{\text{II}}$  és octaèdrica distorsionada tetragonalment.

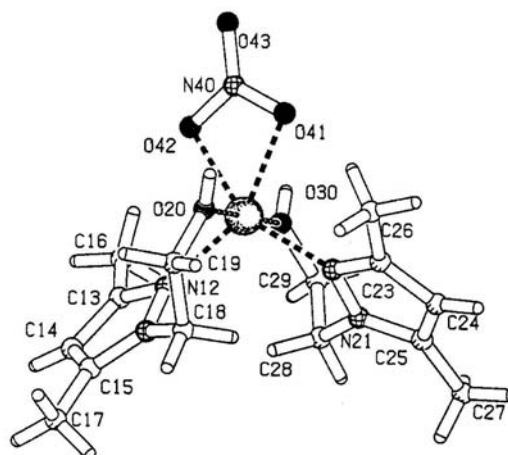
## Introducció

El mateix lligand es troba en el complex  $[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)^{56}$ . Es mostra a la Fig. 1.8 la part catiònica del complex.

**Fig. 1.8.**

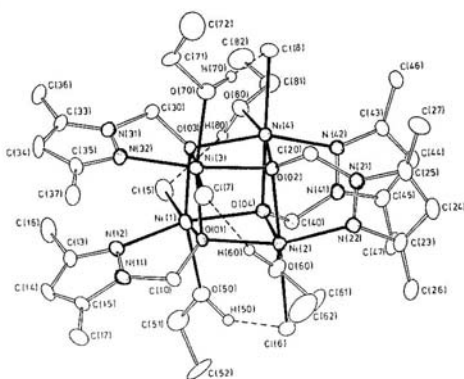
Estructura cristal·lina del catió  $[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{HL}^2)_2]^+$ .

El catió  $\text{Co}^{\text{II}}$  té un entorn octaèdric  $\text{N}_2\text{O}_4$  fortament distorsionat. Els lligands pirazòlics actuen com a didentats via (N,O).



### Complexos polimèrics

Els complexos dimèrics i tetramèrics s'han obtingut quan els lligands actuen com a aniònics (desprotonació del grup alcohol). En són un exemple els complexos amb el lligand  $L^1 = 3,5$ -dimetil-1-oximetilpirazolat  $[\{\text{MX}(L^1)(\text{EtOH})\}_4]^{57}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ;  $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ). L'únic complex del qual s'ha pogut resoldre l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X és  $[\{\text{NiCl}(L^1)(\text{EtOH})\}_4]$  (Fig. 1.9).



**Fig. 1.9.**

Estructura cristal·lina del complex  $[\{\text{NiCl}(L^1)(\text{EtOH})\}_4]$ .

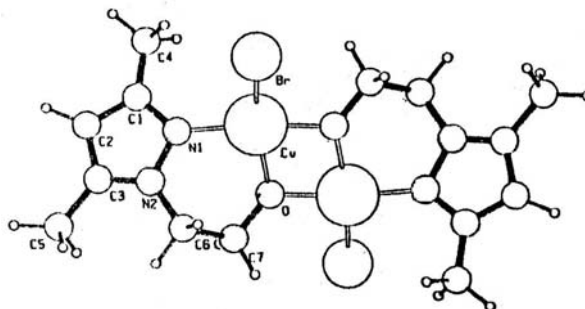
El lligand coordina de forma didentada a través del N i de l'O. L'oxigen de l'alcoxid fa pont entre tres ions metàl·lics formant un clúster  $\text{Ni}_4\text{O}_4$ .

El lligand 1-(2-hidroxiètil)-3,5-dimetilpirazole ( $\text{HL}^2$ ) forma dímers del tipus  $[\text{CuX}(L^2)]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  i  $\text{NO}_3^-$ )<sup>52</sup> ( $L^2$  lligand desprotonat). S'ha resolt per difracció de raigs X l'estructura cristal·lina del complex  $[\text{CuBr}(L^2)]_2$  (Fig. 1.10).

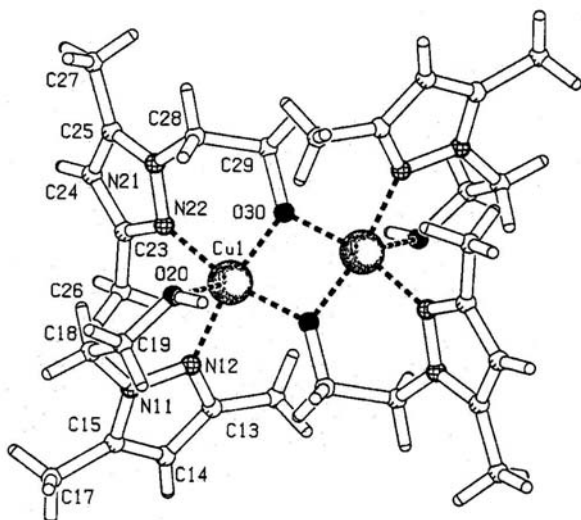
**Fig. 1.10.**

Estructura cristal·lina del complex  $[\text{CuBr}(\text{L}^2)]_2$ .

El lligand actua com a didentat. L'O del grup alcòxid fa pont entre els dos metalls. Cada àtom de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  té un entorn  $\text{O}_2\text{NBr}$  amb una geometria planoquadrada\*.



Aquest mateix lligand forma el complex  $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{HL}^2)]_2(\text{ClO}_4)_2$ <sup>56</sup>, també dinuclear, on combina la presència del lligand neutre amb l'aniónic. A la Fig. 1.11 es mostra l'estructura cristal·lina del catió  $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{HL}^2)]_2^{2+}$ .

**Fig. 1.11.**

Estructura cristal·lina del catió  $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{HL}^2)]_2^{2+}$ .

Tots els lligands, tant neutres com aniónics, actuen com a didentats. Els oxígens carregats negativament són els que fan pont entre els dos àtoms de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . La geometria al voltant dels metalls s'aproxima a una piràmide de base quadrada.

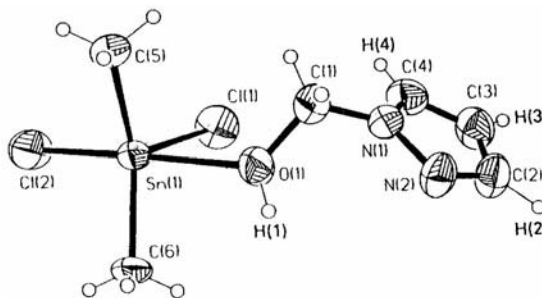
Una mica allunyat del que seria la química de coordinació a metalls de la primera sèrie de transició, es troba, com a cas aïllat, el complex organometàl·lic de  $\text{Sn}^{\text{IV}}$   $[\text{SnCl}_2\text{Me}_2(\text{hl}^1)]$ <sup>58</sup> ( $\text{hl}^1$  = 1-hidroximetilpirazole) (Fig. 1.12). Aquí, i a diferència dels complexos descrits fins al moment, el lligand pirazòlic actua com a monodentat a través de la funció alcohol, de manera que el N de l'anell pirazòlic no participa en la coordinació.

\* D'acord amb les normes de la I.U.P.A.C.: Institut d'Estudis Catalans. Secció de Ciències i Tecnologia, *Nomenclatura de Química Inorgànica*. I.E.C., Barcelona, Espanya (1997).

**Fig. 1.12.**

Estructura cristal·lina del complex  $[\text{SnCl}_2\text{Me}_2(\text{hl}^1)]$ .

L'estany (IV) es troba pentacoordinat en una geometria de bipiràmide trigonal amb un clorur i l'oxigen del lligand pirazòlic en les posicions apicals. Completa la coordinació amb un altre lligand clorur i dos metils.



També s'han descrit a la bibliografia altres complexos amb lligands que contenen a la vegada anells pirazòlics i una funció alcohol. Són, però, compostos de fórmula més complexa, en els quals hi apareixen altres funcions de tipus amina, èter o tioèter<sup>59,60</sup>.

## 1.4. Lligands Pirazole-Èter

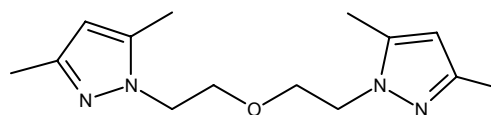
La majoria dels lligands descrits a la literatura que contenen alhora pirazoles i un (o varis) grups èter són aquells que tenen dos o més anells pirazòlics en la seva estructura units a través dels dos N1 mitjançant una cadena èter o polièter<sup>61,62</sup>. També es troben altres lligands pirazòlics que contenen funcions èter en les posicions 3 i 5 de l'anell<sup>63</sup>. Acostumen a ser lligands macrocíclics. Aquests èters-corona estan destinats principalment al segrest de cations alcalins, amoni i calci.

D'altres lligands són el bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]èter ( $L_1$ )<sup>64</sup> i 1,2-bis[3-(1-pirazolil)-2-oxapropil]benzè (bpopb)<sup>65</sup>.

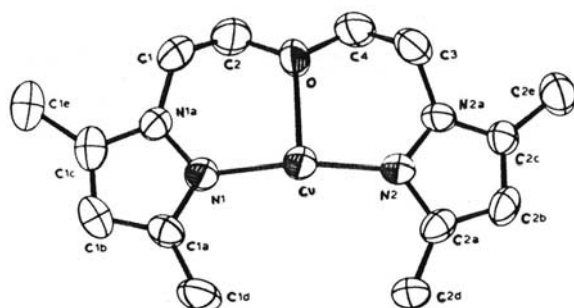
En aquest treball s'assajarà la reactivitat del primer lligand ( $L_1$ ) (Fig. 1.13) amb  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$  i  $\text{Rh}^{\text{I}}$ .

**Fig. 1.13.**

**L<sub>1</sub>**: lligand pirazole-èter objecte d'estudi en aquesta Tesi Doctoral.

**L<sub>1</sub>**

El lligand **L<sub>1</sub>** ha estat utilitzat en la literatura en la formació de complexos de  $\text{Cu}^{\text{I}}$ <sup>64</sup> (Fig. 1.14),  $\text{Co}^{\text{II}}$ <sup>66</sup> (Fig. 1.15),  $\text{Zn}^{\text{II}}$ <sup>66</sup> i  $\text{Cd}^{\text{II}}$ <sup>67</sup>.

**Fig. 1.14.**

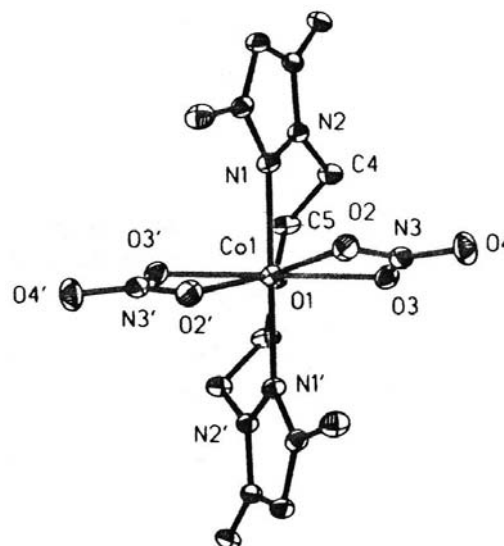
Estructura cristal·lina del catió  $[\text{Cu}(\text{L}_1)]^+$ .

Complex catiónic on el metall presenta una geometria en forma de T i on el lligand actua com a tridentat via (N,O,N). Les curtes distàncies Cu-N(pz) indiquen que l'enllaç Cu-O és feble, pertorbant lleugerament el que seria essencialment un  $\text{Cu}^{\text{I}}$  dicoordinat.

**Fig. 1.15.**

Estructura cristal·lina del complex  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{L}_1)]$ .

La geometria al voltant del  $\text{Co}^{\text{II}}$  és de bipiramide trigonal distorsionada. El lligand pirazòlic adopta una geometria en “forma de T” o en una disposició meridional, en la qual els dos nitrògens estan *trans* l'un de l'altre. Existeix també l'estructura amb  $\text{Cd}^{\text{II}}$  i  $\text{Zn}^{\text{II}}$  (en aquest últim cas, però, el lligand té dos grups isopropil a les posicions 3 i 5).

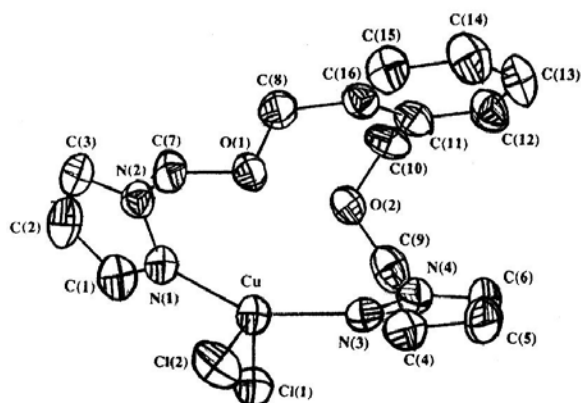


Amb el lligand bpobp s'han descrit complexos monomèrics amb estequiometria  $[\text{MCl}_2(\text{bpobp})]$  ( $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  i  $\text{Zn}^{\text{II}}$ )<sup>65</sup>. Es mostra com a exemple l'estructura cristal·lina del complex de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (Fig. 1.16).



**Fig. 1.16.**

Estructura cristal·lina del complex  $[\text{CuCl}_2(\text{bpopb})]$ . La geometria al voltant del centre metàl·lic és intermitja entre la tetraèdrica distorsionada i la piràmide de base quadrada. El metall està unit a dos nitrògens pirazòlics i a dos clorurs en disposició *cis*. El grup èter no participa en la coordinació.



Cal dir que no es troben descrits a la bibliografia lligands pirazòlics N1-substituïts amb cadenes lineals de polièter. Els lligands d'aquest tipus utilitzats en aquest treball han estat sintetitzats per primera vegada i es presentaran i comentaran detalladament a l'apartat de Resultats i Discussió.

## 1.5. El Pd<sup>II</sup> i el Pt<sup>II</sup>

Els metalls del grup del platí presenten una rica química de coordinació. L'estat d'oxidació més estable és el II. Sovint els complexos que formen són diamagnètics de spin baix amb configuració  $d^8$ , la qual cosa els atorga sovint una geometria planoquadrada.

El Pd<sup>II</sup> i el Pt<sup>II</sup> es consideren metalls tous, fet que es demostra en l'existència de nombrosos compostos de coordinació amb lligands que contenen sofre i fòsfor. No obstant, també coordinen a N i amb menys facilitat a O.

Hi ha una gran varietat de lligands orgànics que contenen àtoms de N que es troben coordinats al pal·ladi i al platí. En són un exemple no menyspreable els lligands pirazòlics <sup>68</sup>. El parell d'electrons lliure no aromàtic del N (tipus azina) estableix majoritàriament un enllaç de tipus  $\sigma$  amb el metall. Tot i així, el fet que el N donador estigui inclòs dins un heterocicle aromàtic fa possible també la interacció de tipus  $\pi$  amb el centre metàl·lic. Així, els forts enllaços M-N donen lloc a complexos molt estables. Per contra, lligands que contenen àtoms d'oxigen, tals com alcohols i èters, són donadors tan pobres que pocs complexos han pogut ser aïllats. En el cas del Pd<sup>II</sup> la

classe més important d'aquests tipus de complexos són els que contenen aigua, formats com a intermedis de reaccions de substitució de Pd<sup>II</sup> en medi aquós. No obstant, però, aquests lligands oxigenats es poden estabilitzar per la formació de quelats (n'és un exemple la coordinació quelat didentada d'anions inorgànics tals com NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sup>68</sup>. En el cas del Pt<sup>II</sup> es coneixen complexos amb el nucli PtO<sub>4</sub> (O provinent dels NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, per exemple), en els quals els ions nitrat coordinen de manera monodentada només a través d'un dels seus oxígens<sup>68</sup>.

## 1.51. Complexos de Pd<sup>II</sup> i Pt<sup>II</sup> amb lligands pirazòlics

La capacitat coordinant dels lligands pirazòlics a aquests dos metalls es fa palesa a la literatura, on es troben descrits un important nombre de compostos de Pd<sup>II</sup> i Pt<sup>II</sup> amb una gran varietat estructural. Tanmateix, i com a característica comuna en la majoria d'ells, cal dir que els metalls presenten una geometria planoquadrada. L'entorn del metall i fins i tot el tipus de coordinació dels lligands són, però, ben diversos.

### 1.511. Complexos amb lligands pirazòlics neutres: mono i didentats

Si es centra l'estudi en la coordinació de l'anell de pirazole com a lligand neutre a Pd<sup>II</sup> i Pt<sup>II</sup> es troba una extensa gamma de compostos que combinen aquests lligands amb altres com, per exemple, fosfina, al·lil o piridina. De tots ells, un important nombre de complexos són aquells que contenen dos anells de pirazole i dos halurs amb entorns del tipus MX<sub>2</sub>(Npz)<sub>2</sub> (M = Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>; X és sempre Cl<sup>-</sup> excepte en el complex [PdBr<sub>2</sub>(hpctp)] (hpctp = hexakis(3,5-dimetil-1-pirazolil)ciclotrifosfazè)<sup>69</sup>) on el lligand pirazòlic és monodentat o didentat.

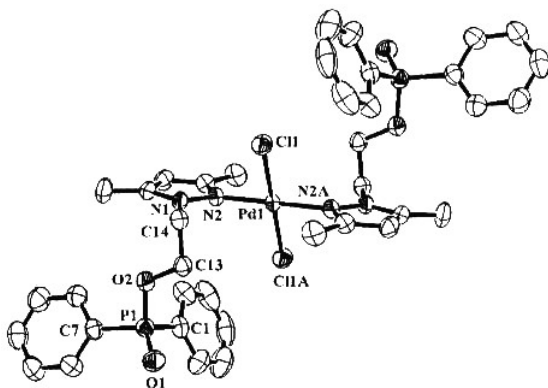
#### 1.5111. Complexos amb entorn PdCl<sub>2</sub>(Npz)<sub>2</sub>

##### Lligands pirazòlics monodentats

Sis estructures de Pd<sup>II</sup> amb entorn PdCl<sub>2</sub>(Npz)<sub>2</sub> es troben descrites a la bibliografia. Els lligands que formen aquests complexos són: 1-vinil-3-metilpirazole<sup>70</sup>,

## Introducció

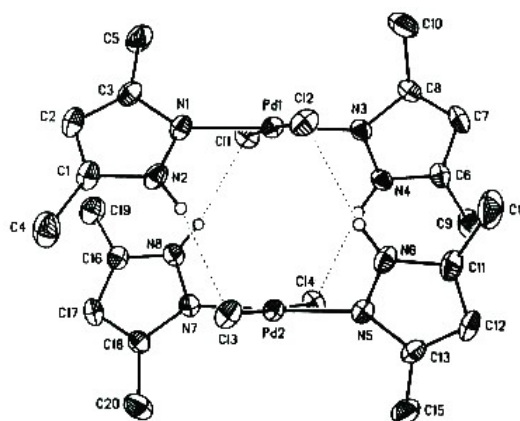
1-benzil-3,5-dipropil-4-etilpirazole <sup>71</sup>, 2-fenil-3,5-dipropil-4-etilpirazole <sup>72</sup>, (4*S*,7*R*)-7,8,8-trimetil-1-fenil-4,5,6,7-tetrahydro-4,7-metan-1*H*-indazole <sup>73</sup> (anell de benzè i anell de pirazole fusionats), difenil-2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etilfosfinat <sup>74</sup> i 3,5-dimetilpirazole <sup>75</sup>. Es mostren a les Fig. 1.17 i 1.18, a tall d'exemple, les estructures cristal·lines dels complexos amb els dos últims lligands.



**Fig. 1.17.**

Estructura cristal·lina del complex [*trans*-PdCl<sub>2</sub>(dmpzH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (dmpzH = 3,5-dimetilpirazole).

La presència de 4 ponts d'hidrogen intermoleculars Cl...H-N, condueixen a la formació del dímer.



**Fig. 1.17.**

Estructura cristal·lina del complex [*trans*-PdCl<sub>2</sub>(dpep)<sub>2</sub>] (dpep = difenil-2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etilfosfinat).

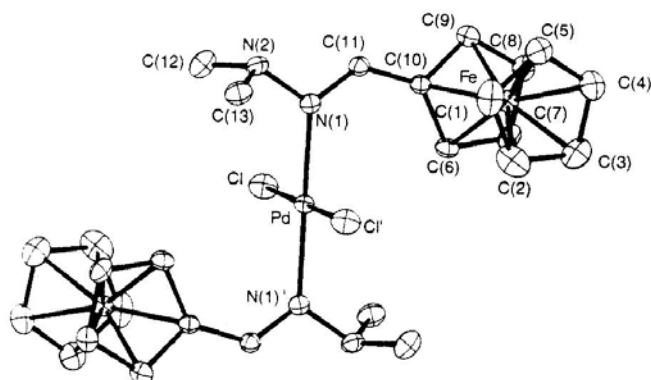
El Pd<sup>II</sup> adopta una geometria perfectament planoquadrada. El lligand només coordina a través del N. Els O fosforílics no interaccionen amb el metall.

## Disposició *trans*. Isomeria *syn/anti*

Dins l'estructura d'aquests complexos poden existir dos tipus d'isòmers, segons la disposició dels dos lligands clorur o pirazolil: *cis* o *trans*. En totes les estructures cristal·lines descrites a la bibliografia s'observa que l'únic isòmer que s'obté és el *trans*. La major estabilitat termodinàmica de l'isòmer *trans* (el qual minimitza els impediments estèrics dels lligands) i la labilitat del Pd<sup>II</sup> podrien explicar aquest fenomen.

La majoria d'aquests complexos contenen lligands pirazòlics N1-substituïts. La disposició coplanar dels lligands clorur, dels anells de pirazole i de les cadenes en posició N1 no és possible per impediments estèrics. En conseqüència, els anells pirazòlics se solen col·locar fora del pla definit pel nucli  $\text{PdCl}_2(\text{Npz})_2$ . Sol ser possible, però, una lliure rotació del lligand pirazòlic al voltant de l'enllaç Pd-N.

