

3.2. Complexos de Pd^{II}, Pt^{II} i Rh^I amb el lligand L₁. Estructura cristal·lina del complex [Rh(L¹)(cod)(H₂O)](BF₄)

Aquest segon bloc consta de tres publicacions. La primera –*article 6*– és un estudi de la coordinació del lligand bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]èter (L₁) a Pd^{II} i Pt^{II}: síntesi de complexos *cis*-[MCl₂(L₁)] i posterior modificació del seu entorn de coordinació. La segona –*article 7*– recull un estudi de les propietats hemilàbils del mateix lligand i el seu mode de coordinació κ^2N,N i κ^3N,O,N en front a Rh^I, mentre que la tercera –*article 8*– és la descripció de l'estructura cristal·lina d'un complex de Rh^I amb el lligand 1-(2-metoxietoximetil)-3,5-dimetilpirazole (L¹) i l'1,5-ciclooctadiè (cod).

Article 6: "Reactivity of the ligand bis[2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)ethyl]ether (L₁) with Pd(II) and Pt(II). Crystal structure of *cis*-[PtCl₂(L₁)]" A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* en viat

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^4 -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.

3.2.1. Complexos de Pd^{II} i Pt^{II} amb el lligand L₁

En aquest apartat es descriu la síntesi i caracterització de complexos de Pd^{II} i Pt^{II} amb el lligand bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]èter (L₁). Aquest lligand es troba descrit a la bibliografia per Sorrell i Malachowski⁶⁴. S'obté a partir de la reacció entre la 3,5-dimetilpirazole i el bis(2-cloroetil)èter (Fig. 3.30).

El lligand ha estat caracteritzat per les tècniques d'anàlisi elemental, espectroscòpia d'IR, ¹H RMN i ¹³C{¹H} RMN.

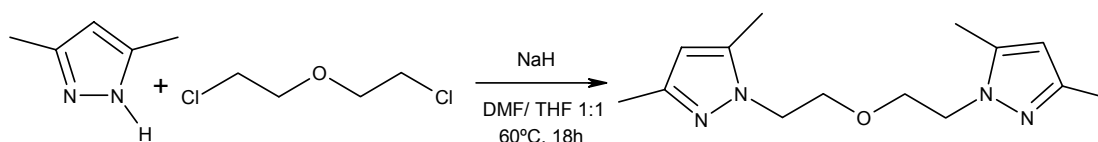


Fig. 3.30.

Esquema de síntesi del lligand bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]èter (L_1).

Es troba descrita a la literatura la reactivitat de L_1 amb Cu^I ⁶⁴, Co^{II} ⁶⁶ i Cd^{II} ⁶⁷. La presència de diversos àtoms donadors, fa que aquest lligand sigui potencialment tridentat (N,O,N). En aquests complexos descrits a la literatura, el lligand actua com a tridentat adoptant una geometria en “forma de T” o en una disposició meridional en la qual els dos nitrògens estan en *trans*. No s’ha descrit a la bibliografia cap complex d’aquest lligand amb Pd^{II} o Pt^{II} . No obstant, el fet que el Pd^{II} i el Pt^{II} siguin metalls relativament tous fa que, a priori, la coordinació dels N pirazòlics sigui més favorable que la de l’O del grup èter.

Inicialment es van sintetitzar els complexos *cis*-[$MCl_2(L_1)$] ($M = Pd^{II}$ i Pt^{II}) partint de [$PdCl_2(CH_3CN)_2$]¹²¹ i K_2PtCl_4 , respectivament.

La síntesi del complex *cis*-[$PdCl_2(L_1)$] es va fer en solució de CH_2Cl_2 sec a temperatura ambient, en agitació durant 12 h. El sòlid obtingut per evaporació del dissolvent es va purificar per cromatografia en columna utilitzant com a eluent CH_2Cl_2 /Acetona 9:1. La síntesi del complex *cis*-[$PtCl_2(L_1)$] es va dur a terme partint de K_2PtCl_4 amb aigua destil·lada a reflux durant 2 h. En els dos casos la relació estequiomètrica és 1M:1 L_1 .

Els dos complexos es van caracteritzar per anàlisi elemental, conductivitat, espectroscòpia d’IR, 1H RMN i $^{13}C\{^1H\}$ RMN. A més, es va poder resoldre l’estructura cristal·lina per difracció de raigs X de monocristall del complex *cis*-[$PtCl_2(L_1)$].

Les anàlisis elementals confirmen l’estequiometria d’aquests dos complexos ([$MCl_2(L_1)$]; $M = Pd^{II}$, Pt^{II}) i les mesures de conductivitat mostren que es tracta de complexos no-electrolits (valors de 8 i 11 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ en dissolucions 10^{-3} M en acetonitril i metanol, respectivament)^{123,124}.

Resultats i Discussió

Els espectres d'IR dels dos complexos entre 4000 i 400 cm^{-1} demostren que el lligand està coordinat al metall, ja que la freqüència de les bandes $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ i $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$ augmenta respecte a aquestes mateixes bandes en el lligand lliure. També és de destacar la banda $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ al voltant de 1100 cm^{-1} característica de la funció èter del lligand (Fig. 3.31).

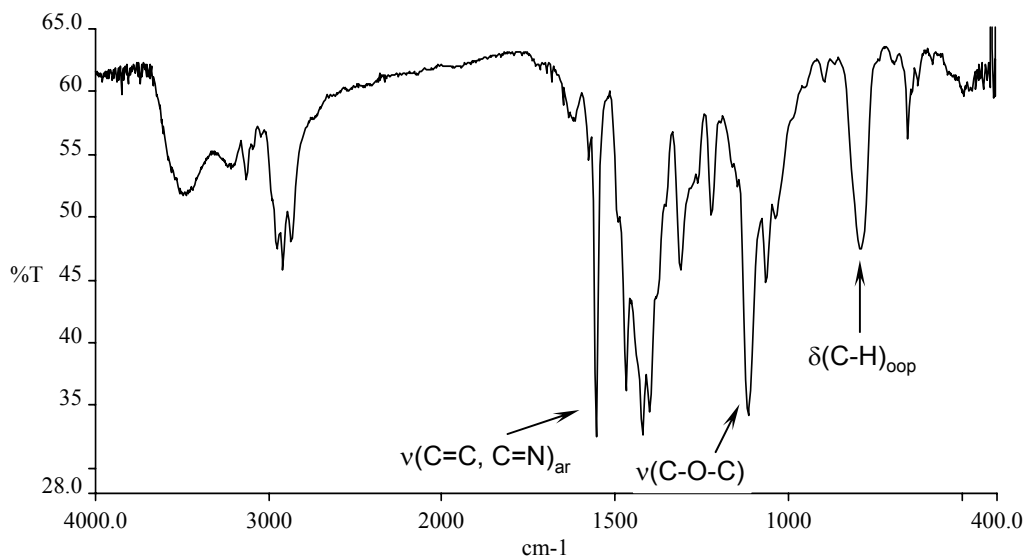
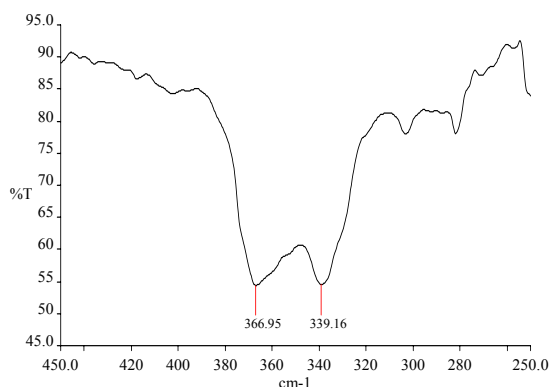


Fig. 3.31.

Espectre d'IR del complex *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}_1)]$.

A la zona entre 600 i 200 cm^{-1} apareixen les bandes $\nu(\text{M}-\text{N})$ i $\nu(\text{M}-\text{Cl})$ ($\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$ i Pt^{II}). Les bandes $\nu(\text{M}-\text{N})$ apareixen a 504 i 516 cm^{-1} pels complexos $[\text{PdCl}_2(\text{L}_1)]$ i $[\text{PtCl}_2(\text{L}_1)]$, respectivament. La presència de dues bandes corresponents a la vibració de tensió $\nu(\text{M}-\text{Cl})$ per cadascun dels complexos ($\nu(\text{Pd}-\text{Cl}) = 367$ i 339 cm^{-1} (Fig. 3.32), i $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}) = 342$ i 326 cm^{-1}) és indicativa de que els clorurs estan en disposició *cis*¹²⁷.

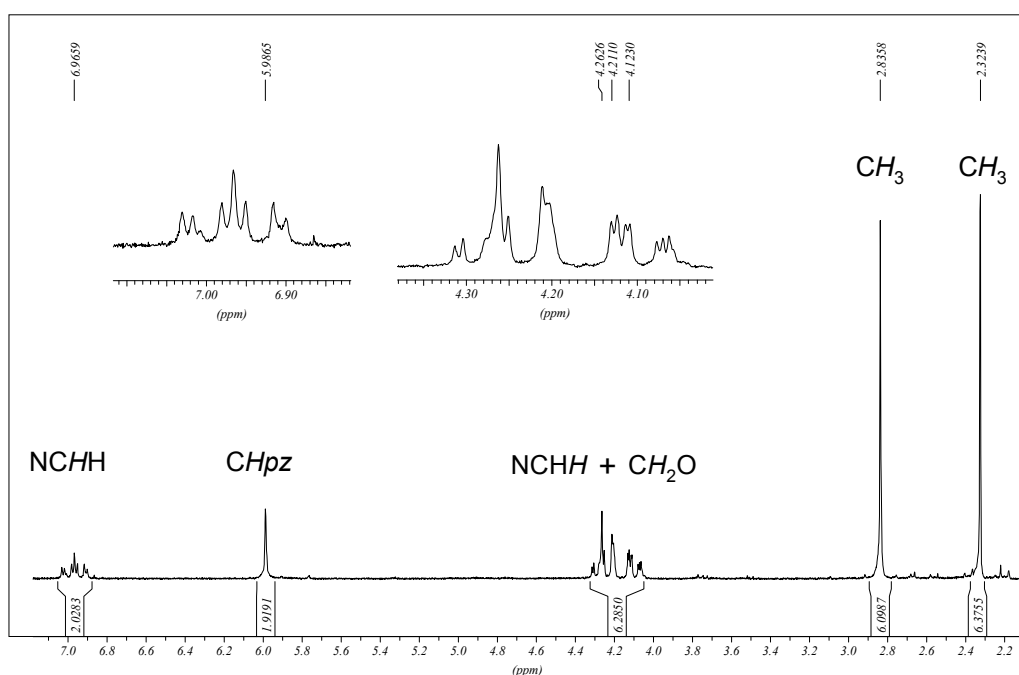
Les diferències més significatives entre aquests dos complexos s'observen als espectres de ^1H RMN. A l'espectre del complex *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}_1)]$ s'observen dos triplets corresponents als metilens i tres singlets corresponents als metils i al *CHpz*. Això indica que en solució té lloc un procés fluxional que implica la deformació de la cadena metilènica i que fa que els protons de cada CH_2 siguin equivalents.

**Fig. 3.32.**

Espectre d'IR entre 450 i 250 cm^{-1} del complex *cis*-[PdCl₂(L₁)]. Les dues bandes $\nu(\text{Pd-Cl})$ indiquen una disposició *cis* dels clorurs.

Per tal d'estudiar si es podia congelar aquest procés fluxional, es van enregistrar espectres de ¹H RMN a temperatura variable en acetona *d*₆. Baixant la temperatura fins a 183 K, no es va observar cap eixamplament o desdoblament dels senyals. Això indica que aquest fenomen fluxional té una baixa energia d'activació.

L'espectre de ¹H RMN del complex *cis*-[PtCl₂(L₁)], a temperatura ambient, presenta un complicat grup de senyals en la zona dels metilens assignable a un sistema de spin AA'BB' (Fig. 3.33).

**Fig. 3.33.**

Espectre de ¹H RMN del complex *cis*-[PtCl₂(L₁)].

Resultats i Discussió

Els grups metilènics apareixen com a dos multiplets a $\delta = 6.94$ i 4.24 ppm, (zones ampliades a la Fig. 3.33). Dels dos grups de senyals el que apareix a camps més baixos correspon a un dels protons del NCH_2 . Els altres tres protons apareixen a desplaçaments químics menors. La correcta assignació d'aquests senyals, el càlcul de les constants d'acoblament i els desplaçaments químics, es van dur a terme a través de l'espectre de 1H RMN simulat utilitzant el programa gNMR ¹³⁸ * (Fig. 3.34). Aquest espectre està d'acord amb una conformació rígida del lligand que fa que els 4 protons metilènics NCH_2CH_2O siguin diastereotòpics. Els grups metil i CHp_z no es veuen significativament afectats per la rigidesa del lligand, ja que apareixen com a tres singlets.

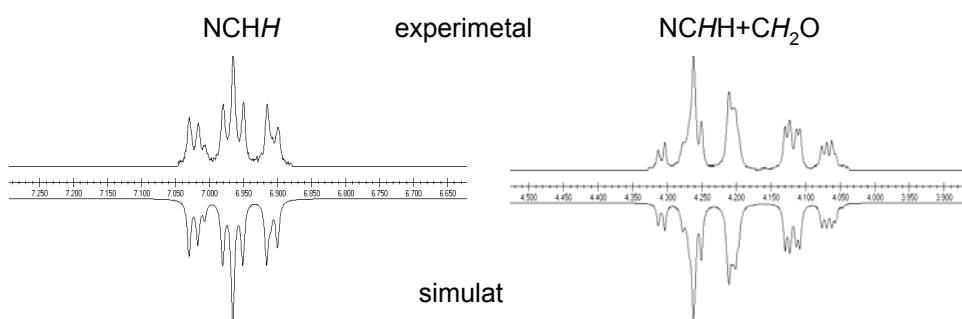


Fig. 3.34.

Espectre de 1H RMN experimental i simulat de la zona metilènica del complex *cis*-[PtCl₂(L₁)].

Els espectres de $^{13}C\{^1H\}$ RMN dels complexos *cis*-[PdCl₂(L₁)] i *cis*-[PtCl₂(L₁)] mostren un únic senyal per cada tipus de carboni.

Va ser possible resoldre per difracció de raigs X de monocristall l'estructura cristal·lina del complex *cis*-[PtCl₂(L₁)] (Fig. 3.35), la qual consisteix en molècules monomèriques on l'àtom de Pt^{II} presenta una geometria planoquadrada lleugerament distorsionada tetraèdicament (on el metall es troba 0.014(1) Å fora del pla de

* 6.97 [m, ²J=15.9 Hz, ³J=12.4 Hz, ³J=3.4 Hz, 2 H, NCHH], 4.25 [m, ²J=13.4 Hz, ³J=12.4 Hz, ³J=2.4 Hz, 2 H, OCHH], 4.24 [m, ²J=15.9 Hz, ³J=2.4 Hz, ³J=1.9 Hz, 2 H, NCHH], 4.10 [m, ²J=13.4 Hz, ³J=3.4 Hz, ³J=1.9 Hz, 2 H, OCHH]

coordinació definit pels dos Npz i els dos Cl). Els dos clorurs es disposen en *cis* permetent que l'angle N-Pt-N sigui major de 90° (93.8(1)°).

Les distàncies Pt-N i Pt-Cl són comparables a les trobades a la bibliografia per estructures amb el mateix entorn *cis*-PtCl₂(Npz)₂^{83-85,87}. També són similars a les distàncies trobades pel complex *cis*-[PtCl₂(HL²)₂], descrit a l'apartat 3.121 (Fig. 3.25) d'aquest treball. La cadena substituent del N1 dels anells de pirazole es situa per sobre del pla de coordinació. No obstant, l'àtom metàl·lic no interacciona amb l'O del grup èter ja que la distància Pt-O és 4.058(9) Å (major que la suma dels radis de Van der Waals 2.10 Å)¹³⁹. Per tant, en estat sòlid el lligand L₁ adopta un mode de coordinació κ²N,N. En solució, el lligand presenta també aquest mode κ²N,N tant en el complex *cis*-[PdCl₂(L₁)] com en el *cis*-[PtCl₂(L₁)].

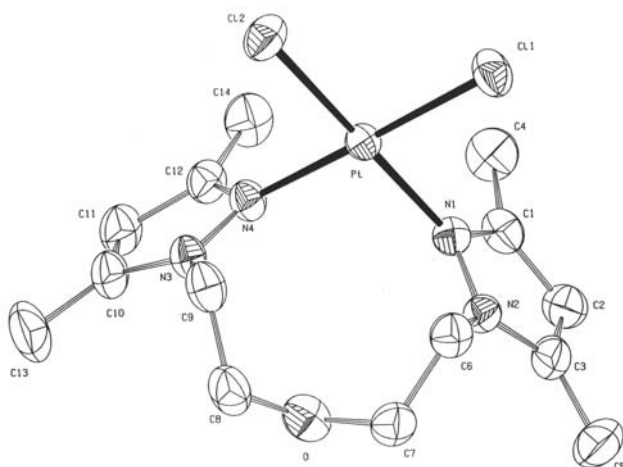


Fig. 3.35.

Estructura cristal·lina del complex *cis*-[PtCl₂(L₁)].

Amb la finalitat de canviar l'entorn de coordinació al voltant dels àtoms metàl·lics, es va dur a terme una reactivitat semblant a la descrita pels complexos *trans*-[PdCl₂(hl)₂] (apartat 3.1122). La reacció del complex *cis*-[PdCl₂(L₁)] amb AgBF₄ i lligand L₁, en metanol (proporció 1Pd:2AgBF₄:1L₁) dóna lloc al complex [Pd(L₁)₂](BF₄)₂. Aquesta mateixa reacció no ha estat possible reproduir-la amb el complex *cis*-[PtCl₂(L₁)], degut al baix rendiment amb què s'ha obtingut aquest clorocomplex. Tot i així, la reacció a partir de [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ i [Pt(CH₃CN)₄](BF₄)₂ (aquest últim obtingut per reacció del [PtCl₂(CH₃CN)₂] amb AgBF₄

Resultats i Discussió

en acetonitril en proporció 1Pt:2AgBF₄)¹⁴⁰ condueix a l'obtenció dels productes [Pd(L₁)₂](BF₄)₂ i [Pt(L₁)₂](BF₄)₂.

Aquests compostos es van caracteritzar per les mateixes tècniques que els complexos *cis*-[MCl₂(L₁)] (M = Pd^{II} i Pt^{II}). Les anàlisis elementals es corresponen amb l'estequiometria [M(L₁)₂](BF₄)₂ i les mesures de conductivitat indiquen, en els dos casos, que es tracta d'electrolits 1:2 (amb valors de 236 i 223 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ en dissolucions 10⁻³ M en acetonitril^{123,124}). Als espectres d'IR dels dos complexos apareix al voltant de 1060 cm⁻¹ una banda molt intensa i assignable a la vibració de tensió ν(B-F) indicativa de la presència dels anions BF₄⁻ (Fig. 3.36). Les bandes ν(C=C, C=N)_{ar} apareixen a freqüències molt semblants a les dels corresponents clorocomplexos. Entre 820 i 780 cm⁻¹ apareixen les bandes assignables a la vibració de deformació δ(C-H)_{oop}.

