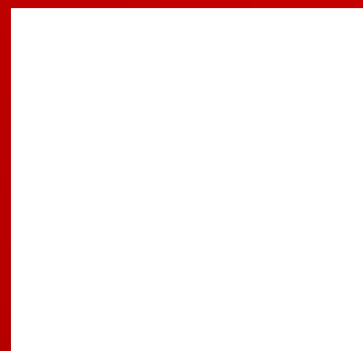


**Síntesis regioselectiva de ligandos
N-alquil-3,5-pirazol y estudio de su
reactividad con Pd(II) y Pt(II). Complejos
de Pd(II) como nuevos catalizadores para
la reacción de Heck.**

Vanessa Montoya Garcia



*Tesis Doctoral
Octubre 2006*

UAB

Universitat Autònoma
de Barcelona

**SÍNTESIS REGIOSELECTIVA DE LIGANDOS
N-ALQUIL-3,5-PIRAZOL Y ESTUDIO DE SU
REACTIVIDAD CON Pd(II) Y Pt(II). COMPLEJOS DE
Pd(II) COMO NUEVOS CATALIZADORES PARA LA
REACCIÓN DE HECK.**

Tesis Doctoral

Vanessa Montoya Garcia

Octubre 2006



**Universitat Autònoma de Barcelona
Departament de Química**

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

CERTIFICAN

Que la presente memoria que lleva por título “**Síntesis regioselectiva de ligandos N-alkil-3,5-pirazol y estudio de su reactividad con Pd(II) y Pt(II). Complejos de Pd(II) como nuevos catalizadores para la reacción de Heck.**” ha sido realizada bajo nuestra dirección por **VANESSA MONTOYA GARCIA**, Licenciada en Química, y constituye su Tesis Doctoral para optar al grado de Doctora en Química.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en *Bellaterra, el 23 de octubre de 2006*

Dra Josefina Pons Picart
Dept. Química
Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona

Dr. Josep Ros Badosa
Dept. Química
Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona

*A Ignacio
A mis padres
A todas las personas
que dan sentido a mi vida*

Agradecimientos

A veces es difícil expresar con palabras aquello que piensas o sientes y por ejemplo escribir un simple gracias parece insuficiente, dedicar una página de un trabajo no creo que sea mucho más. Pero quiero que quede constancia de lo importante que ha sido la ayuda de todos ellos:

Quiero agradecer en primer lugar a la Dra. Fina Pons el haberme aceptado en su grupo de investigación así como sus múltiples indicaciones y consejos que han permitido que en estos momentos pueda presentar esta Tesis Doctoral. Al Dr. Josep Ros por su confianza y ayuda en todo momento. Gracias también Al Dr. Ramón Yañez y al Dr. Joan Suades.

Al Dr. Xavier Solans y a la Dra. Mercè Font-Bardia por la resolución de la estructura cristalina y al Dr. Vicenç Branchadell por los estudios computacionales realizados en el presente trabajo.

A Isidre y Dolors por su gran importancia en la unidad, eficiencia y ayuda.

Agradezco también a mis compañeros de laboratorio, actuales y veteranos, por hacer que en todo este tiempo que he trabajado con ellos existan tan buenos recuerdos de las horas pasadas juntos. A parte de ayudarme en todo lo que han podido, muchas gracias de corazón: Jose, Anna, David, Jordi, Gemma, Ferran, os he echado de menos, Sergio,

Tony, Cristian, Beth, Mónica, Annita, Stephan, os deseo mucha suerte en vuestros futuros trabajos.

A los compañeros de los laboratorios vecinos que en aquellos momentos que los he necesitado me han demostrado que puedo contar con ellos. Muchas gracias.

A aquellos amigos que me escuchan y sacan una sonrisa hasta en los momentos más difíciles. A mis compañeros de licenciatura, que han hecho que mi época como estudiante en la universidad tenga tantos momentos inolvidables y sobretodo que a pesar que cada uno sigue su camino están todos ellos presentes

A mis padres e Ignacio por la confianza y apoyo continuo en todas las cosas que he decidido.

“Nunca te avergüences de aprender algo aunque fracasas porque aquel que no ha fracasado nunca, no ha intentado tampoco nada”

Og. Mandino, El vendedor más grande del mundo.

Abreviaturas

abund	abundancia	L	ligando
al	alifática	M	metal
ar	aromática	Me	metilo
atm	atmósferas	MeOH	metanol
COSY	Correlated Spectroscopy	min	minutos
DEPT	Distortionless Enhancement through Polarization Transfer	m/z	relación masa/carga
DMF	dimetilformamida	v	vibración de tensión
DMSO	dimetilsulfóxido	NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
Et	etilo	Npy	nitrógeno piridínico
EtOH	etanol	Npz	nitrógeno pirazólico
EtONa	etóxido sódico	ph	fenilo
δ (IR)	vibración de deformación	py	piridilo
δ (RMN)	desplazamiento químico	pz	pirazol
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherent	oop	out of plane
int	intensidad	pos	posición
IR	infrarrojo	RMN	resonancia magnética nuclear
J	constante de acoplamiento	^tBuOK	tertbutóxido potásico
		THF	tetrahidrofurano

Presentación del trabajo

De acuerdo con la normativa vigente y con la previa autorización de la Comisión de Doctorado de la Universitat Autònoma de Barcelona del 20 de Abril de 2006, esta Tesis Doctoral se presenta en forma de compendio de publicaciones. En el momento de pedir la autorización a esta comisión para poder presentar el trabajo en este formato, se incluyeron cuatro publicaciones (*artículos 1-4*). Posteriormente y para que todo el trabajo experimental realizado durante los años de doctorado se pudiera recopilar en el mismo formato, se han añadido en el anexo tres publicaciones más. El material incluido en las siete publicaciones constituyen la totalidad de los resultados de la Tesis Doctoral que aquí se presenta. De los siete artículos que este trabajo recoge, cuatro están ya publicados (*artículos 1-4*), uno está aceptado y dos están en un proceso de preparación muy avanzado. Estos se presentan conservando el formato y el idioma de la revista a la cual serán enviados.

Trabajos presentados en la Comisión de Doctorado del 20 de Abril de 2006

Artículo 1. "Synthesis, spectroscopic properties and structural characterisation of Pd(II) and Pt(II) complexes with 1,3,5-pyrazole derived ligands.

Rotation around the metal–N bond". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358, 2312

Artículo 2. "Synthesis and characterisation of new N1-alkyl-3,5-dipyridylpyrazole derived ligands. Study of their reactivity with Pd(II) and Pt(II)". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358, 2763

Artículo 3. "Regioselective formation of N-alkyl-3,5-pyrazole derived ligands. A synthetic and computational study". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Branchadell, Vicenç; Ros, Josep. *Tetrahedron* **2005**, 61, 12377

Artículo 4. "Reaction of $[MCl_2(CH_3CN)_2]$ ($M = Pd(II), Pt(II)$) compounds with N1-alkylpyridylpyrazole-derived ligands". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, 25

Trabajos presentados en el anexo

Artículo 5. "Pd(II) complexes containing N-alkyl-3-pyridine-5-trifluoromethylpyrazole ligands: Synthesis, NMR studies and X-ray crystal structures". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; García-Anton, Jordi, Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. *Inorganica Chimica Acta*. Aceptado

Artículo 6. "New η^3 -allylpalladium complexes with pyridilpyrazole ligands: Synthesis, characterisation and study of the apparent allyl rotation.". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. En preparación

Artículo 7. "Highly active Pd(II) Catalyst with pyridilpirazole ligands for the Heck Reaction. Mechanistic studies". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Branchadell, Vicenç, Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep.
En preparación

A parte de los artículos, esta memoria consta de cinco partes más: Una introducción bibliográfica, unos objetivos, un capítulo de resultados y discusión, unas conclusiones finales y un conjunto de referencias bibliográficas consultadas a lo largo del trabajo.

El objetivo principal de este trabajo es continuar el estudio iniciado por el grupo de investigación al cual pertenezco, basado en la coordinación de ligandos pirazólicos diferentemente sustituidos en las posiciones 1, 3, 4 y 5 a metales de transición. En concreto la nueva línea de investigación en la cual se enmarca esta Tesis Doctoral es la síntesis de ligandos pirazólicos sustituidos en posición N1 por grupos alquilo o hidroxialquilo y en posición 3 y/o 5 por grupos aromáticos, o grupos electroatrayentes como el CF_3 , destinados al estudio de su coordinación a Pd(II) y Pt(II). Además también se ha buscado una aplicación a los complejos de Pd(II) sintetizados probándolos como nuevos catalizadores para la reacción de Heck.

Índice

1.	INTRODUCCIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
<i>1.1.</i>	LIGANDOS PIRAZÓLICOS	2
	1.1.1. Aplicaciones de los ligandos pirazólicos.....	4
<i>1.2.</i>	COMPLEJOS CON LIGANDOS PIRAZÓLICOS	5
	1.2.1. Complejos con el ligando Hpz0.....	7
	1.2.2. Complejos con el ligando Hpz0’.....	10
	1.2.3. Complejos con el ligando Hpz0’’.....	11
	1.2.4. Complejos con el ligando Hpz1.....	13
	1.2.5. Complejos con el ligando Hpz2.....	15
	1.2.6. Complejos con el ligando Hpz2’.....	16
	1.2.7. Complejos con el ligando Hpz3.....	17
	1.2.8. Complejos con el ligando Hpz4.....	18
	1.2.9. Complejos con ligandos monodentados y ligandos cloruro.....	19
	1.2.10. Complejos de Pd(II) con ligandos alilo.....	22
	1.2.11. Aplicaciones de complejos con ligandos pirazólicos.....	23
<i>1.3.</i>	COMPLEJOS DE Pd(II) COMO CATALIZADORES. LA REACCIÓN DE HECK	24

2.	OBJETIVOS	26
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
	LIGANDOS	29
3.1	PRESENTACIÓN DE LOS LIGANDOS	30
3.2.	LIGANDOS PRECURSORES	33
	3.2.1. Métodos sintéticos para la obtención de β -dicetonas.....	33
	3.2.2. Métodos sintéticos para la obtención de los pirazoles 3,5- sustituidos.....	34
3.3.	PIRAZOLES 1,3,5-SUSTITUIDOS, N1-ALQUILO	36
	3.3.1. Estudio computacional.....	37
	3.3.2. Caracterización de los ligandos pirazólicos N1-alquilo.....	43
3.4.	PIRAZOLES 1,3,5-SUSTITUIDOS, N1-HIDROXIALQUILO	46
	COMPLEJOS DE Pd(II) Y Pt(II)	51
3.5.	COMPLEJOS CON LIGANDOS PIRAZÓLICOS MONODENTADOS (L1a y L1b)	52
	3.5.1. Síntesis y caracterización de los complejos de Pd(II) y Pt(II) con los ligandos L1a y L1b.....	52
3.6.	COMPLEJOS CON LIGANDOS PIRIDILPIRAZOL	58
	3.6.1. Síntesis y caracterización de los complejos de Pd(II) y Pt(II) con ligandos piridilpirazol.....	59
	3.6.2. Estructuras cristalinas de los complejos de Pd(II).....	62
	3.6.3 Estructuras cristalinas de los complejos de Pt(II).....	65
3.7.	REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS [PdCl ₂ (L)] FRENTE LIGANDOS MONODENTADOS	68
	3.7.1. Reactividad con piridina (py).....	69
	3.7.2 Reactividad de los complejos 7, 8, 10 y 11 con trifenilfosfina (PPh ₃).....	71
	3.7.3. Caracterización de los complejos que contienen piridina o trifenilfosfina.....	72

3.8.	SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS [Pd(L) ₂](X) ₂ (L = L2a, L2b, L4b Y LD ⁴ , X = BPh ₄ , BF ₄)	75
3.8.1	Reactividad de los complejos 7 y 8 frente a L.....	75
3.8.2.	Reactividad del [Pd(CH ₃ CN) ₄](BF ₄) ₂ frente L4b y LD ⁴	76
3.8.3	Caracterización de los complejos 25-28.....	77
3.9.	REACTIVIDAD DEL COMLEJO [PdCl ₂ (LD ⁴)] (11)	79
3.9.1	Caracterización del complejo [PdCl(LD ⁴)](BF ₄) (29).....	79
	COMPLEJOS DE Pd(II) CON LIGADOS ALILO	81
3.10.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS ALILPALADIO	82
3.10.1	Estudio de RMN.....	86
3.10.2.	Estructura cristalina del complejo [Pd(η ³ -C ₃ H ₅)(L2b)](BF ₄) (31).....	91
	CATÁLISIS. LA REACCIÓN DE HECK	93
3.11	ESTUDIOS CATALÍTICOS	94
3.11.1.	Mecanismo de la reacción de Heck.....	100
4.	RESUMEN Y CONCLUSIONES	104
5.	BIBLIOGRAFÍA	110
6.	ARTÍCULOS	118
	ARTÍCULO 1.....	120
	<i>“Synthesis, spectroscopic properties and structural characterisation of Pd(II) and Pt(II) complexes with 1,3,5-pyrazole derived ligands. Rotation around the metal–N bond”.</i> Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. <i>Inorganica Chimica Acta</i> 2005 , 358, 2312	

ARTÍCULO 2.....	127
<p>“Synthesis and characterisation of new N1-alkyl-3,5-dipyridylpyrazole derived ligands. Study of their reactivity with Pd(II) and Pt(II)”. Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. <i>Inorganica Chimica Acta</i> 2005, 358, 2763.</p>	
ARTÍCULO 3.....	134
<p>“Regioselective formation of N-alkyl-3,5-pyrazole derived ligands. A synthetic and computational study”. Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Branchadell, Vicenç; Ros, Josep. <i>Tetrahedron</i> 2005, 61, 12377</p>	
ARTÍCULO 4.....	143
<p>“Reaction of $[MCl_2(CH_3CN)_2]$ ($M = Pd(II), Pt(II)$) compounds with N1-alkylpyridylpyrazole-derived ligands”. Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. <i>Inorganica Chimica Acta</i> 2006, 359, 25</p>	
ANEXO	153
ARTÍCULO 5.....	A-1
<p>“Pd(II) complexes containing N-alkyl-3-pyridine-5-trifluoromethylpyrazole ligands: Synthesis, NMR studies and X-ray crystal structures”. Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; García-Anton, Jordi, Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. <i>Inorganica Chimica Acta</i>. Aceptado</p>	
ARTÍCULO 6.....	A-39
<p>“New η^3-allylpalladium complexes with pyridilpyrazole ligands: Synthesis, characterisation and study of the apparent allyl rotation.”. Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. En preparació</p>	

ARTÍCULO 7 A-68

“Highly active Pd(II) Catalysts with pyridilpyrazole ligands for the Heck Reaction. Mechanistic studies” Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Branchadell, Vicenç; Ros, Josep. En preparación

Lista de Figuras

Figura 1.1	Compuesto heterocíclicos N-dadores.....	1
Figura 1.2.	Estructura electrónica del ligando pirazol.....	2
Figura 1.3.	Equilibrio tautomérico del pirazol.....	2
Figura 1.4.	Isómeros obtenidos en la N-alquilación del 3(5)-metil-5(3)- metoxicarbonilpirazol.....	3
Figura 1.5.	Enlace de hidrógeno en la molécula 3(5)-metil-5(3)- metoxicarbonilpirazol.....	3
Figura 1.6.	Formas de coordinación del pirazol.....	5
Figura 1.7	Ligandos pirazólicos 3,5-sustituídos con grupos aromáticos.....	6
Figura 1.8.	2-(5(3)-trifluorometil- <i>IH</i> -pirazol-3(5)-il)piridina (Hpz4).....	7
Figura 1.9.	Estructura cristalina del catión $[\text{Cu}_2(\text{pz0})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. El ligando coordina por sus cuatro N de manera exodidentada.....	9
Figura 1.10.	Estructura cristalina de out- $[\text{RuCl}(\text{Hpz0})(\text{trpy})]\text{Cl}(\text{PF}_6)$. El ligando pirazólico actúa como bidentado quelato.....	9
Figura 1.11.	Catión polimérico $\{[\text{Ag}(\text{Hpz0})]^+\}_\infty$. La Ag^+ tiene una estructura trigonal plana distorsionada coordinándose a 3 N.....	10
Figura 1.12.	Estructura cristalina del catión $[\text{Cu}_4(\mu\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)_2(\text{pz0}')_4]^+$. Cada	

	Cu(II) está coordinado a dos ligandos pz0' y un NO ₃ ⁻	11
Figura 1.13.	Estructura cristalina del catión [Ru ₂ (μ-Cl)(pz0'')(trpy) ₂] ²⁺ . Los dos átomos de Ru(II) presentan una estructura octaédrica distorsionada.....	12
Figura 1.14.	Compuesto pentanuclear con fórmula [Co ₅ (OAc) ₈ (pz0'') ₂ (H ₂ O) ₂]. El complejo presenta una estructura romboide con un Co(II) en el centro de la figura y el resto en los vértices.....	13
Figura 1.15.	Macrometalociclo con fórmula [Zn ₂ (OCH ₂ CH ₂ S)(pz1) ₂] ₆ . Donde existen doce cationes de Zn ²⁺	14
Figura 1.16.	Estructura polimérica con fórmula [{Tl ₄ (pz1) ₃ (OH) } _n]. El mismo ligando actúa de manera exodidentada y endodidentada uniéndose a tres centros metálicos.....	14
Figura 1.17.	Compuesto dinuclear con fórmula [Cu ₂ (μ-Cl)(μ-OH)Cl ₂ (Hpz1) ₄]. Los ligandos pirazólicos actúan como monodentados.....	15
Figura 1.18.	Catión mononuclear con fórmula [CoCl(H ₂ O)(Hpz2) ₂] ⁺ . El Co(II) presenta una geometría octaédrica coordinándose a un Cl ⁻ , una molécula de agua y dos ligandos Hpz2 vía Npz y Npy.....	16
Figura 1.19.	Compuesto mononuclear con fórmula [Cu(pz2) ₂]. El ligando coordina de manera bidentada por el N-piridínico y el N-pirazólico. La geometría alrededor del Cu(II) es plano-cuadrada.....	16
Figura 1.20.	Catión mononuclear con fórmula [Ni(Hpz2') ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺ . El ligando coordina de manera bidentada quelato.....	17
Figura 1.21.	Compuesto dinuclear de Pd(II) con fórmula [Pd ₂ (pz2') ₂ (Hpz2') ₂]. El Pd(II) presenta una estructura plano-cuadrada. Dos de los ligandos pirazólicos actúan de forma exodidentada y los otros dos como bidentados quelato.....	17
Figura 1.22.	Compuesto dimérico con fórmula [PdMe(pz3) ₂]. El ligando actúa como tridentado coordinándose a dos centros metálicos.....	18
Figura 1.23.	Complejo mononuclear con fórmula [Ir(pz4)(dfpz) ₂].	19
Figura 1.24.	Estructura del complejo <i>cis</i> -[PtCl ₂ (HL) ₂]	

	HL = 1-(2-hidroxietilo)-3,5-dimetilpirazol.....	20
Figura 1.25.	Representación de los isómeros <i>syn</i> y <i>anti</i>	20
Figura 1.26.	Ligandos N1-hidroxialquilpirazol y N1.poliéterpirazol.....	21
Figura 1.27.	Mecanismo por el cual se intercambian los protones <i>syn</i> y <i>anti</i> (H*).....	23
Figura 1.28.	Esquema de la reacción de Heck.....	25
Figura 3.1.	Pirazoles 1,3,5-sustituidos.....	31
Figura 3.2.	Esquema sintético de los ligandos 1,3,5-sustituidos.....	32
Figura 3.3.	β -dicetonas sintetizadas.....	33
Figura 3.4.	Pirazoles 3,5-sustituidos.....	35
Figura 3.5.	Esquema sintético de los pirazoles 3,5-sustituidos.....	35
Figura 3.6.	Método sintético de los pirazoles N1-alquilo.....	36
Figura 3.7.	Estructuras de los pirazolatos pz1 y pz2	38
Figura 3.8.	Esquema energético del perfil de reacción.....	39
Figura 3.9.	Estructuras de los estados de transición de los diferentes productos obtenidos.....	40
Figura 3.10.	Estructuras de los complejos entre el pz2 y el Na ⁺ (Distancias en Å).....	42
Figura 3.11.	Estructuras de los estados de transición correspondientes a la reacción entre el cloruro de metilo y el Napz2.....	43
Figura 3.12.	Espectro IR del ligando L¹	44
Figura 3.13.	Espectro RMN ¹ H del compuesto L¹	45
Figura 3.14.	Espectro de RMN ¹³ C { ¹ H} del ligando L¹	46
Figura 3.15.	Esquema de formación del ligando LD⁴	47
Figura 3.16.	Mecanismo de reacción de formación del pirazol (LD⁴) y el intermedio p	47
Figura 3.17.	Estructura cristalina del 2-(2-hidroxietil)-5-piridin-2-il- trifluorometil-3,4-dihidro-2H-piraz-3-ol) (p).....	48
Figura 3.18.	Espectro de RMN de ¹ H del ligando LD⁴	49
Figura 3.19.	Espectro de RMN de ¹ H del ligando p	50