No obstant, s'han descrit a la bibliografia complexos de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  amb lligands voluminosos (2-feniletanol<sup>76</sup> i ferrocenilhidrazona<sup>77</sup>) (Fig. 1.19) on la rotació al voltant de l'enllaç Pd-lligand resulta alentida o impedida per qüestions estèriques. En el cas del complex *trans*- $[\text{PdCl}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH=N-N}(\text{CH}_3)_2]\}]_2$ <sup>77</sup> aquesta rotació impedida al voltant de l'enllaç Pd-N dóna lloc a dues espècies isomèriques en solució segons la disposició a l'espai dels dos lligands ferrocenilhidrazona: *syn* i *anti*. L'isòmer *anti* sol minimitzar les interaccions estèriques, per la qual cosa resulta ser l'espècie més estable en dissolució. La cristal·lització d'aquest isòmer sol ser també la més favorable.



**Fig. 1.19.**

Estructura cristal·lina del complex *trans*- $[\text{PdCl}_2\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-CH=N-N}(\text{CH}_3)_3]\}]_2$ .

El complex cristal·litza de manera que els dos lligands voluminosos es col·loquen en disposició *anti*.

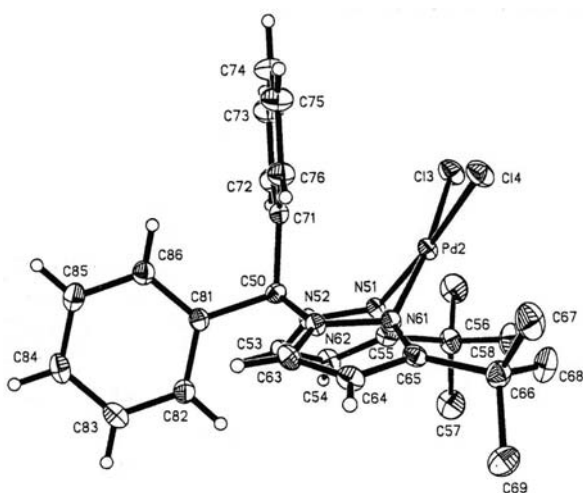
Després de fer la revisió bibliogràfica es va observar que la isomeria *trans* en aquest tipus de compostos és la més freqüent. Però dins d'aquesta isomeria la disposició dels lligands pot conduir a la formació d'isòmers conformacionals en solució: *syn* i *anti*.

### Lligands pirazòlics didentats

El mateix entorn anterior  $\text{PdCl}_2(\text{Npz})_2$  també és present en complexos amb lligands pirazòlics didentats. Dos anells de pirazole, units per una cadena alquíllica substituent dels dos N1 pirazòlics, poden coordinar a l'àtom metàl·lic a través dels dos N

## Introducció

azina (N2), formant un anell quelat més o menys estable depenent de la longitud de la cadena alquíllica. La longitud d'aquesta cadena és la que determina la isomeria *cis* o *trans* del complex de pal·ladi. La majoria d'estructures cristal·lines que es troben descrites a la literatura són complexos *cis*, on l'anell format pel lligand quelat i el pal·ladi és de 6 i 8 membres. Els lligands que formen aquests complexos són: 1,3-bis(1-pirazolil)propà<sup>78</sup>, bis(1-pirazolil)metà<sup>78</sup>, difenil(1-dipirazolil)metà<sup>79</sup>, difenilbis(3-*tert*-butil(1-pirazolil))metà<sup>79</sup> (Fig. 1.20), 2,4,6,6-tetrafenoxi-2,4-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)ciclotrifosfà<sup>80</sup> i 1,3-bis(3,5-dimetil(1-pirazolil)propà)<sup>81</sup>.



**Fig. 1.20.**

Estructura cristal·lina del complex *cis*-[PdCl<sub>2</sub>{Ph<sub>2</sub>C(<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub>}] (Ph<sub>2</sub>C(<sup>t</sup>Bupz)<sub>2</sub> = difenilbis(3-*tert*-butil(1-pirazolil))metà).

Els dos anells de pirazole formen un anell quelat de 6 membres amb una conformació de tipus "nau".

L'únic complex de Pd<sup>II</sup> amb un lligand pirazòlic didentat i dos lligands clorur en disposició *trans* és un trímer cíclic de fórmula [PdCl<sub>2</sub>(bdmpe)]<sub>3</sub> (bdmpe = 1,2-bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)età)<sup>82</sup>, en el qual els lligands pirazòlics fan pont entre dos àtoms metàl·lics.

### 1.5112. Complexos amb entorn PtCl<sub>2</sub>(Npz)<sub>2</sub>

En el cas dels complexos amb entorn PtX<sub>2</sub>(Npz)<sub>2</sub> només es troben estructures on X = Cl. En aquestes estructures, els lligands pirazòlics poden actuar tant com a monodentats com a didentats neutres.

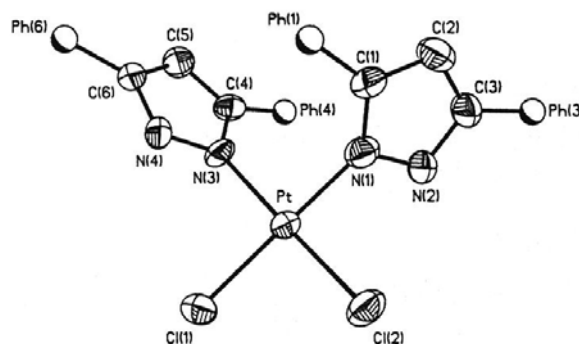
### Lligands pirazòlics monodentats

S'han descrit a la bibliografia 3 estructures cristal·lines amb l'entorn  $\text{PtCl}_2(\text{Npz})_2$  on els lligands pirazòlics actuen com a monodentats coordinant a  $\text{Pt}^{\text{II}}$  <sup>83-85</sup>. En els tres casos la disposició dels lligands pirazòlics és *cis*.

**Fig. 1.21.**

Estructura cristal·lina del complex *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{dphpz})_2]$  (dphpz = 3,5-difenilpirazole).

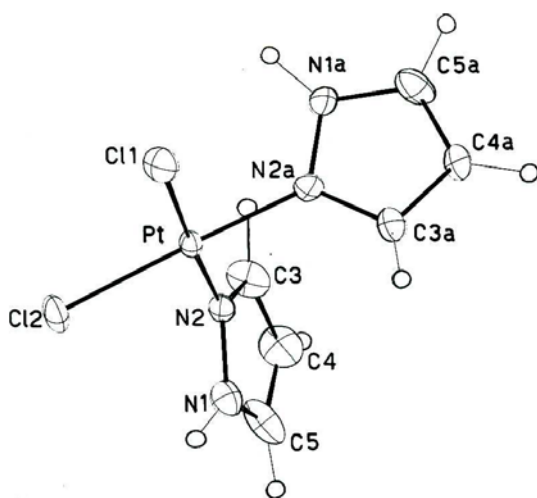
Els lligands es col·loquen en una geometria planoquadrada quasi ideal. La congestió estèrica es minimitza gràcies a la rotació dels dos lligands difenilpirazole cap a direccions oposades.



**Fig. 1.22.**

Estructura cristal·lina del complex *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{pzH})_2]$  (pzH = pirazole).

Aquesta unitat s'ha aïllat com a complex independent<sup>84</sup>, però també formant part d'una estructura més complexa:  $[\text{Pt}(\text{pzH})_4][\text{PtCl}_4][\text{cis-PtCl}_2(\text{pzH})_2]$  <sup>85</sup>. La geometria al voltant del metall és planoquadrada distorsionada tetraèdricament.



### **Isomeria *cis/trans***

Tot i que els complexos de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  i  $\text{Pt}^{\text{II}}$  tenen característiques bastant similars, en general, els complexos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  formen enllaços més forts i reaccionen més lentament que els corresponents de  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . Aquest fet explica que els complexos de coordinació del tipus  $[\text{PtCl}_2(\text{L})_2]$  ( $\text{L}$  = lligand) obtinguts amb  $\text{Pt}^{\text{II}}$  no siguin sempre els termodinàmicament més estables (els *trans*), com en el cas del  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , si no que sovint es puguin aïllar ambdós isòmers: *cis* i *trans*.

La síntesi selectiva d'aquests dos isòmers *cis* i *trans* de Pt<sup>II</sup> està essent de vital importància en el camp de la bioinorgànica, ja que aquests tipus de complexos tenen una destacable aplicació com a agents antitumorals. No obstant, un mateix complex sol tenir sovint un isòmer actiu (generalment el *cis*) mentre que l'altre ha resultat ser no efectiu. L'exemple més important és l'anomenat "cisplatí", *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Malgrat els resultats positius que està presentant aquest compost en front a determinats tipus de càncer, la seva alta toxicitat ha provocat que es fessin esforços per a trobar substituïts. Alguns dels estudis que s'han portat a terme al respecte es basen en les variacions dels lligands amina que coordinen al platí. Dins el nostre grup de recerca s'han provat alguns complexos de Pt<sup>II</sup> amb lligands de tipus pirazòlic que han donat resultats interessants en la seva primera fase d'experimentació <sup>86</sup>. Els lligands que s'han provat fins al moment són: 1-hidroxiètil-5-fenil-3-(2-piridil)pirazole, 1-hidroxiètil-3,5-bis(2-piridil)pirazole, 1-(5-fenil)-3-(2-piridil)-1-pirazolil)-3,6,9-trioxadecà i 1-(3,5-bis(2-piridil)-1-pirazolil)-3,6,9-trioxadecà.

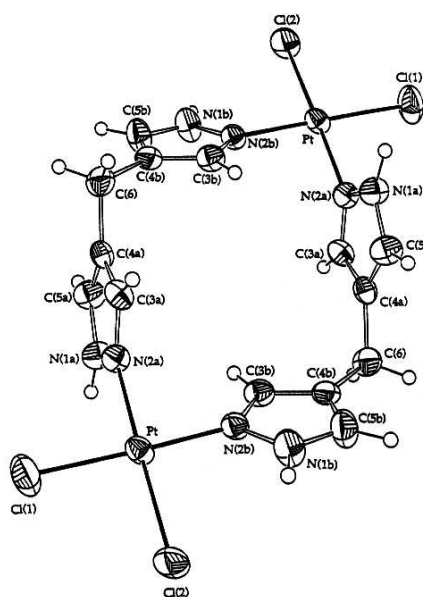
### Lligands pirazòlics didentats

L'entorn PtCl<sub>2</sub>(Npz)<sub>2</sub> també és present en complexos amb lligands pirazòlics didentats, encara que l'única estructura cristal·lina descrita a la literatura és el dímer [PtCl<sub>2</sub>(dpzm)]<sub>2</sub> (dpzm = 4,4'-di(1-pirazolil)metà) <sup>87</sup>:

**Fig. 1.23.**

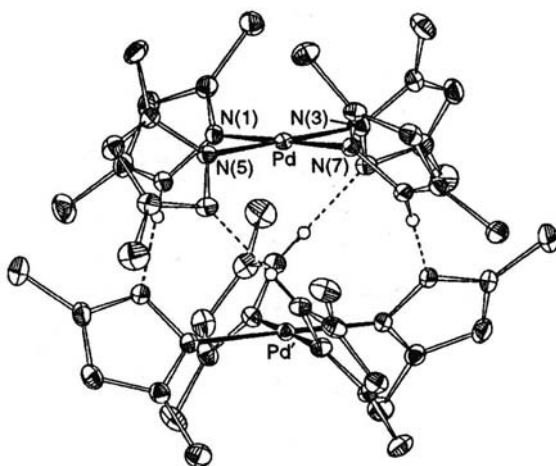
Estructura cristal·lina del complex [PtCl<sub>2</sub>(dpzm)]<sub>2</sub>.

La geometria del lligand no és l'adequada per a actuar com a quelat coordinant a un sol centre metàl·lic ja que els dos anells de pirazole estan units per les posicions 4 a una cadena metilènica. El dímer es forma quan els lligands fan pont entre dos àtoms de Pt<sup>II</sup> a través d'un N de cada anell aromàtic.



### 1.5113. Complexos pirazòlics homolèptics de Pd<sup>II</sup> i Pt<sup>II</sup>

Un altre grup de complexos a destacar són aquells en els quals el metall (Pd<sup>II</sup> i Pt<sup>II</sup>) està envoltat només de lligands pirazòlics. Fins al moment tots els complexos homolèptics (amb tots els lligands iguals) de Pd<sup>II</sup> són monòmers, tant si els lligands són monodentats com didentats. S'han resolt per difracció de raigs X les estructures cristal·lines dels complexos amb els lligands 3,5-dimetilpirazole<sup>88-90</sup>, di(1-pirazolil)-metà<sup>78</sup> i tris(1-pirazolil)metà<sup>91</sup>. A la Fig. 1.24 es mostra, a tall d'exemple, l'estructura cristal·lina del complex  $[\{\text{Pd}(\text{dmpz})_2(\text{dmpzH})_2\}_2]$  (dmpzH = 3,5-dimetilpirazole).



**Fig. 1.24.**

Estructura cristal·lina del complex  $[\{\text{Pd}(\text{dmpz})_2(\text{dmpzH})_2\}_2]$ .

La presència de lligands tant aniónics com neutres permeten l'existència de ponts d'hidrogen intermoleculars N...H-N que porten a la formació d'un dímer.

Amb Pt<sup>II</sup> només es coneix una estructura cristal·lina on el metall estigui envoltat només per lligands pirazòlics:  $[\text{Pt}(\text{pz})_2(\text{pzH})_2]_2$  (pzH = pirazole)<sup>92</sup>. En ella, existeix una interacció Pt-Pt que fa que globalment el compost sigui un dímer. Tot i la presència de lligands pirazolats (pz), tots ells actuen com a monodentats.

### 1.512. Complexos amb lligands pirazòlics aniónics: pirazolats pont

El lligand pirazolats actua sovint de manera didentada fent pont entre dos àtoms metàl·lics iguals o diferents (coordinació exodidentada)<sup>1</sup>.

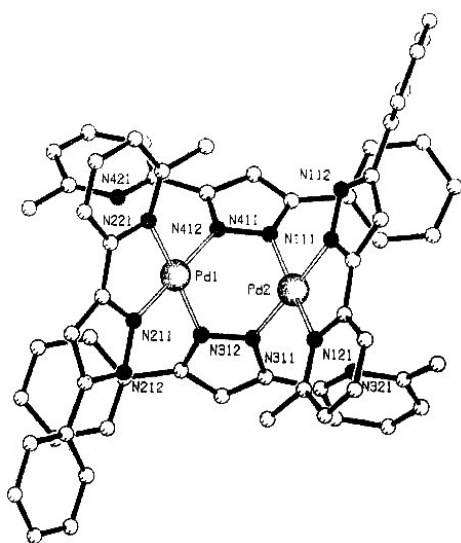
Els complexos polimèrics amb aquest tipus de lligands poden presentar diferents conformacions segons el nombre de pirazolats i l'existència d'altres lligands que també poden actuar com a pont (halurs, sulfurs, etc.)<sup>1</sup>.



## Introducció

Si es consideren exclusivament els complexos de Pd<sup>II</sup> o Pt<sup>II</sup> que contenen dos pirazolats pont, es troben a la bibliografia exemples que mostren les diferents conformacions que aquest tipus de complexos solen presentar. La més habitual és la de tipus "nau" on els àtoms metàl·lics es troben als vèrtexs superiors de l'estructura. S'han descrit sis estructures d'aquest tipus amb Pd<sup>II</sup> i sis amb Pt<sup>II</sup>.

Amb Pd<sup>II</sup> els lligands utilitzats són: 3-fenil-5-(6-metil-2-piridil)pirazolat<sup>13</sup> (Fig. 1.25), 3,5-dimetilpirazolat<sup>93-95</sup>, pirazolat<sup>96</sup> i 3-fenilpirazolat<sup>97</sup>.



**Fig. 1.25.**

Estructura cristal·lina del complex  $[\text{Pd}(\mu\text{-fmpp})(\text{fmpp})_2]$  (fmpp = 3-fenil-5-(6-metil-2-piridil)-pirazolat).

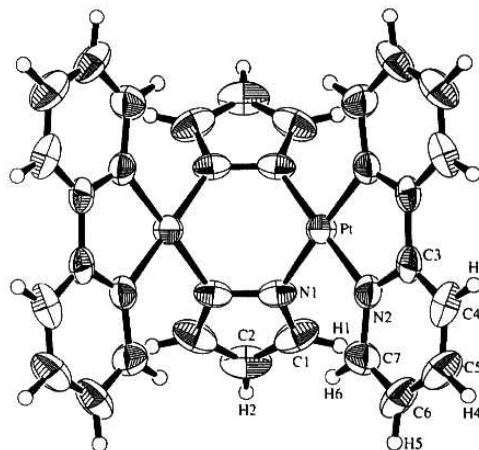
El dímer conté quatre lligands iguals. Només dos d'ells actuen com a didentats pont. Els altres dos coordinen com a quelats a través del N pirazòlic i el N piridínic.

Amb Pt<sup>II</sup> els complexos descrits tenen com a lligands: pirazolat<sup>98-100</sup> (Fig. 1.26), 3,5-dimetilpirazolat<sup>101,102</sup> i 4-acetil-5-amino-3-metilpirazolat<sup>103</sup>.

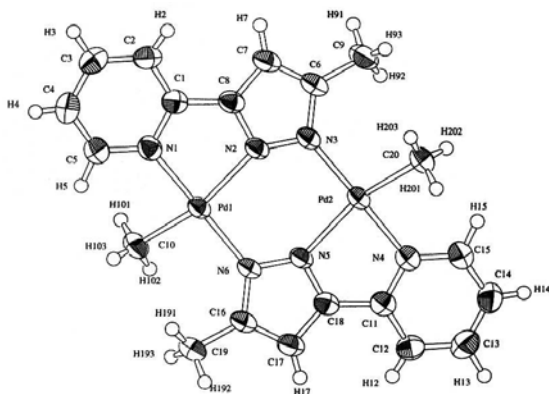
**Fig. 1.26.**

Estructura cristal·lina del catió  $[\text{Pt}(\mu\text{-pz})(\text{bpy})_2]^{2+}$  (bpy = 2,2'-bipiridina).

Dos lligands pirazolat fan pont entre dos àtoms de platí.



Quan els lligands pirazolat tenen àtoms donadors com a substituents en alguna de les seves posicions, i actuen també com a quelats, la geometria del lligand obliga, la majoria de les vegades, a fixar una conformació plana<sup>104-106</sup>. En el complex que es presenta a la Fig. 1.27, els lligands metilpiridinilpirazolat<sup>105</sup> formen una molècula pràcticament plana.



**Fig. 1.27.**

Estructura cristal·lina del complex  $[\text{Pd}(\mu\text{-Mepypz})\text{Me}]_2$  (Mepypz = 3-metil-5-(2-piridinil)pirazolat).

El lligand actua com a tridentat a través dels 2 N pirazòlics (pont entre els 2 Pd<sup>II</sup>) i el N de la piridina.

No s'ha trobat descrit a la bibliografia cap exemple d'aquest últim tipus amb Pt<sup>II</sup>.

## 1.6. El Rh<sup>I</sup>

La química del rodi va adquirir un important interès després del descobriment de les propietats catalítiques del complex  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  per Wilkinson i la seva escola<sup>107</sup>. Aquest complex ha provocat una ràpida expansió de la química dels complexos de rodi amb baix estat d'oxidació. Gran part d'aquest interès ha recaigut sobre la química organometàlica d'aquest element.

En general el rodi no sol formar complexos aniònics en els seus estats d'oxidació més baixos, possiblement perquè calen lligands àcids per a dispersar la densitat electrònica del metall en complexos neutres o fins i tot catiònics.

El Rh<sup>I</sup>, de configuració d<sup>8</sup>, també presenta sovint una geometria planoquadrada, a l'igual que ho fan el Pd<sup>II</sup> i el Pt<sup>II</sup>. En qualsevol cas, la classe més important de complexos de Rh<sup>I</sup> són, sens dubte, els tetracoordinats. Els lligands més utilitzats en aquest tipus de complexos són els lligands didentats, els quals provoquen menys

problemes estèrics que situar quatre lligands monodentats grans al voltant de l'àtom de rodi. En són un exemple les fosfines (sovint secundàries, com la 1,2-bis(difenilfosfino)età) i els diens cíclics (com el 1,5-ciclooctadiè). Com a conseqüència, aïllar complexos amb estequiometria  $RhL_4$  (on  $L$  són lligands monodentats), generalment suposa la utilització de petits lligands com clorurs o  $CO$ <sup>68</sup>.

No obstant, existeixen alguns complexos de  $Rh^I$  del tipus  $[RhL_5]^+$ , en els quals el metall arriba al seu màxim nombre de coordinació amb lligands neutres. Sovint, però, són compostos inestables que fàcilment perden el cinquè lligand.

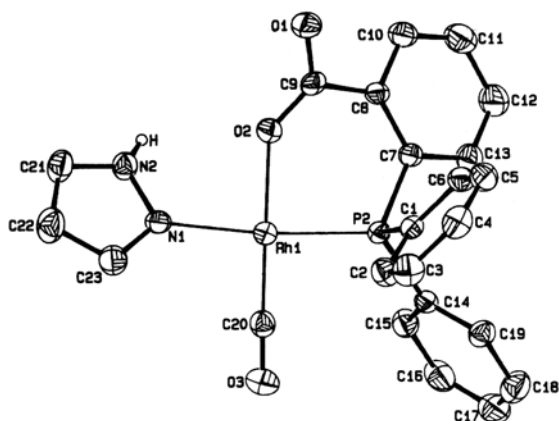
## 1.61. Complexos de $Rh^I$ amb lligands pirazòlics

Tal i com passa amb els complexos de  $Pd^{II}$  i  $Pt^{II}$  amb lligands pirazòlics, estan descrits a la literatura un important nombre de complexos de  $Rh^I$  amb aquests tipus de lligands.