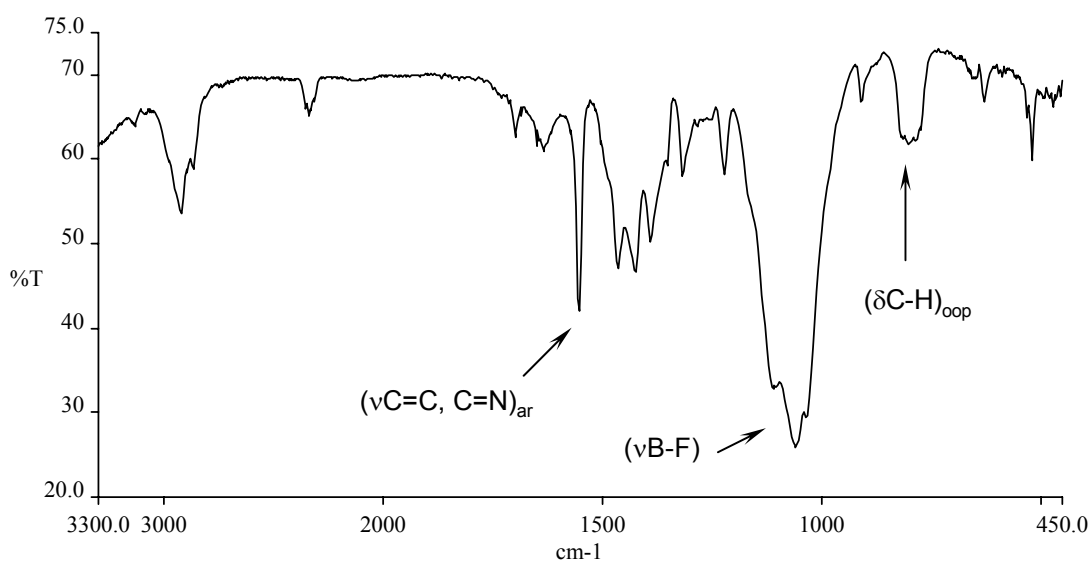


Fig. 3.36.

Espectre de d'IR del complex
[Pt(L₁)₂](BF₄)₂.

Els espectres de masses per electrosprai no mostren els pics moleculars. No obstant, en els espectres dels dos complexos [Pd(L₁)₂](BF₄)₂ i [Pt(L₁)₂](BF₄)₂ apareixen pics a m/z = 665 i 755 corresponents al cations [PdCl(L₁)₂]⁺ i [PtCl(L₁)₂]⁺,

respectivament, que corroboren l'obtenció dels productes. La incorporació dels clorurs s'explica per la pròpia tècnica d'ionització utilitzada.

Pel que fa als espectres de ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, mostren un sol senyal per cada tipus de protó i carboni del lligand. Això indica que, en els dos casos, els dos lligands L_1 són equivalents. En concret, als espectres de ^1H RMN apareixen dos triplets corresponents al protons $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ i tres singlets corresponents als grups metil i al CHpz . En els espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN dels dos complexos apareix un únic senyal per cada tipus de carboni (Fig. 3.37).

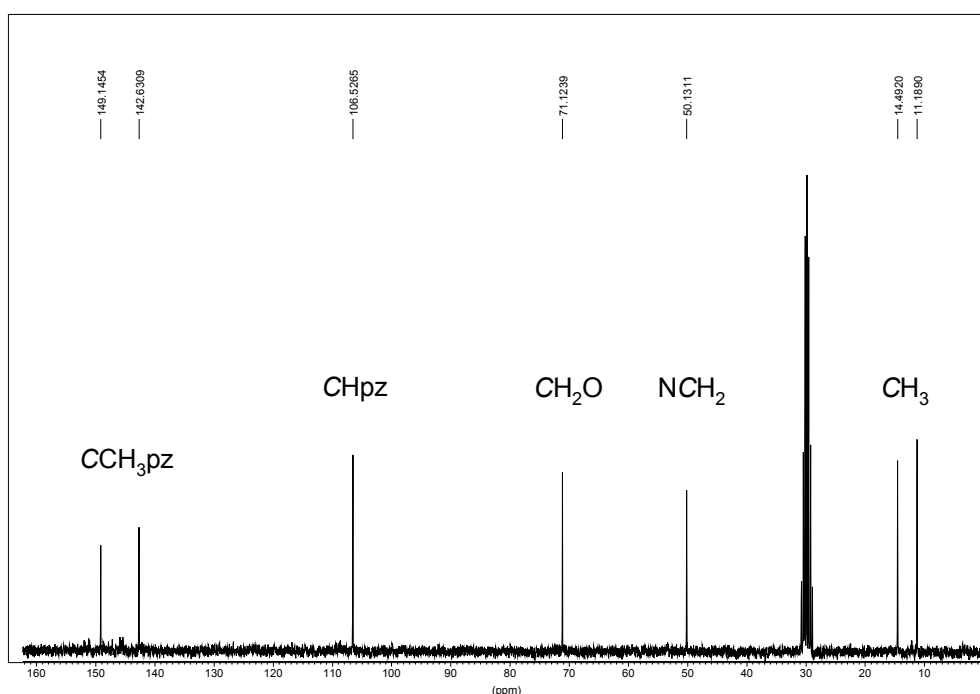


Fig. 3.37.

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

$[\text{Pd}(\text{L}_1)_2](\text{BF}_4)_2$.

La reacció de $[\text{Pd}(\text{L}_1)_2](\text{BF}_4)_2$ amb un excés de NEt_4Cl (proporció 1:20) en CH_2Cl_2 /etanol a reflux durant 5 dies, permet recuperar parcialment el producte inicial *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}_1)]$ (amb un 53 % de rendiment) i el lligand lliure (Fig. 3.38). Com que la reacció no és completa, l'espectre de ^1H RMN permet observar també la presència de $[\text{Pd}(\text{L}_1)_2](\text{BF}_4)_2$ (18%) i altres productes secundaris.

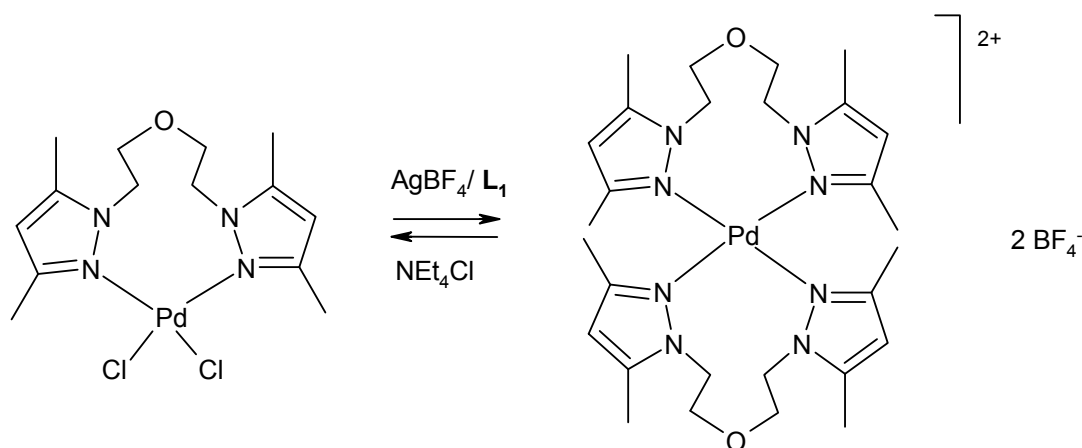


Fig. 3.38.

Reactivitat dels complexos *cis*-
 $[\text{PdCl}_2(\text{L}_1)]$ i $[\text{Pd}(\text{L}_1)_2](\text{BF}_4)_2$.

Intents de reproduir la mateixa reacció amb el complex $[\text{Pt}(\text{L}_1)_2](\text{BF}_4)_2$ no van conduir a l'obtenció de productes purs.

3.22. Complexos de Rh^{I} amb el lligand L_1

L'estudi de la reactivitat del lligand bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]èter (L_1) amb Rh^{I} demostra que és un lligand flexible que adapta el seu mode de coordinació ($\kappa^2\text{N,N}$ i $\kappa^3\text{N,O,N}$) a les condicions electròniques i estèriques dels compostos de coordinació de Rh^{I} dels quals forma part.

En el nostre grup de recerca, s'ha realitzat recentment un estudi similar amb el lligand bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]etilamina (bdmea)²³. És també un lligand flexible, on el centre hemilàbil és el N de l'amina. El lligand adopta un mode de coordinació $\kappa^3\text{N,N,N}$ en el complex $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{bdmea})](\text{BF}_4)$ (cod = 1,5-ciclooctadiè) en estat sòlid, tot i els grans impediments estèrics que provoca el lligand cod. En solució, però, prefereix el mode $\kappa^2\text{N,N}$. En absència del lligand cod (i, per tant, dels impediments estèrics), el lligand adopta sempre un mode de coordinació $\kappa^3\text{N,N,N}$, ja sigui en configuració *fac*, en el complex $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{bdmea})](\text{BF}_4)$, o en configuració *mer*, en el complex $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{bdmea})](\text{BF}_4)$.

En el present estudi amb el lligand L_1 , es sintetitzen els complexos $[\text{Rh}(\text{cod})(L_1)](\text{BF}_4)$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2(L_1)](\text{BF}_4)$ i $[\text{Rh}(\text{CO})(L_1)](\text{BF}_4)$, per tal d'observar si el comportament del lligand L_1 és comparable al del bdmea.

Quan L_1 es fa reaccionar amb el complex $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{THF})_2](\text{BF}_4)$, generat *in situ* per reacció de $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ amb AgBF_4 en THF, en proporció $1L_1:1\text{Rh}$, es forma el complex $[\text{Rh}(\text{cod})(L_1)](\text{BF}_4)$, caracteritzat per anàlisi elemental, IR, ^1H RMN i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN i difracció de raigs X de monocristall.

Les anàlisis elementals estan d'acord amb la fórmula del complex. L'espectre d'IR mostra els senyals característics del lligand L_1 ($\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$, $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ i $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$) a freqüències més altes que en el lligand lliure. S'observen també els senyals típics del lligand cod ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$, $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$), fet que fa que entre $820\text{-}775\text{ cm}^{-1}$ apareguin diverses bandes estretes i ben definides, degudes tant al lligand ciclooctadiè com al lligand pirazòlic. La banda a 1061 cm^{-1} assignable a $\nu(\text{B}-\text{F})$ és indicativa de la presència de l'anió BF_4^- (Fig. 3.39)^{125,126}.

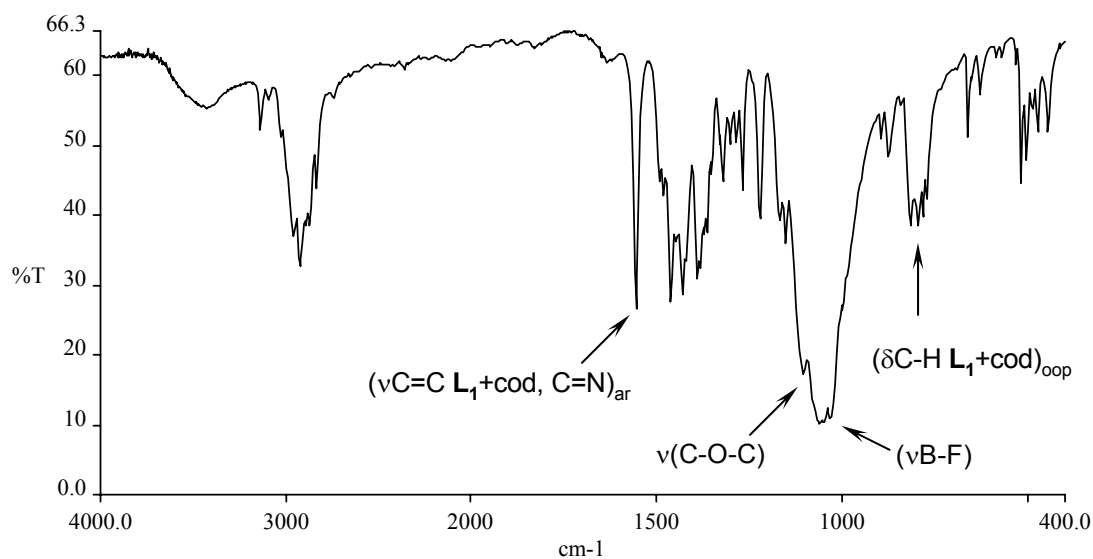


Fig. 3.39.

Espectre d'IR del complex $[\text{Rh}(\text{cod})(L_1)](\text{BF}_4)$.

A l'espectre de ^1H RMN del complex (Fig. 3.40), els senyals corresponents als protons olefínics del lligand ciclooctadiè apareixen com a senyals amples a 3.71 i 3.90 ppm, desplaçaments químics que estan d'acord amb la presència en *trans* d'àtoms de N.

La presència d'un únic senyal per cada tipus de protó i carboni del lligand pirazòlic als espectres de ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, respectivament, indica que només hi ha present una espècie en solució. La no equivalència dels H olefínics, indica que el lligand L_1 adopta una conformació rígida. Aquesta rigidesa es posa també de manifest en el fet que els hidrògens metilènics de la cadena $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ del lligand L_1 apareguin com a diastereotòpics donant lloc a un sistema de spin AA'BB'^{125,126}.

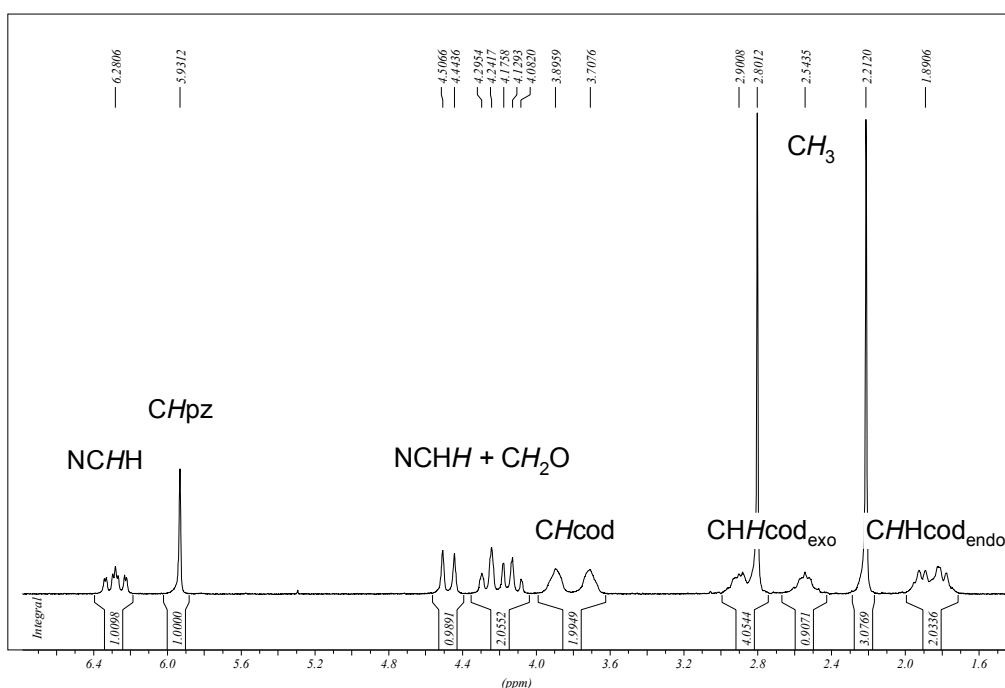


Fig. 3.40.

Espectre de ^1H RMN del complex
 $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$.

L'assignació dels senyals, el càlcul de constants d'acoblament i desplaçaments químics s'ha fet mitjançant l'espectre de ^1H RMN simulat amb el programa gNMR^{138*} (Fig. 3.41). Els protons dels grups CH_3 i CHpz apareixen com a singlets.

* 6.28 [m, $^2J = 15.9$ Hz, $^3J = 2.5$ Hz, $^3J = 11.8$ Hz, 2 H, NCHH], 4.48 [m, $^2J = 15.9$ Hz, $^3J = 2.4$, $^3J = 0.6$, 2 H, NCHH], 4.26 [m, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 2.5$ Hz, $^3J = 2.4$ Hz, 2 H, OCHH], 4.14 [m, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 11.8$ Hz, $^3J = 0.6$ Hz, 2 H, OCHH].

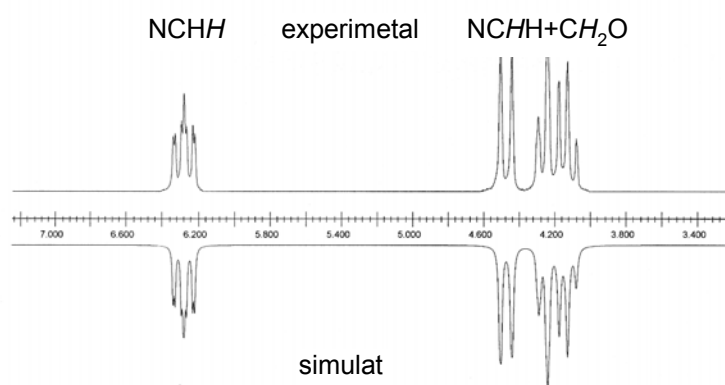


Fig. 3.41.

Espectre experimental i simulat de la zona metilènica del complex $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$.

A l'espectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, els senyals corresponents als CH del lligand cod apareixen com a doblets degut a l'acoblament amb el Rh^{I} ($J_{\text{Rh-C}} = 12 \text{ Hz}$)^{125,126}.

Per tal de saber si en estat sòlid el lligand presentava una coordinació di o tridentada es va resoldre l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X del complex $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$ (Fig. 3.42).

En estat sòlid es comprova que el lligand està coordinat de manera didentada al metall, a través només dels dos N dels anells pirazòlics. La geometria al voltant de l'àtom de Rh^{I} és planoquadrada, amb el pla definit pels dos N pirazòlics i el punt mig dels enllaços C=C del lligand 1,5-ciclooctadiè.