Figura 3.20.	Ligandos N-hidroxiálquilpirazol y N-polieterpirazol.....	53
Figura 3.21.	Espectro IR del complejo 1 entre 710-150 cm ⁻¹	54
Figura 3.22.	Estructura cristalina del complejo <i>trans</i> -[PdCl ₂ (L1b) ₂] (1).....	55
Figura 3.23.	Espectro de RMN ¹ H del complejo (1).....	57
Figura 3.24.	Espectro 2D NOESY (250 MHz) del complejo [PdCl ₂ (L1a) ₂] (2) a temperatura ambiente.....	58
Figura 3.25.	Espectro IR del complejo 8	60
Figura 3.26.	Espectro de RMN ¹ H del complejo 8	61
Figura 3.27.	Espectro de RMN ¹³ C { ¹ H} del complejo 8	62
Figura 3.28.	Estructura cristalina del complejo [PdCl ₂ (L2a)] (7).....	63
Figura 3.29.	Estructura cristalina del complejo [PdCl ₂ (L4b)] (10).....	64
Figura 3.30.	Estructura cristalina del complejo [PdCl ₂ (L4a)] (9).....	64
Figura 3.31.	Estructura cristalina del complejo [PdCl ₂ (LD ⁴)] (11).....	65
Figura 3.32.	Visualización de la interacción π-stacking del complejo [PtCl ₂ (L2b)] (16).....	66
Figura 3.33.	Visualización de la interacción stacking del complejo [PtCl ₂ (L ²)] (14).....	66
Figura 3.34.	Estructura cristalina del complejo [PtCl ₂ (L2b)] (16).....	67
Figura 3.35.	Estructura cristalina del complejo [PtCl ₂ (L ²)] (14).....	68
Figura 3.36.	Esquema de reacción de formación de los complejos 17 y 18	70
Figura 3.37.	Esquema de reacción de formación de los complejos 19 y 20	70
Figura 3.38.	Esquema de reacción de los complejos 7 , 8 , 10 y 11 con la trifenilfosfina.....	71
Figura 3.39.	Espectro de IR del complejo 19	72
Figura 3.40.	Espectro de RMN ¹ H del complejo 23	73
Figura 3.41.	Espectro RMN ³¹ P { ¹ H} del complejo 23	74
Figura 3.42.	Espectro de RMN ¹⁹ F { ¹ H} del complejo 23	75
Figura 3.43.	Esquema de reacción para la obtención de los complejos 25 y 26	76
Figura 3.44.	Esquema de reacción para la obtención de los complejos 27 y 28	76
Figura 3.45.	Espectro IR del complejo 25	77
Figura 3.46.	Espectro NOESY del complejo [Pd(L4b) ₂](BF ₄) (27).....	78
Figura 3.47.	Esquema de reacción de formación del complejo	

	[PdCl(LD ⁴)](BF ₄).....	79
Figura 3.48	Espectro de RMN ¹ H para el ligando LD ⁴ (A), para el complejo 11 (B) y para el complejo 29 (C).....	80
Figura 3.49.	Complejos alilpaladio sintetizados en este trabajo.....	82
Figura 3.50.	Obtención del complejo 34 a partir del complejo 30.....	83
Figura 3.51	Espectro IR del complejo 31.....	84
Figura 3.52	Espectro de RMN ¹³ C { ¹ H} del complejo 31 en CD ₂ Cl ₂	86
Figura 3.53.	Espectros de RMN ¹ H en diferentes disolventes para el complejo 31. A) Acetona-d ₆ , B) Acetonitrilo-d ₃ , C) CD ₂ Cl ₂	88
Figura 3.54.	Espectro 2D NOESY del complejo 31.....	89
Figura 3.55.	Mecanismo de la aparente rotación del grupo alilo coordinándose un grupo X (X = H ₂ O o disolvente).....	90
Figura 3.56.	Mecanismo por el cual se interconvierten los protones <i>syn-syn anti-anti</i> en el complejo 33.....	91
Figura 3.57.	Estructura cristalina del catión [Pd(η ³ -C ₃ H ₅)(L2b)] ⁺	92
Figura 3.58.	Complejos utilizados en la reacción de Heck.....	95
Figura 3.59.	Esquema de la reacción de Heck (R = fenil o tertbutil, X = I, Br o Cl).....	96
Figura 3.60.	Diferentes olefinas utilizadas como sustrato.....	96
Figura 3.61.	Mecanismo de reacción.....	97
Figura 3.62.	Posible intermedio entre el catalizador y la olefina.....	100
Figura 3.63	Mecanismo propuesto para la reacción de Heck.....	103

Lista de Tablas

Tabla 1.1	Estructuras cristalinas con el ligando Hpz0	8
Tabla 1.2.	Estructuras cristalinas con el ligando Hpz0''	11
Tabla 1.3.	Estructuras cristalinas con el ligando Hpz1	13
Tabla 1.4.	Estructuras cristalinas con el ligando Hpz2	15
Tabla 1.5.	Estructuras cristalinas con el ligando Hpz4	18
Tabla 1.6.	Proporciones obtenidas de los conformómeros <i>syn/anti</i> según el ligando.....	22
Tabla 3.1.	Condiciones de reacción en el método A y B.....	37
Tabla 3.2.	Valores de energía para el equilibrio <i>trans/cis</i> en el pirazolato pz2 (1 atm y 298.15 K).....	38
Tabla 3.3.	Energías de los puntos estacionarios para la reacción S _N 2 (1 atm y 298.15 K), valores en Kcal mol ⁻¹	39
Tabla 3.4.	Energía de Gibbs de activación entre el pz2 y el clorometano (1 atm y 298.15 K).....	41
Tabla 3.5.	Energías relativas de Gibbs calculadas para las diferentes estructuras del complejo Napz2 y los estados de transición	

	relacionados (1 atm, 298.15K, Kcal mol ⁻¹).....	42
Tabla 3.6.	Energías de Gibbs de activación calculados para la reacción entre Napz2 y el clorometano (1 atm, 298.15 K, Kcal mol ⁻¹).....	43
Tabla 3.7.	Complejos de Pd(II) y Pt(II) con los ligandos L1a y L1b	53
Tabla 3.8	Bandas más significativas del espectro IR.....	54
Tabla 3.9.	Complejos de Pd(II) y Pt(II).....	59
Tabla 3.10.	Desviación del centro metálico respecto el plano de coordinación	63
Tabla 3.11.	Ángulos quelato.....	64
Tabla 3.12.	Ángulos diedros de los anillos piridilo y pirazol.....	65
Tabla 3.13.	Ángulo de torsión.....	65
Tabla 3.14.	Complejos presentados en este apartado.....	69
Tabla 3.15.	Complejos que contienen cationes [Pd(L) ₂] ²⁺	75
Tabla 3.16.	Picos moleculares para los complejos 30-34	83
Tabla 3.17.	Datos de RMN ¹ H en acetonitrilo. s = singlete, d = doblete, t = triplete, q = cuadruplete, m = multiplete, br = señal ancha.....	85
Tabla 3.18.	Señales del grupo alilo en diferentes disolventes. d = doblete, dd = dobledoblete, br = señal ancha.....	87
Tabla 3.19.	Temperatura de coalescencia y AG _c [‡] asociada a la aparente rotación.....	90
Tabla 3.20.	Reacción de Heck catalizada por complejos que contienen ligandos piridilpirazol.....	98

1. Introducción bibliográfica

Los compuestos heterocíclicos son aquellos que poseen una estructura cíclica orgánica conteniendo al menos un heteroátomo en el anillo. Se considera un heteroátomo cualquier elemento distinto al carbono, los más comunes son nitrógeno, oxígeno o azufre. Los compuestos heterocíclicos N-dadores se estudian desde hace décadas, conociéndose su facilidad para coordinarse con metales¹⁻³. A continuación y a modo de ejemplo se presentan en la Figura 1.1 algunos de estos heterociclos utilizados en la Química de Coordinación:

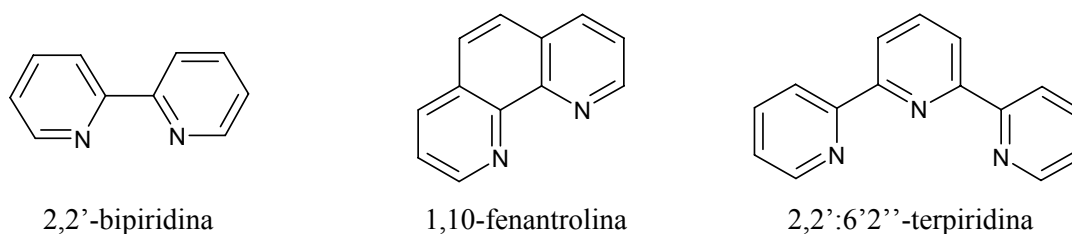


Figura 1.1. Compuestos heterocíclicos N-dadores

1.1. Ligandos pirazólicos

Los ligandos estudiados en nuestro grupo de investigación tienen como unidad principal un heterociclo, el *pirazol*. Éste es un compuesto aromático que consiste en un anillo de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno en las posiciones relativas 1 y 2. Su aromaticidad se debe a la presencia de un sistema cíclico de cinco orbitales p ininterrumpidos el cual contiene 6 electrones (Figura 1.2).



Figura 1.2. Estructura electrónica del ligando pirazol

Los dos nitrógenos del pirazol se consideran químicamente diferentes, así el nitrógeno en posición 1 es del tipo azol ya que aporta un par de electrones no enlazantes al anillo aromático y forma un enlace N-H con un protón ácido dando un cierto carácter ácido. Mientras, el nitrógeno en posición 2 es del tipo azina teniendo el par de electrones fuera del heterociclo de manera que permite actuar al pirazol como base y como nucleófilo.

En solución, el pirazol puede existir en dos formas tautoméricas indistinguibles tanto en el compuesto no sustituido como en los sustituidos simétricamente (Figura 1.3). Esto no ocurre cuando el pirazol está sustituido asimétricamente, donde se tendrán dos tautómeros en equilibrio claramente diferenciados.

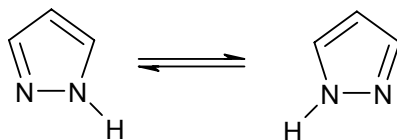


Figura 1.3. Equilibrio tautomérico del pirazol

Si el pirazol está sustituido en la posición 1 con un grupo alquilo, no se produce dicha tautomería ya que la rotura heterolítica del enlace N-C es mucho más difícil que la del enlace N-H. Por lo tanto si se tiene un pirazol sustituido asimétricamente habrá dos

especies diferentes las cuales no se podrán interconvertir por ningún equilibrio. Este tipo de moléculas se llaman isómeros de posición o *regioisómeros*, las cuales presentan una misma fórmula molecular pero propiedades químicas y físicas diferentes.

Para la obtención de un enlace N-C se puede recurrir a la N-alquilación del pirazol. Esta reacción es conocida desde hace mucho tiempo y utilizada muy frecuentemente⁴. A pesar de eso, existen numerosos aspectos “oscuros” y en particular el que determina la proporción de regioisómeros obtenidos por alquilación de un pirazol asimétrico⁵. La literatura muestra que la proporción de cada uno de los regioisómeros depende de las condiciones experimentales y, principalmente, si se utiliza el pirazol neutro o como anión⁶. Un ejemplo, es el que concierne a la molécula 3(5)-metil-5(3)-metoxycarbonilpirazol, donde, según la bibliografía la acción del yoduro de metilo sobre la molécula neutra conduce exclusivamente a la formación del *isómero A* mientras que la metilación del anión mayoritariamente da el *isómero B* (Figura 1.4)⁶.

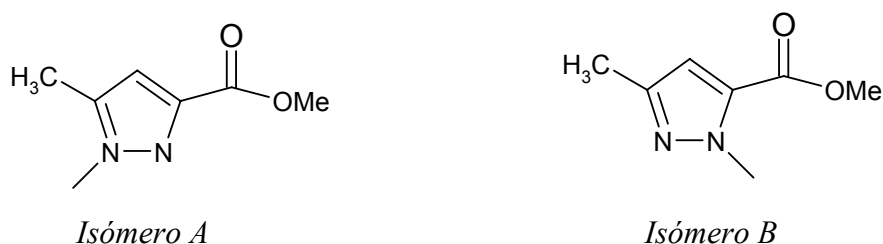


Figura 1.4. Isómeros obtenidos en la N-alquilación del 3(5)-metil-5(3)- metoxycarbonilpirazol

Para explicar este resultado se postula un enlace de hidrógeno entre el NH de la molécula neutra y el oxígeno del grupo carbonilo del éster que estabiliza este tautómero orientando la reacción hacia la formación del *isómero A* (Figura 1.5)⁶.

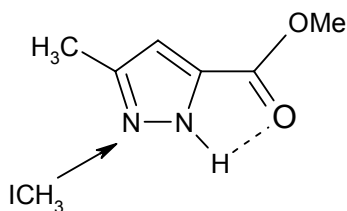
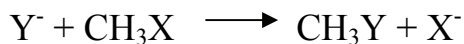


Figura 1.5. Enlace de hidrógeno en la molécula 3(5)-metil-5(3)-metoxycarbonilpirazol

La alquilación del pirazol a través de su anión pirazolato se lleva a cabo mediante una sustitución tipo S_N2 con un haluro de alquilo. Este tipo de reacción ha estado sujeta a numerosos estudios teóricos. La reacción esquematizada se presenta a continuación:

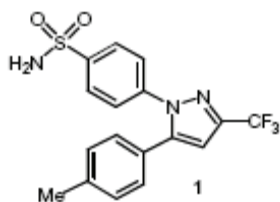


Lo más interesante de este tipo de sustitución es encontrar un método sintético que lleve únicamente a la obtención de uno de los regioisómeros. Se entiende por *regioselectividad* de una reacción cuando por una ruta sintética se obtiene un regioisómero mayoritariamente. Esto dependerá de las condiciones de trabajo así como de los reactivos utilizados. Es importante conseguir reacciones regioselectivas ya que de esta manera se aumenta el rendimiento en la obtención del producto deseado, además de no necesitar ninguna técnica de separación^{7,8}.

1.1.1. Aplicaciones de los ligandos pirazólicos

La gran versatilidad de los ligandos pirazólicos da lugar a una gran variedad de aplicaciones. Ligandos pirazólicos con sustituyentes similares a los utilizados en esta Tesis Doctoral tienen aplicaciones en diferentes campos y se encuentran descritos en numerosos artículos y patentes:

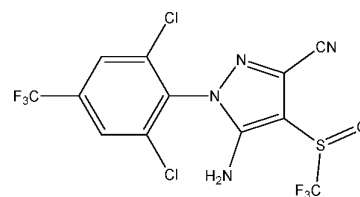
- a) A nivel farmacéutico^{9,10}, como agente: antiinflamatorio^{11,12}, anticancerígeno¹³⁻¹⁷, antibiótico¹⁸ o antioxidante¹⁹. A continuación se presenta una molécula utilizada en este campo.



Inhibidor del enzima COX-2 para el tratamiento de enfermedades inflamatorias crónicas como el reuma o la osteoartritis²⁰.

- b) Agroquímica: pesticidas, herbicidas y fertilizantes^{21,22}.

El nombre comercial de este producto es el fipronil y es utilizado como pesticida en animales.



c) Aditivos industriales: colorantes, acelerantes de procesos de vulcanización y estabilizadores²³.

1.2. Complejos con ligandos pirazólicos

Existen en la bibliografía una gran variedad de pirazoles sustituidos en las posiciones 1, 3, 4 y 5 que modulan la nucleofilidad del nitrógeno en posición 2 y el carácter ácido del protón en posición 1, así como la accesibilidad estérica.

El estudio de la Química de Coordinación de todos estos ligandos pirazólicos ha recibido un especial interés en las dos últimas décadas. Son varios los artículos de revisión publicados en este campo, este es el caso de Mukherjee que publicó un review en el 2000²⁴ ampliando los publicados por La Monica y Ardizzoia en 1997²⁵ y por Trofimenko entre los años 1972-1993²⁶⁻²⁹. En estos trabajos existen descritas un gran número de estructuras cristalinas en las cuales el pirazol se coordina al metal de diferentes maneras (Figura 1.6):

Monodentado: puede coordinarse por el nitrógeno azina si el pirazol se encuentra N-sustituido o por el nitrógeno azol si el ligando está desprotonado (anión pirazolato) aunque hay pocos ejemplos de complejos que contengan ligandos pirazolato con este tipo de coordinación.

Exodidentado: el ligando desprotonado coordina por el nitrógeno azol y por el nitrógeno azina formando puente entre dos centros metálicos.

Endodidentado: el ligando aniónico coordina por los nitrógenos azol y azina a un mismo centro metálico.

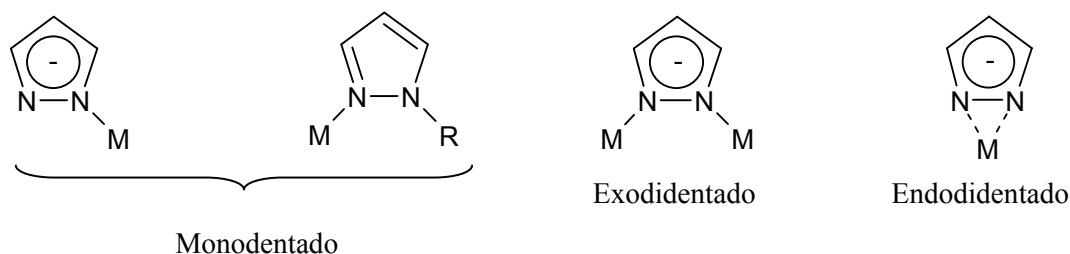


Figura 1.6. Formas de coordinación del pirazol

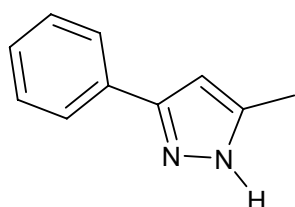
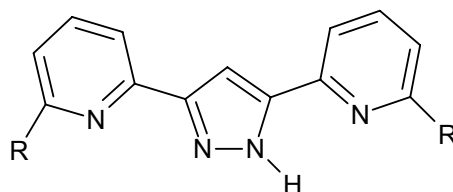
Introducción

A principios de los noventa el grupo de investigación al cual pertenezco decide ensayar nuevos caminos de síntesis para ligandos pirazólicos 3,5-sustituídos, en concreto se centró en la síntesis y caracterización de ligandos pirazólicos que contenían sustituyentes aromáticos (grupos piridilo o fenilo) en posiciones 3 y 5. O bien ligandos que únicamente contenían un anillo aromático y un grupo metilo en estas mismas posiciones (Figura 1.7).

R = H: 3,5-bis-(2-piridil)-*1H*-pirazol (**Hpz0**)

R = H, CH₃: 2-metil-6-(3(5)-(2-piridil)-*1H*-pirazol-5(3)-il)piridina (**Hpz0'**)

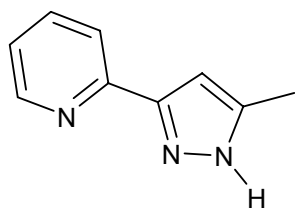
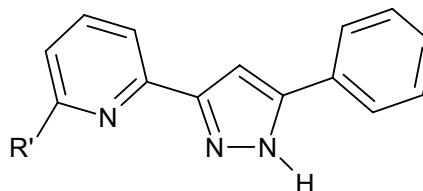
R = CH₃: 3,5-bis[2-(6-metilpiridil)]-*1H*-pirazol (**Hpz0''**)



3(5)-fenil-5(3)-metil-*1H*-pirazol (**Hpz1**)

R' = H: 2-(3(5)-fenil-*1H*-pirazol-5(3)-il)piridina (**Hpz2**)

R' = CH₃: 2-metil-6-(3(5)-fenil-*1H*-pirazol-5(3)-il)piridina (**Hpz2'**)



2-(3(5)-metil-*1H*-pirazol-5(3)-il)piridina (**Hpz3**)

Figura 1.7. Ligandos pirazólicos 3-5-sustituídos con grupos aromáticos

Con estos ligandos se estudió la reactividad con diferentes metales: Mn(II)^{31,32}, Co(II)^{31,33-36}, Ni(II)^{31,33,34,37}, Cu(II)^{31,33,38-42}, Zn(II)^{31,34}, Pd(II)^{43,44}, Cd(II)^{31,34} y Fe(III)³², aunque no de todos los complejos fue posible resolver la estructura cristalina por difracción de Rayos X. Los complejos obtenidos presentan una gran diversidad estructural, obteniéndose desde compuestos mononucleares hasta pentanucleares en los

que el ligando presenta diferentes formas de coordinación (monodentado, bidentado quelato o bidentado puente). A continuación se hará una pequeña descripción de las estructuras cristalinas de los complejos que contienen los ligandos **Hpz0**, **Hpz0'**, **Hpz0''**, **Hpz1**, **Hpz2**, **Hpz2'** y **Hpz3** y se ampliará el estudio al ligando 2-(5(3)-trifluorometil-*1H*-pirazol-3(5)-il)piridina (**Hpz4**), muy similar a **Hpz3** pero con un grupo electroatrayente como el trifluorometilo (Figura 1.8).

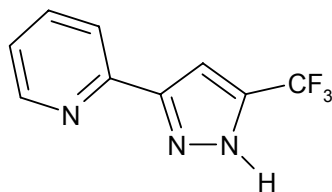


Figura 1.8. 2-(5(3)-trifluorometil-*1H*-pirazol-3(5)-il)piridina (**Hpz4**).

1.2.1. Complejos con el ligando **Hpz0**

Este ligando potencialmente tetradentado que ya se encontraba descrito en la bibliografía⁴⁵, pero con el que nunca se había ensayado su reactividad frente a ningún metal fue motivo de estudio en nuestro grupo de investigación, obteniendo estructuras cristalinas de Ni(II)³¹, Cu(II)³⁸ y Fe(III)³². En la Tabla 1.1 se muestra la fórmula, nuclearidad y geometría entorno al metal de estos tres complejos junto con las estructuras cristalinas encontradas en la bibliografía con este ligando.

Con este ligando existen descritas en la bibliografía veintidós estructuras cristalinas. Las diferentes formas de coordinación de este ligando dependen principalmente de si el ligando es neutro o aniónico.