Deixant a banda els derivats pirazolilborat i els dímers de rodi amb lligands pirazolot pont, que no són objecte d'estudi en aquest treball, existeix un bon nombre d'estructures cristal·lines de complexos amb pirazoles diferentment substituïdes coordinades a aquest metall.

### 1.611. Complexos amb lligands pirazòlics monodentats

S'han trobat a la bibliografia 13 estructures cristal·lines de complexos amb lligands pirazole monodentats. La pirazole<sup>108,109</sup>, la 3,5-dimetilpirazole<sup>108</sup>, la 3-*tert*-butilpirazole<sup>110</sup>, l'allopurinol (anell de pirazole fusionat a un derivat de la pirimidina)<sup>111,112</sup> i el 9-metilallopurinol<sup>111,112</sup> i una sèrie d'alcoxifenilpirazoles<sup>113,114</sup> són els lligands que es troben coordinats a  $Rh^I$  a través, únicament, del N d'un anell pirazòlic. L'entorn de coordinació del metall se sol completar amb lligands clorur i carbonil. Es mostren com a exemples, a les Fig. 1.28 i 1.29, dos complexos amb els lligands pirazole i 3-*tert*-butilpirazole, respectivament.

**Fig. 1.28.**

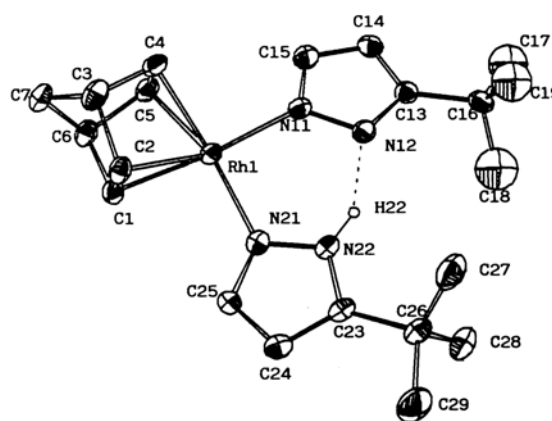
Estructura cristal·lina del complex  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{pzH})(\text{Ph}_2\text{PPhCOO})]$  (pzH = pirazole, Ph = fenil).

El metall presenta una geometria planoquadrada. El lligand 4-difenilfosfinobenzoat actua com a quelat ocupant dues de les quatre posicions de coordinació al voltant del  $\text{Rh}^{\text{I}}$ . Les altres dues posicions les ocupen el N pirazòlic i el C carbonílic.

**Fig. 1.29.**

Estructura cristal·lina del complex  $[\text{Rh}(\text{Bupz})(\text{NBD})(\text{BupzH})]$  (NBD = 2,5-norbornadiè,  $\text{BupzH}$  = 3-tert-butilpirazole).

El  $\text{Rh}^{\text{I}}$  es troba en un entorn planoquadrat, coordinat al NBD i a dos lligands pirazòlics, un d'ells aniònic. El pirazolactua com a lligand monodentat, a través, només, d'un dels seus dos nitrògens.



### 1.612 Complexos amb lligands pirazòlics didentats

També es troba descrita a la literatura la coordinació del  $\text{Rh}^{\text{I}}$  a lligands pirazòlics didentats, generalment aquells que contenen a la seva estructura dos o bé tres anells de pirazole units per una cadena alquílica. S'han resolt per difracció de raigs X les estructures cristal·lines dels complexos amb els lligands bis(1-pirazolil)metà<sup>115</sup>, bis(1-pirazolil)fenilmetà<sup>116</sup> (Fig. 1.30), 1,1,1-tris(1-pirazolilmetil)età<sup>117</sup> (Fig. 1.31) i tris(1-pirazolil)metansulfonat<sup>118</sup>. En els dos últims casos la coordinació del lligand només té lloc a través de dos dels tres anells de pirazole.

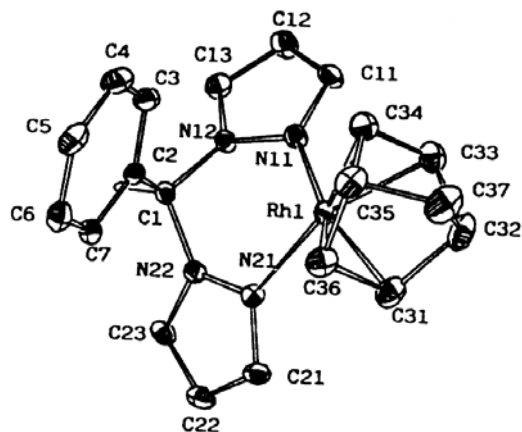


Fig. 1.31.

Estructura cristal·lina del complex  $[\text{Rh}(\text{cod})\{(\text{pzCH}_2)_3\text{Et}\}]$  (cod = 1,5-ciclooctadiè,  $(\text{pzCH}_2)_3\text{Et}$  = tris(1-pirazolil-metil)età).

El lligand forma un anell quelat de 8 membres amb conformació de cadira.

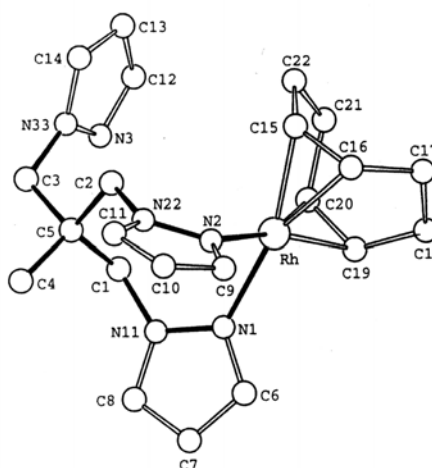


Fig. 1.30.

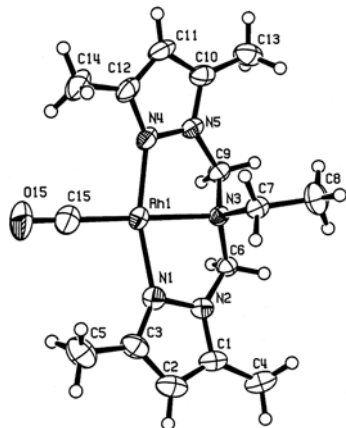
Estructura cristal·lina del catió  $[\text{Rh}(\text{NBD})\{(\text{pz})_2\text{PhCH}\}]^+$  ( $(\text{pz})_2\text{PhCH}$  = bis(1-pirazolil)fenilmetà).

La geometria al voltant del  $\text{Rh}^{\text{I}}$  és planoquadrada. Aquest compost té com a contraions tant el  $\text{PF}_6^-$  com el  $[\text{RhCl}_2(\text{NBD})]$ , dels quals se'n coneix l'estructura en ambdós casos. El lligand pirazòlic actua com a quelat formant un anell de 6 membres amb conformació de "nau".

### 1.613. Complexos amb lligands pirazòlics tridentats

Dins el nostre grup de recerca s'ha estudiat recentment la reactivitat d'un lligand pirazòlic potencialment tridentat, la bis(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil)etilamina<sup>23</sup> (bdmea), amb  $\text{Rh}^{\text{I}}$ . Aquest lligand forma part de tres complexos de  $\text{Rh}^{\text{I}}$  dels quals ha estat possible resoldre'n l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X. En totes elles

actua com a lligand tridentat a través dels seus dos N dels anells pirazòlics i del N de l'amina. A la Fig. 1.32 es mostra l'estructura cristal·lina del catió  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{bdmea})]^+$ .



**Fig. 1.32.**

Estructura cristal·lina del catió  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{bdmea})]^+$ .

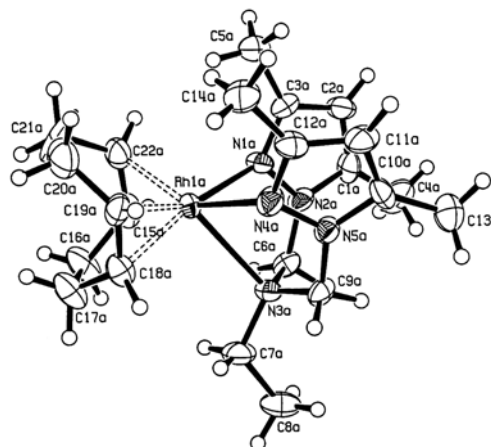
La geometria al voltant del  $\text{Rh}^{\text{I}}$  és planoquadrada. El lligand actua com a tridentat a través de tots els seus N donadors. El lligand es troba en una configuració *mer*.

La característica de lligand tridentat provoca que quan aquest coordina a un àtom de  $\text{Rh}^{\text{I}}$  que ja té dues de les seves posicions de coordinació ocupades, es pugui assolir la pentacoordinació del metall. Aleshores la geometria al voltant del metall és de piràmide de base quadrada distorsionada. És el cas dels complexos  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{bdmea})](\text{BF}_4)$  (Fig. 1.33) i  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{bdmea})](\text{BF}_4)^{23}$ .

**Fig. 1.33.**

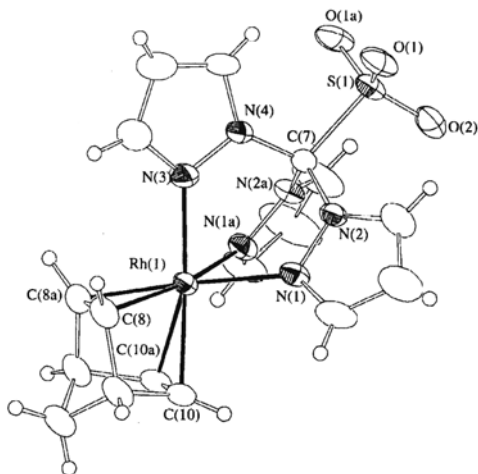
Estructura cristal·lina del catió  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{bdmea})]^+$ .

La geometria al voltant del metall és de piràmide de base quadrada distorsionada. El lligand es troba en una configuració *fac*.



Existeixen a la literatura tres exemples més d'estructures cristal·lines amb lligands pirazòlics que coordinen al  $\text{Rh}^{\text{I}}$  de forma tridentada. Els lligands que formen part d'aquests complexos són: tris(1-pirazolil)metansulfonat<sup>118</sup>, tris(1-pirazolil)metà<sup>119</sup>

i bis(1-indazolil)piridin-2'-il-metà<sup>120</sup>. Es mostra a la Fig. 1.34 el complex amb el lligand tris(1-pirazolil)metansulfonat.



**Fig. 1.34.**

Estructura cristal·lina del complex [Rh(cod)(Tpms)] (Tpms = tris(1-pirazolil)metansulfonat).

La geometria al voltant del metall és de bipiràmide trigonal distorsionada, on els tres N pirazòlics coordinen al Rh<sup>I</sup>. Un d'ells ocupa una posició axial i els altres dos equatorials.

# Objectius



La present Tesi Doctoral està emmarcada dins la línia de recerca iniciada a l'any 97 pel grup al qual pertanyo i encaminada a l'estudi de la coordinació dels derivats pirazòlics substituïts en posició N1. En concret, en aquest treball s'estudiarà la síntesi, caracterització i reactivitat dels lligands pirazole i 3,5-dimetilpirazole N1-substituïts per grups O donadors (O procedents d'una funció alcohol o èter).

Els objectius de la present Tesi Doctoral són els que es descriuen a continuació:

- Preparar lligands pirazòlics potencialment polidentats com ara els 1-hidroxiàlquilpirazoles (**hl**), 1-hidroxiàlquil-3,5-dimetilpirazoles (**HL**) i bispirazolilèter (**L<sub>1</sub>**), tots ells ja descrits a la bibliografia.
- Sintetitzar nous lligands pirazòlics N1-substituïts amb cadenes de polièter lineals i caracteritzar-los per les tècniques d'anàlisi elemental, espectroscòpia d'IR, <sup>1</sup>H RMN i <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN i espectrometria de masses.
- Utilitzar aquests lligands per a l'estudi de la seva coordinació a Pd<sup>II</sup>. Sintetitzar complexos del tipus [PdCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (L = lligand pirazòlic que conté un Npz i un o varis O provinents de grups alcohol o èter) i caracteritzar-los per les tècniques d'anàlisi elemental, conductivitat, espectroscòpia d'IR, <sup>1</sup>H RMN i <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN, espectrometria de masses per electroesprai i difracció de raigs X de monocristall o difracció de pols, quan sigui possible. Comprovar el tipus de coordinació que presenten (monodentada a través únicament del N pirazòlic o didentada amb la participació també dels O dels



---

**Objectius**

grups alcohol o èter) i veure la isomeria *cis* o *trans* al voltant del Pd<sup>II</sup>. Variar el seu entorn de coordinació, forçant la coordinació de l'O al metall o bé substituint els clorurs per altres lligands.

➤ Fer extensible aquest estudi a Pt<sup>II</sup>: comprovar si la variació del metall de la segona sèrie de transició pel seu homòleg de la tercera sèrie provoca canvis significatius a la coordinació d'aquests lligands. Estudiar la coordinació dels lligands 1-hidroxialquil-3,5-dimetilpirazoles (**HL**) a Pt<sup>II</sup>. Sintetitzar els complexos [PtCl<sub>2</sub>(**HL**)<sub>2</sub>] i caracteritzar-los per les tècniques abans descrites. Estudiar la isomeria *cis* o *trans* al voltant de l'àtom de platí.

➤ També es pretén estudiar la coordinació amb Pd<sup>II</sup> i Pt<sup>II</sup> de **L**<sub>1</sub> (bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]èter). Observar si el fet de tenir dos N a la seva estructura com a àtoms donadors afavoreix la coordinació didentada (N,N) o tridentada (N,O,N) del lligand, respecte als que només disposaven d'un sol N donador ((N,O) (**HL**, **hl**), (N,O,O) (**L**<sup>1</sup>), (N,O,O,O) (**L**<sup>2</sup>, **L**<sup>3</sup>)).

➤ I finalment, i aprofitant una beca d'11 setmanes per estades curtes a l'estranger (concretament al *Laboratoire de Chimie de Coordination* del CNRS de Toulouse), es proposa un breu estudi de la coordinació d'alguns lligands Pirazole-Èter (**L**<sub>1</sub> (bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]èter) i **L**<sup>1</sup> (1-(2-metoxietoximetil)-3,5-dimetilpirazole)) a Rh<sup>I</sup>. Sintetitzar els complexos organometàl·lics [Rh(cod)(**L**)<sub>x</sub>](BF<sub>4</sub>) (x = 1 si **L** = **L**<sub>1</sub> i x = 2 si **L** = **L**<sup>1</sup>) i estudiar-ne la seva reactivitat amb CO.

# Resultats i Discussió



En aquest apartat es recullen els resultats obtinguts al llarg del treball i se'n discuteixen els aspectes més interessants. Consta de dos blocs. Cadascun d'aquests blocs conté un nombre diferent de publicacions, ja sigui per la quantitat de resultats obtinguts o bé pel temps que s'hi ha dedicat.

El primer bloc correspon a l'estudi de la coordinació dels lligands 1-hidroxiàlquil-3,5-dimetilpirazole (**HL**), 1-hidroxiàlquilpirazole (**hl**), 1-polièter-3,5-dimetilpirazole (**L**) i pirazole (**pzH**) a Pd<sup>II</sup>. La coordinació d'aquest tipus de lligands al Pd<sup>II</sup> portarà a l'estudi en detall de la isomeria *syn/anti* dels complexos *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(**L**)<sub>2</sub>] (on **L** és **HL**, **hl** o **L**). També és objecte d'estudi la modificació de l'entorn PdCl<sub>2</sub>(Npz)<sub>2</sub>. Es descriu també l'estudi de la coordinació dels lligands 1-hidroxiàlquil-3,5-dimetilpirazole (**HL**) a Pt<sup>II</sup>. A diferència de l'estudi amb Pd<sup>II</sup>, s'han obtingut complexos *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(**HL**)<sub>2</sub>] i *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(**HL**)<sub>2</sub>]. La isomeria *cis/trans* en funció de les condicions experimentals i del complex de Pt<sup>II</sup> de partida s'estudia en aquest apartat.

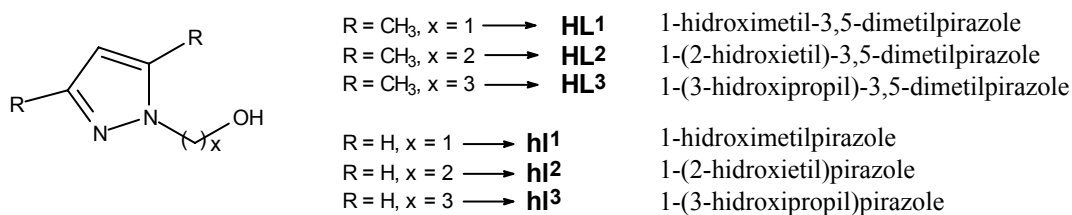
El segon bloc es basa en l'estudi de la complexació del lligand bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]èter (**L**<sub>1</sub>) a Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup> i Rh<sup>I</sup>. Una part d'aquest estudi s'emmarca dins l'estada d'11 setmanes al *Laboratoire de Chimie de Coordination* (CNRS) de Toulouse de la qual vaig gaudir i on es va realitzar part del treball corresponent als estudis de coordinació d'aquest lligand a Rh<sup>I</sup>. També s'inclou dins aquest bloc la descripció de l'estructura cristal·lina del complex [Rh(**L**<sup>1</sup>)(cod)(H<sub>2</sub>O)](BF<sub>4</sub>) (**L**<sup>1</sup> = 1-(2-metoxietoximetil)-3,5-dimetilpirazole).

### 3.1. Complexos de Pd<sup>II</sup> i Pt<sup>II</sup> amb lligands Pirazole-Alcohol (HL i hl) i Pirazole-Polièter (L)

Aquest bloc consta de 5 publicacions, en funció del metall i dels lligands utilitzats: amb Pd<sup>II</sup> i els lligands 1-hidroxialquil-3,5-dimetilpirazole (**HL**) –*article 1-*, 1-hidroxialquilpirazole (**hl**) –*article 2-*, 1-polièter-3,5-dimetilpirazole (**L**) –*article 3-* i pirazole (**pzH**) –*article 4-*, i amb Pt<sup>II</sup> i els lligands 1-hidroxialquil-3,5-dimetilpirazole (**HL**) –*article 5-*.

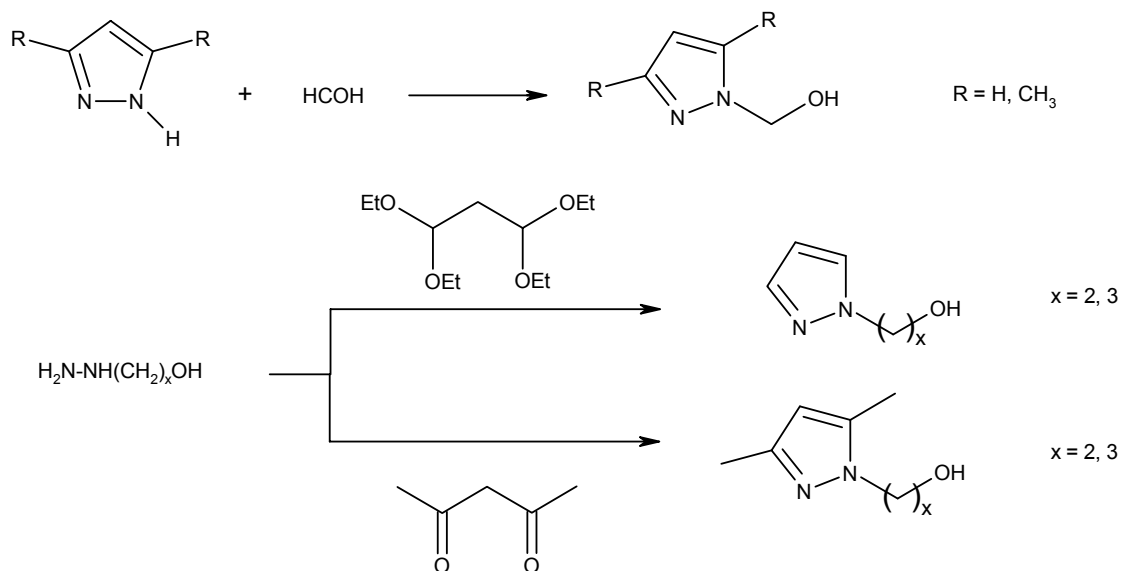
- Article 1:** "Pyrazolic palladium compounds containing alcohol functionality: hindered rotation around Pd-N bond" A. Boixassa, J. Pons, A. Virgili, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 340 (2002) 49-55.
- Article 2:** "Synthesis and characterisation of pyrazolic palladium compounds containing alcohol functionality. Rotation around the Pd-N bond" A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* acceptat.
- Article 3:** "Synthesis and characterisation of palladium compounds with new polyetherpyrazole ligands" A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 346 (2003) 151-157.
- Article 4:** "New dinuclear Pd(II) complex with pyrazolate bridges. Synthesis and crystal structure of [Pd( $\mu$ -pz)(pzH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>" A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 922-925.
- Article 5:** "Reaction of Pt(II) with 1-hydroxyalkylpyrazole ligands. Cleavage of N(pz)-C(sp<sup>3</sup>) bond. X-ray crystal structure of *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] (HL<sup>2</sup> = 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole) and *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(dmpz)<sub>2</sub>] (dmpz = 3,5-dimethylpyrazole)" A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* (2003) en premsa.

Els lligands 1-hidroxialquil-3,5-dimetilpirazole<sup>33,51-57</sup> i 1-hidroxialquilpirazole<sup>33,49-50</sup> dels quals s'ha estudiat la reactivitat en aquest treball estaven ja descrits a la bibliografia. En concret els lligands objecte d'estudi són:

**Fig. 3.1.**

Lligands 1-hidroxialquil-3,5-dimetilpirazole i 1-hidroxialquilpirazole.