La distància Rh1-O8 (4.146(5) Å; 4.145(5) Å, perquè el complex cristal·litza amb dos parells iònics per cel·la unitària) és més llarga que la suma dels radis de Van der Waals (3.37 Å)¹³⁹, la qual cosa indica que no existeix interacció entre l'O del grup èter i el metall. Per tant, les dades que es tenen fins al moment semblen indicar que tant en solució com en estat sòlid el lligand coordina en un mode $\kappa^2\text{N,N}$. Les distàncies Rh-N (2.14 Å) són lleugerament més llargues que en les estructures de Rh^{I} amb complexos similars com bis(1-pirazolil)alquilamines²³, bis(1-pirazolil)alcans¹¹⁵, tris(1-pirazolil)alcans¹¹⁷ i tris(1-pirazolil)hidroborats^{141,142} (2.082-2.133 Å).

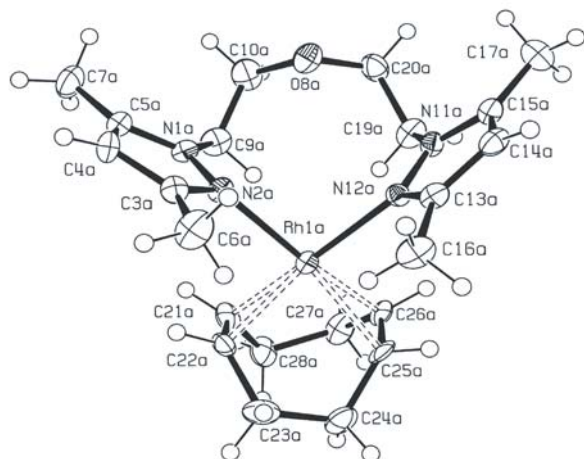


Fig. 3.42.

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

Per tal de comprovar si aquest comportament del lligand L_1 es veu modificat per variacions estèriques i/o electròniques a l'entorn de coordinació del Rh^{I} , es va substituir el lligand 1,5-ciclooctadiè per monòxid de carboni. La reacció es va portar a terme fent bombollear CO a través d'una solució del complex $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$ en CH_2Cl_2 . S'obté, així, l'espècie dicarbonilada $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$, la qual va ser caracteritzada per les tècniques anteriors.

Les anàlisis elementals estan d'acord amb l'estequiometria del complex. L'espectre d'IR en dissolució de CH_2Cl_2 mostra 4 bandes (Fig. 3.43) indicatives de la presència de dos isòmers en solució. Les dues bandes més intenses (a 2090 i 2022 cm^{-1}) s'assignen a l'isòmer majoritari, en el qual el lligand coordina en un mode $\kappa^3\text{N},\text{O},\text{N}$ a través dels seus dos N pirazòlics i l'O de la funció èter.

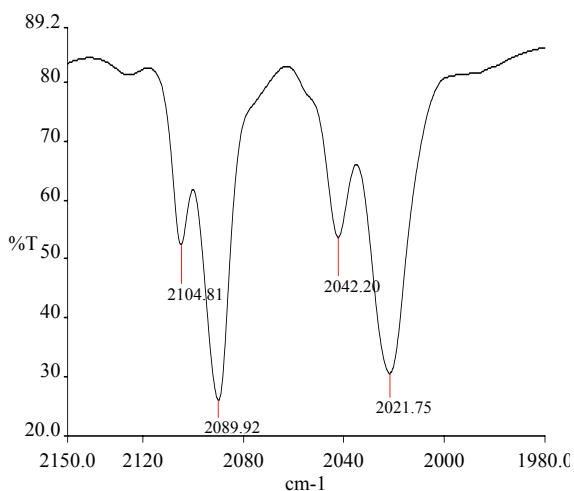


Fig. 3.43.

Espectre d'IR en solució de CH_2Cl_2 del complex $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$.

Les dues bandes més febles (a 2105 i 2042 cm^{-1}) corresponen a l'isòmer minoritari, en el qual \mathbf{L}_1 coordina en un mode κ^2N,N , sense la participació de l'O. Aquesta assignació s'ha fet tenint en compte que les bandes d'absorció de CO d'un complex de 18 electrons ($[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mathbf{L}_1-\kappa^3N,O,N)](\text{BF}_4)$) ($[\mathbf{2b}^+]$) s'esperen a freqüències més baixes que les corresponents bandes d'un complex de 16 electrons ($[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mathbf{L}_1-\kappa^2N,N)](\text{BF}_4)$) ($[\mathbf{2a}^+]$)^{125,126}.

La presència dels dos isòmers s'observa també a l'espectre de ^1H RMN a temperatura ambient, on els senyals dels metilens apareixen com a bandes molt amples indicant algun tipus de mobilitat de la cadena carbonada (que es pot atribuir a l'equilibri de coordinació-descoordinació de l'O del grup èter al Rh^I (Fig. 3.44)).

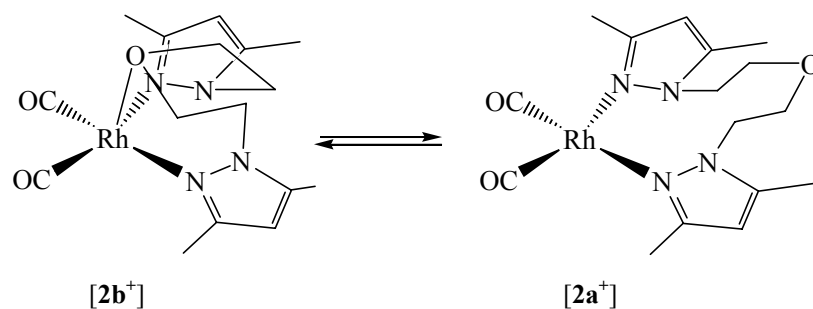


Fig. 3.44.

Esquema de l'equilibri en solució dels isòmers $[\mathbf{2a}^+]$ i $[\mathbf{2b}^+]$, en el qual l'O del grup èter coordina i descoordina al metall.

Per tal d'estudiar aquest fenomen, es va realitzar un estudi de ^1H RMN a temperatura variable en acetona d_6 . En disminuir la temperatura d'adquisició dels espectres s'esperava veure la congelació de les dues espècies $[\mathbf{2a}^+]$ i $[\mathbf{2b}^+]$ per separat.

No obstant, a 240 K, només s'observen els 4 senyals corresponents als 4 protons metilènics $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ diastereotòpics de l'espècie $[\mathbf{2b}^+]$, sistema de spin AA'BB' estudiat també amb el programa gNMR¹³⁸* (la interacció de l'O amb el Rh^I fa que els dos protons de cada CH_2 no siguin equivalents) (Fig. 3.45).

* 4.87 [dd, $^2J = 15.8$ Hz, $^3J = 9.5$ Hz, 2 H, NCHH], 4.21 [d, $^2J = 12.0$ Hz, 2 H, OCHH], 4.09 [d, $^2J = 15.8$ Hz, 2 H, NCHH], 3.99 [dd, $^2J = 12.0$ Hz, $^3J = 9.5$ Hz, 2 H, OCHH].

En disminuir la temperatura fins a 180 K, no s'observa cap desdoblament addicional relacionat amb la presència de l'altra espècie minoritària $[2a^+]$. Aquest fet es pot explicar com a una obertura reversible de l'enllaç Rh-O que implica l'existència en solució dels dos isòmers $[2a^+]$ i $[2b^+]$ a temperatura ambient. Tanmateix, és possible que a 240 K $[2a^+]$ es trobi en una concentració tant baixa que no s'observi per RMN.

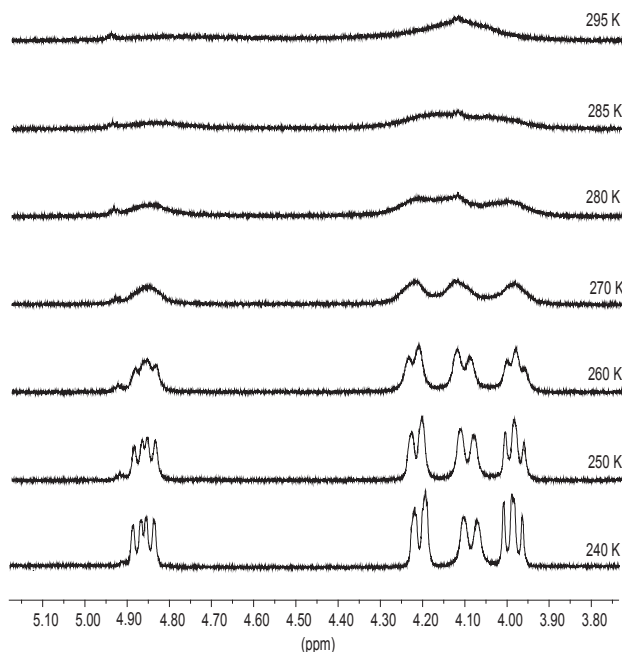


Fig. 3.45.

Espectres de ^1H RMN a temperatura variable del complex $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$.

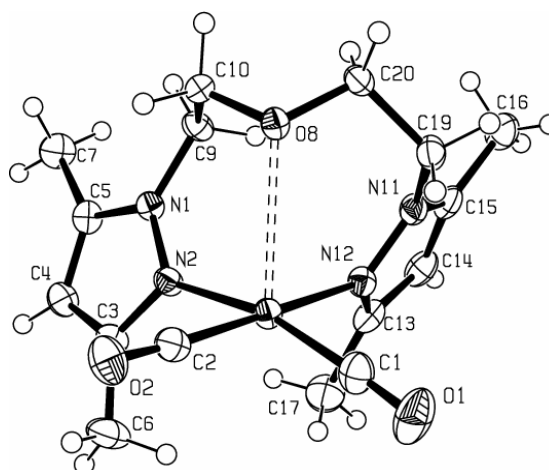
La resolució per difracció de raigs X de l'estructura cristal·lina del complex $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$ (obtingut per cristal·lització del producte en una barreja de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{èter etílic}$ (1:1) sota atmosfera de CO) ha permès confirmar l'existència d'aquest isòmer majoritari $[2b^+]$ (Fig. 3.46).

El complex presenta, en estat sòlid, una geometria de piràmide de base quadrada distorsionada on el pla està definit pels dos N dels anells aromàtics en disposició *cis* i dos C dels grups carbonil. La piràmide es defineix amb l'O del grup èter (situat a 0.122 Å del pla). La distància Rh-O és bastant llarga (2.764(2) Å) però menor que la suma dels radis de Van der Waals (3.37 Å)¹³⁹, la qual cosa indica que existeix interacció entre els dos àtoms. Les distàncies Rh-N, en aquest cas, són més curtes (especialment la

Rh(1)-N(12)) que les trobades pel complex $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$, però de l'ordre de les distàncies Rh-N de les estructures descrites a la bibliografia^{23,115,117,141,142}. L'angle N-Rh-N és més petit ($90.03(7)^\circ$) que el mateix angle en el complex $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$ ($92.8(2)$ - $93.2(2)^\circ$). En l'estructura, el lligand L_1 adopta un mode de coordinació facial $\kappa^3\text{N},\text{O},\text{N}$. Aquesta és la primera estructura en la qual el lligand L_1 presenta aquest mode de coordinació.

Fig. 3.46.

Estructura cristal·lina del catió $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L}_1)]^+$ ($[\text{2b}^+]$).



La cristal·lització d'aquest complex dicarbonílic en absència de CO (sota atmosfera de N_2) condueix a la descarbonilació del producte de manera quasi quantitativa. Aquesta pèrdua d'una molècula de CO es facilita per la preferència que té el lligand L_1 a coordinar el metall adoptant una geometria en "forma de T" (amb la participació dels seus tres àtoms donadors). Aquesta geometria s'assoleix quan s'obté el complex $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$, caracteritzat per les tècniques anteriors.

Les anàlisis elementals confirmen l'estequiometria del complex. L'espectre d'IR presenta una sola banda $\nu(\text{CO})$ a 1994 cm^{-1} indicativa de l'existència d'un sol grup carbonil^{125,126} (Fig. 3.47).

Els espectres de ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN a temperatura ambient indiquen que el lligand està coordinat simètricament al metall i que experimenta un procés fluxional que fa que tots els hidrògens metilènics siguin equivalents i que apareguin com a dos triplets. Els protons del grups CH_3 i CHpz apareixen com a singlets.

Resultats i Discussió

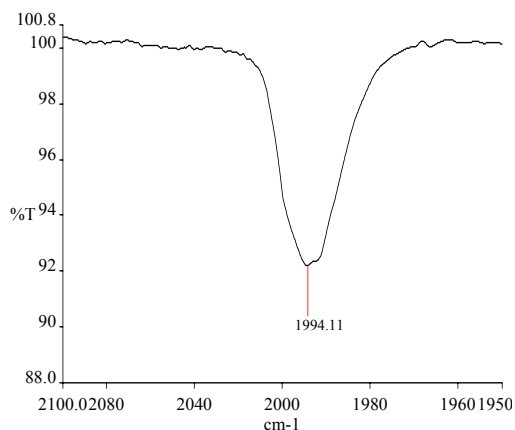


Fig. 3.47.

Espectre d'IR en solució de CH_2Cl_2 del complex $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$.

A l'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, s'observa només un sol senyal per cada tipus de carboni (Fig. 3.48). El senyal corresponent al carboni del lligand carbonil apareix com a doblet a 186 ppm degut a l'acoblament amb el Rh^{I} ($J_{\text{RhC}} = 89.3$ Hz).

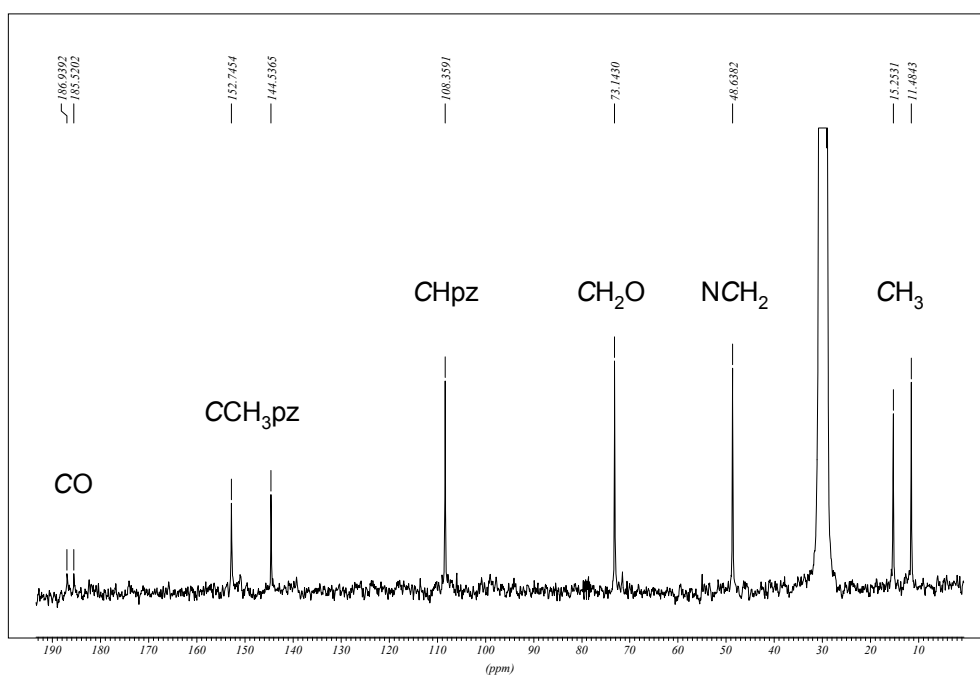


Fig. 3.48.

Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complex $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$.

L'estructura cristal·lina d'aquest complex (Fig. 3.49) mostra que el Rh^{I} presenta una geometria planoquadrada, amb el pla definit pels dos N pirazòlics, l'O del grup èter i

el C del CO. El lligand adopta una geometria en "forma de T" al voltant de l'àtom metàl·lic amb un angle N(2)-Rh-N(12) de 173.2(2)°.

Les distàncies Rh-N (2.032(4) i 2.042(4) Å) són significativament més curtes que en els complexos $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$ (2.138(5) i 2.141(5) Å) i $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$ (2.126(2) i 2.103(3) Å) però comparables a les del complex $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{bdmea})](\text{BF}_4)$ (2.022(3) i 2.015(3) Å)²³. La distància Rh-C(1) (1.795(5) Å) també és significativament menor que en el complex $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$ (1.843(3) i 1.856(2) Å), degut a l'efecte *trans* de la funció èter.

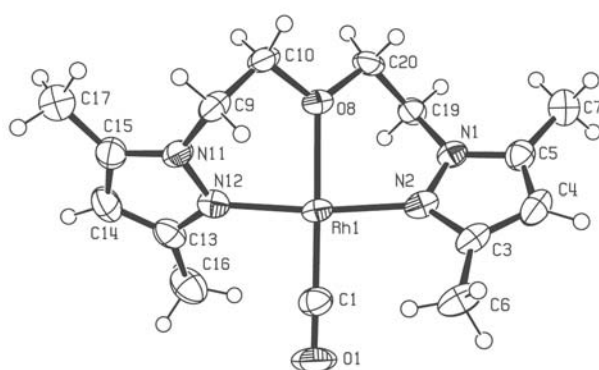


Fig. 3.49.

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

A la vista de l'estructura cristal·lina, i a diferència del que s'ha observat a l'espectre de ^1H RMN a temperatura ambient, sembla que en estat sòlid els H metilènics no són equivalents. En baixar la temperatura d'adquisició dels espectres de ^1H RMN els triplets corresponents al dos CH_2 s'eixamplen fins a donar lloc, a 230 K, a dos senyals amples que es resolen a 190 K en forma d'un sistema de spin AA'BB'. Aquest fenomen fluxional de baixa energia (44 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) s'explica per una rotació de les pirazoles al voltant de l'enllaç Rh-N (sense trencament de cap enllaç metall·ligand) que provoca una inversió de la conformació dels anells quelat.

L'espècie dicarbonilada $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$ es pot regenerar quasi quantitativament bombollejant CO a través d'una solució de $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{L}_1)](\text{BF}_4)$. Així, existeix un equilibri d'interconversió de les dues espècies en funció de la presència o absència de monòxid de carboni al medi (Fig. 3.50).

Fins al moment s'ha demostrat la varietat de formes de coordinació d'un lligand potencialment tridentat com és el bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]èter (L_1). Els estudis realitzats amb aquest lligand demostren que, atès que el Pd^{II} , Pt^{II} i Rh^I són metalls tous, la coordinació a través dels àtoms de N pirazòlics és, *a priori*, més fàcil. En el cas dels complexos de Rh^I , si les condicions estèriques i electròniques ho permeten, l'O del grup èter també pot acabar coordinant al metall.