Cuando el ligando se encuentra desprotonado (**pz0**) coordina de manera exodidentada a dos centros metálicos a través de los cuatro nitrógenos (dos piridínicos y dos pirazólicos). En la Figura 1.9 se puede observar este tipo de coordinación en el catión $[\text{Cu}_2(\text{pz0})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ⁽⁴⁶⁾. También se han descrito estructuras diméricas en la que los dos centros metálicos no son iguales, es el caso de los complejos presentados por Sumio Kaizaki y colaboradores^{47,48}. Aunque la mayoría de estructuras con este ligando son diméricas existen descritos dos tetrameros: uno de Cu(II)⁵⁵ y otro de Fe(III)³². Ambos complejos se pueden considerar como dos estructuras diméricas idénticas unidas

Fórmula	Nuclearidad	Geometría metal
<i>Ligando desprotonado (pz0):</i>		
$[\text{Ni}_2(\text{pz0})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]\text{Cl}_2$ ³¹	dímero	octaédrica
$[\text{Cu}_2(\text{pz0})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ³⁸	dímero	pirámide base cuadrada
$[\text{Cu}_2(\text{pz0})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ⁴⁶	dímero	pirámide base cuadrada
$[\text{Cu}_4(\text{pz0})_4(\text{ClO}_4)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁵	tetrámero	pirámide base cuadrada
$[(\text{hfac})_3\text{Ln}(\mu\text{-pz0})\text{Cr}(\text{acac})_2]$ ⁴⁷	dímero	Cr(III) (octaédrica) Ln(III) (prisma trigonal)
$[(\text{nta})\text{Cr}(\text{pz0})\text{Fe}(\text{picen})]\text{BF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMF}$ ⁴⁸	dímero	Cr(III) (octaédrica) Fe(II) (octaédrica)
$[\text{Fe}_4(\mu\text{-O})_2(\text{NO}_3)_2(\text{pz0})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ³²	tetrámero	octaédrica
$[\{\text{Fe}(\text{NCBH}_3)(\text{py})\}_2(\mu\text{-pz0})_2]$ ⁴⁹	dímero	octaédrica
$[\{\text{Fe}(\text{NCBH}_3)(4\text{-Phpy})\}_2(\mu\text{-pz0})_2]$ ⁵⁰	dímero	octaédrica
$[\{\text{Co}(\text{NCS})(4\text{-Phpy})\}_2(\mu\text{-pz0})_2]$ ⁵¹	dímero	octaédrica
$[\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-pz0})(\text{trpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ⁵²	dímero	octaédrica
$[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pz0})(\text{trpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ⁵²	dímero	octaédrica
<i>Ligando protonado (Hpz0):</i>		
$[\text{Ag}_2(\text{Hpz0})_4](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ ⁵⁵	dímero	pirámide trigonal
$\{[\text{Ag}(\text{Hpz0})](\text{ClO}_4)\}_\infty$ ⁵⁵	polímero	plana trigonal
trans, cis y cis(out),cis	monómero	octaédrica
$[\text{RuCl}_2(\text{Hpz0})(\text{dmsO})_2]$ ⁵³		
out- $[\text{RuCl}(\text{Hpz0})(\text{trpy})]\text{Cl}(\text{PF}_6)$ ⁵⁴	monómero	octaédrica
out- $[\text{Ru}(\text{Hpz0})(\text{trpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ ⁵⁴	monómero	octaédrica
out y in $[\text{Ru}(\text{py})(\text{Hpz0})(\text{trpy})](\text{PF}_6)_2$ ⁵⁴	monómero	octaédrica

nta = nitritotriacetato,

picen = N,N'-bis-(2-piridilmetil)etilendiamina,

hfac = hexafluorometilacetilacetato

Ln(III) = Ce(III), Yb(III), Er(III)

acac = acetilacetato

4-Phpy = 4-fenilpiridina

trpy = 2,2':6'2''-terpiridina

dmsO = dimetilsulfóxido

Tabla 1.1. Estructuras cristalinas con el ligando **Hpz0**

por dos puentes oxo entre los centros metálicos de las dos unidades en el caso de la estructura de Fe(III) o bien por interacciones π - π stacking en la estructura de Cu(II).

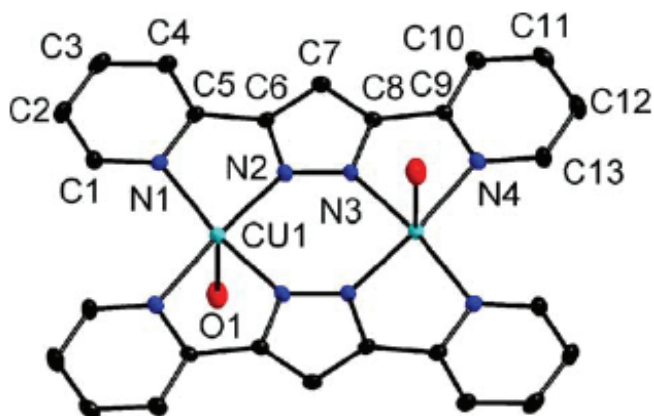
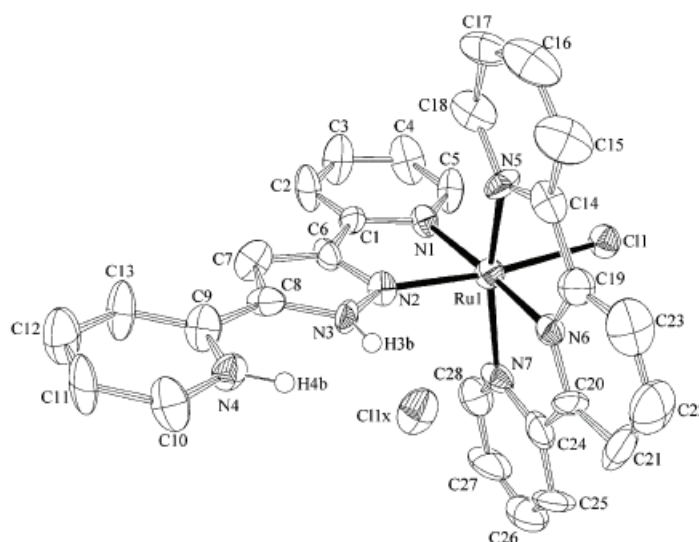


Figura 1.9. Estructura cristalina del catión $[\text{Cu}_2(\text{pz0})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. El ligando coordina por sus cuatro N de manera exodidentada⁴⁶.

Cuando el ligando se encuentra protonado (**Hpz0**) éste actúa principalmente como bidentado quelato, coordinándose al metal a través de un nitrógeno pirazólico y uno piridínico, dando lugar, principalmente, a estructuras monoméricas como la presentada en la Figura 1.10. Existe descrito en la bibliografía un dímero de Ag(I) con estequiometría $[\text{Ag}_2(\text{Hpz0})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ ⁵⁵. El cual se puede describir como dos unidades monoméricas unidas por puentes de hidrógeno intermoleculares entre el N de la piridina no coordinada y el hidrógeno del grupo pirazol.

Figura 1.10. Estructura cristalina de out- $[\text{RuCl}(\text{Hpz0})(\text{trpy})]\text{Cl}(\text{PF}_6)$. El ligando pirazólico actúa como bidentado quelato.



Por último, únicamente se ha encontrado una estructura que contiene el ligando **Hpz0** actuando como tridentado, coordinándose por dos nitrógenos piridínicos y un

nitrógeno pirazólico. Es el caso de la estructura de Ag(I) $\{[Ag(\text{Hpz0})](\text{ClO}_4)\}_\infty$ descrita por Munakata⁵⁵. Cada ligando coordina a dos centros metálicos, a uno de ellos de forma bidentada a través del N pirazólico y de uno de los N piridínicos, y al otro centro metálico por el otro N piridínico, dando lugar a una estructura polimérica. Esta estructura se presenta en la Figura 1.11.

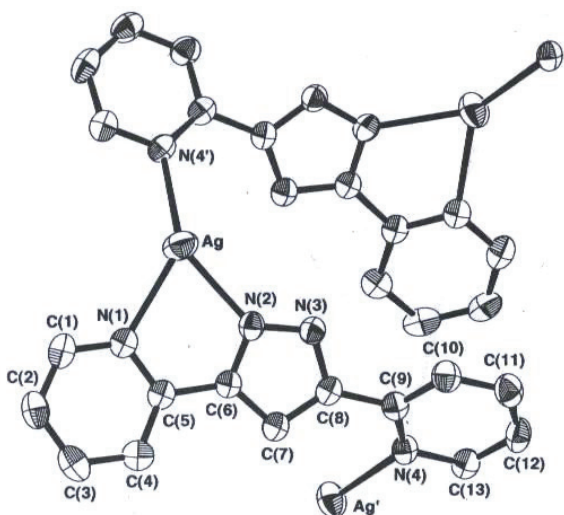
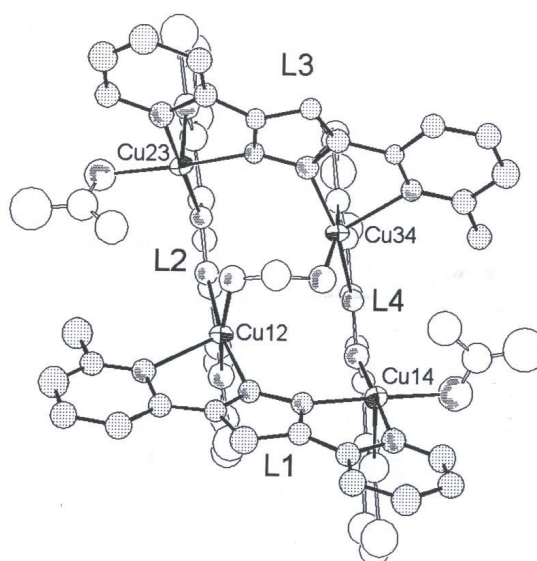


Figura 1.11. Catión polimérico $\{[Ag(\text{Hpz0})]^+\}_\infty$. La Ag^+ tiene una estructura trigonal plana distorsionada coordinándose a 3 N.

1.2.2. Complejos con el ligando Hpz0'

Este ligando muy similar al anterior, pero con un grupo metilo como sustituyente en la posición *orto* de una de las piridinas, contiene cuatro nitrógenos como átomos dadores (dos piridínicos y dos pirazólicos). La única estructura cristalina descrita con este ligando es un complejo de Cu(II), $[Cu_4(\mu\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)_2(\text{pz0}')_4](\text{NO}_3)^{4-}$ obtenida en nuestro grupo de investigación. La estructura cristalina consiste en un anión nitrato y un catión $[Cu_4(\mu\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)_2(\text{pz0}')_4]^+$ unidos por fuerzas iónicas. El catión es un tetrámero de Cu(II) y los ligandos pirazólicos se encuentran desprotonados y coordinados de manera exodidentada a dos centros metálicos. Cada átomo metálico coordina a dos ligandos pirazólicos por un nitrógeno piridínico y uno pirazólico y termina el entorno de coordinación de bipiramide trigonal con un anión nitrato monodentado en dos de los Cu(II) y con un nitrato puente entre los dos Cu(II) restantes. (Ver figura 1.12).

Figura 1.12. Estructura cristalina del catión $[\text{Cu}_4(\mu\text{-NO}_3)(\text{NO}_3)_2(\text{pz0}')_4]^+$. Cada Cu(II) está coordinado a dos ligandos **pz0'** y un NO_3^- .



1.2.3. Complejos con el ligando **Hpz0''**

Al igual que los dos ligandos anteriores, **Hpz0''** contiene 4 átomos de N como átomos dadores (2 piridínicos y dos pirazólicos). Pero a diferencia de **Hpz0** y **Hpz0'**, este ligando está sustituido por un grupo metilo en la posición *orto* de cada una de las piridinas. Las estructuras cristalinas que se describen en la bibliografía de complejos que contienen este ligando se presentan en la Tabla 1.2.

Fórmula	Nuclearidad	Geometría metal
$[\text{Co}_5(\text{OAc})_8(\text{pz0}'')_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{36}$	pentanuclear	octaédrica pirámide base cuadrada
$[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\text{pz0}'')(\text{trpy})_2](\text{BF}_4)_2^{56}$	dímero	octaédrica
$[\text{Ru}_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{pz0}'')(\text{trpy})_2](\text{PF}_6)_2^{56}$	dímero	octaédrica
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{pz0}'')(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)^{57}$	dímero	octaédrica
$[\text{Ru}_2(\text{NO}_3)_2(\text{pz0}'')(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)^{57}$	dímero	octaédrica
$[\text{Ru}_2(\text{pz0}'')(\text{H}_2\text{O})_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{ClO}_4)_3^{57}$	dímero	octaédrica
$[\text{Ru}_2(\text{NO}_2)_2(\text{pz0}'')(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{ClO}_4)^{57}$	dímero	octaédrica
$[\text{Ru}_2(\text{pz0}'')(\text{CH}_3\text{CN})_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2](\text{PF}_6)_2(\text{BF}_4)^{57}$	dímero	octaédrica

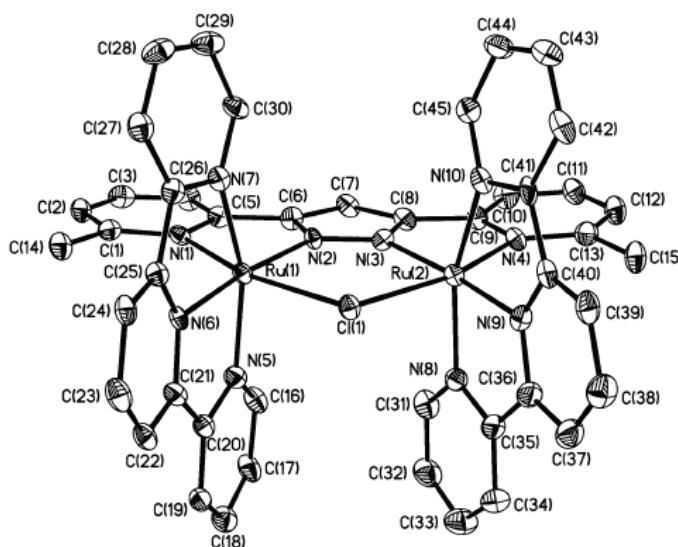
(trpy = 2,2',2''-terpiridina)

($\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$ = η^6 -*p*-cimeno)

Tabla 1.2. Estructuras cristalinas con el ligando **Hpz0''**

En las ocho estructuras descritas el ligando **pz0''** es aniónico y coordina de manera exodidentada a dos centros metálicos. Con este ligando se ha estudiado la reactividad con Ru(II) y Co(II). Catalano y colaboradores han sintetizado y caracterizado los complejos díméricos de Ru(II)^{56,57}, en los cuales el entorno del metal siempre es octaédrico y la coordinación del ligando a cada metal se realiza por un N pirazólico y uno piridínico (Figura 1.13).

Figura 1.13. Estructura cristalina del catión $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})(\text{pz0}'')(\text{trpy})_2]^{2+}$. Los dos átomos de Ru(II) presentan una estructura octaédrica distorsionada.



La estructura cristalina del complejo $[\text{Co}_5(\text{OAc})_8(\text{pz0}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{36}$ ha sido resuelta en el grupo de investigación al cual pertenezco. Se trata de un compuesto pentanuclear de Co(II). El entorno del metal no es el mismo en los cinco Co(II). Cuatro de ellos son pentacoordinados y el quinto tiene un entorno octaédrico. Los cuatro primeros están coordinados a un ligando vía Npz y Npy, dos de ellos terminan la coordinación con una molécula de H_2O , un acetato monodentado y un acetato bidentado que forma puente entre cada uno de estos Co(II) y el cobalto octaédrico. Los otros dos Co(II) terminan la coordinación con tres acetatos, dos bidentados y uno tridentado. El Co(II) octaédrico está coordinado a seis aniones acetato, cuatro bidentados y dos tridentados. En la Figura 1.14 se puede observar esta estructura.

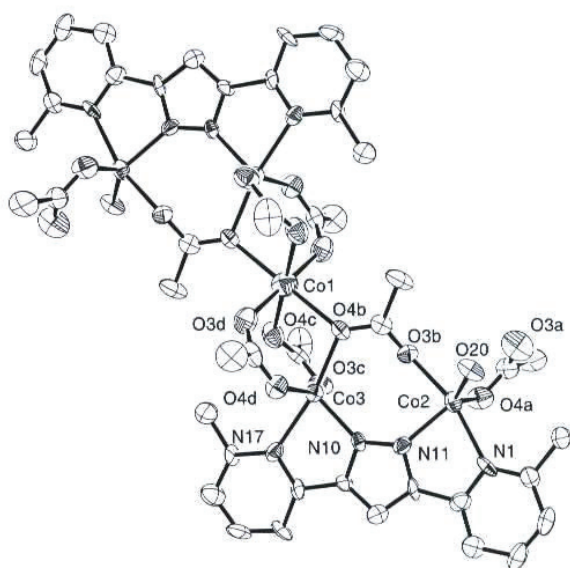


Figura 1.14. Compuesto pentanuclear con fórmula $[\text{Co}_5(\text{OAc})_8(\text{pz0}'')_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

El complejo presenta una estructura romboide con un Co(II) en el centro de la figura y el resto en los vértices.

1.2.4. Complejos con el ligando Hpz1

Este ligando a diferencia de los anteriormente descritos sólo contiene dos nitrógenos pirazólicos como átomos dadores. Aunque en el grupo se ha ensayado la reactividad de este ligando con diferentes metales, hasta el momento no ha sido posible la resolución de ninguna estructura cristalina. Aun así en la bibliografía se encuentran descritas estructuras con nuclearidades muy diversas (Tabla 1.3).

Fórmula	Nuclearidad	Geometría metal
<i>Ligando desprotonado (pz1):</i>		
$[\text{Au}(\mu\text{-pz1})_3]^{58}$	trímero	lineal
$[\text{Zn}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})(\text{pz1})_2]_6^{59}$	dodecámero	tetraédrica
$[\{\text{Tl}_4(\text{OH})(\text{pz1})_3\}_n]^{60}$	polímero	tetraédrica
<i>Ligando protonado (Hpz1):</i>		
$[\text{Ru}(\mu\text{-Cl})(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{Hpz1})_2]^{61}$	dímero	octaédrica
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OH})\text{Cl}_2(\text{Hpz1})_4]^{62}$	dímero	bipiramide trigonal distorsionada

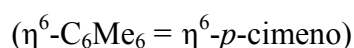


Tabla 1.3. Estructuras cristalinas con el ligando **Hpz1**

Introducción

Con este ligando existen descritas cinco estructuras cristalinas. En tres de ellas el ligando es aniónico y en las dos restantes el ligando es neutro. Cuando el ligando se encuentra desprotonado coordina de manera exodidentada a dos centros metálicos formando complejos con nuclearidades muy diversas (trímero, dodecámero y polímero). En la Figura 1.15 se presenta la estructura cristalina del complejo $[\text{Zn}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})(\text{pz1})_2]_6^{59}$.

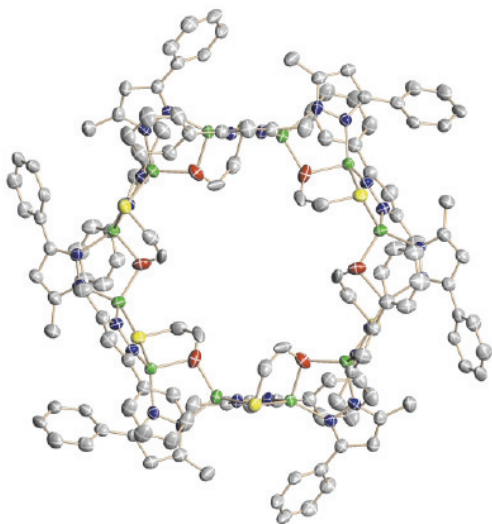
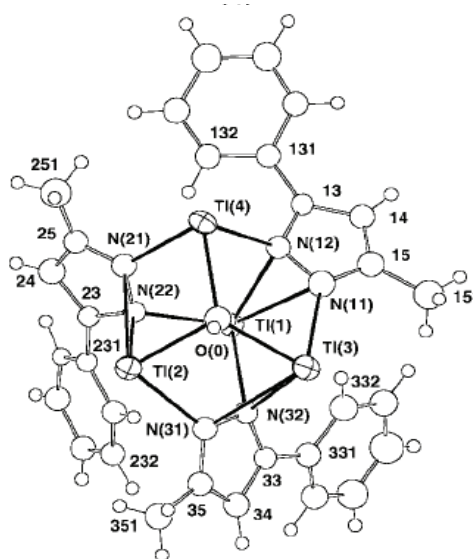


Figura 1.15. Macrometalociclo con fórmula $[\text{Zn}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})(\text{pz1})_2]_6$. Donde existen doce cationes de Zn^{2+} .

En el complejo $[\{\text{Tl}_4(\text{OH})(\text{pz1})_3\}_n]^{60}$ el ligando se encuentra desprotonado y coordina de dos maneras diferentes: exodidentada uniéndose a dos centros metálicos diferentes y endodidentada uniéndose a otro metal, de esta manera un mismo ligando está coordinado a tres centros metálicos. Esta estructura polimérica está formada por diferentes unidades que se unen mediante interacciones entre metales (Figura 1.16).

Figura 1.16. Estructura polimérica con fórmula $[\{\text{Tl}_4(\text{pz1})_3(\text{OH})\}_n]$. El mismo ligando actúa de manera exodidentada y endodidentada uniéndose a tres centros metálicos.



En los complejos donde el ligando **Hpz1** es neutro el pirazol coordina de forma monodentada por su nitrógeno azol a un centro metálico como se observa en la Figura 1.17.