La seva síntesi segueix diferents rutes segons si en posició 3 i 5 de l'anell aromàtic conté o no substituents metil i també en funció del nombre de metilens de la cadena hidroxialquíllica en posició N1. Els lligands **HL1** i **hl1** s'obtenen per reacció del *p*-formaldehid amb 3,5-dimetilpirazole i pirazole, respectivament. Els lligands **HL2**, **HL3**, **hl2** i **hl3** s'obtenen per reacció de la corresponent hidroxialquilhidrazina (hidroxietilhidrazina quan x = 2 i hidroxipropilhidrazina quan x = 3) i acetilacetona (pels lligands amb metils, **HL**) o tetraetoxipropà (pels lligands sense metils, **hl**) (Fig. 3.2).

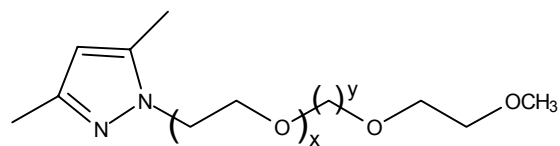
**Fig. 3.2.**

Esquema de síntesi dels lligands 1-hidroxialquilpirazole i 1-hidroxialquil-3,5-dimetilpirazole.

Pel què fa als lligands 1-polièter-pirazòlics, s'han sintetitzat per primera vegada en aquest treball.

**Fig. 3.3.**

Lligands 1-polièter-3,5-dimetilpirazole.



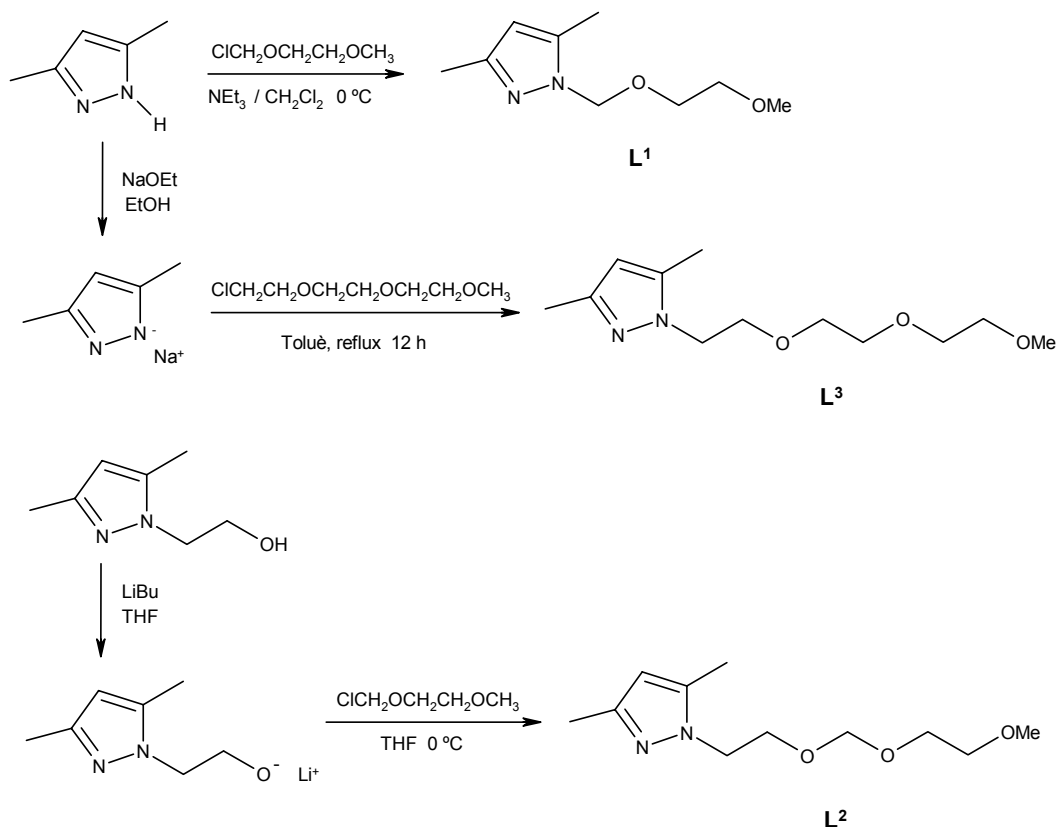
L<sup>1</sup>: x = 0; y = 1

L<sup>2</sup>: x = 1; y = 1

L<sup>3</sup>: x = 1; y = 2

Els lligands són: 1-(2-metoxietoximetil)-3,5-dimetilpirazole (**L<sup>1</sup>**), 1-[2-(2-metoxietoximetoxi)etil]-3,5-dimetilpirazole (**L<sup>2</sup>**) i 1-[2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil]-3,5-dimetilpirazole (**L<sup>3</sup>**).

S'obtenen a partir de la reacció del corresponent clorur de polièter amb la 3,5-dimetilpirazole (per **L<sup>1</sup>**) o la seva sal sòdica (per **L<sup>3</sup>**) o la sal de liti de l'1-(2-hidroxi)etil-3,5-dimetilpirazole (per **L<sup>2</sup>**) (Fig. 3.4). Tots s'obtenen amb rendiments del 90-95%.



**Fig. 3.4.**

Esquema de síntesi dels lligands 1-polièter-3,5-dimetilpirazole.

Tots els lligands s'han caracteritzat per les tècniques d'anàlisi elemental, espectroscòpia d'IR,  $^1\text{H}$  RMN i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, i quan ha estat necessari, DEPT, HMQC i COSY, i espectrometria de masses.

Alguns dels lligands 1-hidroxiàlquil-3,5-dimetilpirazole i 1-hidroxiàlquilpirazole es troben descrits a la bibliografia formant part d'alguns complexos metàl·lics<sup>52,56,57</sup>. En cap cas, però, ha estat estudiada la seva coordinació en front  $\text{Pd}^{\text{II}}$  o  $\text{Pt}^{\text{II}}$ . És precisament aquest l'estudi que es porta a terme en el present treball.

### 3.11. Complexos de $\text{Pd}^{\text{II}}$ . Isomeria *syn/anti*

S'ha estudiat la reactivitat de tots els lligands descrits anteriorment ( $L$ ) amb  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . Inicialment s'han sintetitzat els clorocomplexos *trans*- $[\text{PdCl}_2(L)_2]$ . Posteriorment s'ha modificat l'entorn al voltant del metall.

#### 3.111. Complexos *trans*- $[\text{PdCl}_2(L)_2]$

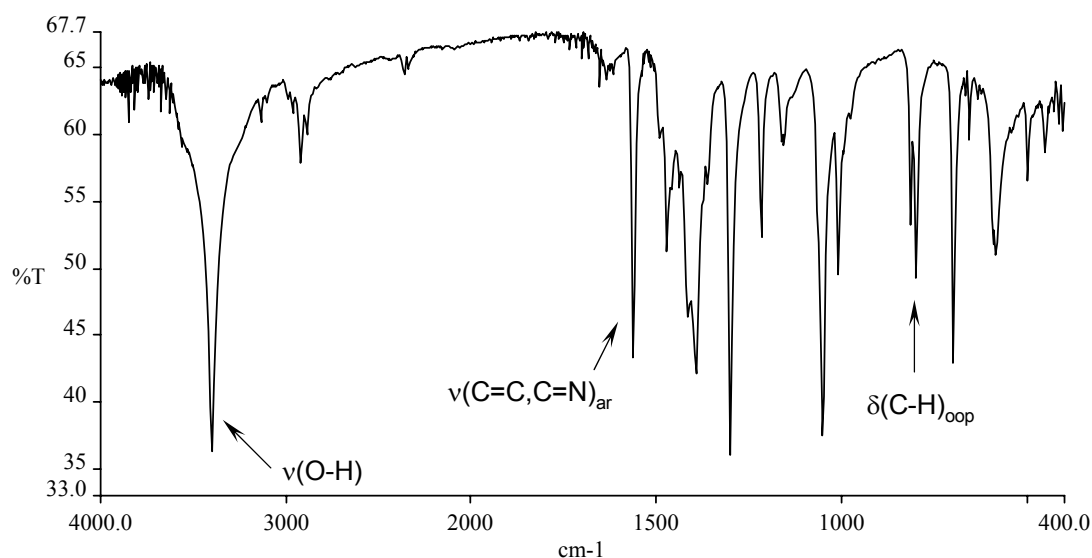
El complex de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  de partida és sempre  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ <sup>121</sup> (inicialment – *article 1*- també es va provar la síntesi a partir del complex  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ <sup>122</sup> (cod = 1,5-ciclooctadiè) i es van obtenir els mateixos resultats). Les reaccions es porten a terme en solució de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambient. Per a una estequiometria d'1M:2L, els complexos obtinguts són *trans*- $[\text{PdCl}_2(L)_2]$  (on  $L$  és qualsevol dels lligands N1-substituïts descrits en aquest apartat). Aquests complexos es varen caracteritzar per anàlisi elemental, conductivitat, espectroscòpia d'IR,  $^1\text{H}$  RMN i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN i quan ha estat necessari, DEPT, HMQC, COSY i NOESY, i difracció de raigs X de monocristall, sempre que ha estat possible.

Les anàlisis elementals confirmen l'estequiometria d'aquests complexos ( $[\text{PdCl}_2(L)_2]$ ) i les mesures de conductivitat indiquen que es tracta d'espècies no electrolítiques (valors entre 1 i  $19 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  en dissolucions  $10^{-3}\text{M}$ , aproximadament, en acetonitril o DMSO corresponen a no electrolits<sup>123,124</sup>), fet que indica que els clorurs es troben coordinats al metall. Els espectres d'IR dels complexos presenten sovint la banda  $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$  a majors freqüències respecte els lligands lliures, a diferència de les bandes  $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$  que no presenten variacions significatives<sup>125,126</sup>. Les bandes més

interessants, però, s'observen a l'espectre d'IR entre 600 i 200  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu(\text{Pd-N})$  (520-457  $\text{cm}^{-1}$ ) i  $\nu(\text{Pd-Cl})$  (371-332  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>127</sup>. El fet que només aparegui un sol senyal per a la vibració de l'enllaç Pd-Cl indica que els clorurs estan en disposició *trans* en tots els complexos.

Pels complexos *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>], *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>], *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(hl<sup>2</sup>)<sub>2</sub>], *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] i *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] s'han obtingut cristalls aptes per a la resolució de l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X. Tots aquests complexos presenten una geometria perfectament planoquadrada (angles Cl-Pd-Cl i N-Pd-N de 180.0°) amb una disposició *trans* dels dos clorurs i dels dos lligands pirazòlics al voltant de l'àtom metàl·lic.

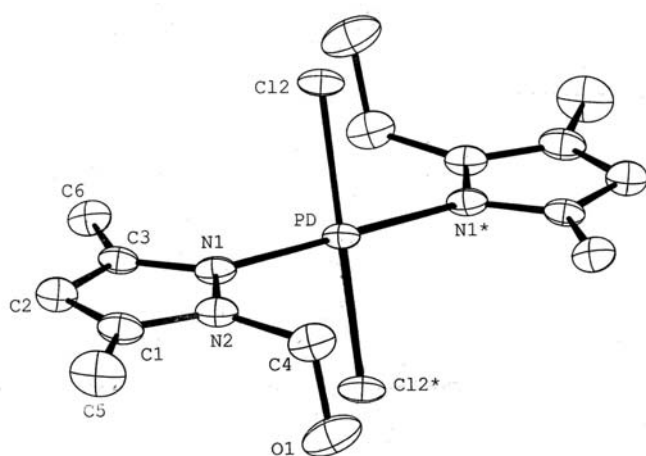
Els complexos amb els lligands 1-hidroxialquil-3,5-dimetilpirazole (HL = HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> i HL<sup>3</sup>) presenten espectres d'IR en els quals s'observa una banda assignable a la vibració  $\nu(\text{O-H})$  molt més estreta, intensa i a majors freqüències (excepte en el complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] que apareix a freqüència lleugerament menor) que en els corresponents lligands lliures (3404, 3236 i 3420  $\text{cm}^{-1}$ , respectivament)<sup>125,126</sup>. A la Fig. 3.5 es mostra, a tall d'exemple, l'espectre d'IR del complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>].



**Fig. 3.5.**

Espectre d'IR del complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>].

Les estructures cristal·lines dels complexos *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] (Fig. 3.6) i *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] (Fig. 3.7) presenten distàncies Pd-N i Pd-Cl comparables entre elles i coherents amb les descrites a la bibliografia per compostos similars<sup>20,74,89,128-130</sup>. No obstant, la cadena hidroximetílica substituent del N1 en el complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] provoca una major localització electrònica en l'enllaç N-N de la pirazole, fent que la distància Pd-N en aquest complex (2.071(3) Å) s'allargui respecte a l'observada en el complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] (2.015(2) Å).

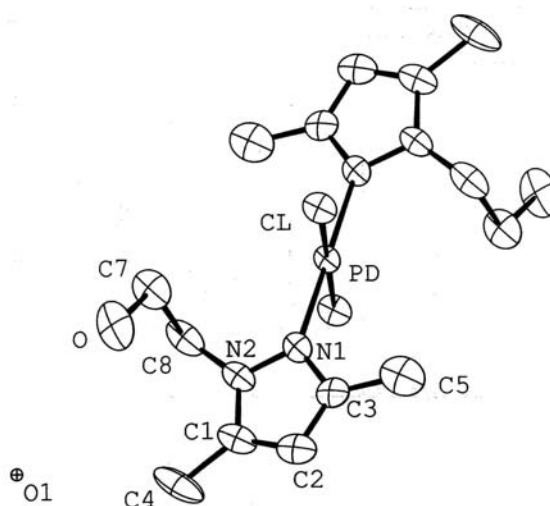


**Fig. 3.6.**

Estructura cristal·lina del complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>].

**Fig. 3.7.**

Estructura cristal·lina del complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0.33H<sub>2</sub>O.



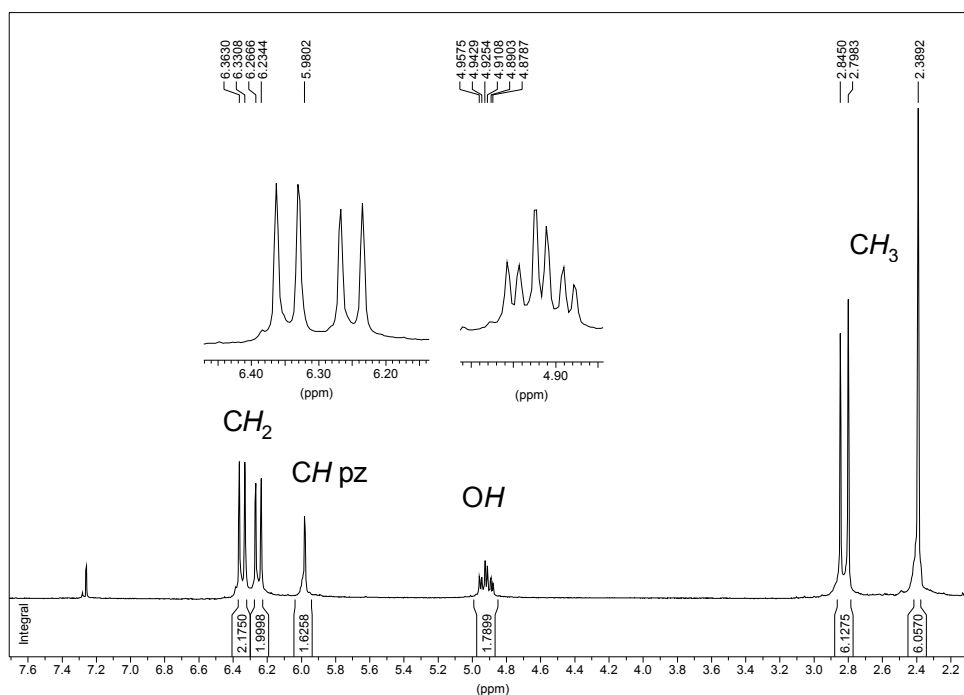
Les dues estructures cristal·lines presenten enllaços d'hidrogen intramoleculars: Cl $\cdots$ H-O pel complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] i O-H $\cdots$ OH pel complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>].

Tot i que els resultats obtinguts per les tècniques anteriors estan d'acord amb que es tracta de complexos *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL)<sub>2</sub>], quan aquests es caracteritzen per RMN



s'observa, com a característica comuna, que en la majoria dels espectres de  $^1\text{H}$  RMN (en alguns casos també de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN) apareixen senyals desdoblats com a conseqüència de l'existència de dues espècies en solució.

L'espectre de  $^1\text{H}$  RMN del complex *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{HL}^1)_2]$  (Fig. 3.8) mostra dos doblets a 6.2 i 6.3 ppm corresponents a un grup metilè per a cadascuna de les espècies. Cada metilè està acoblat al grup alcohol (a la figura apareixen com a dos triplets superposats a 4.91 i 4.92 ppm) que s'assignen un a cada una de les espècies presents en dissolució. També un dels grups metil apareix desdoblats (a l'espectre apareix prop de 2.80 ppm)<sup>125,126</sup>. S'observa que la presència d'ambdues espècies és aproximadament del 50%.

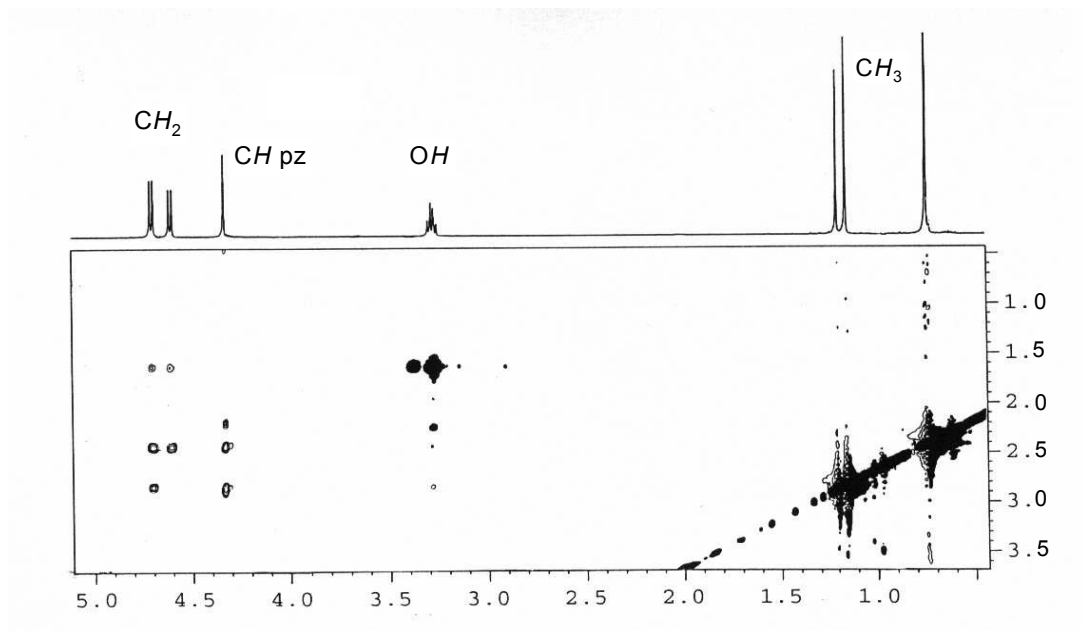


**Fig. 3.8.**

Espectre de  $^1\text{H}$  RMN del complex *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{HL}^1)_2]$  on s'observa una duplicitat de senyals deguda a la presència de dues espècies en solució.

Mitjançant un estudi de RMN més ampli del compost *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{HL}^1)_2]$  va ser possible veure que es tractava dels isòmers conformationals *syn* i *anti*. L'espectre NOESY sensible a la fase (Fig. 3.9) mostra dos tipus de pics creuats: els positius deguts

a un intercanvi químic entre les dues espècies i els negatius deguts a l'efecte NOE (és a dir, degut a la proximitat a l'espai de dos determinats grups químics).



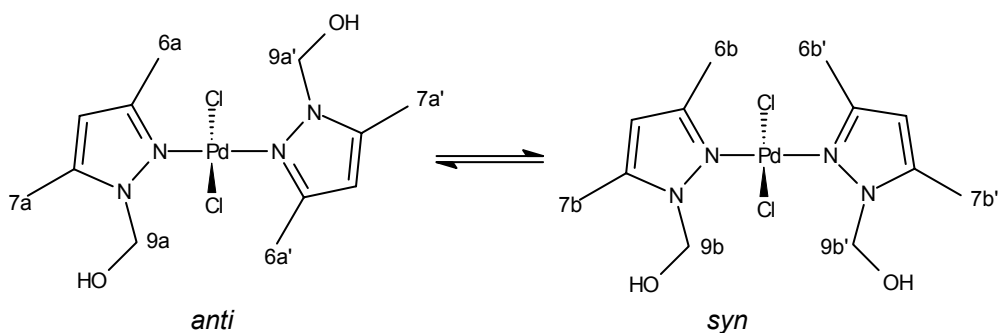
**Fig. 3.9.**

Espectre NOESY del complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]. S'observen en negre els pics d'intercanvi químic i en blanc els pics deguts a les interaccions NOE a l'espai.

L'intercanvi químic explica la interconversió entre els dos isòmers conformacionals en solució: el confòrmer *anti* es converteix en el confòrmer *syn* a través d'una rotació lenta al voltant de l'enllaç Pd-N (més lenta que el temps d'adquisició de RMN) (Fig. 3.10). La proximitat a l'espai d'un grup metilè (9a) amb el grup metil (6a') de l'altre lligand pirazòlic situat en *trans* indica que es tracta del confòrmer *anti*, ja que pel confòrmer *syn* aquest metil (6b') està massa allunyat de 9b i no s'observa cap pic creuat a l'espectre. Aquest estudi es fa extensiu als altres dos complexos *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] i *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>3</sup>)<sub>2</sub>].