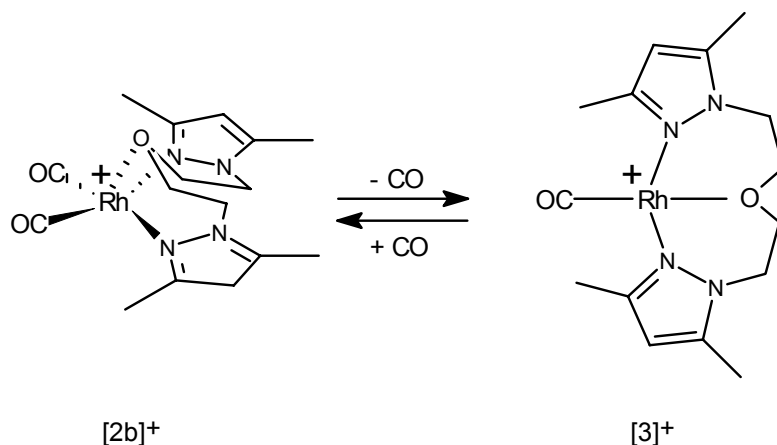


Fig. 3.50.

Esquema de la descarbonilació espontània de $[Rh(CO)_2(L_1)]^+$ en absència de CO per donar $[Rh(CO)(L_1)]^+$. Regeneració del complex dicarbonílic en presència de CO.

3.23. Estructura cristal·lina del complex $[Rh(L^1)(cod)(H_2O)](BF_4)$

Per tal de veure quin és el comportament en front al Rh^I de lligands potencialment tridentats que també contenen grups pirazolil i grups èter dins la molècula, es va decidir fer un estudi amb el lligand 1-(2-metoxietoximetil)-3,5-dimetilpirazole (L^1) (aquest lligand, al revés que l'anterior L_1 , conté un sol grup pirazolil i dos grups èter) (Fig. 3.51).

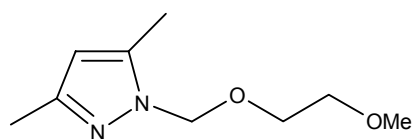


Fig. 3.51.

Lligand 1-(2-metoxietoximetil)-3,5-dimetilpirazole (L^1).

Es fa reaccionar el lligand L^1 amb el complex $[Rh(cod)(THF)_2](BF_4)$ (proporció $1L^1:1Rh$) generat *in situ* per reacció de $[RhCl(cod)]_2$ amb $AgBF_4$ en THF. L'estructura del complex format es va resoldre per difracció de raigs X d'un monocristall (Fig. 3.52). El compost obtingut és $[Rh(L^1)(cod)(H_2O)](BF_4)$.

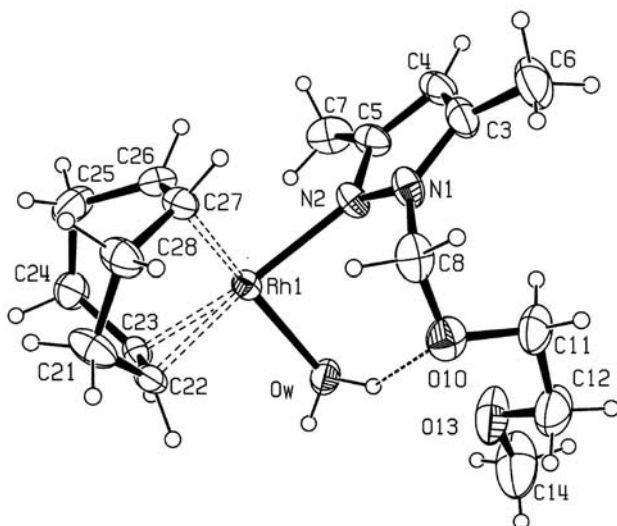


Fig. 3.52.

Estructura cristal·lina del catió $[Rh(L^1)(cod)(H_2O)]^+$.

El Rh^I presenta una geometria planoquadrada on coordina a 4 àtoms de carboni del lligand 1,5-ciclooctadiè (considerant el punt mig dels dos dobles enllaços $C=C$), al N pirazòlic i a l'O d'una molècula d'aigua. El metall es situa a 0.005 Å fora del pla de coordinació. En aquest cas, i degut a la baixa afinitat dels O dels grups èters pel Rh^I , el lligand pirazòlic prefereix coordinar de manera monodentada via Npz prescindint dels seus altres dos àtoms donadors. Existeixen enllaços d'hidrogen intramoleculars entre els O dels dos grups èter (O(10) i O(13)) i la molècula d'aigua (O1-H1a = 0.852(2) Å; H1a...O10 = 2.64(3) Å; O1...O10 = 3.166(4) Å; O1-H1a...O10 = 121(3)°; H1a...O13 = 1.89(2) Å; O1...O13 = 2.729(5) Å; O1-H1a...O13 = 167(4)°) (malgrat que a la Fig. 3.52 només se'n mostri un). Degut a aquest enllaç d'hidrogen es forma un anell de set membres capaç d'estabilitzar l'estructura. S'observa també un enllaç d'hidrogen entre la mateixa molècula d'aigua i l'anió BF_4 (O1-H1b = 0.845(2) Å; H1b...F4 = 1.91(2) Å; O1...F4 = 2.731(5) Å; O1-H1b...F4 = 164(4)°). L'anell de pirazole es situa de manera quasi perpendicular al pla de coordinació del Rh^I (89.83(13)°).

La distància Rh-N (2.103(3) Å) és molt semblant a la trobada a la bibliografia pel complex $[RhCl(cod)(dmpz)]$ (dmpz = 3,5-dimetilpirazole) (2.109(9) Å)¹⁰⁸, i és

comparable a altres estructures de Rh^I amb el lligand cod i lligands pirazòlics quelats (2.097(7)-2.216(8) Å)^{23,115,143} (inclosa l'estructura de [Rh(cod)(L¹)](BF₄) descrita en l'apartat 3.22). Pel que fa a la distància Rh-O (2.127(3) Å) és comparable a les trobades a la literatura per complexos amb enllaços Rh-OH₂ (2.115(5)-2.130(6) Å)^{145,146}, sobretot la del complex [Rh(PPh₃)₂(CO)(H₂O)]⁺ (2.127(4) Å)¹⁴⁴.

El complex es va caracteritzar, a més a més, per anàlisis elementals, que confirmen l'estequiometria [Rh(L¹)(cod)(H₂O)](BF₄), i per ¹H i ¹³C{¹H} RMN. Els espectres mostren un senyal per cada tipus de protó i de carboni, respectivament. A la Fig. 3.53 es mostra l'espectre de ¹H RMN.

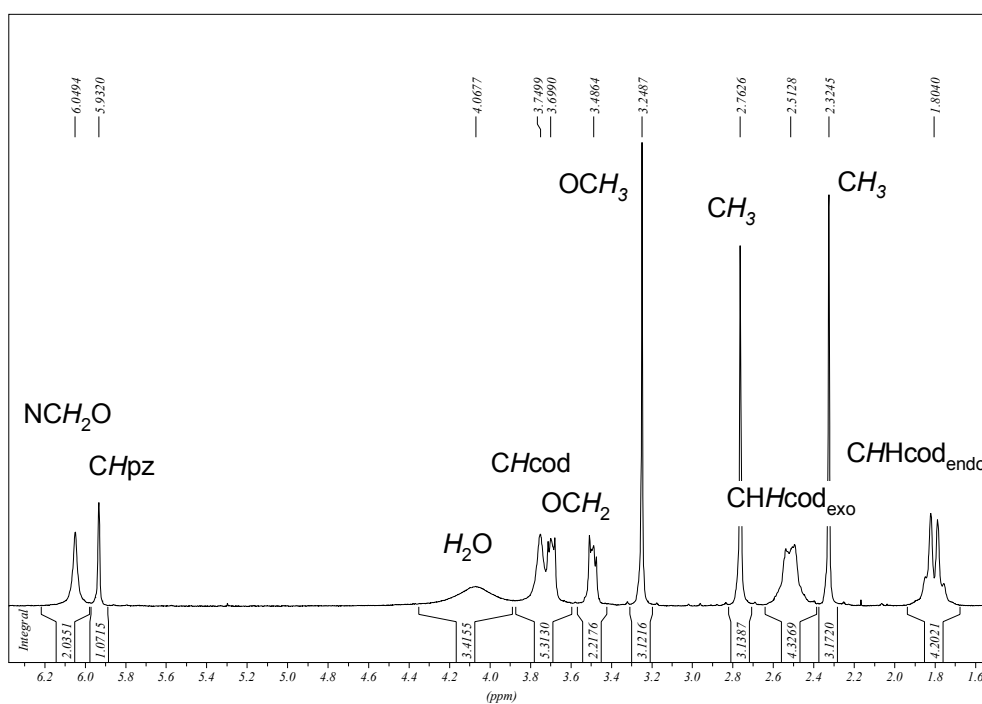


Fig. 3.53.

Espectre de ¹H RMN del complex
[Rh(cod)(H₂O)(L¹)](BF₄).

En ell s'observa com els senyals dels CH i CH₂ del lligand cod apareixen com a banda ampla (3.75 ppm) i multiplets (1.80, 2.51 ppm), respectivament. Els dos H de l'aigua també apareixen com a banda ampla (4.07 ppm). Pel lligand L¹, tots els senyals

són singlets, excepte els corresponents als OCH_2 que apareixen com a multiplets (3.49, 3.70 ppm) degut a l'acoblament entre ells.

Resum i conclusions

➤ El lligand bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]éter (L_1) conté en la seva estructura 3 àtoms donadors que poden coordinar al metall via(N,O,N). Davant del Pd^{II} i el Pt^{II} , el lligand coordina via(N,N), tant en els complexos *cis*- $[MCl_2(L_1)](BF_4)$ com en els $[M(L_1)_2](BF_4)_2$ ($M = Pd^{II}, Pt^{II}$).

➤ Els complexos *cis*- $[MCl_2(L_1)]$ ($M = Pd^{II}, Pt^{II}$) s'han obtingut per reacció del lligand L_1 amb $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ i K_2PtCl_4 , respectivament. La condició de lligand quelat de L_1 i la formació d'un anell de 10 baules termodinàmicament estable, pot explicar la disposició *cis* dels clorurs al voltant del metall.

➤ Els complexos $[M(L_1)_2](BF_4)_2$ s'han obtingut per reacció de L_1 amb $[M(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ ($M = Pd^{II}, Pt^{II}$). El complex $[Pd(L_1)_2](BF_4)_2$ també s'ha pogut obtenir a partir del corresponent clorocomplex en presència de $AgBF_4$ i L_1 , en una proporció 1Pd:2AgBF₄:1L₁. La mateixa reacció amb el complex $[Pt(L_1)_2](BF_4)_2$ no ha permès obtenir productes purs.

➤ El complex *cis*- $[PdCl_2(L_1)]$ presenta una alta simetria en solució com a conseqüència de la fluxionalitat de la cadena $NCH_2CH_2OCH_2CH_2N$. Aquest complex es recupera parcialment fent reaccionar $[Pd(L_1)_2](BF_4)_2$ amb un excés de NEt_4Cl .

➤ S'ha resolt l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X del complex *cis*- $[PtCl_2(L_1)]$. El Pt^{II} presenta una geometria planoquadrada i es troba coordinat als dos clorurs i als dos Npz. L'O del grup èter no participa en la coordinació. En aquest complex, el lligand L_1 adopta una conformació rígida en solució.

➤ Quan el lligand L_1 es fa reaccionar amb Rh^I presenta diferents modes de coordinació: κ^2N,N i κ^3N,O,N .

➤ S'ha assajat la reactivitat de L_1 amb $[Rh(cod)(THF)_2](BF_4)$ i s'ha obtingut el complex $[Rh(cod)(L_1)](BF_4)$. En aquest complex el lligand coordina amb el mode κ^2N,N . Tant en estat sòlid com en solució l'O del grup èter no participa en la coordinació.

Resultats i Discussió

➤ Quan a una solució de $[\text{Rh}(\text{cod})(\mathbf{L}_1)](\text{BF}_4)$ es fa bombollear CO s'obté $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mathbf{L}_1)](\text{BF}_4)$. El lligand \mathbf{L}_1 es comporta com a lligand hemilàbil dins l'espècie dicarbonilada. En solució existeixen dos isòmers: el majoritari $[\mathbf{2b}^+]$ on el lligand coordina amb un mode κ^3N,O,N , i el minoritari $[\mathbf{2a}^+]$ on coordina amb un mode κ^2N,N . Quan el lligand \mathbf{L}_1 actua com a tridentat a través dels seus 2 N pirazòlics i l'O del grup èter, sol adoptar una geometria de coordinació en "forma de T". La resolució de l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X del complex $[\mathbf{2b}][\text{BF}_4]$ confirma que és el primer exemple en el qual aquest lligand adopta una geometria κ^3N,O,N de tipus facial.

➤ La preferència d'aquest lligand per la geometria en "forma de T" facilita la descarbonilació parcial en solució i a temperatura ambient de $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mathbf{L}_1)](\text{BF}_4)$ per a formar $[\text{Rh}(\text{CO})(\mathbf{L}_1)](\text{BF}_4)$. S'ha resolt per difracció de raigs X l'estructura cristal·lina de $[\text{Rh}(\text{CO})(\mathbf{L}_1)](\text{BF}_4)$. L'espècie dicarbonilada es pot regenerar fent bombollear CO dins una solució de $[\text{Rh}(\text{CO})(\mathbf{L}_1)](\text{BF}_4)$. Ambdós processos són quasi quantitius.

➤ En un estudi equivalent a l'anterior era d'esperar la coordinació del lligand \mathbf{L}^1 (1-(2-metoxietoximetil)-3,5-dimetilpirazole) al Rh^{I} per un dels N de l'heterocicle i, necessàriament (a falta d'altres àtoms donadors a la molècula) d'almenys un dels dos grups èter. No obstant, la resolució d'un monocristall per difracció de raigs X demostra que el complex format és $[\text{Rh}(\mathbf{L}^1)(\text{cod})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)$. En aquest complex una molècula d'aigua és capaç de desplaçar l'O del grup èter del lligand pirazòlic. L'estructura cristal·lina s'estabilitza per la formació d'enllaços d'hidrogen entre els O dels dos grups èter i la molècula d'aigua.

Conclusions



➤ Els lligands 1-hidroxialquilpirazole (**hl**), 1-hidroxialquil-3,5-dimetilpirazole (**HL**) i 1-polièter-3,5-dimetilpirazole (**L**) actuen com a monodentats a través del N1 de l'anell aromàtic quan coordinen a Pd^{II}, Pt^{II} i Rh^I, en els complexos [PdCl₂(**L**)₂] (**L** = **hl**, **HL**, **L**), [Pd(NO₃)(**HL**)₂](NO₃), [Pd(**hl**)₄](BF₄)₂, [PdCl(**L**)₃](BF₄), [PtCl₂(**HL**)₂] i [Rh(**L**¹)(cod)(H₂O)](BF₄) (**L**¹ = 1-(2-metoxietoximetil)-3,5-dimetilpirazole). Aquest fet es pot explicar per la baixa afinitat que tenen aquests metalls pels grups O donadors.

➤ Els complexos [PdCl₂(**L**)₂] (**L** = **hl**, **HL**, **L**) només s'obtenen amb una disposició *trans* dels lligands pirazòlics. En dissolució, però, existeixen dos isòmers conformacionals, *syn* i *anti*, com a conseqüència d'una rotació impedida dels lligands pirazòlics al voltant de l'enllaç Pd-N.

Les cadenes hidroxialquíliques o de polièter, substituents en posició N1, són les responsables dels impediments estèrics que dificulten el gir. Les cadenes hidroxilaquíliques i la cadena 2-metoxietoximetil són suficientment curtes com perquè els dos confòrmers estiguin presents al 50% en la solució. Però a mesura que la llargada d'aquesta cadena augmenta, disminueix la concentració de l'isòmer menys estable termodinàmicament, el *syn*, respecte l'*anti*.

➤ Els complexos [PtCl₂(**HL**)₂] (**HL** = **HL**¹, **HL**²) i [PtCl₂(**dmpz**)₂] (**dmpz** = 3,5-dimetilpirazole), a diferència dels [PdCl₂(**HL**)₂] es poden obtenir amb una disposició *cis* o *trans* dels lligands pirazòlics. L'obtenció d'un o altre isòmer (o la

Conclusions

proporció entre ells quan es formen tots dos) depèn del compost de Pt^{II} de partida i de les condicions de reacció.

➤ No s'ha pogut aïllar el complex [PtCl₂(HL¹)₂]. La reacció del lligand HL¹ amb Pt^{II} comporta el trencament de l'enllaç N(pz)-C(sp³) donant lloc al complex [PtCl₂(dmpz)₂]. El procés es pot explicar com la reacció contrària a la síntesi del lligand HL¹, induïda pel Pt^{II}, que permet recuperar la dmpz i el HCOH.

Aquest trencament de l'enllaç N(pz)-C(sp³) té lloc, també, en l'intent de cristal·lització del complex [Pd(hl¹)₄](BF₄)₂. S'obté, així, el dímer [Pd(pz)(pzH)₂]₂(BF₄)₂.

➤ El lligand bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]èter (L₁) és un lligand potencialment tridentat que adapta el seu mode de coordinació κ²N,N i κ³N,O,N (*mer* o *fac*) a les condicions estèriques i electròniques dels complexos metàl·lics dels quals forma part. Fins al moment, a la bibliografia només s'han descrit estructures cristal·lines en les quals el lligand L₁ adopta un mode de coordinació κ³N,O,N de tipus *mer*.

En els complexos [MCl₂(L₁)], [M(L₁)₂](BF₄)₂ (M = Pd^{II} i Pt^{II}), i [Rh(cod)(L₁)](BF₄), L₁ coordina de manera didentada a través únicament dels dos N pirazòlics (κ²N,N). En el complex [Rh(CO)₂(L₁)](BF₄), en dissolució, el lligand presenta els dos modes de coordinació κ²N,N i κ³N,O,N. L'estructura cristal·lina d'aquest complex és la primera trobada en la qual el lligand L₁ adopta un mode κ³N,O,N de tipus *fac*.

La coordinació κ³N,O,N *mer* s'assoleix en el complex [Rh(CO)(L₁)](BF₄). Aquest complex s'obté per descarbonilació parcial espontània del complex [Rh(CO)₂(L₁)](BF₄). El complex dicarbonílic, però, es pot regenerar fent bombollejar CO en una dissolució de [Rh(CO)(L₁)](BF₄).

Articles

- 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 $[\text{Pd}(\mu\text{-pz})(\text{pzH})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ " 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-hydroxyalkylpyrazole ligands. Cleavage of $\text{C}(sp^3)\text{-N}(\text{pz})$ bond. X-ray crystal structure of *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{HL}^2)]_2$ ($\text{HL}^2 = 1\text{-}(2\text{-hydroxyethyl})\text{-}3,5\text{-dimethylpyrazole}$) and *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{dmpz})_2]$ ($\text{dmpz} = 3,5\text{-dimethylpyrazole}$)" 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_1) with Pd(II) and Pt(II). Crystal structure of *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{L}_1)]$ " A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* en viat.

Articles

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^4 -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. E59* (2003) m658-m660.