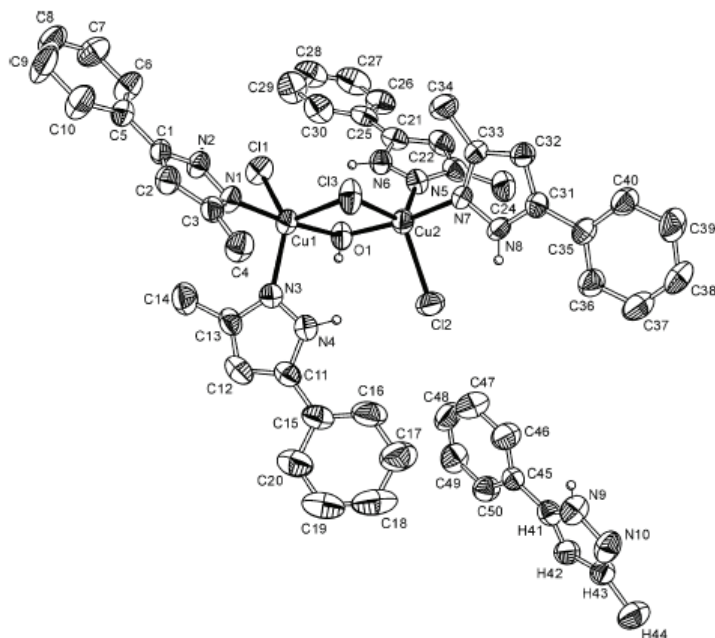


Figura 1.17. Compuesto dinuclear con fórmula $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OH})\text{Cl}_2(\text{Hpz1})_4]$. Los ligandos pirazólicos actúan como monodentados.

1.2.5. Complejos con el ligando Hpz2

El ligando **Hpz2** contiene tres átomos dadores, dos nitrógenos pirazólicos y uno piridínico. Con este ligando, las únicas estructuras cristalinas estudiadas son las descritas en nuestro grupo de investigación (Tabla 1.4).

Fórmula	Nuclearidad	Geometría metal
<i>Ligando desprotonado (pz2):</i>		
$[\text{Cu}(\text{pz2})_2]^{33}$	monómero	plano-cuadrada
<i>Ligando protonado (Hpz2):</i>		
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{Hpz2})](\text{NO}_3)^{40}$	monómero	bipiramide trigonal
$[\text{PdCl}_2(\text{Hpz2})]^{44}$	monómero	plano-cuadrada
$[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{Hpz2})_2]\text{Cl}^{35}$	monómero	octaédrica
$[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{Hpz2})_2][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Hpz2})_2]\text{Cl}_3^{37}$	dos monómeros	octaédrica

Tabla 1.4. Estructuras cristalinas con el ligando **Hpz2**

En todos los casos los compuestos encontrados son monómeros. Existe también una sal doble $[\text{NiCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{Hpz2})_2][\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Hpz2})_2]\text{Cl}_3$ ³⁷ formada por dos cationes diferentes, ambos con el mismo centro metálico pero diferentes entornos de coordinación. Unidos por puentes de hidrógeno entre las aguas y los aniones Cl⁻. El ligando **Hpz2** en todos los complejos se une de manera bidentada quelato a través de un N pirazólico y un N piridínico. En la Figura 1.18 se presenta una estructura en la que el ligando **Hpz2** es neutro y en la Figura 1.19 una estructura donde el ligando es aniónico.

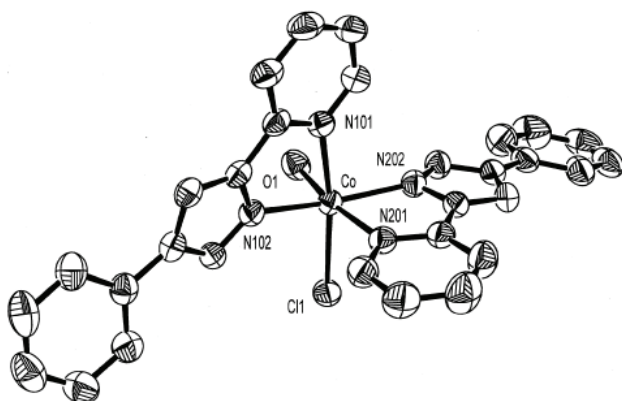
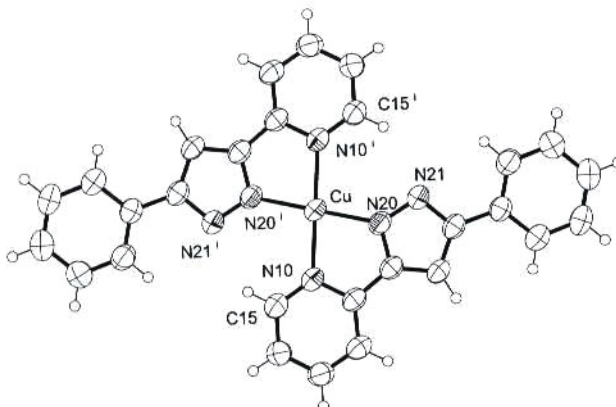


Figura 1.18. Cation mononuclear con fórmula $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{Hpz2})_2]^+$.

El Co(II) presenta una geometría octaédrica coordinándose a un Cl⁻, una molécula de agua y dos ligandos Hpz2 vía Npz y Npy.

Figura 1.19. Compuesto mononuclear con fórmula $[\text{Cu}(\text{pz2})_2]$.

El ligando coordina de manera bidentada por el N-piridínico y el N-pirazólico. La geometría alrededor del Cu(II) es plano-cuadrada.



1.2.6. Complejos con el ligando Hpz2'

Ligando muy similar al anterior pero con un grupo metilo en la posición *orto* de la piridina. **Hpz2'** contiene 3 nitrógenos como átomos dadores (dos pirazólicos y uno piridínico). Los únicos cristales aptos para la resolución por difracción de Rayos X son los obtenidos en nuestro grupo de investigación con Ni(II)³⁷ y Pd(II)⁴³.

El complejo de Ni(II) consiste en una estructura monomérica con estequiometría $[\text{Ni}(\text{Hpz2}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$ ³⁷. El metal presenta un entorno de coordinación octaédrico

formado por dos ligandos **Hpz2'** que coordinan al Ni(II) a través de un nitrógeno pirazólico y uno piridínico y dos moléculas de agua. (Figura 1.20).

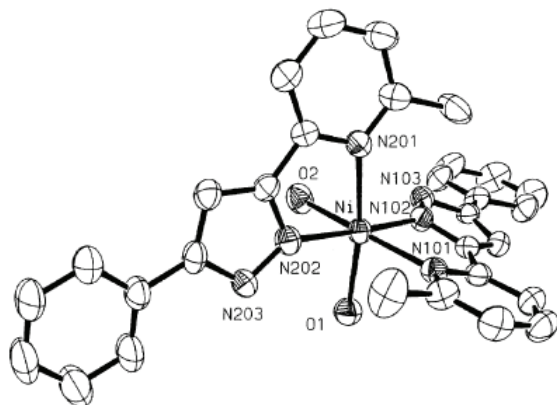
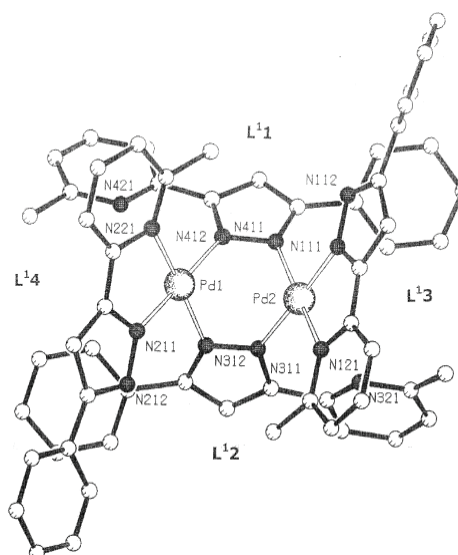


Figura 1.20. Cation mononuclear con fórmula $[\text{Ni}(\text{Hpz2}')_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. El ligando coordina de manera bidentada quelato.

Con Pd(II), sin embargo, se ha obtenido un dímero con estequiometría $[\text{Pd}_2(\text{pz2}')_2(\text{Hpz2}')_2]$. La estructura contiene cuatro ligandos que coordinan a los metales de manera diferente. Dos de estos se encuentran desprotonados y coordinados de manera exodidentada por los dos nitrógenos pirazólicos a dos centros metálicos diferentes mientras que los otros dos (**Hpz2'**) se encuentran protonados y actúan como ligando bidentado quelato coordinándose por un nitrógeno pirazólico y uno piridínico a cada uno de los Pd(II) (Figura 1.21). El entorno de los dos centros metálicos es plano-cuadrado formado por los cuatro ligandos pirazólicos.

Figura 1.21. Compuesto dinuclear de Pd(II) con fórmula $[\text{Pd}_2(\text{pz2}')_2(\text{Hpz2}')_2]$. El Pd(II) presenta una estructura plano-cuadrada. Dos de los ligandos pirazólicos actúan de forma exodidentada y los otros dos como bidentados quelato

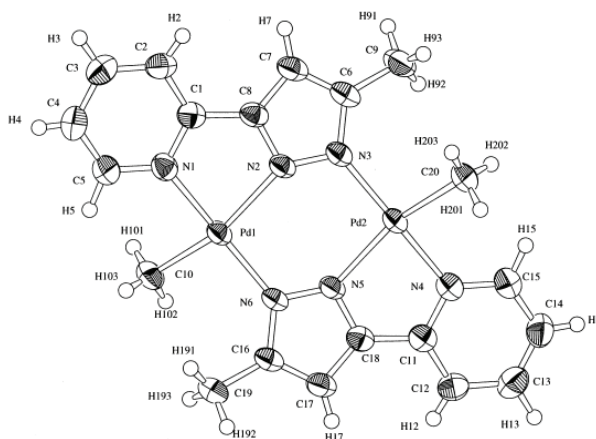


1.2.7. Complejos con el ligando Hpz3

El ligando **Hpz3** contiene tres nitrógenos como átomos dadores. En la bibliografía sólo existe una estructura cristalina con este ligando $[\text{PdMe}(\text{pz3})]_2$, descrita por Akiharu

Satake⁶³. Se trata de un dímero de Pd(II). Los dos centros metálicos están unidos por dos ligandos **pz3** que coordinan de manera exodidentada. En este caso los dos ligandos actúan como tridentados, coordinando a un Pd(II) de manera bidentada quelato por un Npz y un Npy y al otro centro metálico por el Npz restante. La coordinación plano cuadrada alrededor de los dos paladios acaba con un metilo (Figura 1.22).

Figura 1.22. Compuesto dimérico con fórmula [PdMe(pz3)]₂. Los ligandos actúan como tridentados coordinándose a dos centros metálicos.



1.2.8. Complejos con el ligando Hpz4

Este ligando, muy similar a **Hpz3**, pero con un grupo electroatrayente (CF₃) como sustituyente, contiene tres nitrógenos como átomos dadores (uno piridínico y dos pirazólicos). Las estructuras cristalinas descritas en la bibliografía con este ligando se muestran en la Tabla 1.5.

Fórmula	Nuclearidad	Geometría metal
[Ir(pz4)(dfpz) ₂] ⁶⁴	monómero	octaédrica
[Ir(pz4)(dpqx) ₂] ⁶⁵	monómero	octaédrica
[Os(pz4) ₂ (PPh ₂ Me) ₂] ⁶⁶	monómero	octaédrica
[Os(pz4) ₂ (CO) ₂] ⁶⁷	monómero	octaédrica
[Ru(pz4) ₂ (CO) ₂] ⁶⁷	monómero	octaédrica
[B(ph) ₂ (pz4)] ⁶⁸	monómero	tetraédrica

dfpzH = (2,4-difluorofenil)pirazol

dpqx = 2,3-difenilquinoxalina

Ph = fenilo

Me = metilo

Tabla 1.5. Estructuras cristalinas con el ligando **Hpz4**

En todos los casos los complejos obtenidos con este ligando son monómeros y el ligando aniónico actúa como bidentado quelato coordinándose al metal por un nitrógeno pirazólico y uno pirídínico. Como se observa en la Figura 1.23.

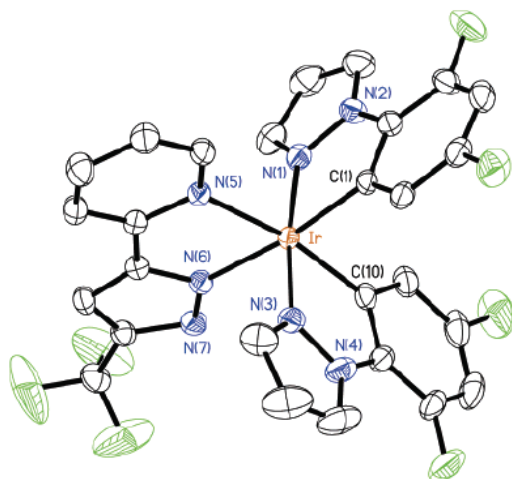


Figura 1.23. Complejo mononuclear con fórmula $[\text{Ir}(\text{pz4})(\text{dfpz})_2]$.

Siguiendo con el estudio de ligandos pirazólicos sustituidos con grupos aromáticos en posición 3 y/o 5, en este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y reactividad frente a Pd(II) y Pt(II) de nuevos ligandos pirazólicos 1,3,5-sustituidos, en particular aquellos que tienen en posición 3 y/o 5 anillos aromáticos y se ha incluido la sustitución en posición N1 de grupos alcanos o hidroalcanos con la finalidad de aumentar la solubilidad de los complejos formados con estos ligandos, en particular, en disolventes orgánicos.

En la bibliografía sólo se encuentran descritos 3 ligandos de los que serán utilizados en este trabajo: 1-octil-5-fenil-3-(2-piridil)pirazol (**L2a**), 2-(5-metil-1-octil-*1H*-pirazol-3-il)piridina (**L3a**) y 2-(1-octil-5-trifluorometil-*1H*-pirazol-3-il)piridina (**L4a**)⁶⁹. Con estos ligandos Werner R. Thiel y colaboradores han estudiado la reactividad con Mo(VI) obteniendo complejos con estequiometría $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{L2a}, \text{L3a}$ y L4a) que fueron utilizados como catalizadores en la reacción de epoxidación de olefinas⁶⁹.

1.2.9. Complejos con ligandos pirazólicos monodentados y ligandos cloruro.

Un ligando 1,3,5-pirazólico sustituido por grupos sin átomos dadores o con átomos dadores con poca afinidad por el metal sólo puede coordinar por el nitrógeno del pirazol de manera monodentada a través del N azina. Éste es el caso de los complejos

Introducción

$[MCl_2(Npz)_2]$ ($M = Pd(II)$ o $Pt(II)$). De estos complejos existen dos isómeros según la disposición de los dos ligandos cloruro o pirazólico: *cis* o *trans*. El isómero termodinámicamente más estable ya que minimiza los impedimentos estéricos es el *trans*- $[MCl_2(Npz)_2]$. En la bibliografía solamente se encuentran descritas estructuras cristalinas de $Pd(II)$ del isómero *trans* mientras que si las estructuras son de platino(II) hay descritas estructuras del isómero *cis* y del isómero *trans*. (Figura 1.24).

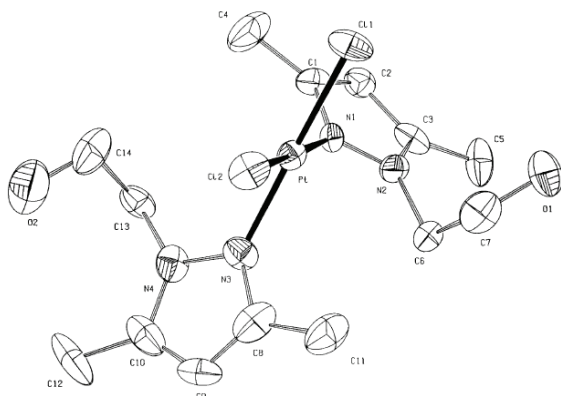


Figura 1.24. Estructura del complejo *cis*- $[PtCl_2(HL)_2]$ HL = 1-(2-hidroxiethyl)-3,5-dimetilpirazol.

En la mayoría de estos complejos que contienen ligandos pirazólicos N1-sustituidos la disposición coplanar de los cloruros, de los anillos pirazólicos y de las cadenas en posición N1 no es posible por impedimentos estéricos. En consecuencia los anillos pirazólicos se suelen colocar fuera del plano definido por el núcleo $[MCl_2(Npz)_2]$. Esto es posible gracias a la libre rotación del ligando pirazólico alrededor del enlace $M-N^{70}$. Puede ocurrir que esta libre rotación se vea impedida por ligandos voluminosos dando lugar a dos especies isoméricas en solución: *syn* y *anti*. La diferencia entre estos dos isómeros es la disposición en el espacio de los ligandos como se puede observar en la Figura 1.25.

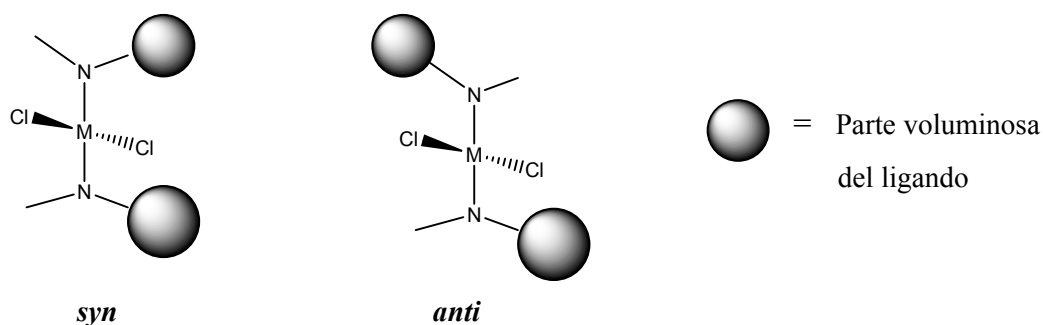


Figura 1.25. Representación de los isómeros *syn* y *anti*

La proporción de cada uno de los isómeros en disolución puede variar en función de los sustituyentes del anillo pirazólico y de la longitud de la cadena en posición N1. El isómero *anti* suele minimizar las interacciones estéricas por lo cual la cristalización de este isómero suele ser más favorable⁷¹.

En nuestro grupo de investigación se llevó a cabo un estudio de la influencia del sustituyente en posición N1 en la obtención de los isómeros *cis*, *trans* y *syn*, *anti*. En particular se estudiaron los ligandos (Figura 1.26): *1-hidroxi*alquilpirazol⁷²: (1-hidroximetilpirazol (**hl**¹), 1-(2-hidroxietil)pirazol (**hl**²), 1-(3-hidroxipropil)pirazol (**hl**³)), *1-hidroxi*alquil-3,5-dimetilpirazol⁷³: (1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol (**HL**¹), 1-(2-hidroxietil)-3,5-dimetilpirazol (**HL**²) y 1-(3-hidroxipropil)-3,5-dimetilpirazol (**HL**³)) y *N*₁-poliéter-3,5-dimetilpirazol⁷⁴: (1-(2-metoxietoximetilo)-3,5-dimetilpirazol (**L**¹), 1-[2-(2-metoxietoximetoxi)etilo]-3,5-dimetilpirazol (**L**²) y 1-[2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etilo]-3,5-dimetilpirazol (**L**³)) y su reactividad con Pd(II) obteniéndose en todos los casos complejos *trans*-[PdCl₂(L)₂] (L = **hl**, **HL** y **L**). Mediante estudios de RMN de ¹H se observó la presencia de los dos diastereoisómeros conformacionales en solución *syn* y *anti*. Con estos estudios se llegó a concluir que la proporción de los isómeros obtenidos sólo dependía de los factores estéricos de la cadena en posición N₁ ya que únicamente se observó variación en la proporción de los regioisómeros cuando se utilizaron cadenas alquílicas de mayor longitud. En concreto sólo se observó un aumento en la proporción del regioisómero *anti* a partir de complejos con cadenas coordinadas a N1 de más de 4 átomos. También se pudo concluir que la sustitución de las posiciones tres y cinco del anillo pirazólico por grupos metilos no afectaban la proporción de los isómeros obtenidos (Tabla 1.6).

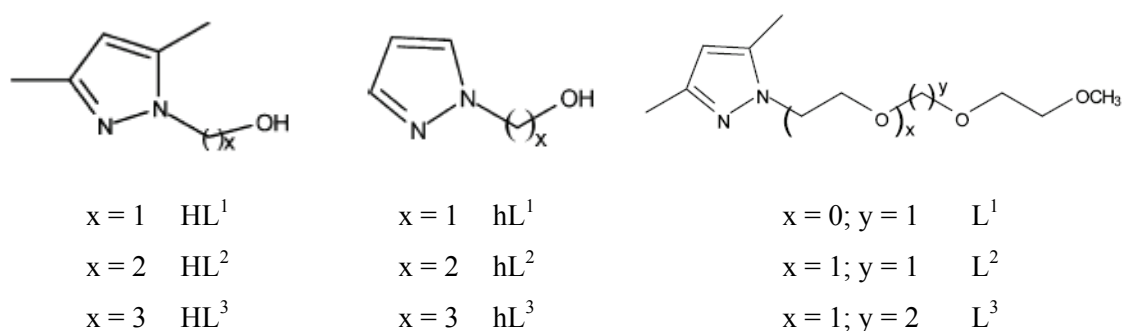


Figura 1.26. Ligandos N1-hidroxi alquilpirazol y N1-poliéterpirazol

	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (ligando) ₂]
	<i>syn:anti</i>
1-hidroximetilpirazol (hl ¹)	1:1
1-(2-hidroxietil)pirazol (hl ²)	1:1
1-(3-hidroxipropil)pirazol (hl ³)	1:1
1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol (HL ¹)	1:1
1-(2-hidroxietil)-3,5-dimetilpirazol (HL ²)	1:1
1-(3-hidroxipropil)-3,5-dimetilpirazol (HL ³)	1:1
1-(2-metoxietoximetilo)-3,5-dimetilpirazol (L ¹)	1:1
1-[2-(2-metoxietoximetoxi)etilo]-3,5-dimetilpirazol (L ²)	0.8:1
1-[2-[2-(2-metoxietoxi)-etoxi]etilo]-3,5-dimetilpirazol (L ³)	0.7:1

Tabla 1.6. Proporciones obtenidas de los conformómeros *syn/anti* según el ligando

Con los ligandos **HL**¹ y **HL**² se realizó un estudio similar pero utilizando como productos de partida complejos de platino(II). En este caso se obtuvieron los isómeros *cis* y *trans* con fórmula [PtCl₂(HL)₂] (HL = **HL**¹ y **HL**²). La obtención de uno u otro isómero (o la proporción entre ellos cuando se formaban los dos en una misma síntesis) dependía del compuesto de Pt(II) de partida y de las condiciones de reacción⁷¹.