Malgrat les proves evidents de l'existència d'aquesta isomeria en solució, només ha estat possible la confirmació de la presència de l'isòmer conformacional *anti* per difracció de raigs X de monocristall. A les Fig. 3.6 i 3.7 s'observa la disposició *anti* de

les cadenes hidroxialquíliques dels complexos  $trans$ -[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] i  $trans$ -[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] que minimitzen els impediments estèrics de la molècula.



**Fig. 3.10.**

Confòrmers *anti* i *syn* del complex  $trans$ -[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] en solució.

Per tal d'esbrinar la causa d'aquest gir impedit al voltant de l'enllaç Pd-N es va ampliar l'estudi als dos altres tipus de lligands. Les modificacions introduïdes en aquests van ser: en primer lloc, eliminar l'efecte dels substituents metil en posicions 3 i 5 de l'anell aromàtic (lligands **hl**), i en segon lloc, augmentar els impediments estèrics en posició N1 mitjançant la incorporació de cadenes de tipus polièter de longitud variable (lligands **L**).

La primera part d'aquest estudi va consistir en sintetitzar complexos amb la mateixa estequiometria i amb lligands semblants, els quals havien de diferenciar-se dels anteriors només en el fet de no contenir grups metil en posició 3 i 5 sinó hidrògens. Els lligands 1-hidroxialquilpirazole (**hl**) van donar també complexos  $trans$ -[PdCl<sub>2</sub>(**hl**)<sub>2</sub>] (**hl** = **hl**<sup>1</sup>, **hl**<sup>2</sup> i **hl**<sup>3</sup>). Als espectres d'IR, les bandes  $\nu(\text{O-H})$  apareixen a 3322, 3520 i 3321 cm<sup>-1</sup>, respectivament, encara que només la del complex  $trans$ -[PdCl<sub>2</sub>(**hl**<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] és intensa i estreta<sup>125,126</sup>.

En l'estructura cristal·lina del complex  $trans$ -[PdCl<sub>2</sub>(**hl**<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] (Fig. 3.11), a l'igual que en les  $trans$ -[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] i  $trans$ -[PdCl<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>], la disposició de les cadenes hidroxietíliques és també *anti*. L'estructura s'estabilitza en estat sòlid per enllaços d'hidrogen intermoleculars O-H...Cl, donant lloc a cadenes infinites paral·leles al vector cristal·logràfic *c*.

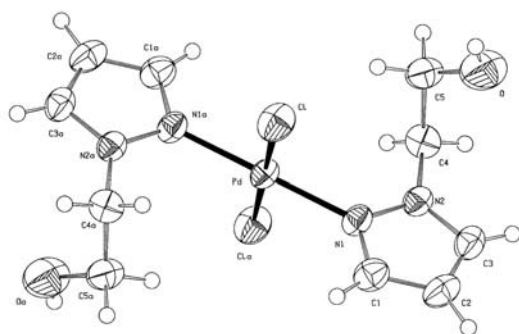


Fig. 3.11.

Estructura cristal·lina del complex *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{hl}^1)_2]$ .

Pel que fa a l'estudi de RMN s'observa que aquests complexos continuen mostrant un clar desdoblament de bandes als espectres de  $^1\text{H}$  RMN (però només el complex *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{hl}^1)_2]$  mostra també aquest desdoblament a l'espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN). En els tres complexos la presència dels dos conformers *syn/anti* en solució continua essent en proporció 1:1.

A l'espectre de  $^1\text{H}$  RMN del complex *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{hl}^1)_2]$  en acetonitril  $d_3$  (Fig. 3.12) s'observa un desdoblament dels senyals corresponents als protons  $\text{NCHpz}$  i  $\text{CHpz}$  (zones ampliades a la Fig. 3.12). Els protons  $\text{OH}$  i  $\text{CH}_2$  dels dos isòmers són isocrons.

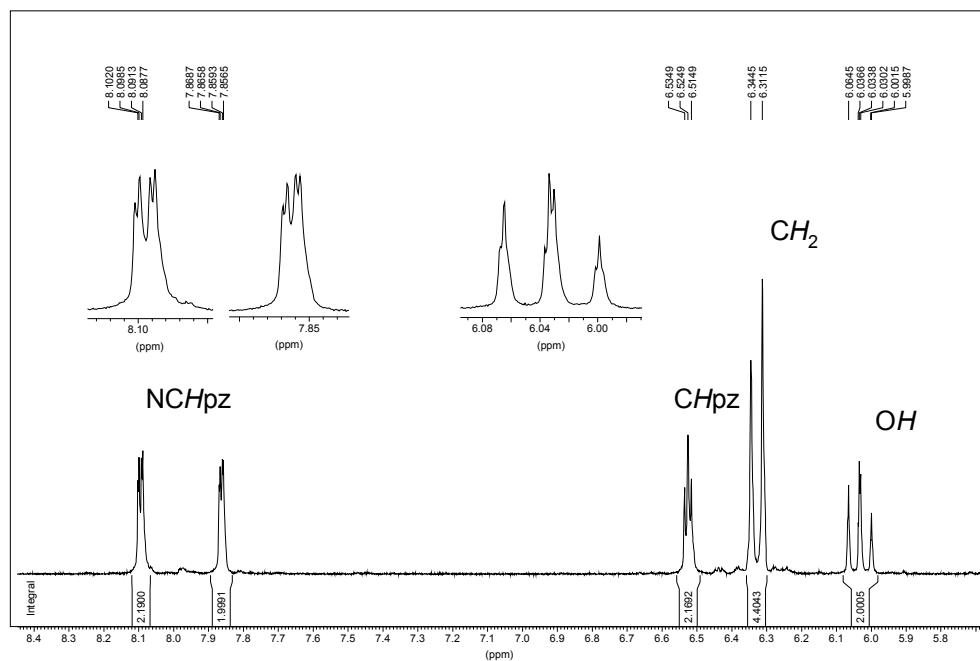


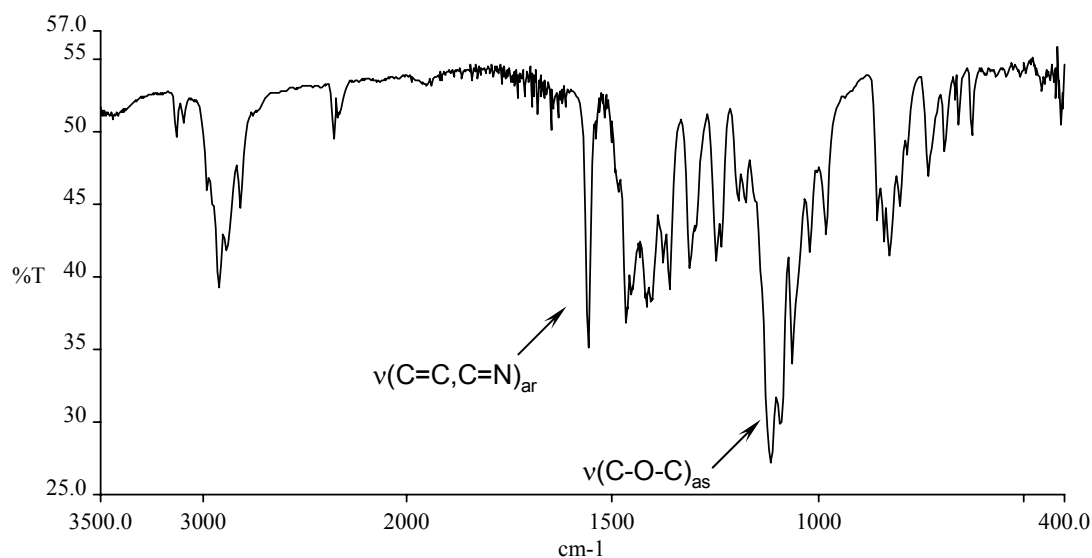
Fig. 3.12.

Espectre de  $^1\text{H}$  RMN del complex *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{hl}^1)_2]$ .

A l'espectre de  $^1\text{H}$  RMN del complex  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\mathbf{hl}^2)_2]$  (en metanol  $d_4$ ) tots els senyals apareixen desdoblats com a conseqüència de la presència dels dos isòmers conformacionals, mentre que a l'espectre del  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\mathbf{hl}^3)_2]$  (en acetonitril  $d_3$ ) només els protons  $\text{NCHpz}$  de cadascun dels confòrmers apareixen a desplaçaments químics lleugerament diferents <sup>125,126</sup>. No obstant, quan els espectres s'enregistren en  $\text{CDCl}_3$ , en cap cas és possible diferenciar les dues espècies.

Un cop vist que els substituents metils no eren els responsables de l'impediment de la lliure rotació al voltant de l'enllaç Pd-N, en la segona part d'aquest estudi es van sintetitzar els complexos amb els lligands 1-polièter-3,5-dimetilpirazole ( $\mathbf{L}^1$ ,  $\mathbf{L}^2$ ,  $\mathbf{L}^3$ ). En tots els casos es van obtenir compostos  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\mathbf{L})_2]$ , caracteritzats per les tècniques abans exposades.

Els espectres d'IR presenten com a bandes més significatives les assignades a les vibracions de tensió  $\nu(\text{C-O-C})_{\text{as}}$  característiques del grup èter (Fig. 3.13) <sup>125,126</sup>.

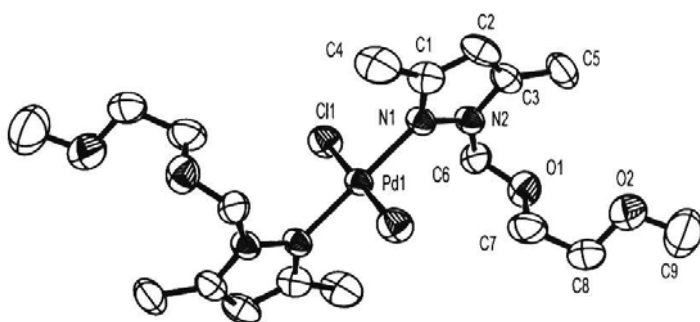


**Fig.3.13.**

Espectre d'IR del complex  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\mathbf{L}^1)_2]$ .

S'ha pogut determinar l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X de dos d'aquests complexos, concretament del  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\mathbf{L}^1)_2]$  (Fig. 3.14) i  $\text{trans-}$

[PdCl<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] (Fig. 3.15). En ambdós casos les cadenes de polièter estan en disposició *anti*.

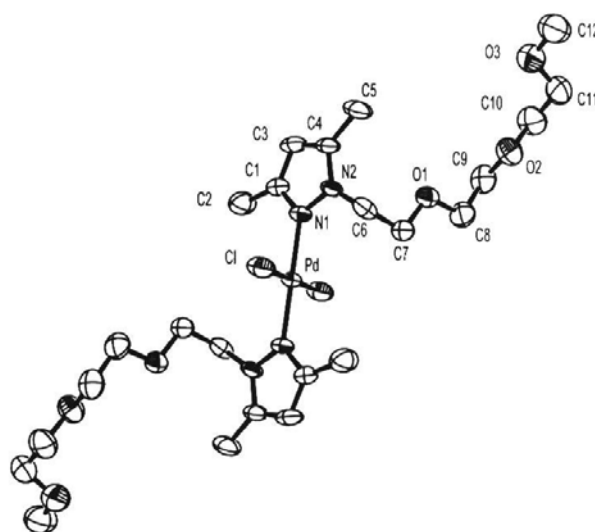


**Fig. 3.14.**

Estructura cristal·lina del complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>].

**Fig. 3.15.**

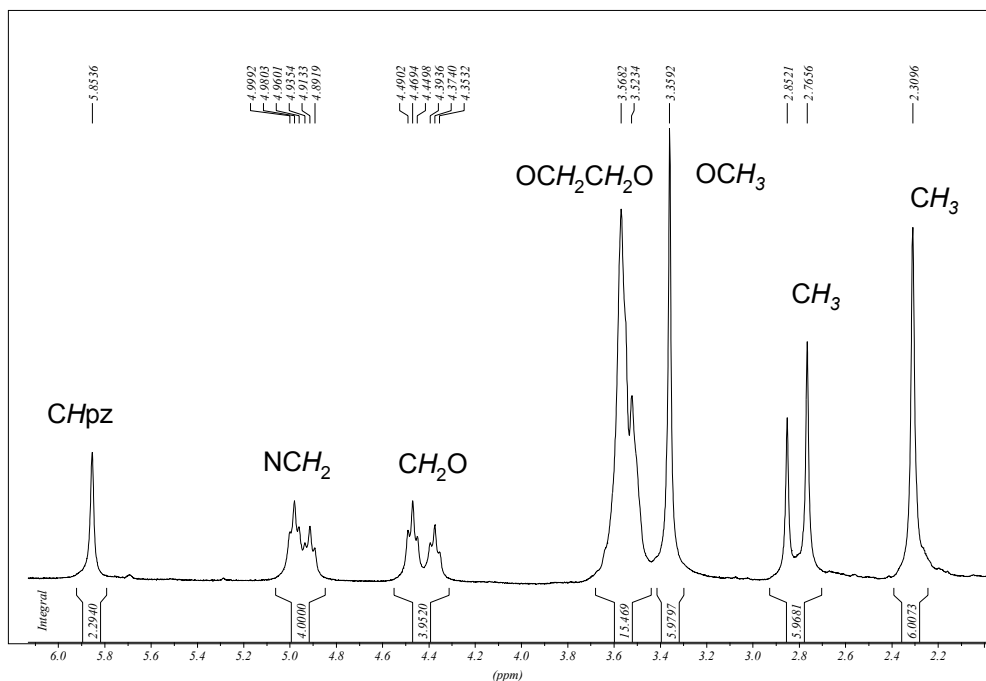
Estructura cristal·lina del complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>].



Els espectres de RMN (de <sup>1</sup>H pels tres complexos i de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} pels complexos *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] i *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]) presenten característiques similars als obtinguts amb els lligands 1-hidroxialquil-3,5-dimetilpirazole. La duplicitat de senyals, deguda als dos confòrmers en solució *syn* i *anti*, s'observa de nou en aquests complexos. No obstant, la relació entre ells no manté la proporció 1:1 més que en el cas del complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]. A mesura que la llargada de la cadena de polièter en posició N1 augmenta (L<sup>3</sup> > L<sup>2</sup> > L<sup>1</sup>), un dels dos confòrmers disminueix la seva concentració en solució respecte a l'altre, indicant que aquest confòrmer es fa menys estable (el més impedit estèricament és el *syn*). Les proporcions entre els dos confòrmers *anti/syn* són 1:0.8 pel complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] i 1:0.7 pel *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>].

A l'espectre de <sup>1</sup>H RMN del complex *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>] de la Fig. 3.16 apareixen desdoblats els senyals dels protons metilènics més propers a l'anell de

pirazole ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  a  $\delta = 4.91$  i  $4.98$  ppm i  $4.37$  i  $4.47$  ppm) i d'un dels metils (a  $\delta = 2.77$  i  $2.85$  ppm)<sup>125,126</sup>.



**Fig. 3.16.**

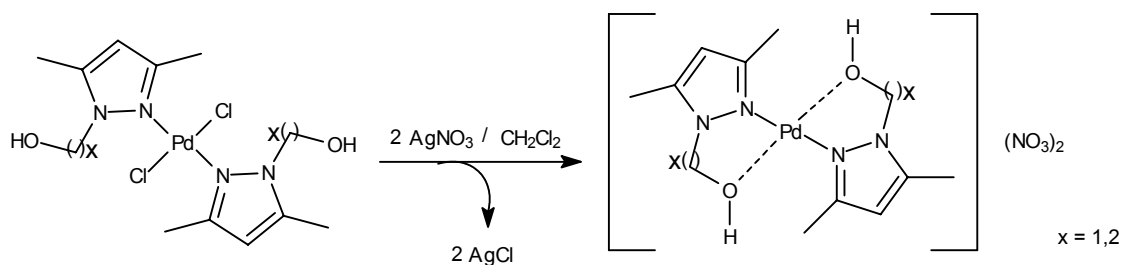
Espectre de  $^1\text{H}$  RMN del complex *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^3)_2]$ .

### 3.112. Modificació de l'entorn de coordinació. Reactivitat amb $\text{Ag}^{\text{I}}$

A banda d'aquest estudi sobre la isomeria *syn/anti* dels complexos *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L})_2]$  ( $\text{L} = \text{HL}$ ,  $\text{hl}$  i  $\text{L}$ ) s'ha estudiat també la reactivitat d'aquests clorocomplexos amb  $\text{Ag}^{\text{I}}$ , amb l'objectiu de modificar l'entorn de coordinació al voltant del  $\text{Pd}^{\text{II}}$ .

#### 3.1121. Reactivitat amb $\text{AgNO}_3$ dels complexos *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{HL})_2]$

Els complexos *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{HL})_2]$  ( $\text{HL} = \text{HL}^1$  i  $\text{HL}^2$ ) es van fer reaccionar amb  $\text{AgNO}_3$  amb l'objectiu d'eliminar els clorurs coordinats al pal·ladi (precipitant  $\text{AgCl}$ ) i forçar la coordinació dels grups alcohol al metall (Fig. 3.17).



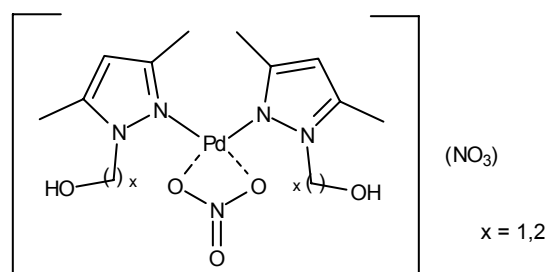
**Fig. 3.17.**

Esquema de la reactivitat esperada pels complexos  $trans\text{-}[\text{PdCl}_2(\text{HL})_2]$  ( $\text{HL} = \text{HL}^1$  i  $\text{HL}^2$ ) amb  $\text{AgNO}_3$ .

El resultat, però, va ser la incorporació d'un anió  $\text{NO}_3^-$  quelat a l'esfera de coordinació del  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , mentre que un altre anió  $\text{NO}_3^-$  actuava de contraió del complex metàl·lic:  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{HL})_2](\text{NO}_3)$ . Les mesures de conductivitat indiquen que es tracta d'electrolits 1:1<sup>123,124</sup>, i els espectres d'IR mostren bandes de diversa intensitat entre 1800 i 1700  $\text{cm}^{-1}$ , assignables als dos tipus de nitrats presents a la molècula: un coordinat i l'altre iònic<sup>125,126</sup> (Fig. 3.18).

**Fig. 3.18.**

Complexos  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{HL})_2](\text{NO}_3)$ , ( $\text{HL} = \text{HL}^1$  i  $\text{HL}^2$ ) producte de la reactivitat de  $trans\text{-}[\text{PdCl}_2(\text{HL})_2]$  amb  $\text{AgNO}_3$ .

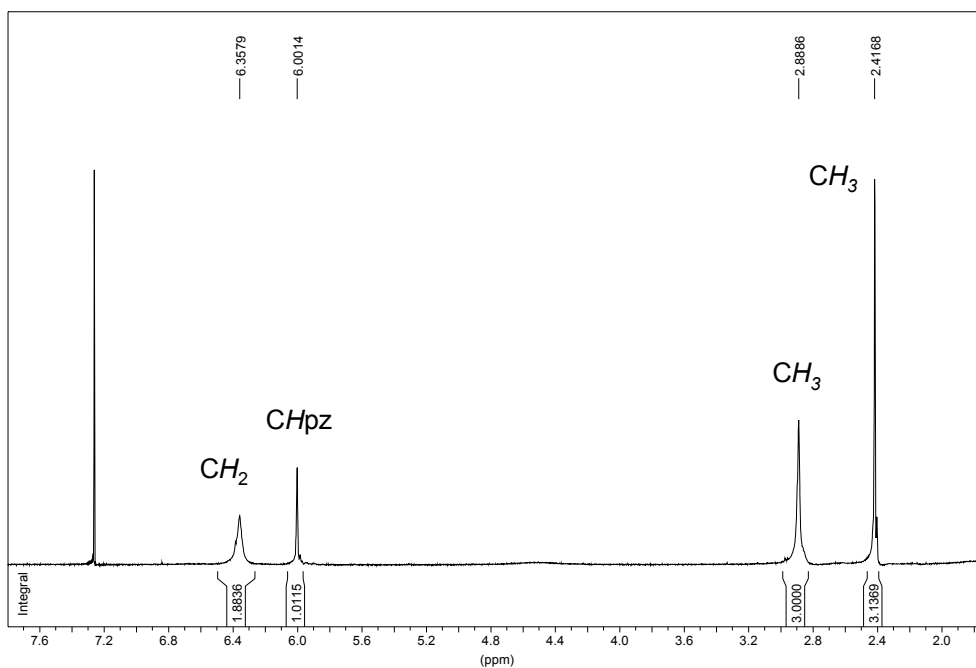


En els espectres d'IR dels dos complexos ( $[\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{HL}^1)_2](\text{NO}_3)$  i  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)$ ) apareix una banda relativament intensa a 1773 i 1768  $\text{cm}^{-1}$ , respectivament, deguda al nitrat iònic i que s'assigna a la combinació de tensió asimètrica  $\nu_1(A_1', D_{3h})$  i a la de flexió doblement degenerada  $\nu_4(E', D_{3h})$ . La presència dels nitrats didentats fa que en els espectres dels complexos s'observin, a més, dues altres bandes (1751, 1718  $\text{cm}^{-1}$  i 1748, 1718  $\text{cm}^{-1}$ , respectivament). La separació de bandes de 33 i 30  $\text{cm}^{-1}$  és l'esperada per un nitrat didentat (entre 20 i 66  $\text{cm}^{-1}$ , més gran que pels nitrats monodentats, entre 5 i 26  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>131,132</sup>. La coordinació del nitrat al metall



fa que disminueixi la simetria de ( $D_{3h}$ ) a ( $C_{2v}$ ) o a ( $C_s$ ). La doble degeneració de la vibració de deformació en el pla  $\nu_4(E', D_{3h})$  es desdobra en dues components  $\nu_1(A_1$  i  $B_2, C_{2v})$  i la combinació dels dos modes amb la vibració de tensió simètrica  $\nu_1(A_1, C_{2v})$  o  $\nu_1(A_1', D_{3h})$  es tradueix en l'aparició de les dues freqüències d'absorció. La coordinació didentada del grup  $\text{NO}_3^-$  obliga als dos lligands pirazòlics a disposar-se en *cis*.