ELSEVIER

Inorganica Chimica Acta 340 (2002) 49–55

**Inorganica
Chimica Acta**

www.elsevier.com/locate/ica

Pyrazolic palladium compounds containing alcohol functionality: hindered rotation around Pd–N bond

Anna Boixassa^a, Josefina Pons^{a,*}, Albert Virgili^b, Xavier Solans^c,
Mercè Font-Bardia^c, Josep Ros^{a,*}

^a Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain

^b Departament de Química, Unitat de Química Orgànica, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain

^c Cristallografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain

Received 3 January 2002; accepted 23 April 2002

Abstract

Reactions of the ligands 1-hydroxymethyl-3,5-dimethylpyrazole (HL¹), 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole (HL²) and 1-(3-hydroxypropyl)-3,5-dimethylpyrazole (HL³) with [PdCl₂(CH₃CN)₂] lead to *trans*-[PdCl₂(HL)₂] complexes. The ligands are co-ordinated to the Pd(II) by a N atom of the pyrazolic ring in a *trans* disposition. Two chlorides complete the environment of the metallic atom. These Pd(II) complexes were characterised by elemental analyses, conductivity measurements and IR, ¹H and ¹³C NMR spectroscopies and X-ray diffraction. The NMR study of the complexes is consistent with a very slow rotation of ligands around the Pd–N bond, so that two conformational isomers can be observed in solution. The crystal structures of [PdCl₂(HL)₂] (HL = HL¹, HL²) complexes are described. These complexes react with AgNO₃ to give [Pd(NO₃)(HL)₂]NO₃ compounds.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Palladium complexes; Pyrazole complexes; Crystal structures

1. Introduction

Pyrazole-type heterocycles represent an important class of ligands in co-ordination chemistry [1–4]. The 3,5-substituted pyrazolic ligands have been extensively investigated in our laboratory for the last decade [5–12]. We have recently reported, the reaction of the ligands 1-alkylaminopyrazole-3,5-dimethyl-4-aminomethylpyrazole and 1-(3,5-dimethyl)pyrazolyldiphenyl-phosphine with Rh(I) and Ru(II) [13–15].

The chemistry of metal *N*-(hydroxyalkyl)pyrazole complexes has been studied, in particular the synthesis and structural characterisation of Ni(II) and Cu(II) complexes with 1-(hydroxymethyl)-3,5-dimethylpyrazole (HL¹) [16,17] and Cu(II) and Co(II) complexes with 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole (HL²) [18,19]. Moreover, the [SnMe₂Cl₂(HL¹)] [20] complex with 1-hydroxymethylpyrazole (HL¹) was also obtained.

It is well known that platinum-group metals exhibit a very rich co-ordination chemistry, and their catalytic properties have attracted much attention.

Here we report an investigation of the complexing properties of the ligands 1-(hydroxymethyl)-3,5-dimethylpyrazole (HL¹), 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole (HL²) and 1-(3-hydroxypropyl)-3,5-dimethylpyrazole (HL³) with Pd(II). The crystal structures of [PdCl₂(HL)₂] (HL = HL¹, HL²) are described and compared with those of closely related structures.

2. Experimental

2.1. General details

All reactions were carried out with the use of vacuum line and Schlenk techniques. All reagents were commercial grade materials and were used without further purification. All solvents were dried and distilled by standard methods.

* Corresponding authors. Fax: +34-935-813-101

E-mail address: josefina.pons@uab.es (J. Pons).

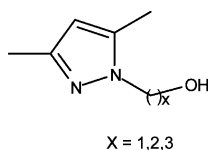


Fig. 1. Pyrazole-derived ligands.

The elemental analyses (C, N, H) were carried out by the staff of the Chemical Analyses Service of the Universitat Autònoma de Barcelona on a Carlo Erba CHNS EA-1108 instrument. Conductivity measurements were performed at room temperature (r.t.) in 10^{-3} M acetonitrile, DMSO, and methanol solutions employing a Crison, micro CM 2200 conductimeter. Infrared spectra were run on a Perkin–Elmer FT spectrophotometer series 2000 cm^{-1} as KBr pellets, polyethylene or Nujol films in the range $4000\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ under a nitrogen atmosphere. The ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were run on a NMR-FT Bruker 400 MHz and the NOESY on a NMR-FT Bruker 500 MHz spectrometer (mixing time: 500 ms). Chemical shifts (δ) are given in ppm.

Samples of $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ [21] and $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ [22] were prepared as described in the literature. 1-(Hydroxymethyl)-3,5-dimethylpyrazole (HL^1) [23], 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole (HL^2) [24] and 1-(3-hydroxypropyl)-3,5-dimethylpyrazole (HL^3) [25] were prepared according to the published methods (Fig. 1).

2.2. Synthesis

2.2.1. $[\text{PdCl}_2(\text{HL})_2]$ ($\text{HL} = \text{HL}^1$ 1, HL^2 2, HL^3 3)

A solution of 0.19 mmol of $\{[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]: 0.049\text{ g}; [\text{PdCl}_2(\text{COD})]: 0.054\text{ g}\}$ in 15 ml of CH_2Cl_2 , was treated with a solution of 0.38 mmol of the corresponding ligand in 5 ml of CH_2Cl_2 . After 12 h of stirring the solution was concentrated until a crystalline precipitate appeared, which was filtered off, washed with diethylether (5 ml) and dried in vacuo.

2.2.2. $[\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{HL})_2](\text{NO}_3)$ ($\text{HL} = \text{HL}^1$ 4, HL^2 5)

A mixture of **1** (0.15 g, 0.35 mmol) or **2** (0.16 g, 0.35 mmol) and AgNO_3 (0.18 g, 1.05 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) was stirred for 48 h in the dark. The solution was centrifuged and filtered over Celite. The solvent was removed under reduced pressure. The remaining yellow solids appeared, which were filtered off, washed with diethylether (5 ml) and dried in vacuo.

Tables 1–3 show other analytical, physical and spectroscopic data for the complexes.

2.3. Crystallography

Suitable crystals for X-ray diffraction experiments of compounds **1** and **2** were obtained by crystallisation from CH_2Cl_2 and DMSO, respectively. Data for **1** and **2**

were collected on an Enraf–Nonius CAD4 diffractometer at r.t. using graphite-monochromated Mo $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71069\text{ \AA}$). Intensities were collected using the $\omega\text{--}2\theta$ scan-technique. The structures were solved by direct methods (SHELXS-97) [26] and refined by full-matrix least-square method with (SHELXL-97) [27].

For compound **1**, 4H atoms were located from a difference synthesis and refined with an overall isotropic temperature factor and 6H atoms were computed and refined with an overall isotropic temperature factor using a riding model. For complex **2** all H atoms were computed and refined with an overall isotropic temperature factor using a riding model. The final $R(F)$ and $R_W(F^2)$ values as well as the number of parameters refined and other details concerning the refinement of the crystal structures are presented in Table 4.

X-ray powder diffraction data: The pattern was collected on a Siemens D-500 diffractometer with a Cu $\text{K}\alpha$ radiation. The step scan was 0.05° and the scans time 3 s. The measured range was $4 \leq 2\theta \leq 70^\circ$.

3. Results and discussion

The complexes $[\text{PdCl}_2(\text{HL})_2]$ were obtained by reaction of $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ or $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ with the corresponding pyrazolic ligand. The stoichiometry of these Pd(II) complexes obtained is not dependent on the M:L ratio (1:1, 1:2 or 2:1).

The complexes $[\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{HL})_2](\text{NO}_3)$ were obtained by reaction the $[\text{PdCl}_2(\text{HL})_2]$ complexes with an excess of AgNO_3 .

The conductivity measurements of the complexes are shown in Table 1.

Conductivity data for compounds **1** and **3** in acetonitrile and for compound **2** in DMSO show the non-ionic behaviours consistent with neutral products. The conductivity of complexes **4** and **5** in methanol are in accord with 1:1 electrolytes [28].

3.1. IR

IR data for complexes **1–5** are shown in Tables 2 and 3.

The most striking feature is the presence of a sharp band in the spectrum of **1** at 3404 cm^{-1} attributed to the $\nu(\text{O–H})$. This appears as a broad band in the spectra of **2–5** at 3236, 3420, 3408 and 3512 cm^{-1} , respectively.

The IR spectra of the complexes **1–3** in the region $600\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ were also measured. The presence of bands at 500 cm^{-1} assigned to $\nu(\text{Pd–N})$ confirms the co-ordination of the ligand to the metallic atom. The unique absorption observed at 330 cm^{-1} is assigned to the $\nu(\text{Pd–Cl})$ and indicates that the chloride atoms are co-ordinated *trans* to the Pd(II) [29].

Table 1
Physical and analytical data for the complexes

Compound	Yield (%)	Analysis ^a			Conductivity ^c ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
		C (%)	N (%)	H (%)	
1 [PdCl ₂ (HL ¹) ₂]	93	(33.57) 33.71	(13.05) 13.11	(4.66) 4.88	1 ^b
2 [PdCl ₂ (HL ²) ₂]·0.33H ₂ O	96	(36.34) 35.43	(11.78) 11.85	(5.47) 5.41	3 ^c
3 [PdCl ₂ (HL ³) ₂]	82	(39.56) 39.09	(11.54) 11.72	(5.77) 5.73	12 ^b
4 [Pd(NO ₃)(HL ¹) ₂](NO ₃)	78	(29.85) 29.89	(17.41) 17.34	(4.15) 3.93	113 ^d
5 [Pd(NO ₃)(HL ²) ₂](NO ₃)	73	(32.91) 33.09	(16.46) 15.94	(4.70) 4.53	107 ^d

^a Calculated analytical values are given in parentheses.

^b 10^{-3} M in acetonitrile.

^c 10^{-3} M in DMSO.

^d 10^{-3} M in methanol.

^e The reported values for 1:1 electrolyte in methanol are 80–115 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, in acetonitrile 120–160 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ and in DMSO 50–70 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [28].

The IR spectra of the complexes **4** and **5**, measured in the 1800–1600 cm^{-1} region, allowed us to determine the co-ordination mode of the NO₃⁻ anion. The complexes [Pd(NO₃)(HL)₂](NO₃) show a complicated spectrum in this region, which is consistent with the presence of both ionic and co-ordinated NO₃⁻ groups [30], as expected by observing the conductivity results. In addition the compounds exhibit two bands in the N–O stretching mode region at 1500 and 1260 cm^{-1} , as in bidentate nitrate groups [31].

3.2. NMR

The NMR spectra of **1**, **3**, **4** and **5** were acquired using CDCl₃ as a solvent, while the **2** were dissolved in DMSO-d₆.

The chlorocomplexes **1**–**3** exhibit well-resolved ¹H NMR spectra of the co-ordinated pyrazolic ligands. In each case, two sets of signals for almost each proton have been observed, suggesting the presence of conformational isomers in solution, in an intensity ratio of approximately 1:1 (Fig. 2).

The ¹H NMR spectrum of complex **1** presents two doublets assigned to the protons H-9, one for each conformation [32]. The ³J of 8.5 Hz. is due to the coupling with the hydroxylic proton, which appears as two triplets at $\delta = 4.92$ ppm. Only one of the methyl signals (H-6) is split as a consequence of the two isomers. The corresponding pair of signals must occur in the same intensity ratio for the other methyl, but these signals must be isochronous leading to a unique methyl signal. Similar spectra are observed for compound **2**.

In the case of **3**, both methyls and H-4 of the pyrazole appear also to be split, but the hydroxylic proton results in a broad signal (no coupling observed).

In the phase-sensitive NOESY spectrum, two types of cross-peaks are observed: positive, due to chemical exchange, and negative, due to NOE enhancements. NOE cross-peaks were found to interconnect the methylene groups of **1** with the methyls as a result of their space proximity (C₉–C_{6'} distance of 3.37 Å from the X-ray study). These negative cross-peaks were observed in the experiment between (i) the resonances of H_{9a} with H_{6a'} and H_{7a} (or H_{9a'} with H_{6a} and H_{7a'}) of the A compound (giving two cross-peaks) and (ii) the resonances due to H_{9b} with H_{7b} (or H_{9b'} with H_{7b'}) of the B compound (giving only one peak) (Fig. 3).

Additional positive, or exchange, cross-peaks due to the correlation between the methylene groups of A and B are also observed [33].

These peaks suggest that the *anti* isomer undergoes a very slow rotation around the Pd–N bond to give the *syn* isomer. The slow rotation around this bond (slower than the NMR (acquisition time)) allows the ¹H signals from both rotamers to be observed at r.t. The NMR spectra at higher temperatures (in benzene-d₆) do not present changes confirming a high-energy barrier for this equilibrium.

The ¹H NMR spectra of **4** and **5** display broad bands. Only one broad signal for each type of proton is seen, which agrees with a rapid rotation of ligands around the Pd–N bond. It probably arises from the small PdO₂ angle in these complexes. The chemical shifts of both ¹H and ¹³C NMR spectra are similar to those of the chlorocomplexes.

3.3. Crystal and molecular structure of complexes **1** and **2**

The crystal structures of **1** and **2** consist of discrete [PdCl₂(HL)₂] molecules. The crystal structure of **2**

Table 2
IR, ^1H NMR and ^{13}C NMR data of complexes $[\text{PdCl}_2(\text{HL})_2]$

Complex	IR ν (cm^{-1})	^1H NMR 400 MHz δ (ppm)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 100 MHz δ (ppm)
1 $[\text{PdCl}_2(\text{HL}^1)_2]$	(KBr): 3404 ($\nu\text{O-H}$), 2921 ($\nu\text{C-H}_{\text{al}}$), 1564 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$, $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 1473 ($\delta\text{CH}_{3\text{as}}$), 801 ($\delta\text{C-H}_{\text{oop}}$); (polyethylene): 501 $\nu(\text{Pd-N})$, 334 $\nu(\text{Pd-Cl})$	6.25,6.35 [4H, d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, CH_2OH], 5.98 [2H, s, CH pyrazole], 4.92 [2H, m, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, OH], 2.80,2.85 [6H, s, CH_3], 2.39 [6H, s, CH_3]	151.3 [CCH_3], 144.5 [CCH_3], 109.2 [CH pyrazole], 72.1 [CH_2OH], 15.0 [CH_3], 11.5 [CH_3]
2 $[\text{PdCl}_2(\text{HL}^2)_2] \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	(KBr): 3236 ($\nu\text{O-H}$), 2948 ($\nu\text{C-H}_{\text{al}}$), 1554 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$, $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 1471 ($\delta\text{CH}_{3\text{as}}$), 809 ($\delta\text{C-H}_{\text{oop}}$); (polyethylene): 519 $\nu(\text{Pd-N})$, 338 $\nu(\text{Pd-Cl})$	4.73 [4H, m, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 5.94 [2H, s, CH pyrazole], 4.99 [2H, m, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz, OH], 4.19 [4H, m, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 2.58,2.63 [6H, s, CH_3], 2.23 [6H, s, CH_3]	148.6,148.8 [CCH_3], 144.3,144.6 [CCH_3], 106.9,107.0 [CH pyrazole], 60.0,60.5 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 50.4,51.7 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 13.4,14.4 [CH_3], 10.7,11.6 [CH_3]
3 $[\text{PdCl}_2(\text{HL}^3)_2]$	(KBr): 3420 ($\nu\text{O-H}$), 2932 ($\nu\text{C-H}_{\text{al}}$), 1555 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$, $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 1470 ($\delta\text{CH}_{3\text{as}}$), 788 ($\delta\text{C-H}_{\text{oop}}$); (polyethylene): 520 $\nu(\text{Pd-N})$, 337 $\nu(\text{Pd-Cl})$	6.33 [2H, s, OH], 5.09 [4H, m, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 5.93,5.95 [2H, s, CH pyrazole], 3.71 [4H, m, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 2.87,2.93 [6H, s, CH_3], 2.46–2.66 [4H, m, $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 2.31,2.33 [6H, s, CH_3]	149.5,149.6 [CCH_3], 142.7 [CCH_3], 107.7,108.1 [CH pyrazole], 58.0,58.2 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 46.6,47.1 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 30.7,32.1 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 14.7 [CH_3], 11.6 [CH_3]

al, aliphatic; ar, aromatic; as, asymmetric; oop, out of plane; s, singlet; d, doublet; m, multiplet.

Table 3
IR, ^1H NMR and ^{13}C NMR data of complexes $[\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{HL})_2](\text{NO}_3)$

Complex	IR ν (cm^{-1})	^1H NMR 400 MHz δ (ppm)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR 100 MHz δ (ppm)
4 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{HL}^1)_2](\text{NO}_3)$	(KBr): 3408 ($\nu\text{O-H}$), 3138 ($\nu\text{C-H}_{\text{ar}}$), 2967–2927 ($\nu\text{C-H}_{\text{al}}$), 1560 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$, $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 1500 ($\nu\text{O-NO}_{2\text{as}}$), 1419 ($\delta\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$, $\delta\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 1262 ($\nu\text{O-NO}_{2\text{si}}$), 792 ($\delta\text{C-H}_{\text{oop}}$); (Nujol): 1773, 1761, 1751, 1735 ($\nu_1 + \nu_3 \text{NO}_3$); (polyethylene): 510 $\nu(\text{Pd-N})$, 492 $\nu(\text{Pd-O})$	6.36 [4H, br s, CH_2OH], 6.00 [2H, s, CH pyrazole], 2.89 [6H, s, CH_3], 2.42 [6H, s, CH_3]	153 [CCH_3], 145.4 [CCH_3], 109.2 [CH pyrazole], 72.1 [CH_2OH], 13.6 [CH_3], 11.5 [CH_3]
5 $[\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{HL}^2)_2](\text{NO}_3)$	(KBr): 3512 ($\nu\text{O-H}$), 3139 ($\nu\text{C-H}_{\text{ar}}$), 2986–2899 ($\nu\text{C-H}_{\text{al}}$), 1554 ($\nu\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$, $\nu\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 1503 ($\nu\text{O-NO}_{2\text{as}}$), 1428 ($\delta\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$, $\delta\text{C}=\text{N}_{\text{ar}}$), 1261 ($\nu\text{O-NO}_{2\text{si}}$), 792 ($\delta\text{C-H}_{\text{oop}}$); (Nujol): 1771, 1761, 1748, 1739 ($\nu_1 + \nu_3 \text{NO}_3$); (polyethylene): 517 $\nu(\text{Pd-N})$, 496 $\nu(\text{Pd-O})$.	5.94 [2H, s, CH pyrazole], 4.93 [4H, br s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 4.16 [4H, br s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 3.12 [2H, br s, OH], 2.80 [6H, br s, CH_3], 2.33 [6H, s, CH_3]	152.0 [CCH_3], 144.8 [CCH_3], 108.4 [CH pyrazole], 61.5 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 51.6 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 13.7 [CH_3], 12.1 [CH_3]

al, aliphatic; ar, aromatic; as, asymmetric; si, symmetric; oop, out of plane; s, singlet; d, doublet; m, multiplet; br s, broad signal.