1.2.10. Complejos de Pd(II) con ligandos alilo.

Los complejos de paladio(II) con ligandos alilo están abriendo nuevas vías de investigación principalmente destinadas a la catálisis de sustratos orgánicos y en concreto aquellos procesos que implican un ataque nucleofílico al intermedio organometálico η^3 -alilpaladio^{75,76}.

Este tipo de ligandos muestran normalmente una coordinación η^3 al centro metálico, el cual puede presentar un sistema fluxional directamente relacionado con el ligando alilo o bien con los ligandos auxiliares que coordinan al centro metálico. En este proceso existe un cambio de los grupos *syn-anti* interconvirtiéndose los dos isómeros. Esto se explica por un proceso η^3 - η^1 - η^3 (Figura 1.27) que en muchos casos puede llegar a ser selectivo debido a factores estéricos o electrónicos, por ejemplo existe una gran

influencia del efecto *trans*, favoreciendo la abertura del carbono del alilo situado en la posición *trans* del ligando que contiene el átomo dador N⁷⁷.

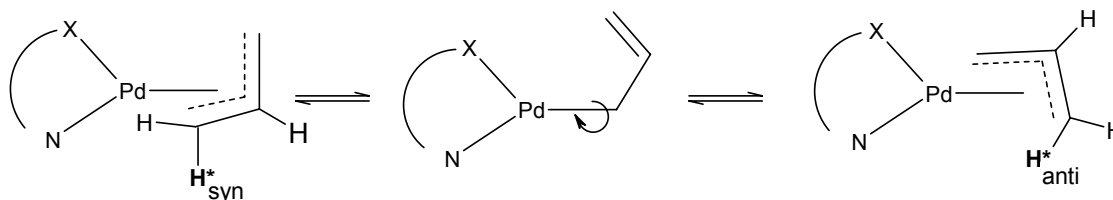


Figura 1.27. Mecanismo por el cual se intercambian los protones *syn* y *anti* (**H***). X = átomo donador

Cálculos teóricos explican el mecanismo de isomerización $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ de los complejos alilpalaodio, llegando a la conclusión que en este proceso se ve implicada la coordinación de una molécula de disolvente o bien de un ligando auxiliar⁷⁸. Otro proceso dinámico común en este tipo de complejos, principalmente en aquellos que contienen ligandos N-dadores es la rotación del grupo alilo. En muchos casos es posible observar estos dos procesos. Dependiendo de la simetría de la molécula, la aparente rotación se observa como un intercambio y/o un proceso de isomerización *syn-syn*, *anti-anti*. Diferentes mecanismos se han propuesto para la aparente rotación pudiéndose clasificar en dos grupos:

- 1) Mecanismo asociativo que implica un intermedio pentacoordinado formado por la coordinación del disolvente, del anión u otras moléculas⁷⁹.
- 2) Mecanismo disociativo que implica la formación de un intermedio tricoordinado en forma de T, después de la disociación parcial de un ligando bidentado, normalmente implicando la rotura de un enlace Pd-N⁸⁰.

En muchos casos se explica que un ligando de mayor basicidad hace que la aparente rotación sea más difícil mientras que si se aumenta el efecto estérico del ligando N-donador se facilita el proceso.

1.2.11. Aplicaciones de complejos con ligandos pirazólicos

En la bibliografía se encuentran descritas numerosas aplicaciones de complejos con ligandos pirazólicos. Algunas de las más estudiadas se enumeran a continuación:

- a) Extracción de iones metálicos en solución acuosa: Se basa en la facilidad que tienen los ligandos derivados del pirazol por coordinar de forma selectiva a un gran número de iones metálicos. Los estudios en esta área incluyen la extracción en agua de Co(II), Cu(II), Fe(II), Zn(II) y Cd(II)²⁷.
- b) Bioinorgánica: Algunos ejemplos son complejos pirazólicos de Zn(II) que inhiben algunas enzimas en los animales²⁷.
- c) Complejos con ligandos pirazólicos muy similares a los nuestros presentan propiedades electroluminiscentes⁸¹.
- d) Estudios magnéticos como el intercambio de spin entre dos o más centros paramagnéticos^{31,39}.
- e) Catálisis. Dependiendo del metal unido a un ligando pirazólico se pueden catalizar diferentes reacciones⁸², algunos ejemplos son:
 - 1) Hidroboración de vinilarenos con precursores de Rh.
 - 2) Reacción de acoplamiento C-C con catalizadores de Pd.

Los complejos de Pd(II) con ligandos N-alquilpiridilpirazol sintetizados en este trabajo pueden tener interesantes propiedades como catalizadores debido al entorno de coordinación que presenta el metal.

1.3. Complejos de Pd(II) como catalizadores. La reacción de Heck.

Aunque el paladio se considera un metal precioso y se utiliza en joyería, las aplicaciones más importantes del paladio son de naturaleza industrial. El sector de catalizadores es el de mayor y más creciente demanda de paladio, representando en 1999 el 60% de la demanda total de este metal. Además, en las últimas décadas, se ha producido una importante sustitución del platino por el paladio en los catalizadores, principalmente debido al menor coste relativo y a la mayor eficiencia del paladio⁸³.

La reacción de Heck es una de las reacciones más extensamente utilizadas para la formación de enlaces carbono-carbono en síntesis orgánica utilizando como catalizador un complejo de paladio⁸⁴. Es por ello, que existe un gran número de artículos de revisión que abarcan diferentes aspectos de la reacción^{85,86}. Esta reacción consiste en la

vinilación de un haluro de arilo, esta reacción fue explicada por primera vez por Mizoroki y Heck a principios de los años 70⁸⁷ (Figura 1.28).

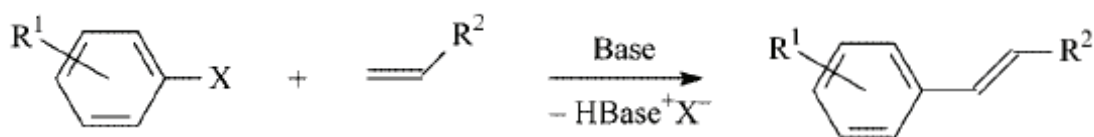


Figura 1.28. Esquema de la reacción de Heck

En las siguientes décadas, diferentes grupos de investigación se han encargado de buscar un catalizador de paladio que fuera activo y estable, el cual proporcionara una síntesis versátil e eficiente. Durante muchos años los sustratos utilizados han sido bromuros de arilo y preferiblemente ioduros de arilo, ya que los catalizadores utilizados para este tipo de sustrato se muestran inactivos para los cloruros de arilo, mucho más interesantes a nivel industrial, más fácilmente disponibles y más baratos que sus análogos de bromuro y ioduro. Por esta razón se han intentado obtener avances en esta dirección, consiguiendo nuevos complejos de paladio que contengan ligandos voluminosos y ricos en electrones (como algunas fosfinas, carbenos y N-heterociclos) con la finalidad de mejorar la actividad catalítica de la reacción. Dentro de este campo las reacciones más estudiadas, normalmente se llevan a cabo en presencia de ligandos fosfina y una base, bajo atmósfera inerte⁸⁸. Con los ligandos-N,N, aunque menos estudiados que los ligandos con P, se han observado muy buenos resultados con elevados TON (turnover number). Siendo catalizadores más interesantes ya que son económicamente más asequibles y menos tóxicos que los ligandos fosfina, además cabe la posibilidad de utilizarlos en medio acuoso. Unos ligandos N-N-donadores particularmente interesantes podrían ser los ligandos piridilpirazol descritos anteriormente (**Hp0**, **Hpz0'**, **Hpz0''**, **Hpz2**, **Hpz2'**, **Hpz3** y **Hpz4**) debido a la diferente coordinación del Npz y del Npy al Pd(II). El N del grupo piridilo proporciona una coordinación blanda al metal al ser un heterociclo N-dador de seis miembros comportándose como un heterociclo π -deficiente, es por ello que este sustituyente actúa como un excelente π -aceptor. Sin embargo el heterociclo pirazol es un heterociclo N-dador de cinco miembros el cual se comporta como π -aceptor mucho más pobre.

2. Objetivos

Esta Tesis Doctoral está enmarcada dentro de la línea de investigación iniciada en el año 1997 por el grupo de investigación al cual pertenezco y encaminada al estudio de la coordinación de los derivados pirazólicos sustituidos en posición N₁. En concreto los objetivos planteados en este trabajo son:

- Sintetizar nuevos ligandos pirazólicos 1,3,5-sustituidos, en concreto aquellos que están sustituidos en posición 3 y 5 por grupos fenil, metil, piridil y/o trifluorometil y en posición 1 por grupos alquil (etil, octil) o hidroxialquil.
- Optimizar las condiciones sintéticas, a fin de obtener ligandos pirazólicos sustituidos en posición N₁ de forma regioselectiva.
- Estudiar mediante métodos de cálculo la reacción de alquilación de la posición N₁ del pirazol para racionalizar los resultados experimentales.

Objetivos

- Caracterizar todos los ligandos sintetizados por análisis elemental, espectroscopias de IR y de resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas.
- Ensayar la reactividad de estos ligandos con Pd(II) y Pt(II) utilizando diferentes productos de partida como $[\text{MCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (M = Pd(II) y Pt(II)) y K_2PtCl_4 , así como diferentes proporciones M:L.
- Estudiar la reactividad de algunos de los complejos de Pd(II) obtenidos en el apartado anterior frente a otros ligandos monodentados (piridina y trifenilfosfina) a fin de cambiar el entorno de coordinación del metal.
- Estudiar la rotación M-N (M = Pd(II) y Pt(II)) en estructuras tipo $[\text{MCl}_2\text{L}_2]$ (L = sustituyente pirazólico cuyo único átomo dador sea un Npz) variando los sustituyentes en posiciones 1, 3 y/o 5 y el metal.
- Ensayar la reactividad de algunos de los ligandos piridilpirazol (L) sintetizados en este trabajo frente $[\text{PdCl}(\text{alilo})]_2$ con el fin de estudiar la aparente rotación del grupo alilo en estructuras tipo $[\text{Pd}(\eta^3\text{-alilo})\text{L}](\text{BF}_4)$ variando los sustituyentes en posiciones 1 y observando los factores que influyen en ella.
- Caracterizar todos los complejos obtenidos mediante análisis elemental, conductividad, espectroscopia IR, de resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectrometría de masas y difracción de Rayos-X en monocristal siempre que sea posible.
- Ensayar los complejos obtenidos del tipo $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ (L = ligando piridilpirazol) como catalizadores en la reacción de Heck y estudiar la eficiencia catalítica de estos según sea el ligando pirazólico. Estudiar computacionalmente el ciclo catalítico de la reacción.

3. Resultados y discusión

En este apartado se recogen los resultados obtenidos a lo largo del trabajo y se discuten, de manera general, los aspectos más interesantes. Se ha dividido el estudio en cuatro bloques, los cuales engloban todas las publicaciones presentadas en esta Tesis Doctoral.

El primer bloque corresponde a la síntesis y caracterización de ligandos pirazólicos así como el estudio realizado para la obtención de estos ligandos de manera regioselectiva. El segundo apartado se basa en el estudio de la coordinación de algunos de los ligandos pirazólicos sintetizados a Pd(II) y Pt(II). También se ensaya la reactividad de algunos de los complejos de Pd(II) obtenidos frente a ligandos monodentados (piridina y trifenílfosfina). El tercer bloque se sintetizan y caracterizan complejos de Pd(II) unidos a grupos alilos y ligandos pirazólicos con la finalidad de tener complejos con entorno $[\text{PdN}_2(\eta^3\text{-alilo})]$. Y por último, en el cuarto apartado se presenta el estudio de los complejos de paladio(II) $[\text{PdCl}_2\text{L}]$ como catalizadores en la reacción de Heck.

Ligandos

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de ligandos pirazólicos 1,3,5-sustituidos. En particular aquellos pirazoles que tienen grupos metilo, fenilo, piridilo o trifluorometilo en las posiciones 3 y 5 y grupos alquilo o hidroxialquilo en la posición 1. Principalmente en este apartado se discuten los resultados publicados en el *artículo 3* aunque también se incluye la parte correspondiente a la síntesis del ligando de los *artículos 2 y 5*.

Artículo 2. "Synthesis and characterisation of new N1-alkyl-3,5-dipyridylpyrazole derived ligands. Study of their reactivity with Pd(II) and Pt(II)". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358, 2763-2769.

Artículo 3. "Regioselective formation of N-alkyl-3,5-pyrazole derived ligands. A synthetic and computational study". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Branchadell, Vicenç; Ros, Josep. *Tetrahedron* **2005**, 61, 12377-12385.

Artículo 5. “Pd(II) complexes containing N-alkyl-3-pyridine-5-trifluoromethylpyrazole ligands: Synthesis, NMR studies and X-ray crystal structures”. Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; García-Anton, Jordi, Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. Inorganica Chimica Acta. Aceptado

3.1. Presentación de los ligandos

Los ligandos presentados en este trabajo se pueden dividir en dos grupos:

- a) Ligandos pirazólicos N1-alquilo
- b) Ligandos pirazólicos N1-hidroxialquilo

Dentro de estos dos grupos existen ligandos con posibilidad de formar regioisómeros y ligandos que no pueden formar estos isómeros ya que los sustituyentes en posición 3 y 5 son iguales. En la Figura 3.1 se presenta el nombre del ligando junto con las siglas que se utilizarán en el trabajo.

Pirazoles (N1-alquilo)

1-etil-3,5-bis(2-piridil)pirazol (L¹)	} Sin regioisómeros
1-octil-3,5-bis(2-piridil)pirazol (L²)	
1-octil-3-fenil-5-metilpirazol (L1a)	} Posibilidad de formar regioisómeros
1-octil-5-fenil-3-metilpirazol (L1a')	
1-octil-5-fenil-3-(2-piridil)pirazol (L2a)	
1-octil-3-fenil-5-(2-piridil)pirazol (L2a')	
2-(5-metil-1-octil- <i>IH</i> -pirazol-3-il)piridina (L3a)	
2-(1-octil-5-trifluorometil- <i>IH</i> -pirazol-3-il)piridina (L4a)	
1-etil-3-fenil-5-metilpirazol (L1b)	
1-etil-5-fenil-3-metilpirazol (L1b')	
1-etil-5-fenil-3-(2-piridil)pirazol (L2b)	
1-etil-3-fenil-5-(2-piridil)pirazol (L2b')	
2-(1-etil-5-metil- <i>IH</i> -pirazol-3-il)piridina (L3b)	
2-(1-etil-5-trifluorometil- <i>IH</i> -pirazol-3-il)piridina (L4b)	

- 1,5-dimetil-3-fenil-1*H*-pirazol (**L1c**)
 1,3-dimetil-5-fenil-1*H*-pirazol (**L1c'**)
 2-(1-metil-5-fenil-1*H*-pirazol-3-il)piridina (**L2c**)
 2-(2-metil-5-fenil-1*H*-pirazol-3-il)piridina (**L2c'**)
- } Cálculos teóricos

Pirazoles (N1-hidroalquilo):

- 2-(5-fenil-3-piridin-2-il-pirazol-1-il)etanol (**LD**)
 2-(3-fenil-5-piridin-2-il-pirazol-1-il)etanol (**LD'**)
 2-(3-piridin-2-il-5-trifluorometil-pirazol-1-il)etanol (**LD⁴**)

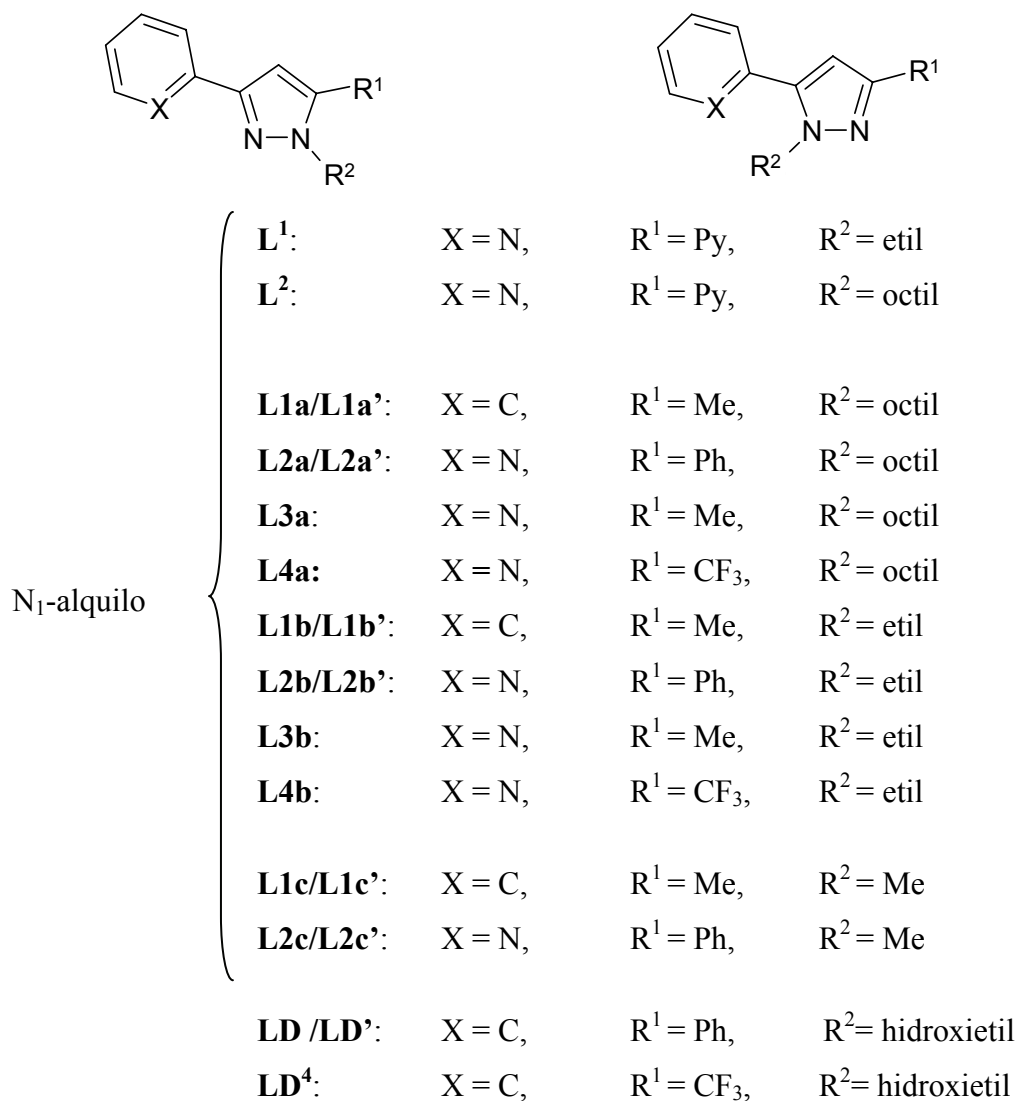


Figura 3.1. Pirazoles 1,3,5-sustituidos

Ligandos

Todos estos ligandos han sido sintetizados y caracterizados por primera vez en este trabajo, excepto **L2a**, **L3a** y **L4a** que ya habían sido descritos en la bibliografía⁶⁹ y los ligandos **LD** y **LD'** que se sintetizaron en nuestro grupo de investigación y se presentaron en un trabajo anterior a éste⁸⁹. Por último **L1c** y **L2c** no fueron sintetizados, simplemente se utilizaron como modelos de **L1b** y **L2b** en los cálculos teóricos, ya que la utilización de una cadena alquílica más corta facilitaba el estudio computacional, pudiendo extrapolar los resultados obtenidos por cálculos teóricos a los ligandos sintetizados.

Antes de empezar el estudio de estos ligandos se hará una recopilación de los métodos sintéticos de los ligandos precusores. Todos los ligandos 1,3,5-sustituídos tienen como ligandos precusores diferentes β -dicetonas. Y es a partir de estos precusores que la ruta sintética para los ligandos N1-alquilo o N1-hidroalquilo es diferente (Ver Figura 3.2).