Els espectres de  $^1\text{H}$  RMN (Fig. 3.19) i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN mostren un únic senyal per cada tipus de protó i carboni del lligand. Aquest fet es pot explicar o bé perquè el catió té un pla o un eix de simetria que fa que els dos lligands siguin equivalents, o bé perquè el petit angle O-Pd-O (Pd- $\text{NO}_3^-$ ) fa que els dos lligands puguin girar lliurement al voltant dels enllaços Pd-N a temperatura ambient.



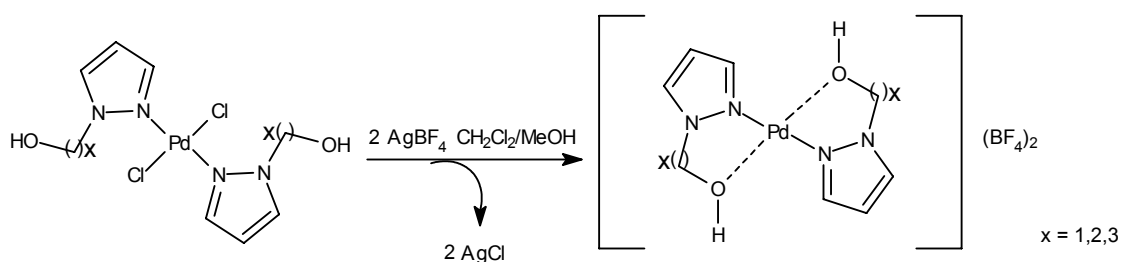
**Fig. 3.19.**

Espectre de  $^1\text{H}$  RMN del complex  
 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{HL}^1)_2](\text{NO}_3)$ .

### 3.1122. Reactivitat amb $\text{AgBF}_4$

En estudis successius amb els lligands 1-hidroxialquilpirazole (**hl**) i 1-polièterpirazole (**L**) s'ha intentat evitar la coordinació dels anions de les sals de  $\text{Ag}^I$  al

metall. Amb aquesta finalitat s'ha utilitzat com a agent precipitant de clorurs el  $\text{AgBF}_4$  (amb anió no coordinant).



**Fig. 3.20.**

Esquema de la reactivitat esperada pels complexos  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{hl})_2]$  amb  $\text{AgBF}_4$ .

No obstant, la poca afinitat que tenen els oxígens dels grups alcohol i èter d'aquests lligands a coordinar-se al  $\text{Pd}^{\text{II}}$  ha provocat que reaccions equivalents a les descrites anteriorment amb  $\text{AgNO}_3$  portessin en tots els casos a la descomposició del complex de pal·ladi.

Quan els clorurs dels complexos  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{L})_2]$  (on  $\text{L}$  és qualsevol lligand 1-hidroxiàlquilpirazòlic (**hl**) o 1-polièterpirazòlic (**L**)) es precipiten amb  $\text{AgBF}_4$  en presència del corresponent lligand, sí s'obtenen complexos estables. Aquests complexos es comenten a continuació.

#### Reactivitat amb els complexos $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{hl})_2]$

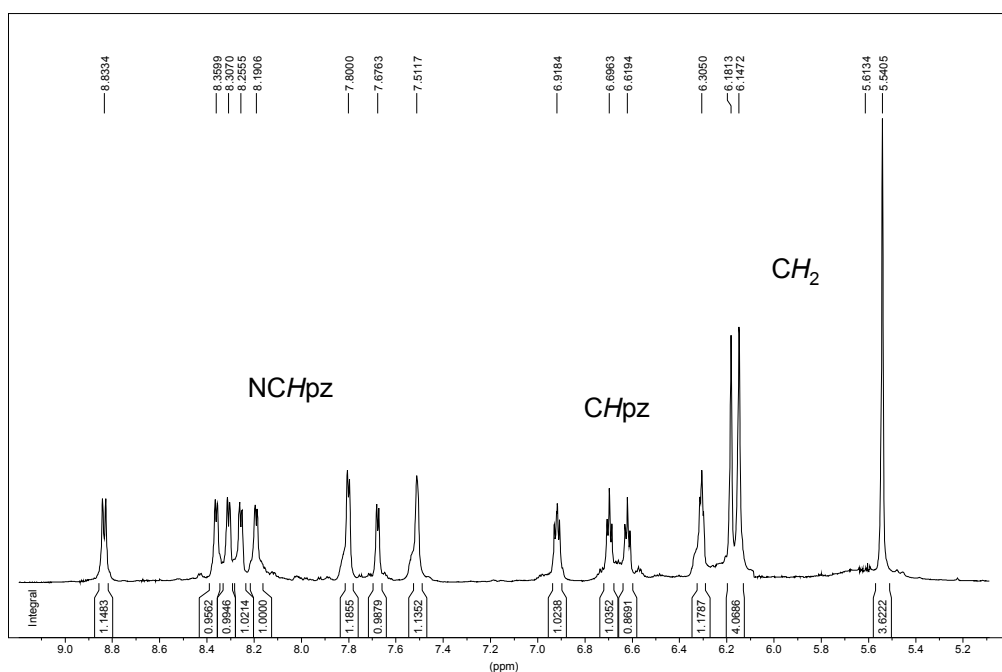
Per reactivitat dels complexos  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{hl})_2]$  amb  $\text{AgBF}_4$  i lligand **hl**, en proporció  $1\text{Pd}:2\text{AgBF}_4:2\text{hl}$  s'han obtingut els compostos  $[\text{Pd}(\text{hl})_4](\text{BF}_4)_2$ , caracteritzats per anàlisi elemental, conductivitat, IR,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN i NOESY, i espectrometria de masses per electroesprai. Les anàlisis elementals es corresponen amb l'estequiometria  $[\text{Pd}(\text{hl})_4](\text{BF}_4)_2$ , que es confirma per valors de conductivitat compresos entre  $247\text{-}287 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  (en solucions  $10^{-3}$  M en acetonitril) que es troben dins el rang dels valors descrits a la bibliografia per a electrolits 1:2<sup>123,124</sup>. Els espectres d'IR presenten les bandes característiques  $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$  i  $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$  a freqüències no molt diferents de les observades pels compostos  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{hl})_2]$ <sup>125,126</sup>. La zona de l'espectre d'IR que dona més informació és la compresa entre  $600$  i  $200 \text{ cm}^{-1}$ , on

s'observa la desaparició de les bandes al voltant de  $350\text{ cm}^{-1}$  degudes a la vibració de tensió  $\nu(\text{Pd-Cl})$ . Sí que s'observen, però, les bandes  $\nu(\text{Pd-N})$  prop de  $520\text{ cm}^{-1}$ <sup>127</sup>, que confirmen que els lligands estan coordinats al  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . Els espectres de masses d'aquestes complexos mostren el pic molecular  $[\text{Pd}(\mathbf{hl})_4]^{2+}$  amb una intensitat menor al 1%. Els pics corresponents a fragments dels compostos corroboren la seva obtenció. Així pel complex  $[\text{Pd}(\mathbf{hl}^1)_4](\text{BF}_4)_2$  s'observen els pics corresponents als fragments  $\{[\text{Pd}(\mathbf{hl}^1)]\text{-H}_2\text{O}\}^+$  (283, 27%)  $\{[\text{Pd}(\mathbf{hl}^1)(\mathbf{pzH})_2]\text{-OH}\}^{2+}$  (162, 100%). Pels complexos  $[\text{Pd}(\mathbf{hl}^2)_4](\text{BF}_4)_2$  i  $[\text{Pd}(\mathbf{hl}^3)_4](\text{BF}_4)_2$  s'observen els pics corresponents a la pèrdua de dos i de tres lligands pirazòlics, on un dels lligands que resten coordinats al  $\text{Pd}^{\text{II}}$  és aniónic:  $[\text{Pd}(\mathbf{l})(\mathbf{hl})]^+$  (329, 65% i 357, 88%, respectivament) i  $[\text{Pd}(\mathbf{l})]^+$  (217, 100% i 231, 100%, respectivament)<sup>125,133</sup>.

La caracterització dels complexos per RMN mostra que els lligands pirazòlics no poden girar lliurement al voltant de l'enllaç Pd-N, tal i com passava amb els corresponents clorocomplexos. Els espectres de  $^1\text{H}$  RMN i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complex  $[\text{Pd}(\mathbf{hl}^1)_4](\text{BF}_4)_2$  mostren 4 grups de senyals per cada tipus de protó o de carboni de l'anell de pirazole. Així, a l'espectre de  $^1\text{H}$  RMN s'observen vuit doblets corresponents als protons  $\text{NCHpz}$  i quatre triplets corresponents als  $\text{CHpz}$ <sup>125,126</sup> (Fig. 3.21).

Això indica que en aquest complex els 4 anells pirazòlics no són equivalents i no estan coordinats de manera simètrica al metall. En canvi, els espectres de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN dels complexos  $[\text{Pd}(\mathbf{hl}^2)_4](\text{BF}_4)_2$  i  $[\text{Pd}(\mathbf{hl}^3)_4](\text{BF}_4)_2$  presenten un sol tipus de senyal per cada protó o carboni indicant que els 4 lligands són equivalents. Igual que passava en el complex  $[\text{Pd}(\mathbf{hl}^1)_4](\text{BF}_4)_2$ , la rotació al voltant de l'enllaç Pd-N també resulta impedida en aquests dos complexos. El fet que en tots els casos els dos protons de cada grup  $\text{CH}_2$  de les cadenes hidroxialquíliques no es mostrin diastereotòpics indica que malgrat que la part aromàtica del lligand estigui fixada en una determinada conformació, les cadenes substituents en posició N1 tenen lliure rotació en solució.

Cal dir que aquests tres complexos s'han obtingut també, per la síntesi directa del corresponent lligand  $\mathbf{hl}$  amb el complex  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ , en proporció  $4\mathbf{hl}:1\text{Pd}$ .



**Fig. 3.21.**

Espectre de  $^1\text{H}$  RMN del complex  
 $[\text{Pd}(\text{hl}^1)_4](\text{BF}_4)_2$ .

### Reactivitat amb els complexos $\text{trans}-[\text{PdCl}_2(\text{L})_2]$

Quan reaccionen els complexos  $\text{trans}-[\text{PdCl}_2(\text{L})_2]$  (on **L** és un lligand 1-polièterpirazole) amb  $\text{AgBF}_4$ , els complexos obtinguts sota les mateixes condicions anteriors ( $1\text{Pd}:2\text{AgBF}_4:2\text{L}$ ) són  $[\text{PdCl}(\text{L})_3](\text{BF}_4)$ . La llargada de la cadena de polièter en posició N1 impedeix la formació dels complexos  $[\text{Pd}(\text{L})_4](\text{BF}_4)_2$ , fent que els complexos que conserven un clorur unit al  $\text{Pd}^{\text{II}}$  siguin els més estables. Els complexos s'han caracteritzat per les tècniques habituals. Les anàlisis elementals confirmen l'estequiometria  $[\text{PdCl}(\text{L})_3](\text{BF}_4)$ . Les mesures de conductivitat (entre  $146$  i  $158 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  en solucions  $10^{-3} \text{ M}$  en acetonitril) indiquen que es tracta d'electrolits 1:1<sup>123,124</sup>, i per tant, que un dels clorurs es manté unit al  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . La presència d'un clorur coordinat es pot estudiar també per espectroscòpia d'IR. L'IR entre  $600$  i  $200 \text{ cm}^{-1}$  presenta per a cada compost una única banda al voltant de  $340 \text{ cm}^{-1}$  assignable a la vibració de tensió  $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ <sup>127</sup>. Els espectres de masses per electroesprai dels complexos  $[\text{PdCl}(\text{L}^1)_3](\text{BF}_4)$  i  $[\text{PdCl}(\text{L}^3)_3](\text{BF}_4)$  mostren els pics moleculars dels cations ( $693$ , 4% i

## Resultats i Discussió

867, 4%, respectivament). No obstant, en l'espectre del complex  $[\text{PdCl}(\text{L}^2)_3](\text{BF}_4)$ , el pic molecular (825) s'observa amb una intensitat menor del 1%. Com en el cas dels complexos  $[\text{Pd}(\text{hl})_4](\text{BF}_4)_2$ , però, la fragmentació del compost dóna lloc a pics que demostren la seva obtenció. En aquest cas els fragments que s'observen a l'espectre de masses dels complexos  $[\text{PdCl}(\text{L}^1)_3](\text{BF}_4)$  i  $[\text{PdCl}(\text{L}^3)_3](\text{BF}_4)$  són els que corresponen a la pèrdua d'un i dos lligand pirazòlics:  $[\text{PdCl}(\text{L})_2]^+$  (511, 42% i 627, 17%, respectivament) i  $[\text{PdCl}(\text{L})]^+$  (325, 31% i 385, 12%, respectivament). A més, s'observa també la fragmentació de la cadena de polièter en els dos casos donant lloc als pics base  $[\text{PdCl}(\text{dmpzCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2)]^+$  (294) i  $[\text{PdCl}(\text{dmpz}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]^+$  (352), respectivament. A l'espectre de masses del complex  $[\text{PdCl}(\text{L}^2)_3](\text{BF}_4)$  només s'observen pics en els quals el lligand  $\text{L}^2$  s'ha fragmentat:  $[\text{PdCl}(\text{dmpz}(\text{CH}_2)_2\text{O})_3]^+$  (559, 4%) i  $[\text{PdCl}(\text{dmpzCH}_2)]^+$  (251, 100%)<sup>125,133</sup>.

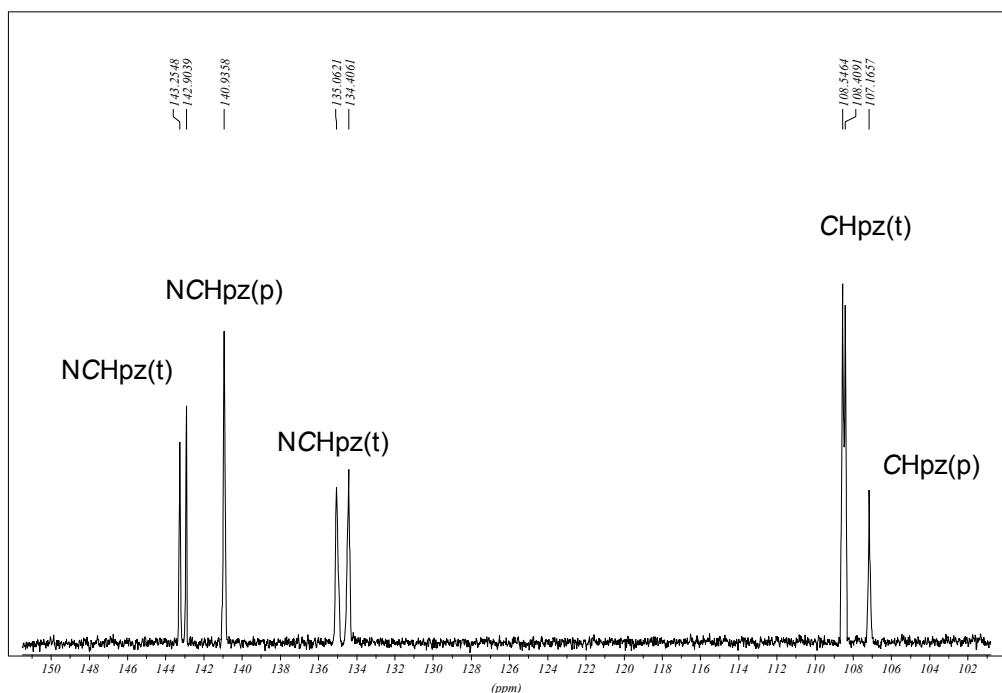
En els espectres de  $^1\text{H}$  RMN i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, a diferència dels complexos *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L})_2]$  amb aquests mateixos lligands, només s'observa un sol senyal per cada tipus de protó i carboni<sup>125,126</sup>. Malgrat que no s'ha pogut obtenir cap cristall per determinar-ne l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X, es proposa que només un confòrmer sigui estable en solució, i per tant la disposició relativa de les cadenes de polièter (*syn* o *anti* entre elles) vindria determinada per aspectes estèrics.

Els complexos  $[\text{Pd}(\text{hl})_4](\text{BF}_4)_2$  i  $[\text{PdCl}(\text{L})_3](\text{BF}_4)$  són olis de color groc pàl·lid difícils de cristal·litzar. Per tal de poder determinar la disposició dels lligands al voltant del  $\text{Pd}^{\text{II}}$  es va intentar la cristal·lització de tots aquests complexos. En cap cas, però, es van obtenir monocristalls aptes per a la difracció de raigs X que confirmessin aquestes estequiometries. No obstant, en l'intent de cristal·lització del complex  $[\text{Pd}(\text{hl}^1)_4](\text{BF}_4)_2$  en metanol calent es van obtenir monocristalls, l'estructura dels quals es va resoldre per difracció de raigs X. El complex format és  $[\text{Pd}(\mu\text{-pz})(\text{pzH})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ . La temperatura del dissolvent i la baixa estabilitat deguda als impediments estèrics del complex amb 4 lligands poden ser la causa del trencament de l'enllaç  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}(\text{pz})$  dels lligands 1-hidroximetilpirazole i la formació del dímer amb lligands pirazole (**pzH**) i pirazolat (**pz**).

Amb la finalitat de poder caracteritzar el complex, va ser possible reobtenir-lo per reacció directa de  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  amb una solució que contenia lligand

pirazole i lligand pirazolat, en proporció 1Pd:2**pzH**:1**pz** (aquest últim, obtingut per desprotonació del lligand pirazole amb etòxid sòdic).

El dímer es va caracteritzar també per les tècniques habituals (anàlisi elemental, conductivitat, IR i  $^1\text{H}$  RMN i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN). Les anàlisis elementals concorden amb l'estequiometria  $[\text{Pd}(\text{pz})(\text{pzH})_2](\text{BF}_4)$ . Les mesures de conductivitat en una solució  $10^{-3}$  M en metanol ( $200 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) estan d'acord amb els valors trobats a la bibliografia per a electrolits 2:1 <sup>123,124</sup>. A l'espectre d'IR les bandes  $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$  i  $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$  corresponents als lligands pirazole i pirazolat apareixen clarament diferenciades (a  $1626$  i  $766 \text{ cm}^{-1}$  i  $1539$  i  $792 \text{ cm}^{-1}$ , pels pirazoles pont i terminals, respectivament) <sup>125,126</sup>. A més a més, els anells de pirazole tampoc són equivalents entre ells. Això fa que tant a l'espectre de  $^1\text{H}$  com de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (Fig. 3.22) s'observin tres grups de senyals de pirazole: un corresponent als pirazolats pont i els altres dos corresponents als dos pirazoles terminals no equivalents.



**Fig. 3.22.**

Espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN del complex

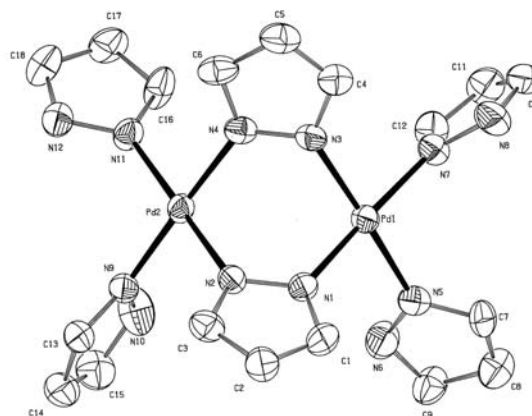
$[\text{Pd}(\mu\text{-pz})(\text{pzH})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ .

En l'espectre de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN s'observen 4 senyals a 143.3, 142.9, 135.1 i 134.4 ppm assignats als carbonis NCHpz i dos a 108.5 i 108.4 ppm assignats als CHpz dels dos pirazoles terminals (t) no equivalents. Només s'observa un senyal a 140.9 ppm (NCHpz) i un altre a 107.2 ppm (CHpz) pels lligands pirazolats pont (p) <sup>125,126</sup>.

La determinació de l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X (Fig. 3.23) mostra que es tracta d'un compost iònic on el catió  $[\text{Pd}(\mu\text{-pz})(\text{pzH})_2]_2^{2+}$  té com a contraanions dos  $\text{BF}_4^-$ . El catió consisteix en dues meitats  $[\text{Pd}(\text{pzH})_2]$  unides mitjançant dos ponts pirazolats exodidentats. El dipal·ladacicle central  $[\text{Pd}(\mu\text{-pz})_2\text{Pd}]$  no és pla: presenta una conformació en forma de nau, als vèrtexs de la qual se situen els àtoms metàl·lics (com passa en d'altres dímers de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  amb ponts pirazolats descrits a la bibliografia <sup>20,95,96</sup>). La distància  $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$  (3.4539(7) Å) és comparable a la de l'estructura de la bibliografia  $[\text{Pd}_2(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-pz})_2]$  (3.493 Å) <sup>96</sup>. Les distàncies Pd-N es troben entre 1.974(6) i 2.002(7) Å i els angles entre els lligands pirazolats són d'aproximadament 88°. La geometria al voltant del  $\text{Pd}^{\text{II}}$  és planoquadrada. La desviació dels àtoms de pal·ladi respecte del pla definit pel metall i els 4 N pirazòlics és 0.635 Å. Existeixen enllaços d'hidrogen entre els anions  $\text{BF}_4^-$  i els cations dimèrics (concretament amb un dels lligands neutres:  $\text{N-H}\cdots\text{F}$ ).