Table 4
Crystallographic data for the two crystal structures

	1 [PdCl ₂ (HL ¹) ₂]	2 [PdCl ₂ (HL ²) ₂]·0.33H ₂ O
Formula	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₂ Pd	C ₁₄ H _{24.66} Cl ₂ N ₄ O _{2.33} Pd
<i>M</i>	429.62	474.30
System, space group	orthorhombic, <i>Pbca</i>	hexagonal, <i>R</i> $\bar{3}$
<i>a</i> (Å)	7.920(4)	25.046(7)
<i>b</i> (Å)	13.613(6)	25.046(7)
<i>c</i> (Å)	15.273(9)	8.485(5)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	120
<i>U</i> (Å ³)	1646.7(15)	4610(3)
<i>Z</i>	4	9
<i>D_c</i> (g cm ⁻³)	1.733	1.537
μ (mm ⁻¹)	1.460	1.167
<i>F</i> (000)	864	2166
Crystal size (mm)	0.1 × 0.1 × 0.1	0.1 × 0.1 × 0.2
<i>hkl</i> ranges	0–11, 0–21, 0–19	–35–17, 0–35, 0–11
2 θ Range (°)	2.67–29.74	2.58–29.97
Reflexions collected	2954, 1719, 0.0542	4782, 2930, 0.0525
Total, independent, <i>R</i> _{int}		
Data, restraints, parameters	1719, 0, 114	2930, 0, 107
Final <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	0.0409, 0.0972	0.0333, 0.0917
<i>R</i> ₁ (all data), <i>wR</i> ₂	0.0622, 0.1032	0.0459, 0.0977
<i>a</i> ^a	0.0630	0.0622
Largest difference	+0.621, –0.679	+0.774, –0.936
Peak and hole (e Å ⁻³)		

^a The function minimised was $\Sigma w((F_o)^2 - (F_c)^2)^2$, where $w = [\sigma^2(I) + (aP)^2]^{-1}$, and $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

contains solvent molecules (H₂O). Tables 5 and 6 list selected distances and angles for both complexes. The molecular structures of **1** and **2** are illustrated in Figs. 4 and 5, respectively.

The crystal structures of **1** and **2** are monomeric molecules containing Pd(II) co-ordinated, in a square-planar environment, by two *trans* chlorides and two nitrogen atoms in the pyrazolic rings. In both complexes, the palladium centre is coplanar with the four co-ordinating atoms (the N–Pd–N and Cl–Pd–Cl angles are 180.0°), and the two carbon chains are in an *anti* disposition. The X-ray powder diffraction spectrum of **1** corroborates the presence of the unique *anti* conformer in the solid state.

The Pd–N, Pd–Cl values (1.927–2.102 Å for Pd–N [10,34–38] and 2.276–2.304 Å for Pd–Cl [35,36,38]) and ring sizes fall within the normal ranges observed in similar compounds. However, the different substituent in the N-site of the pyrazolic ring produces a higher electronic localisation in the N–N bond of the complex **1** than in the complex **2** (N–N length: 1.256(4) Å in **1** and 1.346(3) Å in **2**). This fact causes the Pd–N distance in the complex **1** to be clearly longer than in complex **2**. The complex **1** contains intramolecular hydrogen bonds

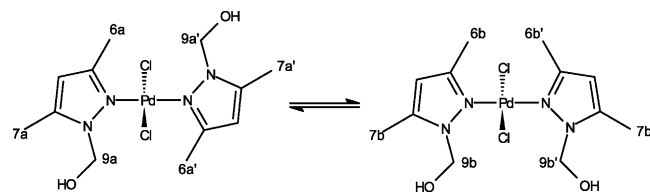


Fig. 2. The conformational isomers existing due to a hindered rotation around the Pd–N bond at room temperature.

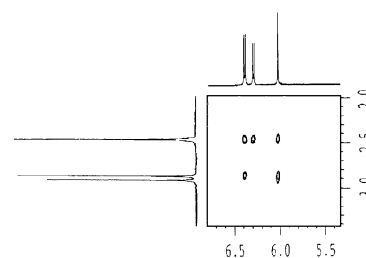


Fig. 3. The 500 MHz 2D NOESY spectrum of a mixture of A and B of compound **1** in CDCl₃ at room temperature.

between Cl and OH (distance Cl2*...O1 = 2.911(5) Å and Cl2*...H(10) = 2.788 Å). A hydrogen bond is also observed in complex **2** between the two hydroxylic protons (distances and angles values: O–H(10) = 0.821 Å, H...O(10) = 2.016 Å, OvO' = 2.665(5) Å, O–H...O(10) = 135.56°). This hydrogen bond could be justified by the C–OH bond length being higher in **2** (1.432(4) Å) than in **1** (1.393(6) Å).

Four structures with a PdCl₂(Npz)₂ core have been described. All of them have the two-Cl in a *trans*

Table 5
Bond lengths (Å) and angles (°) for [PdCl₂(HL¹)₂] with estimated standard deviations (e.s.d.'s) in parentheses

Bond lengths			
Pd(1)–N(1)	2.071(3)	Pd(1)–N(1) ⁱ	2.071(3)
Pd(1)–Cl(2)	2.280(1)	Pd(1)–Cl(2) ⁱ	2.280(1)
O(1)–C(4)	1.393(6)	C(2)–C(3)	1.327(5)
N(1)–N(2)	1.256(4)	C(3)–C(6)	1.399(6)
N(1)–C(3)	1.481(5)	C(1)–C(5)	1.367(6)
N(2)–C(1)	1.451(6)	C(1)–C(2)	1.404(6)
N(2)–C(4)	1.576(6)		
Bond angles			
N(1)–Pd(1)–N(1) ⁱ	180.0(1)	N(1) ⁱ –Pd(1)–Cl(2) ⁱ	91.41(9)
N(1)–Pd(1)–Cl(2) ⁱ	88.59(9)	N(1)–Pd(1)–Cl(2)	91.41(9)
N(1) ⁱ –Pd(1)–Cl(2)	88.59(9)	N(2)–C(1)–C(3)	76.9(3)
Cl(2) ⁱ –Pd(1)–Cl(2)	180.0(1)	C(3)–C(2)–C(1)	95.2(4)
N(2)–N(1)–C(3)	106.7(3)	C(2)–C(3)–C(6)	119.5(5)
N(2)–N(1)–Pd(1)	117.0(3)	C(5)–C(1)–C(3)	164.9(4)
C(3)–N(1)–Pd(1)	136.3(2)	C(2)–C(1)–C(3)	40.9(2)
N(1)–N(2)–C(1)	103.3(3)	C(2)–C(3)–C(1)	43.9(3)
N(1)–N(2)–C(4)	118.9(4)	C(6)–C(3)–C(1)	163.4(4)
C(1)–N(2)–C(4)	137.3(3)	N(1)–C(3)–C(1)	73.1(2)
C(5)–C(1)–C(2)	123.9(4)	C(2)–C(3)–N(1)	116.9(4)
C(5)–C(1)–N(2)	118.3(4)	C(6)–C(3)–N(1)	123.5(4)
C(2)–C(1)–N(2)	117.8(4)	O(1)–C(4)–N(2)	112.7(5)

i = –*x*+1, –*y*, –*z*+1.

Table 6

Bond lengths (Å) and angles (°) for $[\text{PdCl}_2(\text{HL}^2)_2] \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ with estimated standard deviations (e.s.d.'s) in parentheses

Bond lengths			
Pd–N(1)	2.015(2)	Pd–N(1) ⁱ	2.015(2)
Pd–Cl	2.294(1)	Pd–Cl ⁱ	2.294(1)
O–C(7)	1.432(4)	C(2)–C(3)	1.361(5)
N(1)–C(3)	1.330(4)	C(3)–C(5)	1.519(5)
N(1)–N(2)	1.346(3)	C(6)–C(7)	1.517(5)
N(2)–C(1)	1.349(4)	C(1)–C(2)	1.343(5)
N(2)–C(6)	1.453(4)	C(1)–C(4)	1.496(5)
Bond angles			
N(1)–Pd–N(1) ⁱ	180.0(1)	N(1) ⁱ –Pd–Cl ⁱ	90.44(6)
N(1)–Pd–Cl ⁱ	89.56(6)	N(1) ⁱ –Pd–Cl	89.56(6)
N(1)–Pd–Cl	90.44(6)	N(2)–C(1)–C(4)	123.8(4)
Cl ⁱ –Pd–Cl	180.0(1)	C(1)–C(2)–C(3)	106.6(3)
C(3)–N(1)–N(2)	106.3(2)	N(1)–C(3)–C(2)	110.0(3)
C(3)–N(1)–Pd	126.0(2)	N(1)–C(3)–C(5)	121.0(3)
N(2)–N(1)–Pd	124.0(2)	C(2)–C(3)–C(5)	128.9(3)
N(1)–N(2)–C(1)	109.4(3)	N(2)–C(6)–C(7)	113.0(2)
N(1)–N(2)–C(6)	120.2(2)	C(2)–C(1)–C(4)	128.5(4)
C(1)–N(2)–C(6)	130.1(3)	O–C(7)–C(6)	110.0(3)
C(2)–C(1)–N(2)	107.7(3)	C(7)–O–H(10)	109.5(2)

$$i = -x, -y+1, -z.$$

arrangement. Two of these structures (with the ligands 1-benzyl-3,5-dipropyl-4-ethylpyrazole and 2-phenyl-3,5-dipropyl-4-ethylpyrazole) are monomeric [39,40]. The structure of the complex *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{dmpz})_2]_2$ (dmpz = 3,5-dimethylpyrazole), however, appears as a dimer because each N–H bond in the pyrazolic ligands is pointing towards a chloride attached to another Pd(II) ion [35]. The third one is a trimer, where the ligand (3,5-dimethyl-pyrazolyl)ethane co-ordinates to two different metallic centres [41].

There are in the literature six structures with the ligands HL¹ and HL² co-ordinated to other metals: Co(II), Ni(II) and Cu(II). The ligand HL¹ co-ordinates to Ni(II) and Cu(II) giving the compounds

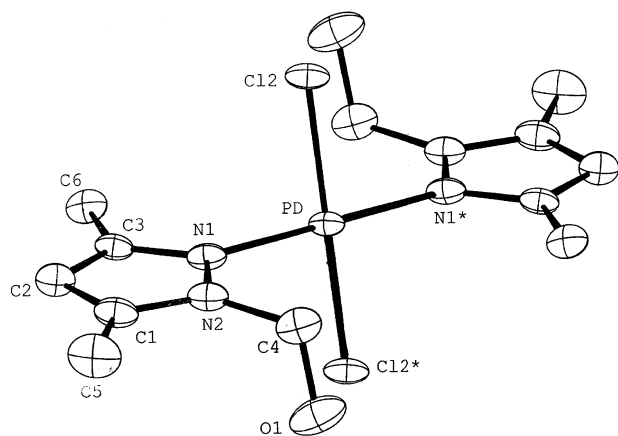


Fig. 4. ORTEP drawing of $[\text{PdCl}_2(\text{HL}^1)_2]$ (273 K determination) showing all non-hydrogen atoms and the atom numbering scheme. 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown.

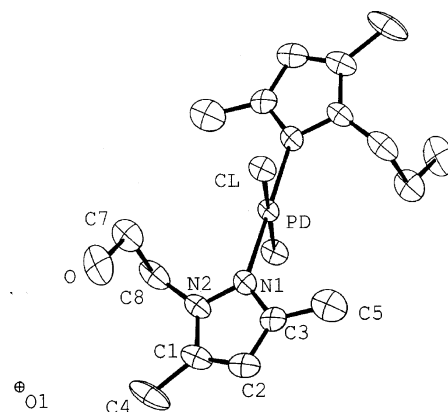


Fig. 5. ORTEP drawing of $[\text{PdCl}_2(\text{HL}^2)_2] \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (273 K determination) showing all non-hydrogen atoms and the atom numbering scheme. 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown.

$[\{\text{NiCl}(\text{L}^1)(\text{EtOH})\}_4]$ [16] and $[\{\text{Cu}(\text{ClO}_4)(\text{L}^1)(\text{dmpz})\}_2]$ (dmpz = 3,5-dimethylpyrazole) [17], respectively. In both cases the ligands act as anionic bidentate via (N,O), where the alkoxide oxygen atoms are bridging the metallic centres.

The ligand HL² is found in three Cu(II) and one of Co(II) structures. In the dimeric compound $[\{\text{CuBr}(\text{L}^2)\}_2]$ [18] the ligand is anionic and bridging-bidentate. Another dimeric compound, $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{HL}^2)\}_2(\text{ClO}_4)_2]$ [19], has two types of pyrazolic bidentate ligands: two of them are deprotonated and bridge the two metallic centres through the oxygen atom, while the other two are neutral. But HL² is also found in monomeric structures such as $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{HL}^2)_2]$ [18] and $[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{HL}^2)_2(\text{NO}_3)]$ [19]. In such complexes the ligands are neutral and act as bidentate.

4. Conclusion

The *N*-(hydroxyalkyl)pyrazole ligands HL¹, HL² and HL³ form simple mononuclear square-planar complexes with Pd(II) in which the hydroxyl remains protonated. The ligands are co-ordinated to the Pd(II) by a N atom of the pyrazolic ring in a *trans* disposition.

The NMR study of the complexes is consistent with a very slow rotation around the Pd–N bond, so that two conformational isomers can be observed in solution, probably due to steric hindrance in the square planar geometry. The difference in energy of the two isomers must be low, because the intensity ratio observed for the two species is approximately 1:1. However, in the solid state only the *anti* isomer is obtained.

The $[\text{PdCl}_2(\text{HL})_2]$ complexes react with AgNO_3 giving the compounds $[\text{Pd}(\text{NO}_3)(\text{HL})_2(\text{NO}_3)]$, where a co-ordinated nitrate ligand act as bidentate.

5. Supplementary material

CCDC reference number 172078 for **1** and 172079 for **2**.

Acknowledgements

Support by the Ministerio de Educación y Cultura of Spain (Project BQU2000-0238) and grant from the Universitat Autònoma de Barcelona, to A. B.) are gratefully acknowledged.

References

- [1] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 72 (1972) 497.
- [2] S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* 34 (1986) 115.
- [3] G. La Monica, G.A. Ardizzoia, *Prog. Inorg. Chem.* 46 (1997) 151.
- [4] R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.* 203 (2000) 151.
- [5] J. Casabó, J. Pons, K. Siddiqi, F. Teixidor, E. Molins, C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) 1401.
- [6] J. Pons, X. López, E. Benet, J. Casabó, F. Teixidor, F.J. Sánchez, *Polyhedron* 9 (1990) 2839.
- [7] J. Pons, X. López, J. Casabó, F. Teixidor, A. Caubet, J. Rius, C. Miravittles, *Inorg. Chim. Acta* 195 (1992) 61.
- [8] J. Pons, F.J. Sánchez, A. Labarta, J. Casabó, F. Teixidor, A. Caubet, *Inorg. Chim. Acta* 208 (1993) 167.
- [9] A. Chadghan, J. Pons, A. Caubet, J. Casabó, J. Ros, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, *Polyhedron* 19 (2000) 855.
- [10] J. Pons, A. Chadghan, J. Casabó, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* 3 (2000) 296.
- [11] J. Pons, A. Chadghan, J. Casabó, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Polyhedron* 20 (2001) 1029.
- [12] J. Pons, A. Chadghan, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, J. Ros, *Polyhedron* 20 (2001) 2531.
- [13] G. Esquiús, J. Pons, R. Yáñez, J. Ros, *J. Organomet. Chem.* 619 (2001) 14.
- [14] G. Esquiús, J. Pons, R. Yáñez, J. Ros, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.* 605 (2000) 226.
- [15] R. Tribó, J. Pons, R. Yáñez, J.F. Piniella, A. Alvarez-Larena, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* 3 (2000) 545.
- [16] F. Paap, E. Bouwman, W.L. Driessen, R.A.G. Graaff, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1985) 737.
- [17] A.R. Oki, J. Sánchez, R.J. Morgan, J.T. Emge, *J. Coord. Chem.* 36 (1995) 167.
- [18] W.L. Driessen, S. Gorter, W.G. Haanstra, L.J.J. Laarhoven, J. Reedijk, K. Goubitz, F.R. Seljée, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 112 (1993) 309.
- [19] W.L. Driessen, B. Maase, J. Reedijk, H. Kooijman, M.T. Lakin, A.L. Spek, *Inorg. Chim. Acta* 300 (2000) 1099.
- [20] B. Salgado, E. Freijanes, A. Sánchez-González, J.S. Casas, J. Sordo, U. Casellato, R. Graziani, *Inorg. Chim. Acta* 185 (1991) 137.
- [21] S. Komiya (Ed.), *Synthesis of Organometallic Compounds: A Practical Guide*, Wiley, Chichester, 1997.
- [22] F.A. Cotton, *Inorganic Synthesis*, Ed. Board 13 (1972) 52.
- [23] I. Dvoretzky, G.H. Richter, *J. Org. Chem.* 15 (1950) 1285.
- [24] W.G. Haanstra, W.L.J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) 2309.
- [25] W. Sucrow, H. Wonnemann, *Liebigs Ann. Chem.* (1982) 420.
- [26] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for crystal structure determination, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [27] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for crystal structure refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [28] W.J. Gery, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [29] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed., Wiley, New York, 1986.
- [30] A.B.P. Lever, E. Montovani, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 817.
- [31] C.C. Addison, D. Sutton, *Prog. Inorg. Chem.* 8 (1967) 195.
- [32] P. Alsters, J. Boersma, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* 12 (1993) 1639.
- [33] R.V. Parish, *NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Ellis Horwood, New York, 1990.
- [34] G.A. Ardizzoia, G. La Monica, S. Cenini, M. Moret, N. Masciocchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 1351.
- [35] C. Cheng, J. Lain, Y. Jiuan, W. Wang, S. Wang, *Acta Crystallogr., C* 46 (1990) 208.
- [36] G. Bushnell, K. Dixon, D.T. Eadie, S.R. Stobart, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1545.
- [37] G. Sánchez, J.L. Serrano, J. Pérez, M.C. Ramírez de Arellano, G. López, E. Molins, *Inorg. Chim. Acta* 295 (1999) 136.
- [38] M.D. Ward, J.S. Fleming, E. Psillakis, J.C. Jeffery, J.A. McCleverty, *Acta Crystallogr., C* 54 (1998) 609.
- [39] V.M. Agre, N.P. Kozlova, V.K. Trunov, L.G. Makarovich, O.V. Ivanov, *Koord. Him.* 5 (1979) 1406.
- [40] V.M. Agre, N.P. Kozlova, V.K. Trunov, V.M. Oziomko, E.S. Zaitseva, *Koord. Him.* 6 (1980) 948.
- [41] A.T. Baker, J.K. Crass, M. Maniska, D.C. Craig, *Inorg. Chim. Acta* 225 (1995) 230.