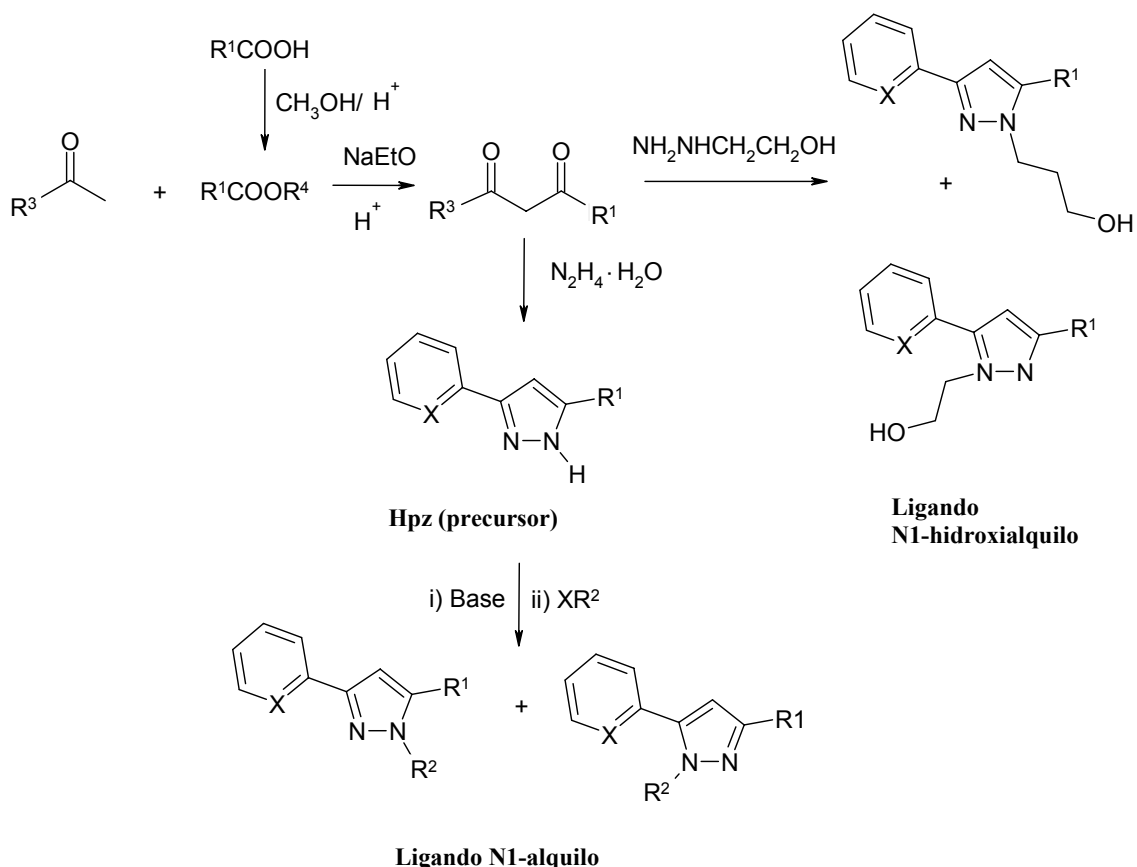


Figura 3.2. Esquema sintético de los ligandos 1,3,5-sustituídos

3.2. Ligandos precursores

3.2.1. Métodos sintéticos para la obtención de las β -dicetonas

En este trabajo se han sintetizado y utilizado como ligandos precursores cinco β -dicetonas, de las cuales dos (**β -diona 0** y **β -diona 2**) han sido sintetizadas y caracterizadas por primera vez en nuestro grupo de investigación^{35,90}. Mientras que la **β -diona 1**, **β -diona 3** y **β -diona 4** ya habían sido descritas con anterioridad en la bibliografía^{69,91,92} (Ver Figura 3.3).

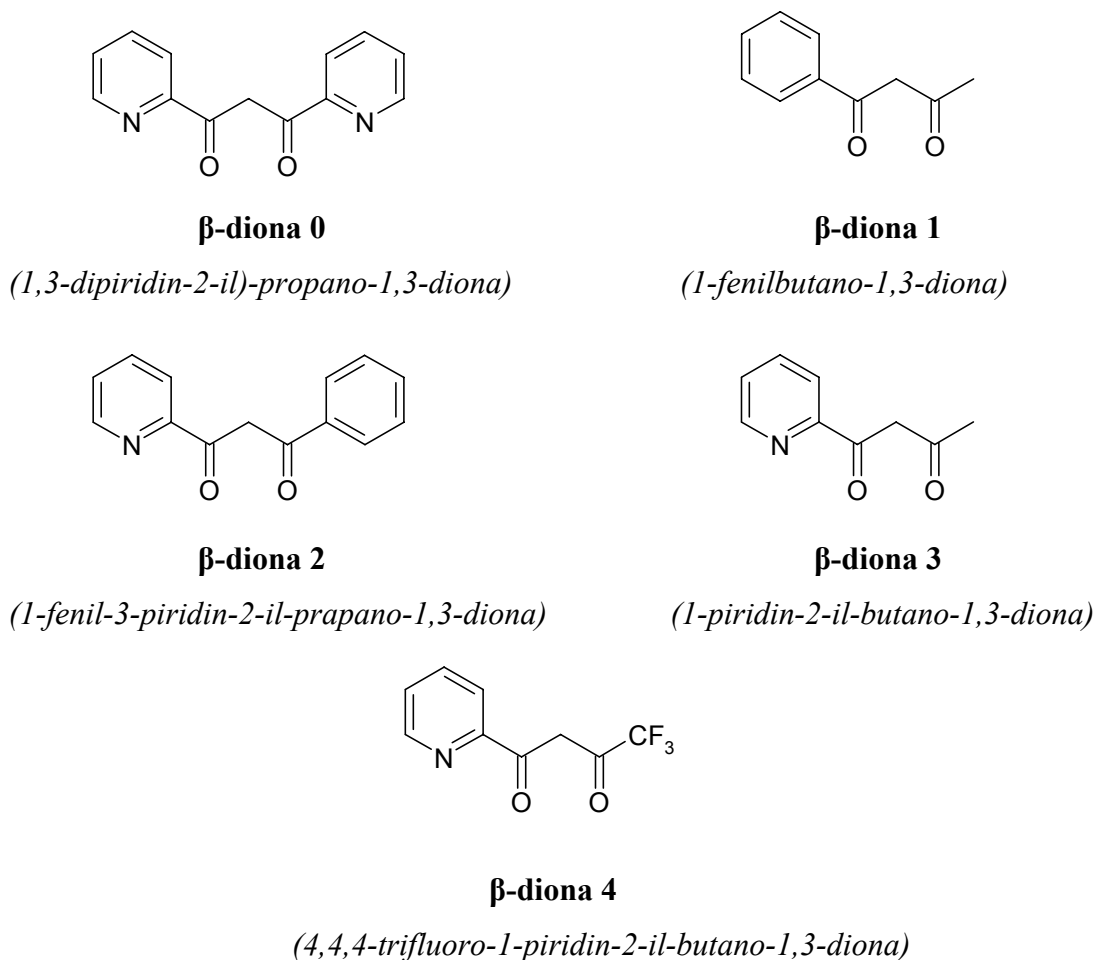
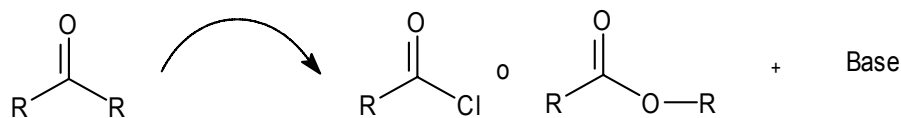


Figura 3.3. β -dicetonas sintetizadas

El procedimiento experimental para la obtención de estas β -dicetonas consiste en poner la base y el éster o cloruro de ácido en el balón de reacción y es la cetona la que se va adicionando lentamente sobre la disolución (adición inversa representada en el siguiente esquema).



Esquema 1.

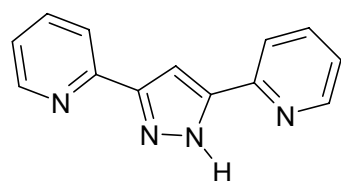
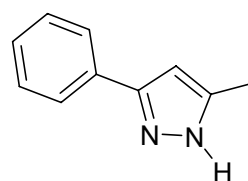
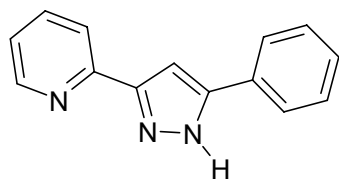
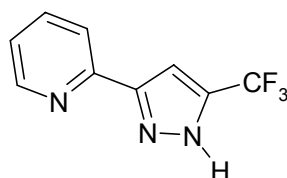
Las cinco β -dicetonas se sintetizaron mediante una condensación de Claisen del éster y la cetona correspondiente, utilizando como base etóxido sódico y tolueno seco como disolvente. En todos los casos se ha trabajado con línea de vacío y bajo atmósfera de nitrógeno. Una vez finalizada la adición se deja reaccionar hasta la aparición de un sólido que se filtra al vacío y se seca al aire (se trata de la sal sódica de la β -dicetona). Para protonar la sal de la β -dicetona se utiliza en todos los casos ácido acético al 18%, además para obtener la **β -dicetona 1** purificada se hacen extracciones $H_2O/CHCl_3$. Una vez obtenido el producto deseado se filtra al vacío y se deja secar al aire.

3.2.2. Métodos sintéticos para la obtención de los pirazoles 3,5-sustituídos

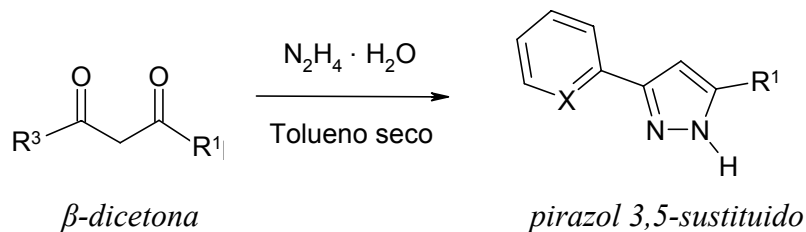
Los pirazoles 3,5-sustituídos que se han utilizado en este trabajo se presentan en la Figura 3.4.

Dos de estos ligandos, el *3,5-bis-(2-piridil)pirazol (Hpz0)*^{45,90} y *2-(5-fenil-1H-pirazol-3-il)piridina (Hpz2)*³⁵ se habían sintetizado con anterioridad en nuestro grupo de investigación, mientras que el *3-fenil-5-metil-1H-pirazol (Hpz1)*, *2-(5-metil-1H-pirazol-3-il)piridina (Hpz3)* y *2-(5-trifluorometil-1H-pirazol-3-il)piridina (Hpz4)* se encontraban descritos en la bibliografía^{69,92,93}.

De la síntesis de estos ligandos cabe remarcar que los pirazoles 3,5-sustituídos se preparan utilizando un montaje Dean-Stark y un disolvente apolar (tolueno). Así la hidracina se adiciona sobre la β -dicetona correspondiente y se deja a reflujo hasta la aparición de un sólido que se filtra y seca al vacío, siendo este el producto deseado (Figura 3.5).

**Hpz0***(3,5-bis-(2-piridil)pirazol)***Hpz1***(3-fenil-5-metil-1H-pirazol)***Hpz2***(2-(5-fenil-1H-pirazol-3-il)piridina)***Hpz3***(2-(5-metil-1H-pirazol-3-il)piridina)***Hpz4***(2-(5-trifluorometil-1H-pirazol-3-il)piridina)***Figura 3.4.** Pirazoles 3,5-sustituídos

Estos ligandos pirazólicos son solubles en metanol, etanol, cloroformo, acetona, acetonitrilo, dimetilsulfóxido, dimetilformamida y parcialmente solubles en hexano. Cabe señalar que estos ligandos son muy poco solubles en agua, mientras que los ligandos que contienen metilos en posición 3 y 5 si lo son.

**Figura 3.5.** Esquema sintético de los pirazoles 3,5-sustituídos

3.3. Pirazoles 1,3,5-sustituidos, N1-alquilo

Para la obtención de estos ligandos se ha seguido la ruta sintética de la N-alquilación. (Figura 3.6). En este trabajo la N-alquilación se ha realizado siguiendo dos métodos sintéticos diferentes (*método A* y *método B*).

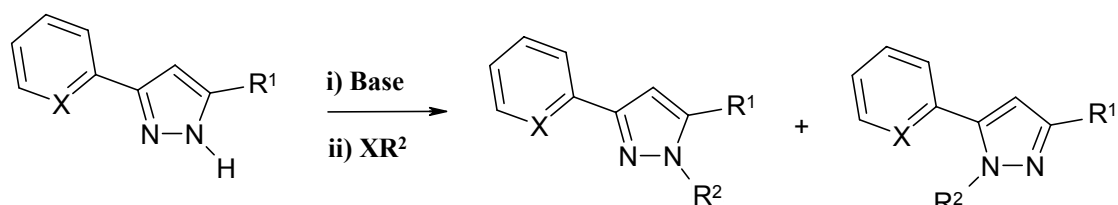


Figura 3.6. Método sintético de los pirazoles N₁-alquilo

En el *método A* se utiliza NaH como base. Se le añade el THF seco y el pirazol 3,5-sustituido disuelto en el mismo disolvente. Al adicionar el pirazol se observa un burbujeo debido a la formación de hidrogeno. Una vez adicionado todo el pirazol se deja reaccionar hasta que no haya desprendimiento de H₂. Llegado a este punto se adiciona el electrófilo (iodoetano o 1-iodooctano) y se deja refluir durante 48 horas formándose un precipitado (NaI). Pasado este tiempo se evapora el disolvente obteniéndose un aceite. Se hacen extracciones H₂O/ CHCl₃. Es en la fase orgánica donde se encuentra el producto, se evapora el disolvente y se obtiene el compuesto. Esta vía se ha utilizado para la síntesis de todos los ligandos excepto para los ligandos L¹ y L² que son los que no pueden formar regioisómeros ya que los sustituyentes en las posiciones 3 y 5 son iguales.

En el *método B* se utiliza un balón conectado a un refrigerante y se adiciona el correspondiente pirazol 3,5-sustituido junto al etóxido sódico, ambos disueltos en tolueno seco. Se deja reaccionar durante una hora a reflujo. Con el paso del tiempo se va observando la formación de un precipitado blanquecino, se trata de la sal sódica del pirazol correspondiente. Llegado a este punto se adiciona el electrófilo (bromoetano o 1-bromooctano) y se deja refluir durante 72 horas más. A continuación se evapora el disolvente apareciendo un aceite de color amarillo. Se hacen extracciones H₂O/ CHCl₃. Es en la fase orgánica donde se encuentra el producto deseado. Se evapora el CHCl₃ y

se obtienen los pirazoles 1,3,5-sustituídos. Por esta vía se han obtenido los ligandos **L¹**, **L²**, **L1a/L1a'**, **L2a/L2a'** y **L4a**.

En la Tabla 3.1 se esquematiza la base, disolvente y electrófilo utilizados en cada método. En aquellas reacciones que dan como resultado una mezcla de regioisómeros, éstos se han podido separar por cromatografía en columna de sílica 60 Å C. C. utilizando en todos los casos acetato de etilo como eluyente, excepto para la pareja **L1a/L1a'** que el disolvente utilizado es el CH₂Cl₂

	base	disolvente	electrófilo
<i>Método A</i>	NaH	THF seco	iodoalcano
<i>Método B</i>	EtONa	tolueno seco	bromoalcano

Tabla 3.1. Condiciones de reacción en el método A y B

Si se comparan ambos métodos se observa que en general con el *método A* se consigue un mayor rendimiento con un menor tiempo de reacción que con el *método B* (pasando de 72 h de reacción a 48 h). La proporción de regioisómeros es prácticamente la misma para ambos métodos, observándose que en los dos casos existe una mayor regioselectividad cuando el ligando precursor contiene un grupo piridilo (**Hpz2**, **Hpz3** y **Hpz4**). En el *método B* se hizo un cambio de la base, EtONa por ^tBuOK observando que la regioselectividad disminuía. Esto indica que la regioselectividad puede ser debida a la formación de un complejo de Na⁺, donde el ligando actúa como quelato vía Npy y Npz. Para la confirmación de esta hipótesis se hicieron estudios computacionales.

3.3.1 Estudio computacional

Para realizar el estudio computacional se utilizaron otros ligandos análogos a los sintetizados pero con una cadena alquílica menor a fin de facilitar los cálculos. Así se estudió la reacción entre los pirazolatos 3,5-sustituídos **pz1** y **pz2** (**Hpz1** y **Hpz2** aniónicos) con clorometano. Para **pz2** se han considerado dos conformómeros diferentes, el *cis* y el *trans*, asociados a la rotación alrededor del enlace C-C entre los anillos de piridina y pirazol (Figura 3.7). Las energías de Gibbs asociadas al equilibrio *trans/cis* indican que el conformómero más estable es el *trans* (Tabla 3.2).

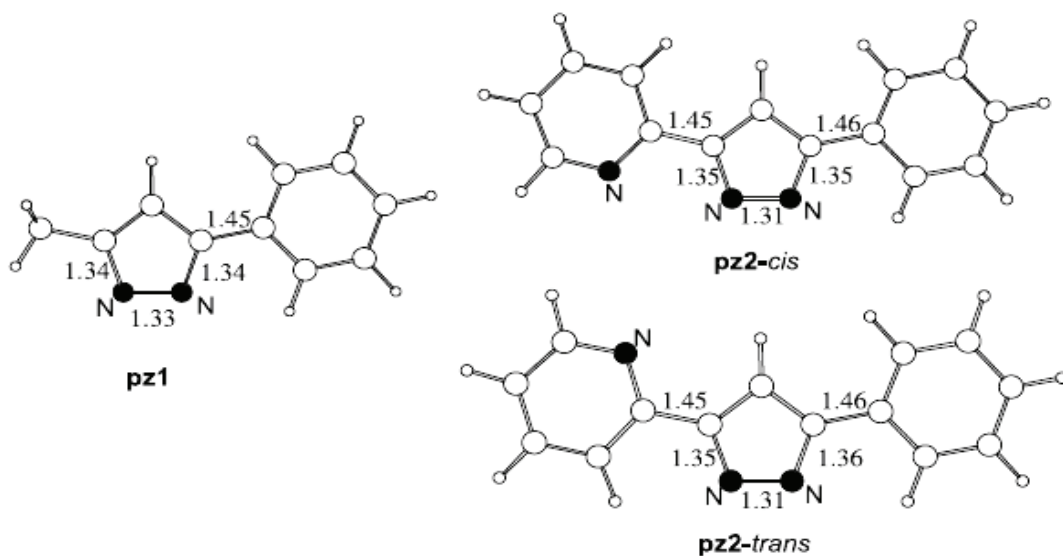


Figura 3.7. Estructuras de los pirazolatos **pz1** y **pz2**

Otro dato a tener en cuenta es que la energía de Gibbs (ΔG°) de la reacción del equilibrio *trans/cis* y la energía de Gibbs de activación (ΔG^\ddagger) decrece cuando la polaridad del disolvente crece (Tabla 3.2).

	Fase gas	Tolueno	THF
ΔG^\ddagger (Kcalmol ⁻¹)	11.0	8.9	7.3
ΔG° (Kcalmol ⁻¹)	5.0	3.1	1.7

Tabla 3.2. Valores de energía para el equilibrio *trans/cis* en el pirazolato **pz2** (1 atm y 298.15 K)

La reacción estudiada entre el anión pirazolato y el clorometano sigue un mecanismo S_N2 cuyo perfil de reacción se presenta en la Figura 3.8.

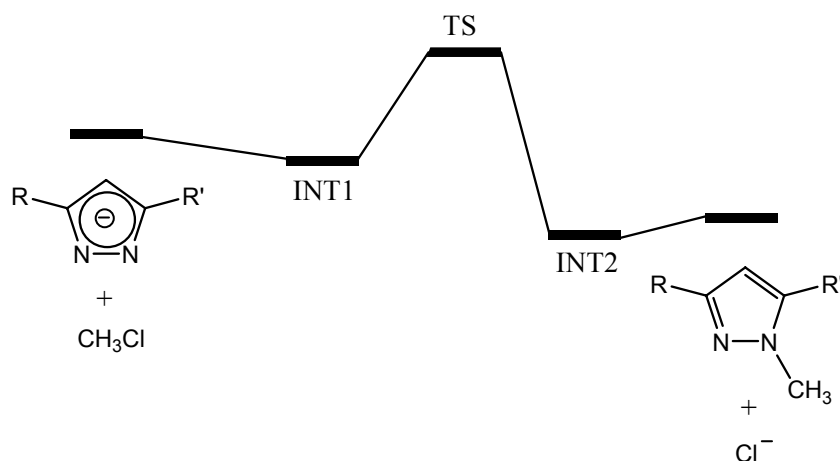


Figura 3.8. Esquema energético del perfil de reacción

Para la reacción del anión pirazolato **pzi** que da lugar a la formación de los regioisómeros **L1c** y **L1c'**, se han identificado los correspondientes intermedios y estados de transición (Figura 3.8). Las energías relativas de Gibbs de todos los puntos estacionarios se presentan en la Tabla 3.3 y las estructuras de los estados de transición se presentan en la Figura 3.9.

Regioisómero	Punto estacionario	Fase gas	Tolueno	THF
L1c	INT1	-1.0	6.0	9.9
	TS	12.9	19.9	24.1
	INT2	-28.2	-28.0	-29.9
	L1c + Cl ⁻	-19.8	-31.9	-36.8
L1c'	INT1	-1.0	6.2	10.2
	TS	15.9	22.4	26.1
	INT2	-24.4	-21.0	-19.3
	L1c' + Cl ⁻	-17.2	-28.7	-33.5

Tabla 3.3. Energías de los puntos estacionarios para la reacción S_N2 (1 atm y 298.15 K), valores en Kcal mol⁻¹

En fase gas, el intermedio ión-dipolo (INT1) es ligeramente más estable que el reactivo aislado, pero cuando se tiene en cuenta el efecto del disolvente éste se vuelve inestable. Si se considera el otro intermedio ión-dipolo (INT2), en disolución se observa que éste es más inestable que el producto de la reacción. Por estas razones sólo se centrará el estudio en los estados de transición.