**Fig. 3.23.**

Estructura cristal·lina del catió  $[\text{Pd}(\mu\text{-pz})(\text{pzH})_2]_2^{2+}$ .



### 3.12. Complexos de $\text{Pt}^{\text{II}}$ . Isomeria *cis/trans*. Trencament de l'enllaç $\text{N}(\text{pz})\text{-C}(sp^3)$

L'estudi té per objectiu veure si la química de coordinació observada amb els lligands 1-hidroxialquil-3,5-dimetilpirazole quan es fan reaccionar amb  $\text{Pd}^{\text{II}}$  és

extensible al Pt<sup>II</sup>. Si bé pel fet de ser dos metalls del mateix grup es pot pensar que les característiques d'ambdós poden ser semblants, la labilitat dels enllaços amb el pal·ladi és considerablement major que amb el platí, cosa que fa que s'observin diferències significatives en les propietats dels compostos de coordinació obtinguts amb cadascun d'ells <sup>68</sup>. Estudis preliminars van permetre observar la formació dels isòmers *cis* i *trans* quan es feien reaccionar els lligands Pirazole-Alcohol amb Pt<sup>II</sup> i veure que l'obtenció d'un o altre isòmer depenia de les condicions sintètiques. En base a aquests resultats, es va creure convenient fer un estudi exhaustiu de la reactivitat del Pt<sup>II</sup> amb alguns d'aquests lligands, amb la finalitat d'esbrinar quines eren les millors condicions per obtenir un o altre isòmer.

Els dos lligands utilitzats per aquest estudi són **HL**<sup>1</sup> i **HL**<sup>2</sup> (descrits a l'apartat 3.1) i han estat escollits per la seva fàcil obtenció, atès que s'han utilitzat en nombroses reaccions. Els productes de Pt<sup>II</sup> de partida han estat diversos: K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, [PtCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>121</sup>, *cis* i *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>]<sup>134</sup> i PtCl<sub>2</sub>. Les condicions de síntesi (dissolvent, temperatura, etc.) s'han variat en funció de les característiques dels compostos de platí de partida (entre d'altres, la seva solubilitat i la labilitat dels lligands que calia desplaçar).

En l'Esquema 3.1 es mostren totes les reaccions provades, així com els productes que es van obtenir en cada cas. S'observa que quan el lligand en estudi és **HL**<sup>2</sup> els complexos que s'obtenen contenen aquest lligand, mentre que quan el lligand estudiat és **HL**<sup>1</sup> els complexos obtinguts contenen el lligand 3,5-dimetilpirazole (**dmpz**)<sup>\*</sup>. Això és degut al trencament de l'enllaç N(pz)-C(sp<sup>3</sup>).

La caracterització d'aquests complexos s'ha fet mitjançant anàlisi elemental, conductivitat, espectroscòpia d'IR, <sup>1</sup>H RMN, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN, HMQC i NOESY, quan ha estat necessari, i difracció de raigs X de monocristall pels complexos *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(**HL**<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] i *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(**dmpz**)<sub>2</sub>].

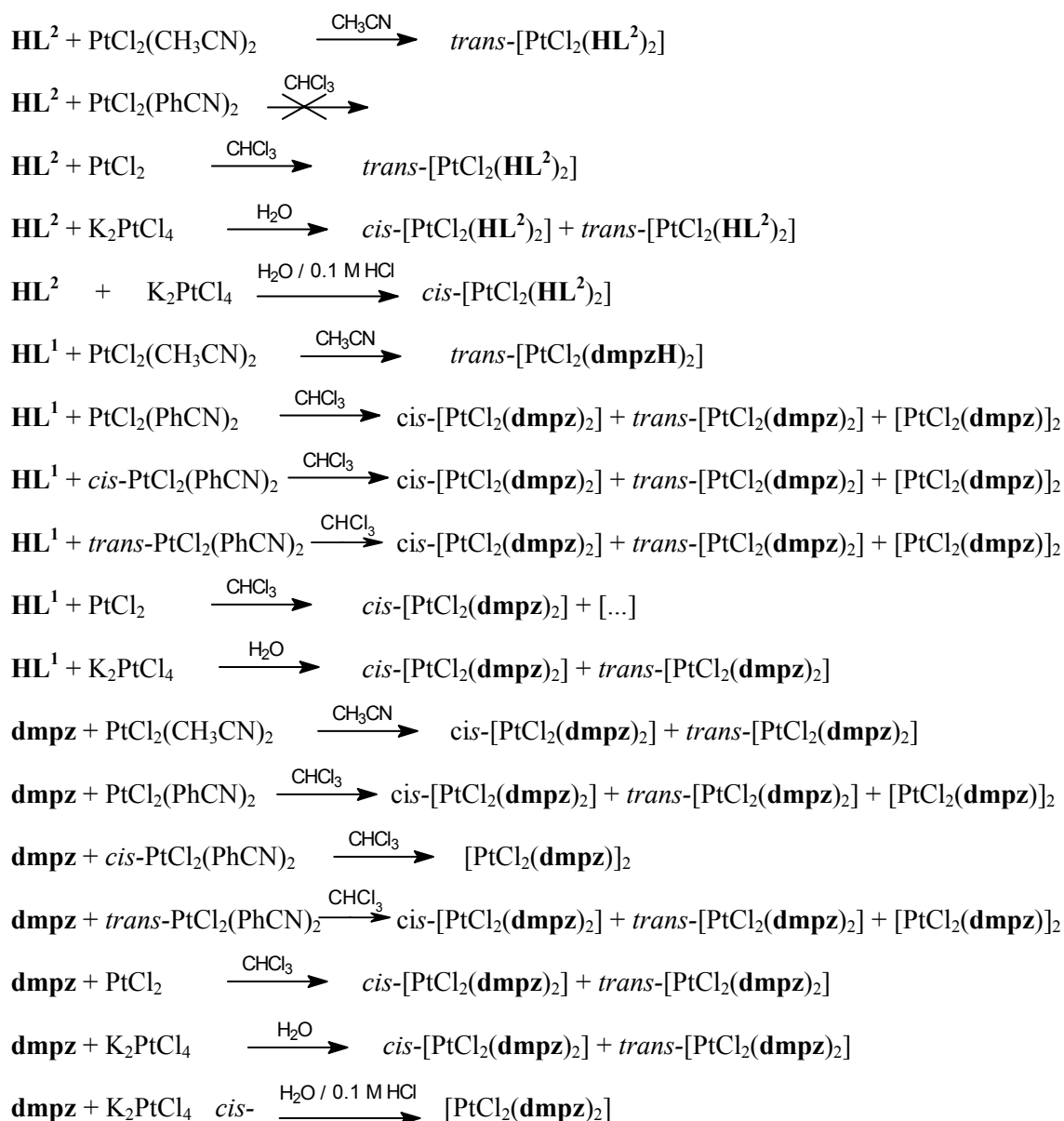
A continuació es comentaran en detall els resultats obtinguts en aquest estudi.

---

\* En aquest apartat s'utilitzarà l'abreviatura **dmpz** per a simbolitzar el lligand 3,5-dimetilpirazole (que està descrit en tot el treball com a **dmpzH**) perquè així és com es va designar a l'Article 5.



## Resultats i Discussió



## Esquema. 3.1.

Esquema de les reaccions dels lligands

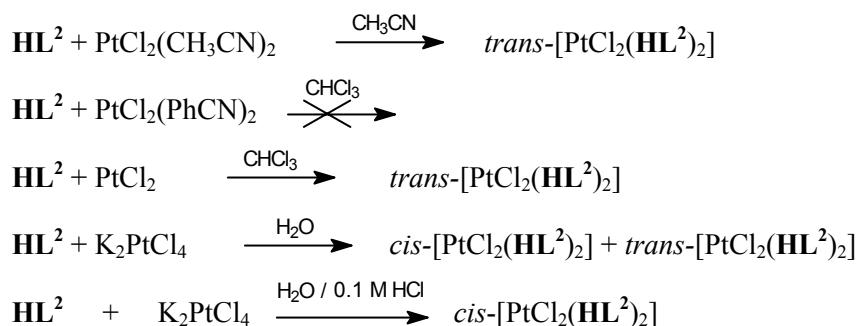
**HL**<sup>1</sup>, **HL**<sup>2</sup> i **dmpz** amb els diferents

compostos de Pt<sup>II</sup> de partida.

3.121. Reaccions amb el lligand **HL**<sup>2</sup>

Les reaccions que s'han assajat amb el lligand **HL**<sup>2</sup> (Esquema 3.2) donen lloc a un sol dels isòmers, excepte quan s'utilitza **K**<sub>2</sub>**PtCl**<sub>4</sub> en aigua (que s'obté una barreja de

quasi el 50% dels dos isòmers). No hi ha reacció quan  $\mathbf{HL}^2$  es fa reaccionar amb  $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$ , encara que es deixi reaccionar 7 dies a reflux de  $\text{CHCl}_3$ .

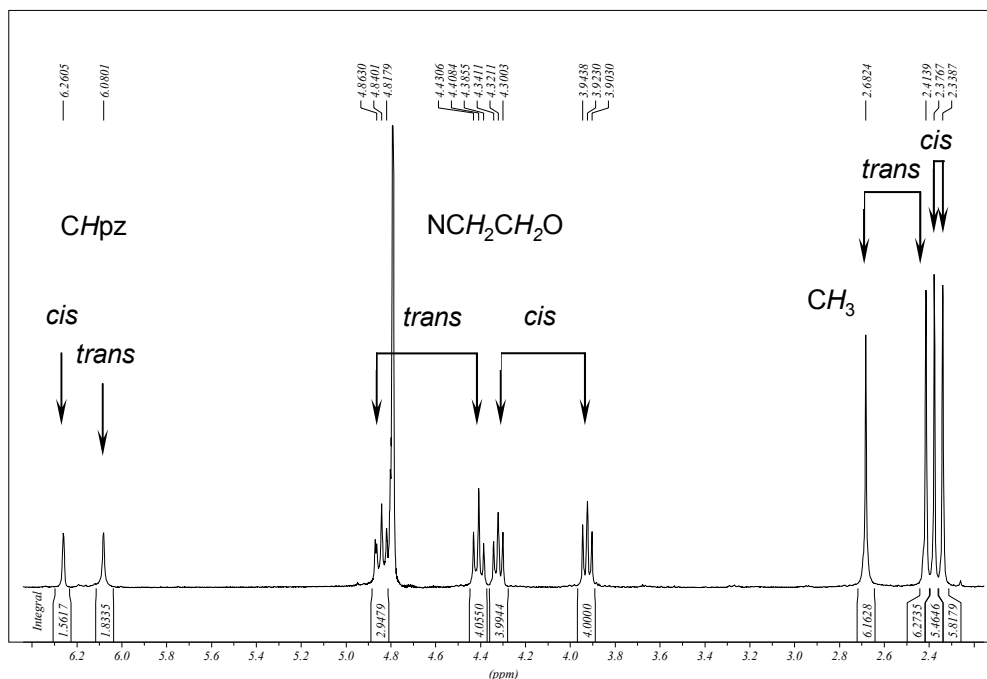


### Esquema 3.2.

Esquema de les reaccions del lligand  $\mathbf{HL}^2$  amb els diferents compostos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  de partida.

El primer estudi que es va realitzar va ser la reacció del lligand  $\mathbf{HL}^2$  amb  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  en aigua. L'obtenció de  $[\text{PtCl}_2(\mathbf{HL}^2)_2]$  es va confirmar per anàlisis elementals i mesures de conductivitat ( $12 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) en una dissolució aproximadament  $10^{-3}$  M en metanol. Aquest valor indica que es tracta d'un compost no-electrolític<sup>123,124</sup> i, per tant, que tots dos clorurs estan coordinats al metall. A l'espectre d'IR s'observa com a banda més característica la vibració  $\nu(\text{O-H})$  a  $3495\text{-}3437 \text{ cm}^{-1}$  corresponent al grup alcohol<sup>125,126</sup> i indicativa de la presència del lligand  $\mathbf{HL}^2$ . No obstant, i malgrat la concordança de les anàlisis experimentals amb les calculades segons l'estequiometria del complex, els espectres de  $^1\text{H}$  RMN i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN presentaven una duplicitat de bandes, indicativa de la presència de dues espècies en solució en proporció aproximadament 1:1 (Fig. 3.24).

La gran diferència en desplaçament químic dels dos conjunts de senyals, semblava indicar que no es tractava d'isòmers de tipus *syn* i *anti* (com els descrits en els complexos de  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ). L'obtenció i resolució d'un cristall per difracció de raigs X va permetre observar que es tractava de l'isòmer *cis* (Fig. 3.25).



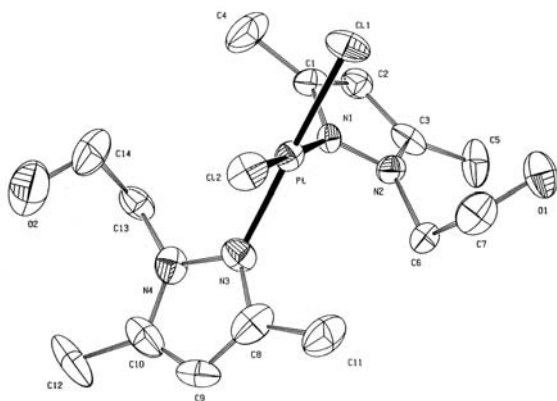
**Fig. 3.24.**

Espectre de  $^1\text{H}$  RMN dels complexos *cis* i *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{HL}^2)_2]$  obtingut de la reacció de  $\text{HL}^2$  amb  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}$ .

Això, va permetre explicar la duplictat de bandes als espectres de  $^1\text{H}$  RMN i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN. Es tractava, doncs, d'una barreja dels dos isòmers *cis* i *trans* en solució. Malgrat que l'espectre NOESY va permetre assignar quins d'aquests senyals corresponien a un isòmer i quins eren deguts a l'altre, no va ser possible determinar quins d'ells corresponien a l'isòmer *cis* i quins a l'isòmer *trans* (a diferència dels complexos *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{HL})_2]$  on sí es va poder distingir entre els conformers *syn* i *anti*). No obstant, a la bibliografia es descriu un mètode de síntesi mitjançant el qual s'obté selectivament l'isòmer *cis*- $[\text{PtCl}_2(L)_2]$ , on *L* són lligands monodentats similars als estudiats en aquest apartat (3,5-dimetilpirazole<sup>85</sup>, 3,5-diisopropilpirazole<sup>85</sup>, àcid 3,5-pirazoledicarboxilic<sup>85</sup>, tiazole<sup>135</sup>). Així, doncs, la reacció del lligand  $\text{HL}^2$  amb  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  en solució d' $\text{HCl}$  0.1 M (en les condicions de la literatura) va portar a l'obtenció d'un sol d'aquests isòmers, el qual va ser determinat com a l'isòmer *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{HL}^2)_2]$ . A partir d'aquí, i per comparació dels espectres de  $^1\text{H}$  RMN i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN de la barreja inicial d'isòmers i del corresponent a la síntesi de l'isòmer *cis*, es van poder assignar els senyals restants com a corresponents a l'espècie *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{HL}^2)_2]$ .

Les altres síntesis que es van provar partint del mateix lligand i altres compostos de Pt<sup>II</sup> (en diferents condicions de reacció) van permetre observar que l'obtenció dels isòmers depenia del producte de Pt<sup>II</sup> de partida i de les condicions experimentals (dissolvent, temperatura, etc.). Com ja s'ha dit al començament d'aquest apartat en la majoria dels casos només s'obté un sol dels isòmers (en la reacció amb [PtCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] o PtCl<sub>2</sub> s'obté només l'isòmer *trans*; amb K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> en solució 0.1 M d'HCl només s'obté el *cis*).

L'estructura cristal·lina del complex *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] (Fig. 3.25) mostra que es tracta d'una molècula monomèrica en la qual el Pt<sup>II</sup> presenta una geometria planoquadrada lleugerament distorsionada tetraèdricament (el metall es troba 0.018(2) Å fora del pla de coordinació definit pels 2 Cl i els 2 Npz). Els dos lligands pirazòlics estan en disposició *cis*, la qual cosa provoca que l'angle N(1)-Pt-N(3) es desviï quasi 6° de l'angle recte per tal de minimitzar els impediments estèrics.



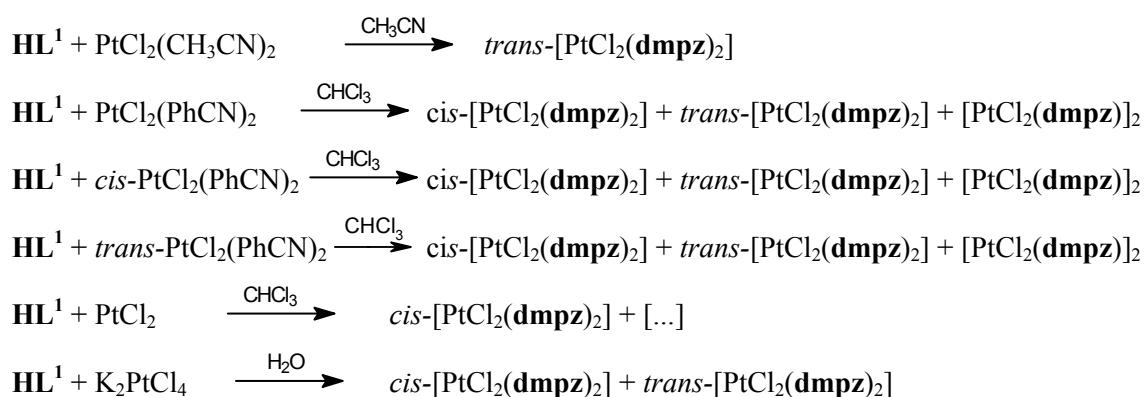
**Fig. 3.25.**

Estructura cristal·lina del complex *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup>)<sub>2</sub>].

Les dues cadenes hidroxialquíliques substituents del N1 estan en disposició *anti*. Les distàncies Pt-N i Pt-Cl són comparables a les trobades a la bibliografia per estructures amb el mateix entorn de coordinació<sup>83-85,87</sup>. Existeix un enllaç d'hidrogen intermolecular O-H...Cl que dona lloc a cadenes infinites paral·leles al vector cristal·logràfic *b*.

### 3.122. Reaccions amb el lligand $\text{HL}^1$ . Trencament de l'enllaç $\text{N}(\text{pz})\text{-C}(\text{sp}^3)$

Les mateixes reaccions, ja comentades pel lligand  $\text{HL}^2$ , es van provar amb el lligand  $\text{HL}^1$ . Es va assajar la síntesi dels complexos *cis* i *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{HL}^1)_2]$  partint dels complexos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  descrits anteriorment (Esquema 3.3).



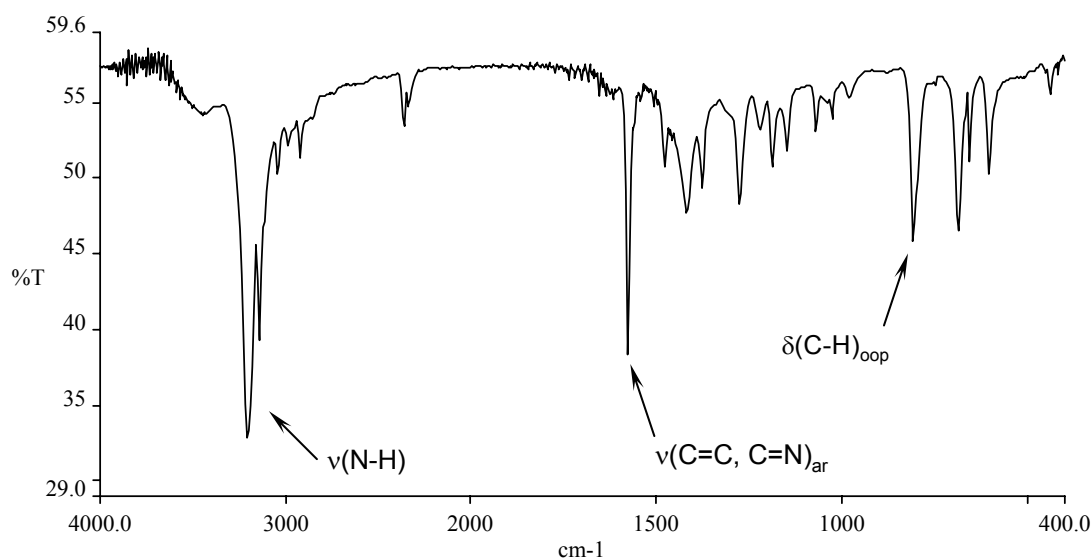
#### Esquema 3.3.

Esquema de les reaccions del lligand  $\text{HL}^1$  amb els diferents compostos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  de partida.

En aquest cas, malgrat que les mesures de conductivitat indicaven que es tractava d'espècies no-electrolítiques ( $15 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )<sup>123,124</sup>, les anàlisis elementals no es corresponien amb la fórmula del complex esperat  $[\text{PtCl}_2(\text{HL}^1)_2]$ . L'espectre d'IR presentava una banda  $\nu(\text{N-H})$  a  $3207 \text{ cm}^{-1}$ , enlloc de l'esperada  $\nu(\text{O-H})$  deguda al grup alcohol del lligand, a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3.26)<sup>125,126</sup>. A més, tant a l'espectre de  $^1\text{H}$  RMN com al de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN, no s'observaven els senyals corresponents als protons i al carboni metilènic, respectivament. A partir de totes les dades obtingudes es proposa que el complex format en aquest cas és el  $[\text{PtCl}_2(\text{dmpz})_2]$  (**dmpz** = 3,5-dimetilpirazole) (les anàlisis elementals eren concordants amb aquesta fórmula).