Inorganica Chimica Acta, acceptat

Synthesis and characterisation of pyrazolic palladium compounds containing alcohol functionality. Rotation around the Pd-N bond

Anna BOIXASSA^a, Josefina PONS^{a*}, Xavier SOLANS^b, Mercè FONT-BARDIA^b, Josep ROS^{a*}

^aDepartament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain

^bCristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028-Barcelona, Spain

Abstract

The ligands 1-hydroxymethylpyrazole (**hl**¹), 1-(2-hydroxyethyl)pyrazole (**hl**²) and 1-(3-hydroxypropyl)pyrazole (**hl**³) react with [PdCl₂(CH₃CN)₂] to give *trans*-[PdCl₂(**hl**)₂] compounds. Due to a hindered rotation around the Pd-N bond, these compounds present two different conformations in solution: *anti* and *syn*. The conformation presented depends on the relative disposition of the hydroxyalkylic chains of the two pyrazolic ligands. The present study was carried out on the basis of NMR experiments. The present paper reports the crystal structure of *trans*-[PdCl₂(**hl**²)₂]. The synthesis and characterisation of compounds [Pd(**hl**)₄](BF₄)₂ (**hl** = **hl**¹, **hl**² and **hl**³) starting from [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ and the corresponding chlorocomplexes *trans*-[PdCl₂(**hl**)₂] are also described.

Keywords: Palladium complexes; Pyrazole complexes; Alcohol ligand complexes, Crystal structure.

1. Introduction

Pyrazole type heterocycles have attracted considerable attention in recent years as versatile ligands in coordination chemistry [1-6]. We are particularly interested in palladium compounds that contain neutral monodentated pyrazolic derivatives. Previously, we have reported the synthesis and structural characterisation of new palladium compounds with 1-hydroxyalkyl-3,5-dimethylpyrazole ligands *trans*-[PdCl₂(**HL**)₂] (**HL** = **HL**¹ (1-hydroxymethyl-3,5-dimethylpyrazole), **HL**² (1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole) and **HL**³ (1-(3-hydroxypropyl)-3,5-dimethylpyrazole)) [7]. NMR studies have proved the existence of conformational

diastereoisomers in solution, *anti* and *syn*, due to the relative disposition of the hydroxyalkylic chains of the two pyrazolic ligands as a consequence of a hindered rotation around the Pd-N bond [7]. The same study has been carried out with complexes with N1-polyether-3,5-dimethylpyrazolic ligands, ($L^1 = 1-(2\text{-methoxyethoxymethyl})\text{-}3,5\text{-dimethylpyrazole}$; $L^2 = 1\text{-}[2\text{-}(2\text{-methoxyethoxy})\text{ethyl}]\text{-}3,5\text{-dimethylpyrazole}$ and $L^3 = 1\text{-}[2\text{-}[2\text{-}(2\text{-methoxyethoxy})\text{ethoxy}]\text{ethyl}]\text{-}3,5\text{-dimethylpyrazole}$, in which the ratio of both isomers resulted to be dependent on steric factors caused by the lengths of the N1 substituent [8]. Here, to see whether the hindered rotation around the Pd-N bond in solution is also caused by the bulk of pyrazolic methyl groups, the related Pd(II) complexes with 1-hydroxyalkylpyrazole ligands have been prepared. Ligands 1-hydroxymethylpyrazole (hl^1) [9], 1-(2-hydroxyethyl)pyrazole (hl^2) [10] and 1-(3-hydroxypropyl)pyrazole (hl^3) [11] are already described in the literature but only one metallic complex is known ($[\text{SnCl}_2\text{Me}_2(hl^1)]$) [12]. The reactivity of these ligands with palladium compounds has still not been shown.

From the compounds *trans*- $[\text{PdCl}_2(hl)_2]$ ($hl = hl^1$ (**1**), hl^2 (**2**), hl^3 (**3**)) obtained when hl react with $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ in the ratio 1M:2 hl , the crystalline structure of **2** has been resolved by X-ray diffraction and is reported in this paper. To study further the coordination chemistry of such pyrazole derivatives around the metallic atom, the accommodation of four ligands around the palladium centre has also been tried by changing the starting material to $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ with a 1:4 M: hl ratio, or by reacting the compounds *trans*- $[\text{PdCl}_2(hl)_2]$ with AgBF_4 in the presence of two more equivalents of the corresponding ligand. Our research group has recently reported a homoleptic dimeric palladium complex $[\text{Pd}(\mu\text{-pz})(\text{Hpz})_2]_2(\text{BF}_4)_2$ ($\text{Hpz} = \text{pyrazole}$) [13]. Moreover a palladium complex with monodentate pyrazolic ligands is described in the literature [14-16]. The crystal structure of this compound shows the presence of intramolecular hydrogen bonds that lead to the formation of dimeric units $[\{\text{Pd}(\text{dmpz})_2(\text{Hdmpz})_2\}_2]$ ($\text{Hdmpz} = 3,5\text{-dimethylpyrazole}$) in the solid state.

2. Experimental

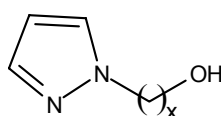
2.1. General Details

All reactions were performed under a nitrogen atmosphere with the use of standard Schlenk techniques and vacuum line. All starting materials were commercially available and used as purchased. All solvents were dried and distilled under N_2 by standard methods just before use.

Sample of $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ [17] was prepared as described in the literature. The ligands 1-hydroxymethylpyrazole (hl^1) [9], 1-(2-hydroxyethyl)pyrazole (hl^2) [10] and 1-(3-hydroxypropyl)pyrazole (hl^3) [11], were prepared according to the published methods (Fig. 1).

The elemental analyses (C, N, H) were carried out by the staff of the Chemical Analyses Service of the Universitat Autònoma de Barcelona on a Carlo Erba CHNS EA-1108 instrument. Conductivity data were measured in ca. 10^{-3} M acetonitrile solutions, using a CyberScan CON 500 (Eutech Instruments) conductimeter. Infrared spectra were run on a Perkin Elmer FT spectrophotometer series 2000 cm^{-1} as KBr or NaCl pellets and polyethylene films in the range 4000-100 cm^{-1} . ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded on a NMR-FT Bruker 250 MHz and the NOESY on a

NMR-FT Bruker 500 MHz spectrometer (mixing time: 500 ms) at room temperature. All chemical shifts values (δ) are given in ppm. Liquid chromatography/Electrospray mass spectrometry experiments were performed by the Scientifictechnics Services of the Universitat de Barcelona on a Shimadzu Ad VP chromatography instrument and API 150 (Applied Biosystems) mass spectrometer. The carrier was acetonitrile at a 0.2 ml min⁻¹ flow rate. The samples were dissolved in the same solvent at a concentration of 0.4 mg ml⁻¹ and 5 μ l of each solution were injected on line. In the case of electrospray interface, whole flow was introduced in the capillary source and nebulised at a 12 (arbitrary units) nitrogen flow. The auxiliary gas was nitrogen at 7000 cc min⁻¹ flow rate. The main electrical conditions for the positive electrospray were: capillary at 4200 V; potentials: DP = 20 and 60 V; FP = 200 V; EP = -10 V. The mass range measured was between 100 and 950 uma in full scan mode, cycle time was 2 s.



x = 1 **hl¹**
 x = 2 **hl²**
 x = 3 **hl³**

Fig. 1. Pyrazole derived ligands.

2.2. Synthesis

2.2.1. Synthesis of [PdCl₂(**hl**)₂] (**hl** = **hl¹** **1**, **hl²** **2**, **hl³** **3**)

A solution of 0.100 g (0.39 mmol) of [PdCl₂(CH₃CN)₂] in 15 ml of CH₂Cl₂ was treated with a solution of 0.78 mmol of the corresponding ligand (0.076 g of **hl¹**, 0.087 g of **hl²** or 0.098 g of **hl³**) dissolved in 5 ml of CH₂Cl₂. After 12 h of stirring at room temperature, the solution was concentrated until a crystalline precipitate appeared. This precipitate was filtered off, washed twice with diethyl ether (5 ml) and dried *in vacuo*.

1: (yield: 81%) **C₈H₁₂N₄O₂Cl₂Pd**: *Anal.* Calc.: C, 25.72; H, 3.24; N, 15.00 %; Found: C, 25.48; H, 2.99; N, 15.15 %. **Conductivity** ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 8.2 10^{-4} M in acetonitril): 6. **IR:** (KBr, cm⁻¹): 3322 (ν O-H), 3148, 3124 (ν C-H)_{ar}, 1525 (ν C=C, ν C=N)_{ar}, 1472 (δ CH₃)_{as}, 770 (δ C-H)_{oop}; (polyethylene, cm⁻¹): 457 (ν Pd-N), 371 (ν Pd-Cl). **¹H NMR** (acetone-d₆ solution, 250 MHz) δ : 8.10, 8.09 [4H, d, ³J = 2.5 Hz, NCHpz], 7.87, 7.86 [4H, d, ³J = 2.5 Hz, NCHpz], 6.52 [4H, t, ³J = 2.5 Hz, CHpz], 6.33 [8H, d, ³J = 8.5 Hz, CH₂OH], 6.04, 6.00 [4H, t, ³J = 8.5 Hz, OH]. (CDCl₃ solution, 250 MHz) δ : 7.81 [2H, d, ³J = 2.5 Hz, NCHpz], 7.74 [2H, d, ³J = 2.5 Hz, NCHpz], 6.47 [2H, t, ³J = 2.5 Hz, CHpz], 6.22 [4H, d, ³J = 8.5 Hz, CH₂OH], 5.20 [2H, t, ³J = 8.5 Hz, OH]. **¹³C{¹H} NMR** (acetone-d₆ solution, 62.9 MHz) δ : 144.1, 141.5 [NCHpz], 134.3, 130.3 [NCHpz], 109.4, 107.0 [CHpz], 75.5, 74.2 [CH₂OH].

2: (yield: 89%) **C₁₀H₁₆N₄O₂Cl₂Pd**: *Anal.* Calc.: C, 29.91; H, 4.02; N, 13.95 %; Found: C, 30.02; H, 3.82; N, 13.49 %. **Conductivity** ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 1.1 10^{-3} M in acetonitril):

19. **IR** (KBr, cm^{-1}): 3520 ($\nu\text{O-H}$), 3140, 3111 ($\nu\text{C-H}$)_{ar}, 2950, 2890 ($\nu\text{C-H}$)_{al}, 1516 ($\nu\text{C=C}$, $\nu\text{C=N}$)_{ar}, 1473, (δCH_3)_{as}, 784 ($\delta\text{C-H}$)_{oop}; (polyethylene, cm^{-1}): 506 ($\nu\text{Pd-N}$), 352 ($\nu\text{Pd-Cl}$). **¹H NMR** (methanol- d_4 solution, 250 MHz) δ : 7.86, 7.85 [4H, dd, $^3J = 2.5$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, NCHpz], 7.79, 7.78 [4H, dd, $^3J = 2.5$ Hz, $^4J = 0.7$ Hz, NCHpz], 6.45, 6.44 [4H, t, $^3J = 2.5$ Hz, CHpz], 5.03, 5.02 [8H, t, $^3J = 5.5$ Hz, NCH₂], 4.37, 4.36 [8H, t, $^3J = 5.5$ Hz, CH₂OH]. (CDCl₃ solution, 250 MHz) δ : 7.81 [2H, d, $^3J = 2.5$ Hz, NCHpz], 7.58 [2H, d, $^3J = 2.5$ Hz, NCHpz], 6.41 [2H, t, $^3J = 2.5$ Hz, CHpz], 5.03 [4H, t, $^3J = 5.4$ Hz, NCH₂], 4.43 [4H, m, $^3J = 5.5$ Hz, $^3J = 6.3$ Hz, CH₂OH], 3.00 [2H, t, $^3J = 6.3$ Hz, OH]. **¹³C{¹H} NMR** (methanol- d_4 solution, 62.9 MHz) δ : 143.7 [NCHpz], 136.4 [NCHpz], 108.4 [CHpz], 61.3 [CH₂OH], 56.5 [NCH₂].

3: (yield: 78 %) **C₁₂H₂₀N₄O₂Cl₂Pd**: *Anal.* Calc.: C, 33.54; H, 4.66; N, 13.04 %; Found: C, 33.40; H, 4.49; N, 12.79 %. **Conductivity** ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, $9.5 \cdot 10^{-4}$ M in acetonitril): 10. **IR** (KBr, cm^{-1}): 3321 ($\nu\text{O-H}$), 3108 ($\nu\text{C-H}$)_{ar}, 2957, 2876, 2929 ($\nu\text{C-H}$)_{al}, 1520 ($\nu\text{C=C}$, $\nu\text{C=N}$)_{ar}, 1469 (δCH_3)_{as}, 767 ($\delta\text{C-H}$)_{oop}; (polyethylene, cm^{-1}): 479 ($\nu\text{Pd-N}$), 349 ($\nu\text{Pd-Cl}$). **¹H NMR** (acetone- d_6 solution, 250 MHz) δ : 7.91, 7.90 [4H, d, $^3J = 2.5$ Hz, NCHpz], 7.76, 7.76 [4H, d, $^3J = 2.5$ Hz, NCHpz], 6.43 [4H, t, $^3J = 2.5$ Hz, CHpz], 5.08 [8H, t, $^3J = 7.1$ Hz, NCH₂], 3.94 [4H, broad signal, OH], 3.64 [8H, t, $^3J = 5.9$ Hz, CH₂OH], 2.56 [8H, m, $^3J = 7.1$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, CH₂]. (CDCl₃ solution, 250 MHz) δ : 7.75 [4H, d, $^3J = 2.1$ Hz, NCHpz], 7.52 [4H, d, $^3J = 2.1$ Hz, NCHpz], 6.40 [4H, t, $^3J = 2.1$ Hz, CHpz], 5.14 [8H, t, $^3J = 6.9$ Hz, NCH₂], 3.62 [8H, t, $^3J = 5.5$ Hz, CH₂OH], 3.00 [2 H, broad signal, OH], 2.34 [8H, m, $^3J = 6.9$ Hz, $^3J = 5.5$ Hz, CH₂]. **¹³C{¹H} NMR** (acetone- d_6 solution, 62.9 MHz) δ : 143.0 [NCHpz], 133.1 [NCHpz], 108.0 [CHpz], 58.9 [CH₂OH], 50.8 [NCH₂], 33.8 [CH₂].

2.2.2. Synthesis of [Pd(hl)₄](BF₄)₂ (hl = hl¹ **4**, hl² **5**, hl³ **6**)

A solution of 0.060 g (0.14 mmol) of [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ in 15 ml of a mixture of CH₂Cl₂/acetonitrile (50%) was treated with a solution of 0.54 mmol of the corresponding ligand (0.053 g of hl¹, 0.060 g of hl² or 0.068 g of hl³) dissolved in 5 ml of the CH₂Cl₂/acetonitrile (50%), while keeping the solution in an ice-water bath during the addition. After stirring the solution at room temperature overnight, the solvent was removed under *vacuum*, yielding yellow oil. The product was filtered off, washed twice with diethyl ether (5 ml) and dried *in vacuo*.

4: (yield: 72%) **C₁₆H₂₄B₂F₈N₈O₄Pd**: *Anal.* Calc.: C, 28.57; H, 3.57; N, 16.67 %; Found: C, 29.02; H, 3.70; N, 16.93%. **Conductivity** ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, $9.9 \cdot 10^{-4}$ M in acetonitril): 273. **IR:** (NaCl, cm^{-1}): 3383 ($\nu\text{O-H}$), 3120 ($\nu\text{C-H}$)_{ar}, 2934 ($\nu\text{C-H}$)_{al}, 1530 ($\nu\text{C=C}$, $\nu\text{C=N}$)_{ar}, 1456 (δCH_3)_{as}, 764 ($\delta\text{C-H}$)_{oop}; (polyethylene, cm^{-1}): 534, 522 ($\nu\text{Pd-N}$). **¹H NMR** (acetone- d_6 solution, 250 MHz) δ : 8.81, 8.33, 8.28, 8.23, 8.16, 7.78, 7.64, 7.49 [8H, d, $^3J = 2.5$ Hz, NCHpz], 6.89, 6.67, 6.60, 6.28 [4H, t, $^3J = 2.5$ Hz, CHpz], 6.15, 6.12, 5.52 [8H, s, CH₂OH] **¹³C{¹H} NMR** (acetone- d_6 solution, 62.9 MHz) δ : 148.9, 145.3, 145.1, 140.0, 137.5, 137.1, 136.5, 130.3 [NCHpz], 111.9, 109.9, 109.7, 106.7 [CHpz], 75.7, 75.6, 74.7 [CH₂OH]. **ES(+)**MS *m/z* (%): 249 (<1%) [Pd(hl¹)₄]²⁺, 283 (27) {[PdI¹(hl¹)]-H₂O}⁺, 162 (100) {[Pd(hl¹)(Hpz)₂]-OH}²⁺

5: (yield: 75%) **C₂₀H₃₂B₂F₈N₈O₄Pd**: *Anal.* Calc.: C, 32.97; H, 4.40; N, 15.38 %; Found: C, 32.99; H, 4.51; N, 15.64%. **Conductivity** ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, $9.8 \cdot 10^{-4}$ M in acetonitril):

287. **IR** (NaCl, cm^{-1}): 3440 ($\nu\text{O-H}$), 3160, 3139 ($\nu\text{C-H}$)_{ar}, 2948, 2889 ($\nu\text{C-H}$)_{al}, 1524 ($\nu\text{C=C}$, $\nu\text{C=N}$)_{ar}, 1468 (δCH_3)_{as}, 765 ($\delta\text{C-H}$)_{oop}; (polyethylene, cm^{-1}): 521 ($\nu\text{Pd-N}$). **^1H NMR** (acetone- d_6 solution, 250 MHz) δ : 8.16 [4H, d, $^3J = 2.6$ Hz, NCHpz], 7.98 [4H, d, $^3J = 2.6$ Hz, NCHpz], 6.58 [4H, t, $^3J = 2.6$ Hz, CHpz], 4.55 [8H, t, $^3J = 4.7$ Hz, NCH₂], 3.89 [8H, t, $^3J = 4.7$ Hz, CH₂OH]. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (acetone- d_6 solution, 62.9 MHz) δ : 144.4 [NCHpz], 137.5 [NCHpz], 109.9 [CHpz], 61.1 [CH₂OH], 55.8 [NCH₂]. **ES(+)**MS m/z (%): 277 (< 1%) [$\text{Pd}(\text{hl}^2)_4$]²⁺, 329 (65) [$\text{Pd}(\text{hl}^2)$]⁺, 217 (100) [Pd]⁺. **6:** (yield: 68%) **C₂₄H₄₀B₂F₈N₈O₄Pd**: *Anal.* Calc.: C, 36.73; H, 5.10; N, 14.28%; Found: C, 36.89; H, 5.16; N, 13.81%. **Conductivity** ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, $9.9 \cdot 10^{-4}$ M in acetonitrile): .247. **IR** (NaCl, cm^{-1}): 3433 ($\nu\text{O-H}$), 3140 ($\nu\text{C-H}$)_{ar}, 2956, 2880 ($\nu\text{C-H}$)_{al}, 1519 ($\nu\text{C=C}$, $\nu\text{C=N}$)_{ar}, 1421 (δCH_3)_{as}, 767 ($\delta\text{C-H}$)_{oop}; (polyethylene, cm^{-1}): 519 ($\nu\text{Pd-N}$). **^1H NMR** (acetone- d_6 solution, 250 MHz) δ : 8.17 [4H, d, $^3J = 2.5$ Hz, NCHpz], 8.04 [4H, d, $^3J = 2.5$ Hz, NCHpz], 6.61 [4H, t, $^3J = 2.5$ Hz, CHpz], 4.73 [8H, t, $^3J = 7.3$ Hz, NCH₂], 3.61 [8H, t, $^3J = 5.7$ Hz, CH₂OH], 1.93 [8H, m, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, CH₂]. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (acetone- d_6 solution, 62.9 MHz) δ : 144.0 [NCHpz], 137.1 [NCHpz], 110.3 [CHpz], 58.6 [CH₂OH], 51.1 [NCH₂], 32.9 [CH₂]. **ES(+)**MS m/z (%): 305 (< 1%) [$\text{Pd}(\text{hl}^3)_4$]²⁺, 357 (88) [$\text{Pd}(\text{hl}^3)$]⁺, 231 (100%), [Pd]⁺.