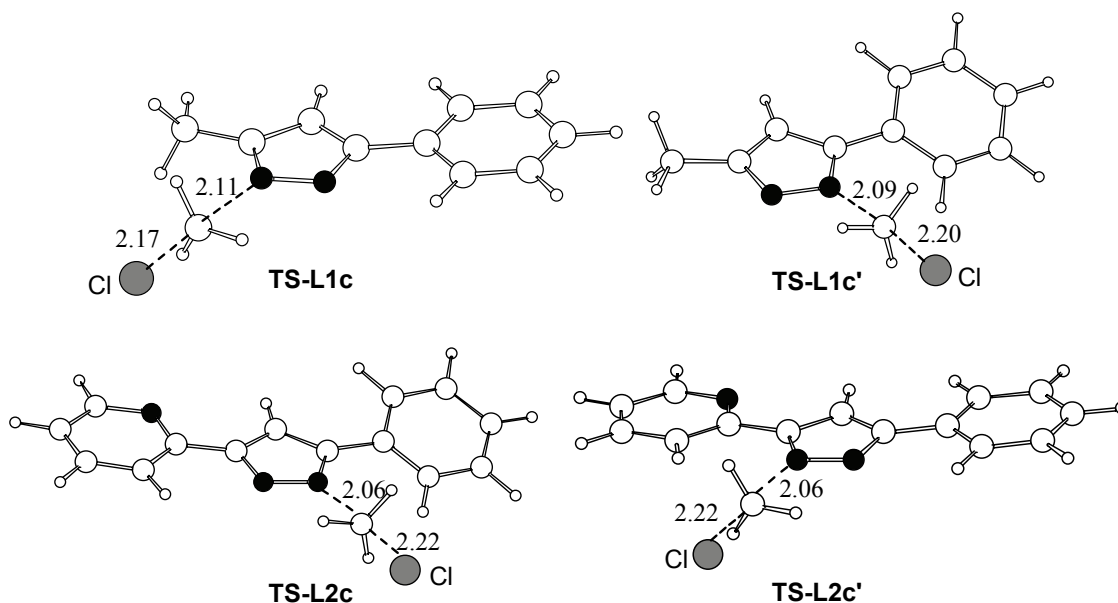


Figura 3.9. Estructuras de los estados de transición de los diferentes productos obtenidos.

El valor de la energía de activación de Gibbs aumenta cuando la reacción pasa de estar en fase gas a una disolución de tolueno o THF. Este cambio implica que la reacción se vuelva más exergónica. Este resultado no es sorprendente, ya que el disolvente tiende a estabilizar los reactivos y productos aislados, ya que la carga negativa está más localizada.

Tanto en fase gas como en disolución la formación del regioisómero **L1c** implica una energía de activación de Gibbs más pequeña que para la formación de **L1c'**. La diferencia entre estas energías es de 2.5 Kcal mol⁻¹ para la reacción en tolueno y 2.0 kcal mol⁻¹ para la reacción en THF. Estos valores se corresponden con la regioselectividad observada experimentalmente. La formación del regioisómero más estable implica el ataque del clorometano al N más cercano al grupo metilo del **pz1**. Este proceso no altera la deslocalización electrónica del grupo fenilo. Además, en el

estado de transición correspondiente a la formación de **L1c'** se observa un ángulo de torsión de 22° alrededor del enlace C(pirazol)-C(fenilo) provocando una pérdida parcial de la conjugación. En el producto de reacción el ángulo de torsión alrededor del mismo enlace es de 48°.

Teniendo en cuenta que los intermedios ión-dipolo se vuelven inestables cuando se tiene en cuenta el efecto del disolvente, para la reacción entre el **pz2** y el clorometano solamente se ha tenido en cuenta el estado de transición correspondiente a la formación de los dos regioisómeros **L2c/L2c'**. Las estructuras de los estados de transición igual que para el **pz1** se presentan en la Figura 3.9 y las energías de Gibbs de activación se presentan en la Tabla 3.4.

Regioisómero	Fase gas	Tolueno	THF
L2c (Kcal mol ⁻¹)	18.6	24.2	27.0
L2c' (Kcal mol ⁻¹)	19.0	24.7	27.6

Tabla 3.4. Energía de Gibbs de activación entre el **pz2** y el clorometano (1 atm y 298.15 K)

Si se analizan los datos se ve que hay una pequeña preferencia del ataque del electrófilo por el N cercano al grupo fenilo (**L2c**). En este caso, la formación de ambos isómeros implica la pérdida de la conjugación del anillo aromático aunque la deslocalización es mayor en el anillo de piridina que en el de fenilo. De hecho la rotación alrededor del C-C(piridilo) implica una energía de activación de Gibbs de 11 Kcal mol⁻¹ (Tabla 3.2) mientras que la rotación alrededor del enlace C-C(fenilo) solamente implica una energía de activación de Gibbs de 7.3 Kcal mol⁻¹.

Las diferencias entre las energías de activación de Gibbs correspondientes a la formación de los isómeros **L2c** y **L2c'** se encuentran entre 0.5 y 0.6 Kcal mol⁻¹. Estos valores son bastante más pequeños que los obtenidos para la reacción del **pz1** (Tabla 3.3). Este resultado no se corresponde con los datos experimentales, ya que se observa una gran regioselectividad para la reacción del **pz2**.

Así, si se considera el efecto de la complejación del Na⁺, existen tres estructuras diferentes para el complejo formado entre el **pz2** y Na⁺ (Figura 3.10). El quelato formado es muy estable y su energía de Gibbs de formación es -123.2 en estado gas, -

Ligandos

61.7 en tolueno y $-30.4 \text{ Kcal mol}^{-1}$ en THF. En la Tabla 3.5 se presentan las energías relativas de Gibbs para estos complejos así como las energías correspondientes a los estados de transición.

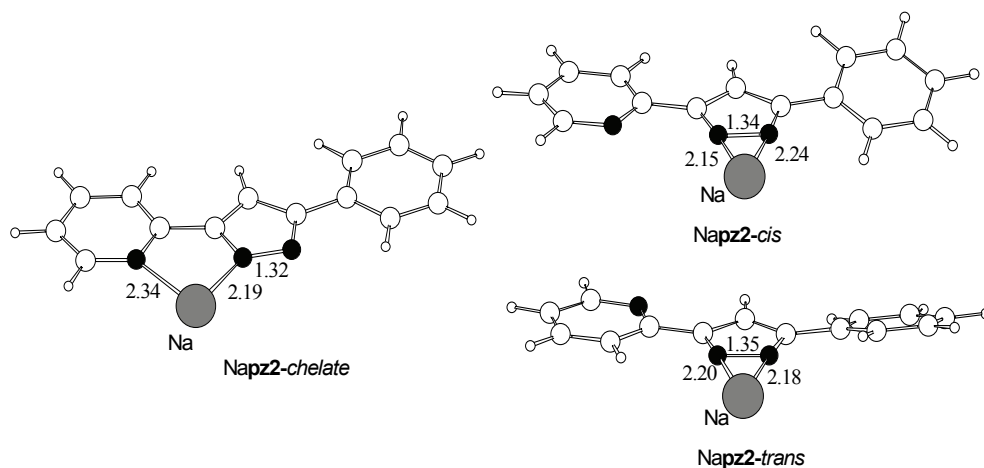


Figura 3.10. Estructuras de los complejos entre el **pz2** y el Na^+ . (Distancias en Å)

	fase gas	tolueno	THF
TS(<i>chelate-cis</i>)	7.6	7.8	7.9
<i>cis</i>	5.5	5.3	5.4
TS(<i>cis-trans</i>)	11.7	11.6	11.5
<i>trans</i>	5.9	5.5	5.3

Tabla 3.5. Energías relativas de Gibbs calculadas para las diferentes estructuras del complejo Napz2 y los estados de transición relacionados (1 atm, 298.15 K, Kcal mol^{-1})

Se han localizado los estados de transición para la reacción entre el complejo Napz2 y el clorometano, las estructuras se muestran en la Figura 3.11 al igual que las energías de reacción (Tabla 3.6).

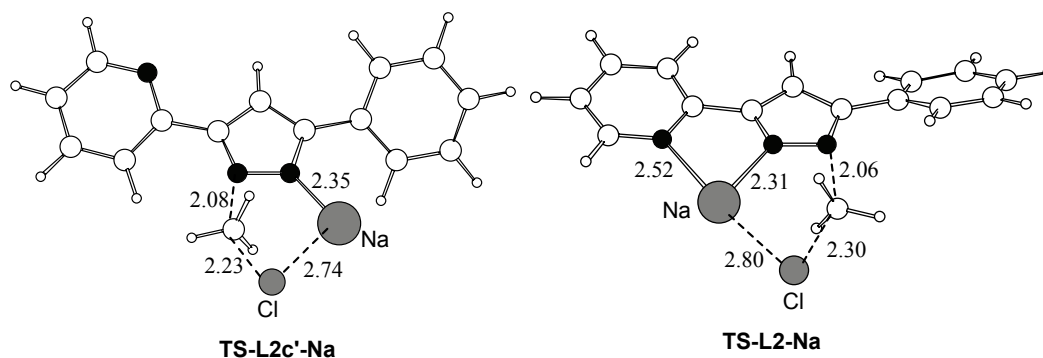


Figura 3.11. Estructuras de los estados de transición correspondiente a la reacción entre el cloruro de metilo y el Napz2.

Las energías de activación de Gibbs son mayores que las correspondientes a la reacción del **pz2** libre (Tabla 3.4). Además en fase gas y en tolueno el estado de transición está por debajo de la asintota $\text{pz2} + \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{Cl}$, mientras en THF estos están 6.2 (**L2c**) y 12.8 (**L2c'**) Kcal mol^{-1} por encima. Así la complejación del Na^+ favorece la reacción. Si se recuerda la regioselectividad y se observa la Tabla 3.6 se puede afirmar que existe una clara preferencia por la formación de **L2c**. La diferencia entre las energía de Gibbs de activación es de 7.5 Kcal mol^{-1} en tolueno y de 6.6 Kcal mol^{-1} en THF. Estos valores se corresponden con la alta regioselectividad observada experimentalmente. La formación del quelato es el factor dominante en la regioselectividad.

regioisómero	fase gas	tolueno	THF
L2c	28.0	33.8	36.6
L2c'	36.6	41.3	43.2

Tabla 3.6. Energías de Gibbs de activación calculados para la reacción entre Napz2 y el clorometano (1 atm, 298.15 K, Kcal mol^{-1})

3.3.2 Caracterización de los ligandos pirazólicos N1-alquilo

Todos los ligandos sintetizados han sido caracterizados por análisis elemental, espectroscopia IR, RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas. Para la correcta asignación de los carbonos se ha empleado la técnica HMQC.

Ligandos

Los análisis elementales, los espectros IR y los espectros de masas se realizaron de la mezcla de regioisómeros, mientras que los espectros de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se registraron primero de la mezcla y una vez separados de cada uno de los regioisómeros.

El estudio de RMN ^1H de la mezcla es el que ha permitido calcular el porcentaje de cada uno de los regioisómeros, en particular la integración de la señal correspondiente al hidrógeno pirazólico.

La estequiometría de los ligandos ha sido confirmada por análisis elemental y la espectrometría de masas es la que permite saber el peso molecular. En todos los casos se observa el pico molecular ($[\text{MH}^+]$): (**L**¹ (251.0) (100%), **L**² (335.1) (100%), **L1a/L1a'** (271.2) (100%), **L2a/L2a'** (334.2) (69%), **L3a** (272.2) (100%), **L4a** (326.0) (100%), **L1b/L1b'** (187.0) (100%), **L2b/L2b'** (250.1) (100%), **L3b** (188.0) (31%), **L4b** (242.0) (100%). Las bandas más significativas en los espectros IR de estos ligandos son las correspondientes al anillo pirazólico. Entre éstas son de destacar las atribuibles a las vibraciones de tensión ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), y de deformación ($\delta(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), las primeras aparecen entre 1606 y 1549 cm^{-1} mientras las segundas lo hacen entre 1449 y 1440 cm^{-1} . Otras bandas a destacar son las correspondientes a las vibraciones de deformación fuera del plano $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$, éstas son generalmente de fuerte intensidad y aparecen entre 796 y 745 cm^{-1} . En la Figura 3.12 se muestra a modo de ejemplo el espectro IR del ligando **L**¹.

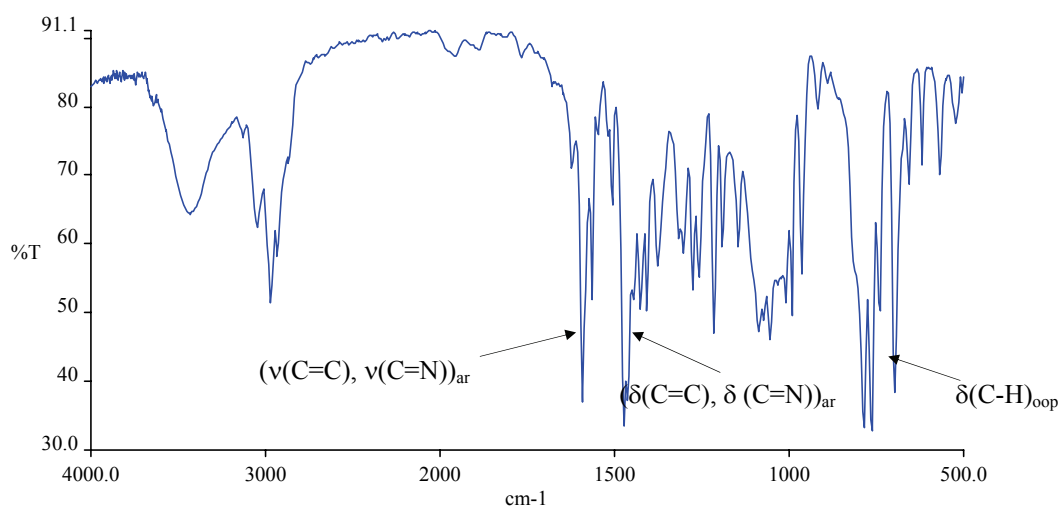


Figura 3.12. Espectro IR del ligando **L**¹

Los espectros de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ han sido registrados utilizando como disolvente CDCl_3 .

En los espectros de RMN de ^1H de estos ligandos hay tres zonas claramente diferenciadas. A campos bajos aparecen las señales de los protones aromáticos (piridilo, fenilo y pirazol) (8.70-6.05 ppm). A campos altos aparecen los protones de la cadena alquímica (1.98-0.86 ppm). Mientras que en la zona central aparecen los protones del carbono unido al nitrógeno pirazólico (4.78-4.09 ppm). Las señales correspondientes a estos últimos protones son determinantes para saber si se ha producido o no la alquilación, ya que al estar más próximos al N se desplazan hacia campos más bajos de lo que se esperaría si no se hubiese producido la N-alquilación. En la Figura 3.13 se muestra el espectro de RMN de ^1H del ligando L^1 .

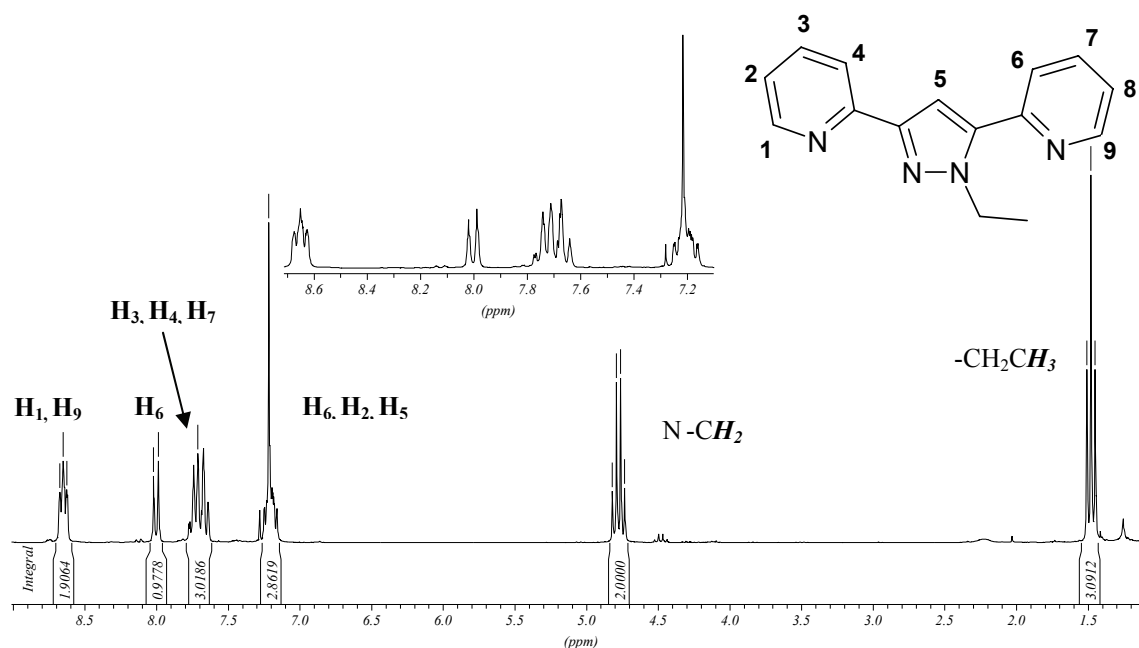


Figura 3.13. Espectro RMN ^1H del compuesto L^1

Es de destacar la señal atribuible al protón del pirazol (H_5), ya que tiene una gran movilidad en el espectro según sean los sustituyentes en la posición 3,5 y 1 del anillo pirazólico.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ también se observan las tres zonas diferenciadas (Figura 3.14).

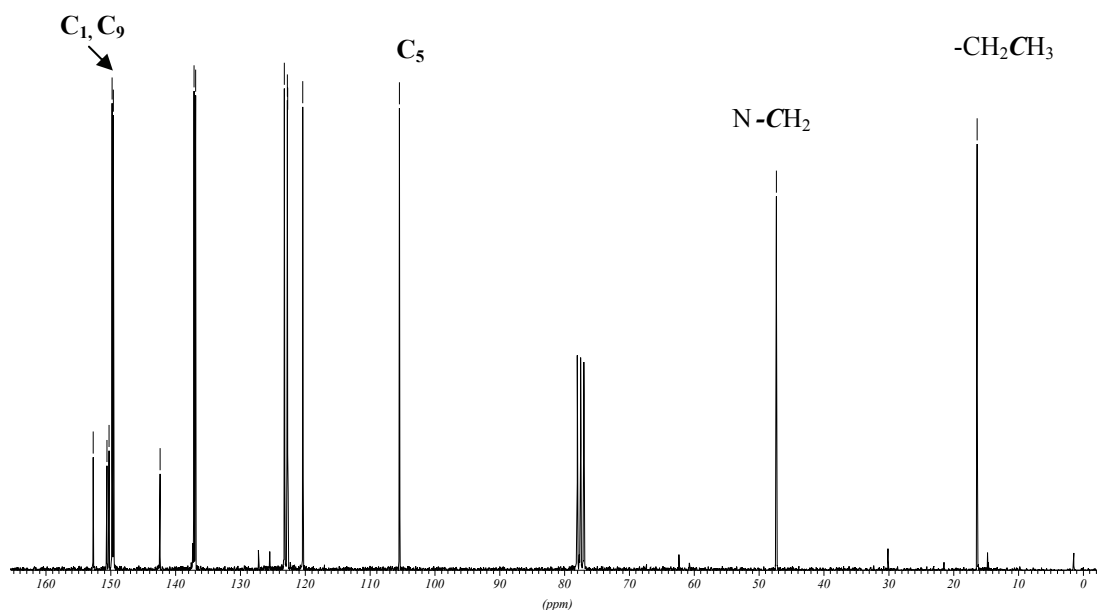


Figura 3.14. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligando L^1

3.4. Pirazoles 1,3,5-sustituídos, N1-hidroxiálquilo

El método de síntesis de este tipo de ligandos fue descrito en la Tesis Doctoral del Dr. José Antonio Pérez⁸⁹ y por el cual se obtuvieron los ligandos: 2-(5-fenil-3-piridin-2-il-pirazol-1-il)etanol (LD) y 2-(3-fenil-5-piridin-2-il-pirazol-1-il)etanol (LD').

La síntesis de estos ligandos se realiza a partir de la β -dicetona correspondiente y la 2-hidroxiethylhidrazina utilizando como disolvente etanol absoluto. La solución se deja agitando durante 15 h a temperatura ambiente. Llegado a este punto se evapora el disolvente y el aceite obtenido se extrae con $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$. La fase clorofórmica se seca con sulfato de sodio anhidro durante 30 min., se filtra y se evapora el disolvente. La purificación y separación de los regioisómeros se realiza en una columna cromatográfica de sílica 60 A C.C utilizando acetato de etilo como eluyente.

En este trabajo se sintetiza el ligando: 2-(3-piridin-2-il-5-trifluorometil-pirazol-1-il)etanol (LD^4). En este caso no se observa la formación del otro regioisómero pero si la formación de un subproducto: el 2-(2-hidroxiethyl)-5-piridin-2-il-3-trifluorometil-3,4-dihidro-2H-piraz-3-ol) (p) en una proporción 80:20 (LD^4 : p) (Figura 3.15). La separación de los dos productos se realiza en una columna cromatográfica de sílica 60 A C. C utilizando como eluyente el acetato de etilo.

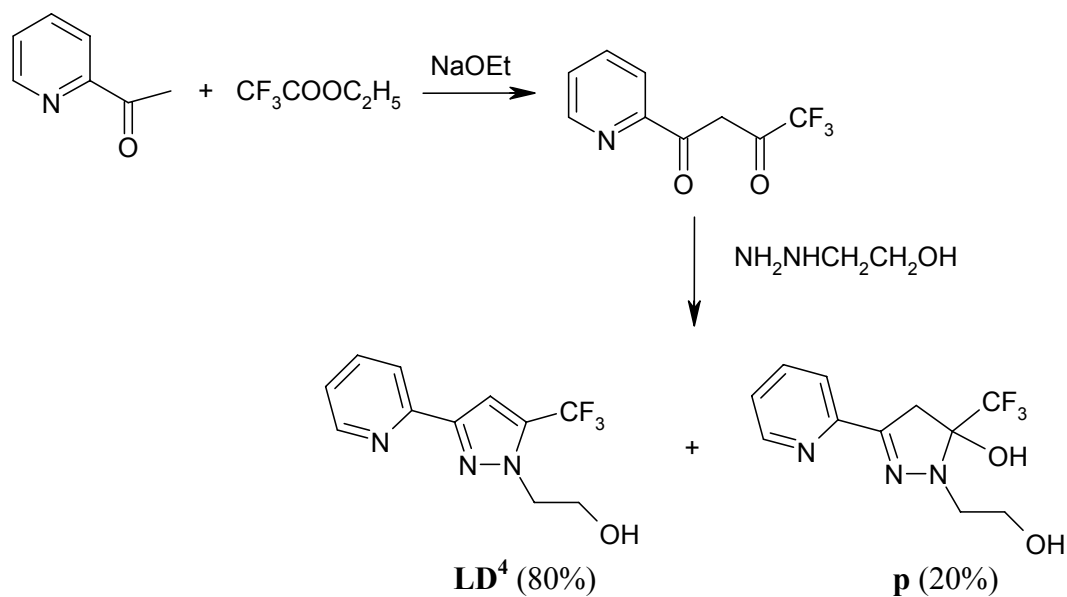


Figura 3.15. Esquema de formación del ligando **LD⁴**

La obtención del producto **p** se explica por la difícil eliminación del agua en la etapa 3 del mecanismo de formación del pirazol (Figura 3.16). Este fenómeno ocurre principalmente cuando la β -dicetona contiene un sustituyente electroatrayente como el CF_3 , pudiéndose aislar el producto **p** como intermedio de reacción^{94,95}.