Es troben descrits a la bibliografia estudis realitzats amb el lligand 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazole ( $\text{HL}^1$ ) amb  $\text{Ru}^{\text{II}}$  en els quals es descriu la reacció del trencament de l'enllaç  $\text{N}(\text{pz})\text{-C}(\text{sp}^3)$  possiblement induïda pel  $\text{Ru}^{\text{II}}$ <sup>136</sup>. En aquest cas, es

tractaria d'un trencament similar al que va patir el lligand 1-hidroximetilpirazole en l'intent de cristal·lització del complex  $[\text{Pd}(\mathbf{hl}^1)_4](\text{BF}_4)_2$ , descrit a l'apartat 3.1122, i que va donar lloc a la formació del dímer  $[\text{Pd}(\mu\text{-pz})(\text{pzH})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ . Un altre article publicat per Cinellu i col·laboradors fa referència a un trencament similar d'un lligand bispirazolilalcà quan aquest es fa reaccionar amb  $\text{Pt}^{\text{II}}$  <sup>84</sup>. Els tres lligands (1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazole, 1-hidroximetilpirazole i bis(1-pirazolil)propà) tenen en comú l'existència d'un únic carboni unit a l'heterocicle ( $\text{C}\alpha$  pirazòlic).



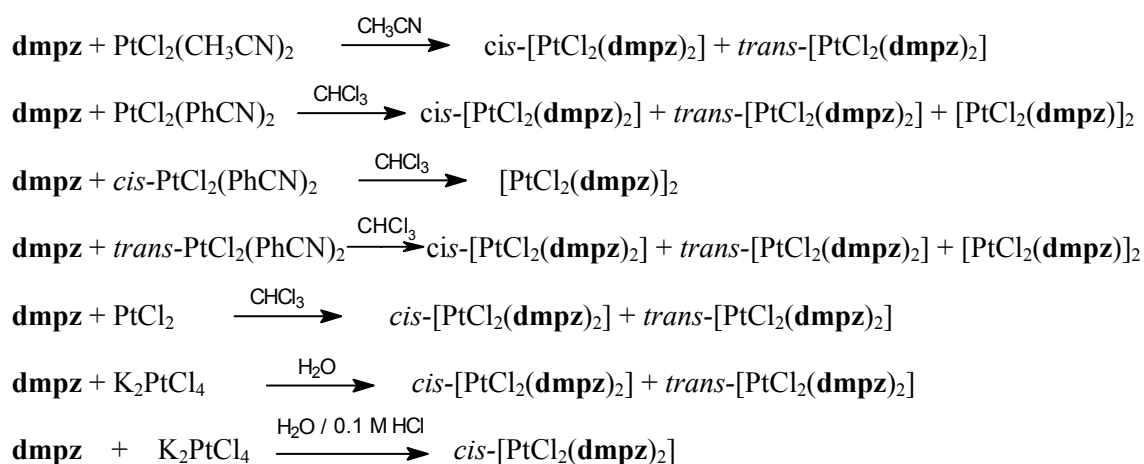
**Fig. 3.26.**

Espectre d'IR del complex  $[\text{PtCl}_2(\mathbf{dmpz})_2]$  obtingut a partir de la reacció del lligand  $\mathbf{HL}^1$  amb  $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ .

De les reaccions del lligand  $\mathbf{HL}^1$  amb els diferents compostos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , s'observa (a part que no s'obtenen els complexos  $[\text{PtCl}_2(\mathbf{HL}^1)_2]$ ) que en la majoria dels casos s'obtenen barreges dels dos isòmers *cis*- $[\text{PtCl}_2(\mathbf{dmpz})_2]$  i *trans*- $[\text{PtCl}_2(\mathbf{dmpz})_2]$  (Esquema 3.3). L'únic cas en què es pot aïllar un sol dels isòmers (*trans*) és quan es parteix de  $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . Quan es fa reaccionar  $\mathbf{HL}^1$  amb  $\text{PtCl}_2$  s'obté només l'isòmer *cis*- $[\text{PtCl}_2(\mathbf{dmpz})_2]$ . En aquest cas, però, es formen altres productes secundaris no identificats.

### 3.123. Reaccions amb el lligand **dmpz**

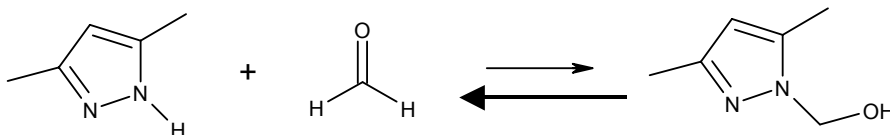
A la vista dels precedents i per tal de confirmar el trencament de l'enllaç N(pz)-C( $sp^3$ ), es van portar a terme les reaccions del lligand 3,5-dimetilpirazole (espècie formada si efectivament hagués tingut lloc el trencament C-N) amb els mateixos compostos de Pt<sup>II</sup> amb els quals s'ha provat la reactivitat amb els lligands **HL**<sup>2</sup> i **HL**<sup>1</sup> (Esquema 3.4).



#### Esquema 3.4.

Esquema de les reaccions de **dmpz** amb els diferents complexos de Pt<sup>II</sup> de partida.

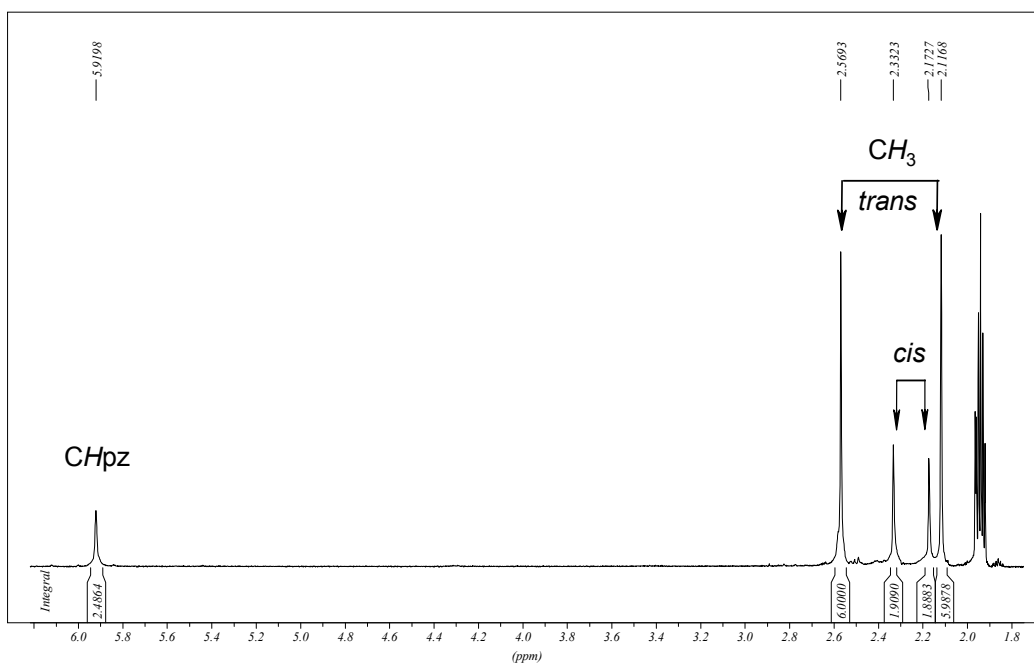
Quan es fa reaccionar el lligand 3,5-dimetilpirazole (**dmpz**) amb K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, les anàlisis elementals i les mesures de conductivitat del producte obtingut confirmen que el compost és [PtCl<sub>2</sub>(**dmpz**)<sub>2</sub>]. Els espectres d'IR mostren les bandes més característiques a les mateixes freqüències que en les reaccions dels compostos de Pt<sup>II</sup> amb el lligand **HL**<sup>1</sup> ( $\nu(\text{N-H}) = 3207$ ,  $\nu(\text{Pt-N}) = 444$  i  $\nu(\text{Pt-Cl}) = 335, 327 \text{ cm}^{-1}$ ) Els desplaçaments químics dels senyals als espectres de RMN (tant de <sup>1</sup>H com de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) també coincideixen amb els obtinguts en les reaccions amb el lligand **HL**<sup>1</sup>. Totes aquestes dades experimentals semblen confirmar que ha tingut lloc el trencament de l'enllaç N(pz)-C( $sp^3$ ). Una possible explicació seria que el metall induís la reacció contrària a la síntesi del lligand i que donés lloc, per tant, a la recuperació de la 3,5-dimetilpirazole i el formaldehid (Fig. 3.27).



**Fig. 3.27.**

Reacció de síntesi del lligand **HL**<sup>1</sup> a partir de 3,5-dimetilpirazole i HCOH. La reacció contrària és induïda possiblement pel Pt<sup>II</sup>.

Sembla clara la formació de la 3,5-dimetilpirazole, ja que és el lligand que acaba coordinant a tots els complexos de Pt<sup>II</sup> quan es parteix d'**HL**<sup>1</sup> (tal i com s'observa a l'espectre de <sup>1</sup>H RMN que es mostra a la Fig. 3.28).



**Fig. 3.28.**

Espectre de <sup>1</sup>H RMN de la barreja d'isòmers *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(**dmpz**)<sub>2</sub>] i *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(**dmpz**)<sub>2</sub>].

Per tal de confirmar també la presència del formaldehid i poder-lo aïllar, es van dur a terme algunes de les reaccions anteriors amb dissolvents deuterats. Quan es va fer



reaccionar **HL**<sup>1</sup> amb K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> en D<sub>2</sub>O, es va observar un senyal addicional a l'espectre de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN a 82.1 ppm, atribuït al carboni metilènic de CH<sub>2</sub>(OD)<sub>2</sub>, que seria la forma hidratada del formaldehid format en solució d'aigua deuterada <sup>137</sup>. Per evitar aquesta hidratació, es va repetir la síntesi utilitzant com a producte de partida el [PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] i CDCl<sub>3</sub> com a dissolvent. El formaldehid es va detectar tant a l'espectre de <sup>1</sup>H com de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (banda ampla a 9.73 ppm i petit senyal a 194.5 ppm, respectivament) <sup>125,126</sup>.

A l'espectre de <sup>1</sup>H RMN (Fig. 3.28) es pot observar la presència dels dos isòmers *cis* i *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(**dmpz**)<sub>2</sub>]. L'assignació dels senyals corresponents a cadascun dels isòmers es va fer com en el cas dels complexos de Pt<sup>II</sup> amb el lligand **HL**<sup>2</sup>. La reacció de la 3,5-dimetilpirazole amb K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> en una solució 0.1 M d'HCl dóna lloc a un únic isòmer, els senyals del qual, als espectres de <sup>1</sup>H RMN i <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN, s'assignen a l'isòmer *cis*.

Els complexos formats eren els mateixos en el cas que es partís del lligand **HL**<sup>1</sup> o del lligand **dmpz**. En les reaccions provades amb els altres compostos de Pt<sup>II</sup> de partida, però, es va veure que la proporció d'isòmers *cis* i *trans* no coincidia en tots els casos (Esquema 3.4). Només s'ha pogut aïllar l'isòmer *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(**dmpz**)<sub>2</sub>] quan el lligand es fa reaccionar amb K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>/0.1 M HCl. A diferència de les reaccions amb el lligand **HL**<sup>1</sup>, l'isòmer *trans* no s'ha pogut obtenir pur.

Es va obtenir un cristall del complex [PtCl<sub>2</sub>(**dmpz**)<sub>2</sub>] del qual se'n va poder determinar la seva estructura cristal·lina per difracció de raigs X (Fig. 3.29). Dels dos isòmers presents en solució va cristal·litzar el *trans*-[PtCl<sub>2</sub>(**dmpz**)<sub>2</sub>]. Aquest ha estat un resultat interessant atès que no s'ha descrit fins al moment a la bibliografia cap estructura de Pt<sup>II</sup> amb dos clorurs i dos lligands pirazòlics monodentats en disposició *trans*. Es coneixen només estructures on els lligands pirazòlics o els clorurs es troben en disposició *cis*. En concret s'han trobat descrites a la literatura les estructures dels complexos *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(pzH)<sub>2</sub>] (pzH = pirazole) <sup>84,85</sup> i *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(dphpz)<sub>2</sub>] (dphpz = 3,5-difenilpirazole) <sup>83</sup>.

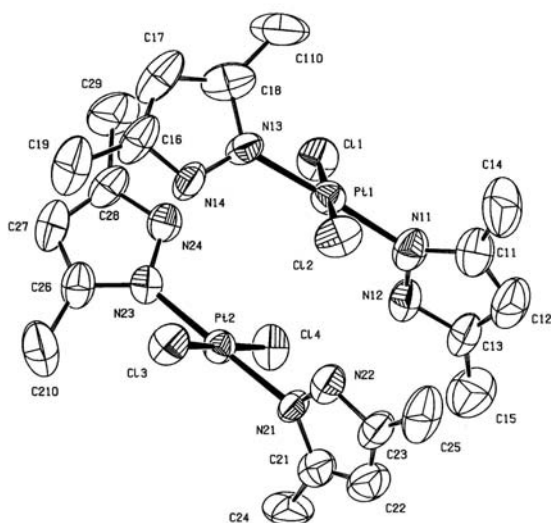


Fig. 3.29.

Estructura cristal·lina del complex *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{dmpz})_2] \cdot 0.5(\text{CH}_3\text{OH})$ .

La particularitat d'aquesta estructura és la formació d'un compost dimèric com a conseqüència dels quatre enllaços d'hidrogen intermoleculars  $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{N}$  -fet ja observat a la bibliografia pel complex *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{dmpz})_2]$ <sup>74</sup>. En cadascuna de les molècules el  $\text{Pt}^{\text{II}}$  presenta una geometria planoquadrada lleugerament distorsionada tetraèdricament en la qual el metall es troba 0.016(2) Å i 0.027(2) Å fora del pla de coordinació. Com ja s'ha dit anteriorment, no hi ha cap estructura de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  amb dos lligands pirazòlics i dos clorurs en disposició *trans* que permeti comparar les distàncies Pt-N i Pt-Cl. No obstant, l'estructura cristal·lina del complex *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{Tz})_2]$  (Tz = tiazole)<sup>135</sup> sí ha estat resolta per difracció de raigs X. Les seves distàncies Pt-N (2.02(2) Å i 2.08(2) Å) són lleugerament més llargues que en l'estructura *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{dmpz})_2]$  (1.978(5)-2.015(5) Å). Les distàncies Pt-Cl són comparables (2.300(5) Å i 2.2800(18)-2.3130(19) Å, respectivament). L'estructura conté 0.5 molècules de metanol.

Tal i com es veu als Esquemes 3.3 i 3.4 a més dels isòmers *cis* i *trans* es va observar la presència d'un tercer compost obtingut en algunes de les reaccions amb els lligands **HL**<sup>1</sup> o **dmpz** (en alguns casos en una proporció important). Les tècniques de caracterització (anàlisi elemental, conductivitat, IR, <sup>1</sup>H RMN i <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN) van permetre deduir que es tractava possiblement del dímer  $[\text{PtCl}_2(\text{dmpz})_2]_2$ , en el qual els dos àtoms metàl·lics estarien units per dos ponts clorur i la coordinació de cada  $\text{Pt}^{\text{II}}$  es completaria amb un lligand clorur i un lligand pirazòlic terminals. Les anàlisis elementals confirmen aquesta estequiometria i les mesures de conductivitat indiquen

## Resultats i Discussió

que es tracta d'un compost no-electrolit ( $24 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  en una solució  $10^{-3}$  M en metanol) <sup>123,124</sup>. Els espectres de  $^1\text{H}$  RMN i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN mostren un sol senyal per cada tipus de protó i carboni de les pirazoles, fet que demostra que els dos lligands són equivalents. L'espectre d'IR entre  $600$  i  $200 \text{ cm}^{-1}$  està també d'acord amb l'espècie proposada ja que presenta dues senyals diferents pels enllaços Pt-Cl terminal ( $385 \text{ cm}^{-1}$ ) i pontal ( $318$  i  $249 \text{ cm}^{-1}$ ) <sup>127</sup>.

### Resum i conclusions

➤ Els lligands pirazòlics 1-hidroxiàlquil-3,5-dimetilpirazole, 1-hidroxiàlquilpirazole i 1-polièter-3,5-dimetilpirazole (en general lligands **L**) formen clorocomplexos *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(**L**)<sub>2</sub>] quan reaccionen amb [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>].

➤ En solució, aquests complexos existeixen com a dos isòmers conformacionals, tenint en compte la disposició a l'espai d'una de les cadenes hidroxiàlquiliques o de polièter respecte a l'altra. Així, coexisteixen els confòrmers *syn* i *anti*.

➤ La presència d'aquests dos confòrmers és deguda a una rotació lenta al voltant de l'enllaç Pd-N dificultada per algun dels substituents dels anells pirazòlics. S'ha comprovat que els grups metil en posició 3 i 5 de l'heterocicle no són prou voluminosos per influir en el gir. El que determina l'existència d'ambdós isòmers conformacionals és la presència de les cadenes hidroxiàlquiliques o de polièter en posició N1. A mesura que la llargada d'aquestes cadenes augmenta, la proporció del confòrmer *anti* (el menys impedit estèricament) augmenta respecte al *syn*.

➤ Tot i que en solució estan presents els dos confòrmers (en major o menor proporció segons sigui el substituent en posició N1), només s'han pogut resoldre per difracció de raigs X les estructures cristal·lines d'alguns dels confòrmers *anti* (en cap cas dels *syn*). És el cas dels complexos *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(**HL**<sup>1</sup>)<sub>2</sub>], *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(**HL**<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0.33H<sub>2</sub>O, *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(**hl**<sup>2</sup>)<sub>2</sub>], *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(**L**<sup>1</sup>)<sub>2</sub>] i *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(**L**<sup>3</sup>)<sub>2</sub>].

➤ L'intent de precipitació dels dos lligands clorurs amb sals de Ag<sup>I</sup>, amb l'objectiu de forçar la coordinació de l'O al Pd<sup>II</sup>, porta a diferents resultats depenent de la sal de Ag<sup>I</sup> utilitzada. En el cas en què s'utilitza AgNO<sub>3</sub>, es formen els complexos [Pd(NO<sub>3</sub>)(**HL**)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) (**HL** = **HL**<sup>1</sup>, **HL**<sup>2</sup>) on un dels lligands nitrat coordina de manera

didentada al metall. Quan s'utilitza  $\text{AgBF}_4$  el complex descompon. En cap cas s'obté el complex amb els lligands pirazòlics coordinats de manera didentada via (N,O).

➤ La síntesi dels complexos homolèptics  $[\text{Pd}(\mathbf{L})_4](\text{BF}_4)_2$  (on  $\mathbf{L}$  és un lligand 1-hidroxialquilpirazole ( $\mathbf{hl}$ ) o 1-polièter-3,5-dimetilpirazole ( $\mathbf{L}$ )) només ha estat possible amb els lligands  $\mathbf{hl}$ . Possiblement, els grans impediments estèrics al voltant del  $\text{Pd}^{\text{II}}$  fan que aquests complexos amb lligands més voluminosos com són els lligands  $\mathbf{L}$  (1-polièter-3,5-dimetilpirazole) no es puguin aïllar. Així, es formen al seu lloc els compostos  $[\text{PdCl}(\mathbf{L})_3](\text{BF}_4)$ .

➤ Intents de cristal·litzar el complex  $[\text{Pd}(\mathbf{hl}^1)_4](\text{BF}_4)_2$  amb metanol calent van portar a la formació del dímer  $[\text{Pd}(\mu\text{-pz})(\text{pzH})_2]_2(\text{BF}_4)_2$  ( $\text{pzH}$  = pirazole). Aquesta espècie també s'ha obtingut per la reacció directa de  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ , pirazole i base (etòxid sòdic), en proporció 1:3:1 en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

➤ El comportament del  $\text{Pt}^{\text{II}}$  en front els lligands 1-hidroxialquil-3,5-dimetilpirazole ( $\mathbf{HL}$ ) és diferent a l'observat amb  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , tant pel què fa al temps de reacció (el qual esdevé molt més llarg), com als rendiments (són molt més baixos). En aquest cas s'obtenen complexos *cis* i *trans*- $[\text{PtCl}_2(\mathbf{HL})_2]$ .

➤ La proporció dels isòmers *cis* i *trans* obtinguts és funció del producte de platí de partida utilitzat i de les condicions de reacció. En concret, la síntesi selectiva dels isòmers *cis*- $[\text{PtCl}_2(\mathbf{HL}^2)_2]$  i *cis*- $[\text{PtCl}_2(\mathbf{dmpz})_2]$  ( $\mathbf{dmpz}$  = 3,5-dimetilpirazole) s'aconsegueix partint de  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  en una solució d' $\text{HCl}$  0.1 M.

➤ En el cas del lligand  $\mathbf{HL}^1$  la seva reacció amb qualsevol compost de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  comporta el trencament de l'enllaç  $\text{N}(\text{pz})\text{-C}(sp^3)$  del lligand pirazòlic mitjançant una reacció induïda possiblement per aquest metall (reacció contrària a la síntesi del lligand  $\mathbf{HL}^1$ ) que permet recuperar els productes de partida 3,5-dimetilpirazole i formaldehid. Aquest fet porta a l'obtenció dels complexos *cis* i/o *trans*- $[\text{PtCl}_2(\mathbf{dmpz})_2]$ . En cap cas ha estat possible aïllar el complex amb el lligand  $\mathbf{HL}^1$ .

➤ Malgrat que en solució coexisteixen els dos isòmers *cis* i *trans*, només s'han obtingut monocristalls (i per tant, s'ha pogut determinar l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X) dels complexos *trans*- $[\text{PtCl}_2(\mathbf{dmpz})_2]_2 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})$  i *cis*- $[\text{PtCl}_2(\mathbf{HL}^2)_2]$  (dímer -per formació d'enllaços d'hidrogen- i monòmer, respectivament).

➤ Quan es fan reaccionar els lligands  $\mathbf{HL}^1$  i  $\mathbf{dmpz}$  amb  $\text{Pt}^{\text{II}}$  s'obté un tercer producte. Aquest es va poder aïllar i caracteritzar. Es tracta del dímer  $[\text{PtCl}_2(\mathbf{dmpz})_2]$ .