2.3. X-ray crystal structure analyses

Suitable crystals for X-ray diffraction of compound [$\text{PdCl}_2(\text{hl}^2)_2$] (**2**) were obtained through crystallisation from a CH_2Cl_2 /diethyl ether mixture. One crystal was mounted on an Enraf-Nonius CAD4 four-circle diffractometer. Intensities were collected at room temperature with monochromatized Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71069$ Å), using $\omega/2\theta$ scan-technique. The structure was solved by direct methods (SHELXS-97) [18] and refined by full-matrix least-squares methods (SHELXL-97) [19]. All H atoms were located from a difference synthesis and refined with an overall isotropic temperature factor. The weight was $\omega = [\sigma^2(I) + (0.0423 P)^2]^{-1}$ where $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$. The final $R(F)$ factor and $R_w(F^2)$ values as well as the number of parameters refined and other details concerning the refinement of the crystal structure are gathered in Table 1.

3. Results and discussion

The complexes *trans*-[$\text{PdCl}_2(\text{hl})_2$] (**hl** = **hl**¹ (**1**), **hl**² (**2**), **hl**³ (**3**)) were obtained by reaction of [$\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$] with the corresponding pyrazolic ligand **hl** in a CH_2Cl_2 solution and in the ratio 1M:2**hl**. The elemental analyses are consistent with the formula [$\text{PdCl}_2(\text{hl})_2$] for the three compounds. Conductivity measurements in ca. 10^{-3} M acetonitrile (between 6-19 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) show the non-ionic behaviour of the complexes (conductivity values for a non-electrolyte are below 120 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ in acetonitrile solution) [20, 21]. In the IR spectra the $\nu(\text{O-H})$ band appears as a sharp absorption at 3322 cm^{-1} in complex **1** and becomes broader in complex **2** (3520 cm^{-1}) and in complex **3** (3321 cm^{-1}) [22, 23]. The IR spectra in the region 500-100 cm^{-1} were also measured and present strong but unique bands at 371 cm^{-1} (**1**), 352 cm^{-1} (**2**) and 349 cm^{-1} (**3**) assigned to $\nu(\text{Pd-Cl})$, which indicate that the chlorine atoms are coordinated *trans* to the Pd(II) [24].

Table 1.
Crystallographic data for *trans*-[PdCl₂(**hl**)₂] (**2**)

Formula	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₂ Pd
<i>M</i>	401.57
System	Monoclinic
space group	P2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	8.386(4)
<i>b</i> (Å)	8.038(3)
<i>c</i> (Å)	10.770(9)
β (°)	94.08(5)
<i>U</i> (Å ³)	724.1(7)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.842
μ (mm ⁻¹)	1.653
F(000)	400
Crystal size (mm ³)	0.1 x 0.2 x 0.1
<i>hkl</i> Ranges	-11 to 11, -1 to 11, 0 to 15
2 θ Range (°)	2.43-29.98
Reflections collected/unique	2212, 2102 [R(int)=0.0223]
Data, restraints, parameters	2102, 0, 121
Final <i>RI</i> , <i>wR2</i>	0.0316, 0.0725
<i>RI</i> (all data), <i>wR2</i>	0.0507, 0.0785
Largest diff. Peak, hole (e Å ⁻³)	+0.853, -0.848

As it happened with our previous work on N1-hydroxyalkyl-3,5-dimethylpyrazole and N1-polyether-3,5-dimethylpyrazole palladium complexes [7,8], NMR studies have proved the existence of conformational diastereoisomers in solution due to a slow rotation around the Pd-N bond: the *anti* and the *syn*. In the complex **1**, two set of signals are observed in the ¹H NMR spectrum when it is recorded in acetone-d₆ solution. However, (there is no significant difference between them, either in chemical shifts or in intensities (approximate ratio of isomers *syn:anti* 1:1). In complexes **2** and **3** the presence of the two isomers is also observed in the ¹H NMR spectra (in methanol-d₄ and in acetone-d₆ solution, respectively), although only the signals of the NCHpz protons are split. The rest of the signals are isochronous. When the ¹H NMR spectra are performed in CDCl₃ solution, only one signal for each single proton is observed, meaning that signals for both isomers have the same chemical shifts. Only in the ¹³C{¹H} NMR spectrum of **1** two signals for each carbon are displayed (separated about 4 ppm) as a consequence of the presence of the isomers. As it happened in the ¹H NMR spectra of **2** and **3**, where the *syn* and the *anti* isomers were less well differentiated, signals in the ¹³C{¹H} NMR spectra appear totally isochronous.

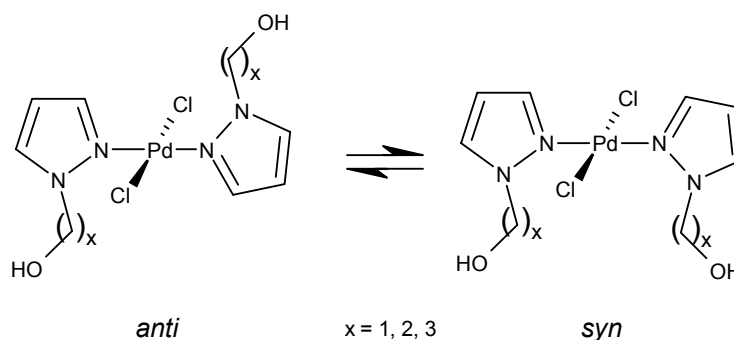


Fig. 2. Scheme of the conformational isomers existing in solution due to a hindered rotation around the Pd-N bond at room temperature.

Our previous studies have dealt in all the cases with N1,3,5-trisubstituted pyrazolic ligands, which brought steric hindrance to the palladium complexes, either with the 3 and 5 methyl groups or with the N1-substituting hydroxyalkylic or polyether chains. The greater length of the N1 substituting chain had already been shown to increase the ratio of the *anti* isomer (the less hindered one) with respect to the *syn* [8]. Here, as in the 1-hydroxyalkyl-3,5-dimethylpyrazolepalladium complexes, the lengths of the alcoholic chains are not long enough to make one isomer more stable than the other. Thus, both *syn* and *anti* adducts are obtained in the same ratio. On the basis of the present work we can establish that the presence of the *syn* and the *anti* isomers is definitely not due to steric factors caused by the substitution with methyls in position 3 and 5 of the heterocyclic ring.

Accommodating four ligands in the coordination sphere of the metallic atom by reacting four equivalents of ligand with one equivalent of $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ or 2 equivalents of the ligand with 1 equivalent of the precedent chlorocomplexes *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{hl})_2]$ in the presence of AgBF_4 , gave complexes $[\text{Pd}(\text{hl})_4](\text{BF}_4)_2$. In the Experimental Section only the synthesis of these compounds starting with $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ are given because the yields are higher. The positive ionisation Electrospray Mass spectrum of **4-6** give the molecular peaks $[\text{Pd}(\text{hl})_4]^{2+}$ in an intensity below 1%. However, many fragmentation peaks corroborate the obtaining of the compounds. The elemental analyses and the conductivity measurements are also in agreement with the species $[\text{Pd}(\text{hl})_4](\text{BF}_4)_2$. Conductivity measurements in ca. 10^{-3} M acetonitrile (between $247\text{-}287 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) are in accordance with 1:2 electrolytes (conductivity values for a 1:2 electrolyte are between $200\text{-}300 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ in acetonitrile solution) [20,21].

Characterisation of these species through NMR spectroscopy proves that the pyrazolic ligands cannot easily rotate around the Pd-N bond and give rise to rigid complexes. In the case of **4**, the four aromatic rings are not symmetrically bonded to the palladium. Thus, the ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra show four different sets of signals for each ring, meaning that they are not exchangeable by any symmetry operation. Thus, eight doublets corresponding to the $\text{NCH}(\text{pz})$ and four triplets corresponding to the $\text{CH}(\text{pz})$ protons are observed in the ^1H NMR spectrum. Signals corresponding to each single pyrazole unit were assigned with the help of the NOESY spectrum. Only three signals for the four CH_2 groups are observed in either the ^1H or the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra meaning that two CH_2 in two different ligands are isochronous (at 5.52 and 75.7 ppm, respectively). The two protons in the methylene group in each

pyrazole are equivalent and appear as a singlet. That means that the rotation of the hydroxymethyl chain around the N(pz)-C bond is possible although the pyrazolic rings of the ligands are fixed.

The ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **5** and **6** show only one signal for each different proton or carbon respectively, which means that the four ligands in each complex are symmetrically bonded to the metal. The hydroxyethyl and hydroxypropyl chains are also short enough to allow free rotation in solution, yielding to equivalent protons for each CH_2 .

3.1. Crystal and molecular structure of *trans*-[PdCl₂(**hl**²)₂] (**2**)

The crystal structure of compound **2** consists of discrete *trans*-[PdCl₂(**hl**²)₂] molecules. Table 2 lists selected bond distances and angles.

Table 2.
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for *trans*-[PdCl₂(**hl**²)₂] (**2**)
with estimated standard deviations (e.s.d.s) in parentheses

Pd-N1	2.011(2)
Pd-Cl	2.307(2)
N1a ⁱ -Pd-N1	180.0
N1a ⁱ -Pd-Cl	91.03(8)
N1-Pd-Cl	88.97(8)
Cl-Pd-Cl ^a	180.0

ⁱ = -x, -y, -z+1

The crystal structure is a monomeric molecule containing Pd(II) coordinated, in a square planar environment, by two *trans* chlorides and two nitrogen atoms in the pyrazole rings. The palladium centre is coplanar with the four coordinating atoms (the N-Pd-N and Cl-Pd-Cl angles are 180.0°), and the two carbon chains are in an *anti* disposition. *Cis* angles N-Pd-Cl deviate from the right angle in ca. 1° (the deviation in the equivalent complex *trans*-[PdCl₂(**HL**²)₂] (**HL**² = 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole) [7] was only around 0.5°).

The Pd-N distances (2.011(2) Å) are very similar to those found for complex *trans*-[PdCl₂(**HL**²)₂] (2.015(2) Å) [7] and in general fall within the normal ranges for compounds with the core *trans*-[PdCl₂(Npz)₂] (2.002-2.039 Å, where the pyrazolic ligands are 1-(2-methoxyethoxymethyl)-3,5-dimethylpyrazole [8], 1-[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl]-3,5-dimethylpyrazole [8], 1-vinyl-3-methylpyrazole [25], 1-benzyl-3,5-dipropyl-4-ethylpyrazole [26], 2-phenyl-3,5-dipropyl-4-ethylpyrazole [27], (4*S*,7*R*)-7,8,8-trimethyl-1-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-4,7-methano-1*H*-indazole [28], 3,5-dimethylpyrazole [29], P,P-diphenyl-2-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)ethylphosphinate [30]). The Pd-Cl distance (2.307(2) Å) is in normal range but quite long, taking into account the values found for the previously described compounds (2.290-2.303 Å [7,8,25-30]). Other distances and ring sizes are also in the normal ranges.

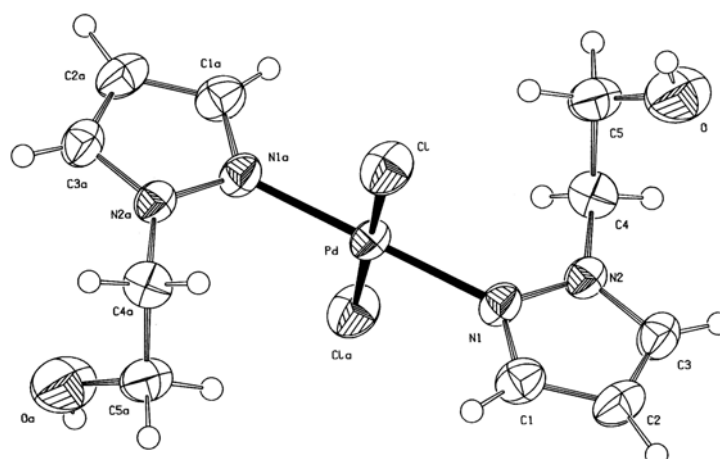


Fig. 3. Structure of **2** showing the numbering scheme; ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

The analysis of the potential hydrogen bonds shows that one possible intermolecular interaction may exist between the OH and Cl (distance O-H(1O) = 0.97(10) Å; Cl⋯H(1O) = 2.37(10) Å; Cl⋯O(1O) = 3.336(4) Å; angle O-H(1O)⋯Cl (170(8)°)). The angle, which is close to 180°, is consistent with a hydrogen bond interaction, which yields infinite chains parallel to the crystallographic vector *c*.

4. Conclusion

The *trans*-[PdCl₂(**hl**)₂] complexes with 1-hydroxyalkylpyrazole ligands show the same behaviour in solution that we used to observe in the related palladium complexes with 1-hydroxyalkyl-3,5-dimethylpyrazole and 1-polyether-3,5-dimethylpyrazole ligands. The study confirmed that there is no relationship between the steric bulk due to the 3,5 methyl groups and the presence of conformational isomers in solution: *syn* and *anti*. However, the steric hindrance due to the N1 hydroxyalkyl substituting chain would be responsible for the hindered rotation around the Pd-N bond. The length of the N1 substituting chain (hydroxymethyl, hydroxyethyl and hydroxypropyl) does not bring higher stability to the *anti* isomer with respect to the *syn*, as both isomers are present in a ratio 1:1.

The hindered rotation around the Pd-N bond is also evidenced in complexes [Pd(**hl**)₄](BF₄)₂. Thus, the pyrazolic ligands are fixed in solution and only the N1 alcoholic chains have free rotation.

5. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC reference number 211328 for **2**. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www.ccdc.cam.ac.uk).

Acknowledgements

Supports by the Ministerio de Educación y Cultura of Spain (Project BQU2000-0238) and grant of the Universitat Autònoma de Barcelona to A. B.) are gratefully acknowledged.

References

- [1] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 5 (1972) 497.
- [2] S. Trofimenko, *Adv. Chem. Series*, 150 (1976) 289.
- [3] S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* 34 (1986) 115.
- [4] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 93 (1993) 943.
- [5] G. La Monica, G.A. Ardizzoia, *Prog. Inorg. Chem.* 46 (1997) 151.
- [6] R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.* 203 (2000) 151.
- [7] A. Boixassa, J. Pons, A. Virgili, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 340 (2002) 47.
- [8] A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 346 (2003) 151.
- [9] W. L. Driessen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 101 (1982) 441.
- [10] I.L. Finar, K. Utting, *J. Chem. Soc.* 4 (1960) 5272.
- [11] S. Rittinger, N. Rieber, R. E. Gold, J. Dressel (BASF A.-G., Germany) *Ger. Offen.* (1996) Patent DE19503827 A1. 1995-02-06.
- [12] B. Salgado, E. Freijanes, A. Sánchez, J. S. Casas, J. Sordo, U. Casellato, R. Graziani, *Inorg. Chim. Acta*, 185 (1991) 137.
- [13] A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* (2003) in press.
- [14] N. Masciocchi, M. Moret, A. Sironi, G. A. Ardizzoia, S. Cenini, G. La Monica, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 1955.
- [15] G. A. Ardizzoia, G. La Monica, S. Cenini, M. Moret, N. Masciocchi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1996) 1351.
- [16] N. Masciocchi, G. A. Ardizzoia, G. La monica, M. Moret, A. Sironi, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 449.
- [17] S. Komiya, *Synthesis of Organometallic Compounds: A Practice Guide*, Ed. Board New York, USA (1997).
- [18] G. M. Sheldrick, *SHELXS 97. Program for crystal structure determination*, University of Göttingen, Germany (1997).
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELXL 97. Program for crystal structure refinement*, University of Göttingen, Germany (1997).
- [20] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [21] L. K. Thomson, F. L. Lee, E. J. Gabe, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 39.
- [22] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tables of Determination of Organic Compounds. ¹³C NMR, ¹H NMR, IR, MS UV/Vis*, Chemical Laboratory Practice, Springer-Verlag, Berlin, Germany (1989).
- [23] D.H. Williams, I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, McGraw-Hill, London, UK (1995).
- [24] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Wiley, New York, USA (1986).

- [25] V. I. Sokol, M. A. Porai-Koshits, T. O. Vardosanidze, V. N. Voropaev, E. S. Domnina, G. G. Skvortsova, *Koord. Khim. (Russ)* 9 (1983) 1539.
- [26] V. M. Agre, N. P. Kozlova, V. K. Trunov, L. G. Makarevich, O. V. Ivanov, *Koord. Khim. (Russ.)* 5 (1979) 1406.
- [27] V. M. Agre, N. P. Kozlova, V. K. Trunov, V. M. Oziomko, E. S. Zaitseva, *Koord. Khim. (Russ.)* 6 (1980) 948.
- [28] A. a. Watson, D. A. House, P. J. Steel, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) 387.
- [29] C-H. Cheng, J-S. Lain, Y-J. Wu, S-L. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Crysta. Struct. Commun.*, 46 (1990) 208.
- [30] S. Kingsley, V. Chandrasekhar, C. D. Incarvito, M. K. Lam, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 5890.