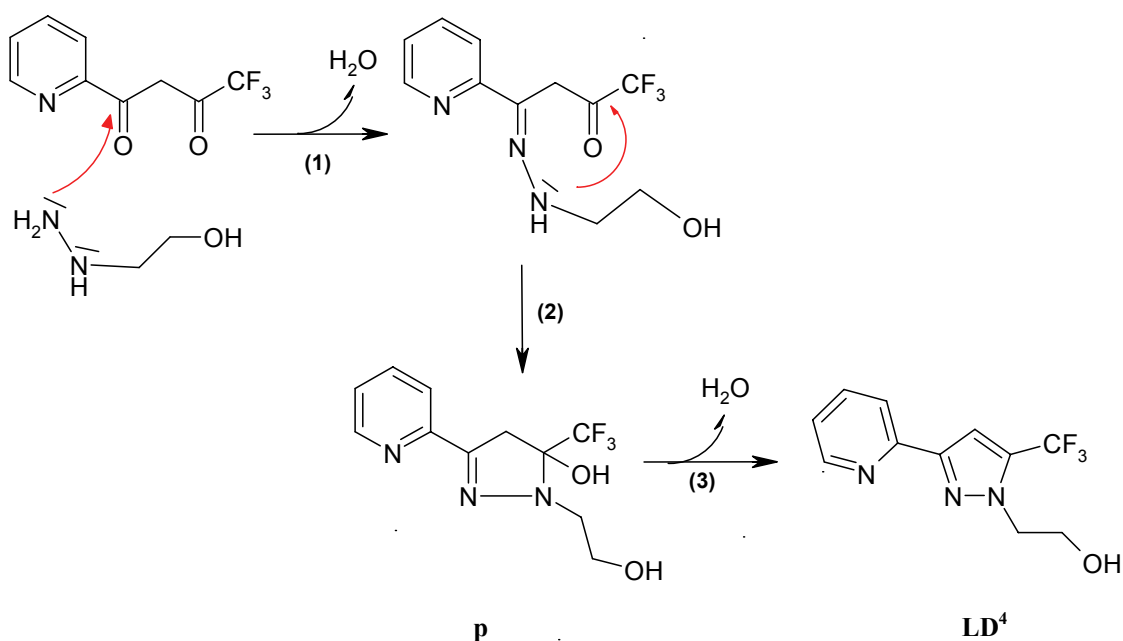


Figura 3.16. Mecanismo de reacción de formación del pirazol (**LD⁴**) y del intermedio **p**

Tanto el ligando **LD⁴** como **p** fueron caracterizados por análisis elemental, espectroscopia IR, RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas. Para el producto **p** también fue posible la resolución de la estructura cristalina por difracción de Rayos X por recristalización del producto en CHCl_3 (Figura 3.17). La estequiometría de los ligandos ha sido confirmada por análisis elemental y espectrometría de masas, observándose en cada caso los picos: $[\text{M}+\text{Na}^+]$ 280.0 (100%) y $[\text{MH}^+]$ 258.0 (13%) para **LD⁴** y $[\text{MNa}^+]$ (298.0) (100%) para **p**. El espectro IR que presentan estos dos productos es muy similar. Las bandas más significativas de estos ligandos son las correspondientes a los anillos pirazólico y piridínico. Entre éstas son de destacar las atribuibles a las vibraciones de tensión ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), y de deformación ($\delta(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), las primeras aparecen entre 1590 y 1572 cm^{-1} mientras las segundas lo hacen entre 1453 y 1418 cm^{-1} . Otra banda a destacar es la correspondiente a la vibración de deformación fuera del plano $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$, ésta es generalmente de fuerte intensidad y aparece a 780 cm^{-1} . En estos ligandos también se observa la banda $\nu(\text{C}-\text{F})$ a 1270 cm^{-1} . La única señal que difiere en los dos compuestos es la correspondiente a la vibración $\nu(\text{O}-\text{H})$, en el compuesto pirazólico (**LD⁴**) esta aparece a 3386 cm^{-1} como una señal aguda e intensa y en el producto **p** esta aparece como una banda ancha centrada a 3134 cm^{-1} .

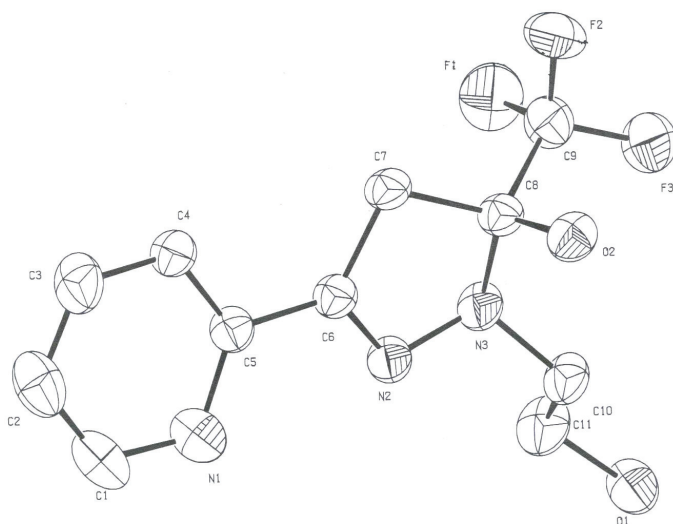


Figura 3.17. Estructura cristalina del 2-(2-hidroxietil)-5-piridin-2-il-3-trifluorometil-3,4-dihidro-2H-piraz-3-ol (**p**)

Los espectros de RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ han sido registrados utilizando como disolvente CDCl_3 . Para la correcta asignación de los carbonos se ha empleado la técnica HMQC.

Para el ligando **LD**⁴ en el espectro de RMN de ^1H son de destacar las señales correspondientes al H_1 de la piridina a 8.65 ppm como doble doblete ($^3J = 4.84$ Hz, $^4J = 1.79$ Hz y $^5J = 0.90$ Hz) y al hidrógeno del pirazol a 6.81 ppm (Figura 3.18). En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan las señales de la piridina entre 149.1-124.3 ppm, el carbono del CF_3 a 122.0 ppm ($^1J_{\text{C-F}} = 178.5$ Hz) y el carbono del pirazol a 105.3 ppm ($^3J_{\text{C-F}} = 2.4$ Hz). Finalmente el espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ muestra una señal a -62.57 ppm correspondiente al sustituyente trifluorometil, este valor es consistente con otros valores encontrados para otros trifluorometilpirazoles⁹⁶.

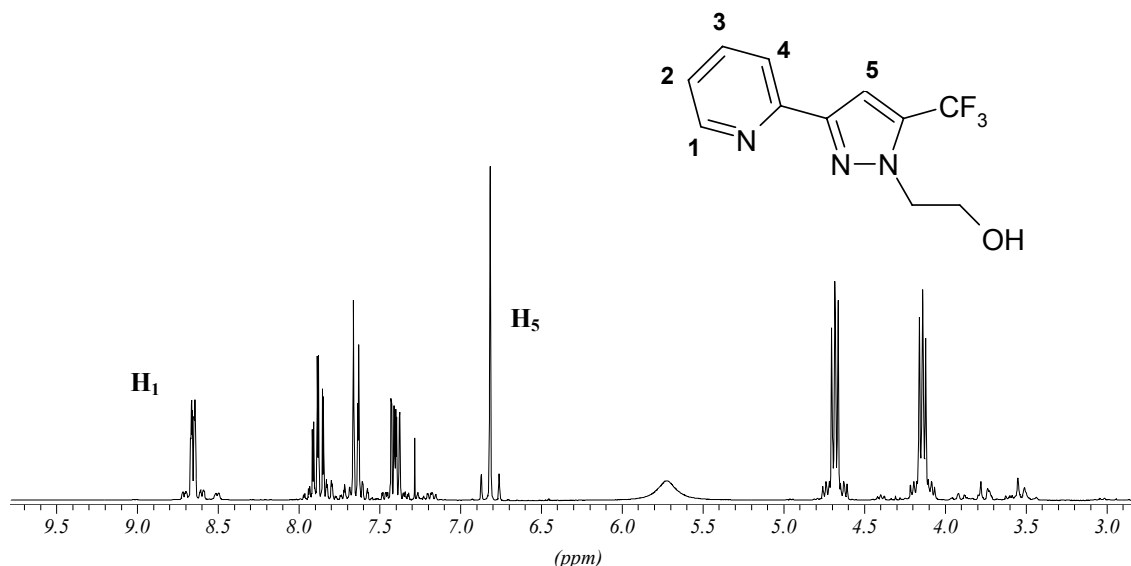


Figura 3.18. Espectro de RMN de ^1H del ligando **LD**⁴

La presencia de un único regioisómero fue confirmada por un experimento de NOESY, observando que no había interacción entre la cadena alquílica y el grupo piridilo.

El espectro de RMN de ^1H para el subproducto **p** es muy diferente al presentado por el ligando pirazólico, son de destacar las señales correspondientes al H_1 de la piridina 8.45 ppm (1H, dd, $^3J = 4.84$ Hz, $^4J = 1.79$ Hz) y los dos hidrógenos H_{5a} y H_{5b} que aparecen como multiplete junto los protones de la cadena $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ entre 4.08 y

Ligandos

3.47 ppm (Figura 3.19). En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan las señales de la piridina entre 151.4-120.7 ppm, el carbono del CF_3 a 122.0 ppm ($^1J_{\text{C-F}} = 178.5$ Hz) y el C_5 del anillo de cinco miembros aparece a 50.08 ppm ($^3J_{\text{C-F}} = 1.4$ Hz). Finalmente el espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ muestra una señal a -80.0 ppm correspondiente al sustituyente trifluorometil, este valor es consistente con otros valores encontrados para otros compuestos similares⁹⁵.

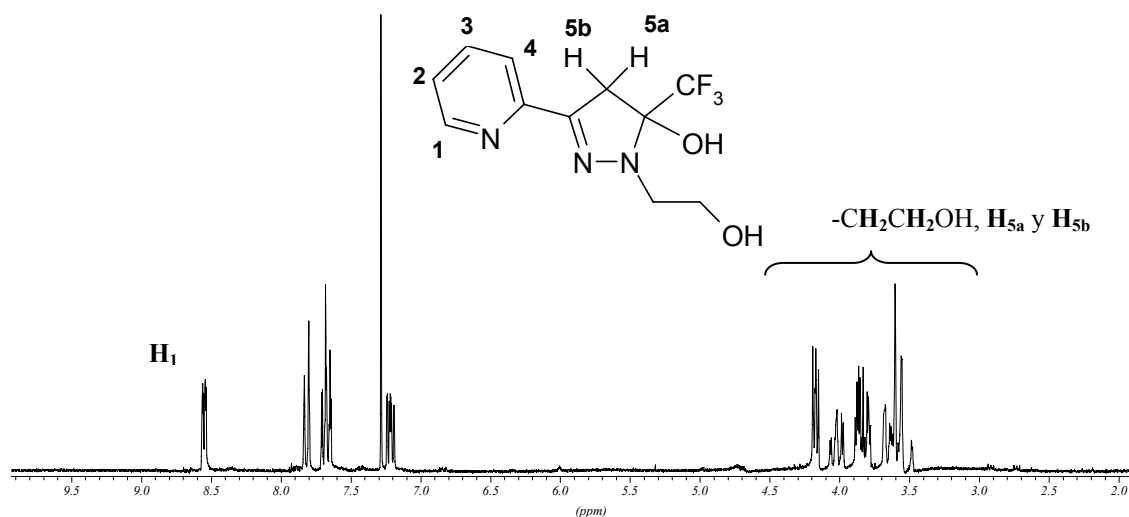


Figura 3.19. Espectro de RMN de ^1H del ligando **p**

Complejos de Pd(II) y Pt(II)

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de complejos de Pd(II) y Pt(II) con algunos de los ligandos descritos en el apartado anterior. El estudio de los complejos se puede dividir en dos subgrupos: aquellos que tienen un ligando pirazólico actuando como monodentado (*artículo 1*) o bien aquellos complejos que contienen un ligando con posibilidad de actuar como bidentado quelato a través del nitrógeno azina del grupo pirazol y el nitrógeno del sustituyente piridínico (*artículo 2, artículo 4 y artículo 5*).

Artículo 1. "Synthesis, spectroscopic properties and structural characterisation of Pd(II) and Pt(II) complexes with 1,3,5-pyrazole derived ligands. Rotation around the metal–N bond". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. Inorganica Chimica Acta 2005, 358, 2312

Artículo 2. "Synthesis and characterisation of new N1-alkyl-3,5-dipyridylpyrazole derived ligands. Study of their reactivity with Pd(II) and Pt(II)". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358, 2763.

Artículo 4. "Reaction of $[MCl_2(CH_3CN)_2]$ ($M = Pd(II), Pt(II)$) compounds with N1-alkylpyridylpyrazole-derived ligands". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, 25

Artículo 5. "Pd(II) complexes containing N-alkyl-3-pyridine-5-trifluoromethylpyrazole ligands: Synthesis, NMR studies and X-ray crystal structures". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; García-Anton, Jordi, Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. *Inorganica Chimica Acta*. Aceptado

3.5 Complejos con ligandos pirazólicos monodentados (L1a y L1b)

Se ha estudiado la reactividad de los ligandos 1-octil-3-fenil-5-metilpirazol (**L1a**) y 1-etil-3-fenil-5-metilpirazol (**L1b**) frente a Pd(II) y Pt(II).

3.5.1 Síntesis y caracterización de los complejos de Pd(II) y Pt(II) con los ligandos L1a y L1b

La síntesis de los complejos de Pd(II) y Pt(II) se ha llevado a cabo de diferente manera según el metal a estudiar. En todos los casos se ha obtenido el complejos *trans*- $[MCl_2(L)_2]$ ($M = Pd(II), Pt(II)$). Los complejos se obtienen por reacción del $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ o el K_2PtCl_4 con el correspondiente ligando, en una disolución de acetonitrilo en el caso de los complejos de Pd(II) o en $H_2O/0.1 M HCl$ para los complejos de Pt(II), en todos los casos se ha utilizado una relación estequiométrica 1M: 2L obteniéndose los complejos presentados en la Tabla 3.7.

	Pd (II)	Pt (II)
1-etil-3-fenil-5-metilpirazol (L1b)	[PdCl ₂ (L1b) ₂] (1)	[PtCl ₂ (L1b) ₂] (3)
1-octil-3-fenil-5-metilpirazol (L1a)	[PdCl ₂ (L1a) ₂] (2)	[PtCl ₂ (L1a) ₂] (4)

Tabla 3.7. Complejos de Pd(II) y Pt(II) con los ligandos **L1a** y **L1b**

La habilidad de los ligandos **L1a** y **L1b** para coordinarse al Pd(II) y al Pt(II) es comparable a la encontrada para otros ligandos pirazólicos N-sustituídos como los N-hidroxiálquilpirazoles y los N-poliéterpirazoles estudiados con anterioridad en nuestro grupo de investigación⁷¹⁻⁷⁴ (Figura 3.20).

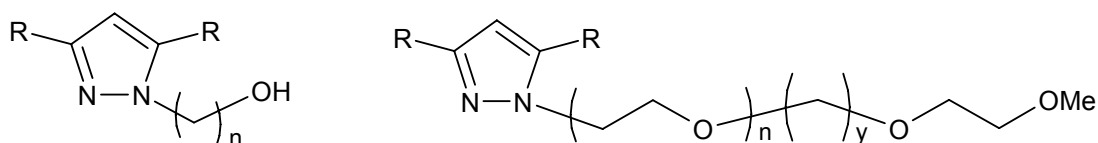


Figura 3.20. Ligandos N-hidroxiálquilpirazol y N-poliéterpirazol

Todos los complejos sintetizados han sido caracterizados por análisis elemental, conductividad, espectroscopia IR y RMN de ¹H y ¹³C{¹H}, además para el complejo [PdCl₂(**L1b**)₂] (**1**) se ha resuelto la estructura cristalina por difracción de Rayos X en monocristal.

Los análisis elementales confirman la estequiometría de los complejos [MCl₂(**L**)₂] (M = Pd(II), Pt(II); L = **L1a**, **L1b**) y las medidas de conductividad indican que se tratan de especies no electrolíticas (valores entre 3 y 26 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ en disoluciones 10⁻³ M, en acetona corresponden a no electrolitos)^{97,98}, esto corrobora que los cloruros están unidos al metal.

Los espectros de IR en el rango 4000-400 cm⁻¹ muestran que el ligando está coordinado al Pd(II) y al Pt(II) ya que las bandas de los ligandos ν(C=C)_{ar}, ν(C=N)_{ar} y δ(C-H)_{oop} incrementan su frecuencia respecto el ligando libre. En la Tabla 3.8 se indica el número de onda al que aparecen las bandas más características de los complejos **1-4**.

	<i>Pd(II)</i> (cm^{-1})		<i>Pt(II)</i> (cm^{-1})	
	1	2	3	4
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}, \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$	1557	1554	1522	1551
$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$	768	772	769	763

Tabla 3.8. Bandas más significativas del espectro IR.

También se ha estudiado el espectro IR de los complejos en la región entre 600-100 cm^{-1} . La presencia de bandas alrededor de 500 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones $\nu(\text{M}-\text{N})$, confirmando la coordinación del ligando al átomo metálico a través del N pirazólico. También se observan bandas a 341 cm^{-1} (**1**), 348 cm^{-1} (**2**) para las vibraciones $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ y a 312 cm^{-1} (**3**) y 309 cm^{-1} (**4**) para las vibraciones $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$. El hecho de observar una única señal para la vibración $\nu(\text{M}-\text{Cl})$ indica que los ligandos cloruro están en una disposición *trans* en todos los complejos⁹⁹ (Ver Figura 3.21).

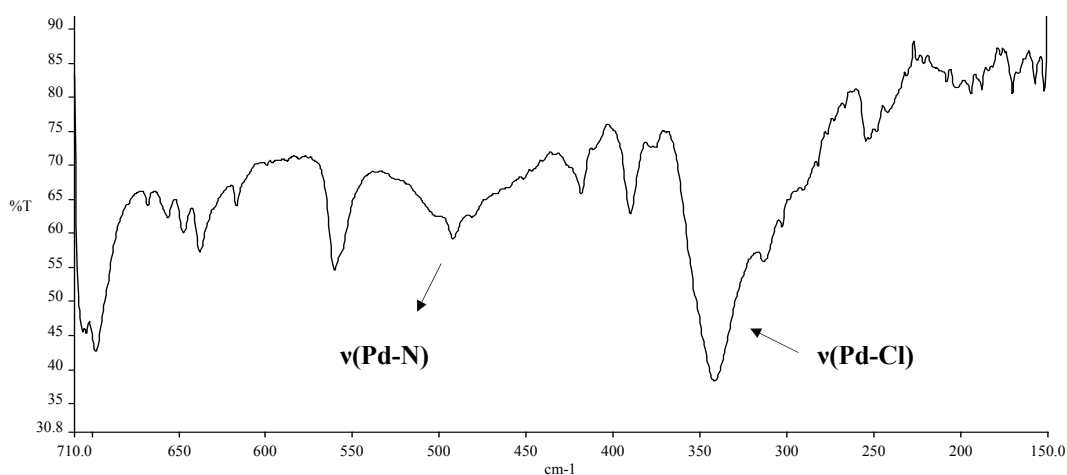


Figura 3.21 Espectro IR del complejo **1** entre 710-150 cm^{-1}

Para el complejo *trans*-[PdCl₂(**L1b**)₂] (**1**) se han obtenido monocristales de color naranja, aptos para la resolución de la estructura cristalina por difracción de Rayos X, obtenidos por recristalización del producto en CHCl₃. La estructura consiste en moléculas discretas unidas por fuerzas de van der Waals (Ver Figura 3.22), en la cual el Pd(II) presenta un entorno plano-cuadrado (ángulos Cl-Pd-Cl y N-Pd-N de 180.0°), con una disposición *trans* de los dos cloruros y de los dos ligandos pirazólicos alrededor del átomo metálico. Así se puede considerar el complejo *trans*-[PdCl₂(**L1b**)₂] (**1**) como una

molécula centrosimétrica que sitúa al Pd(II) en el centro del plano formado por los dos nitrógenos y los dos cloruros. El ángulo *cis* N-Pd-Cl se desvía del ángulo correspondiente a una estructura perfectamente plano-cuadrada en aproximadamente 1°, ésta es la misma desviación que se describe para los complejos *trans*-[MCl₂(HL)₂] (HL= 1-(2-hidroxietil)pirazol⁷² y 1-[2-(2-metoxietoximetoxi)etil]-3,5-dimetilpirazol⁷⁴), pero mayor que para los ligandos 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimetilpirazol⁷³ y 1-[2-[2-(2-metoxietoxietoxi)-etoxi]etil]-3,5-dimetilpirazol⁷⁴ cuyas desviaciones son 0.5° y 0° respectivamente.

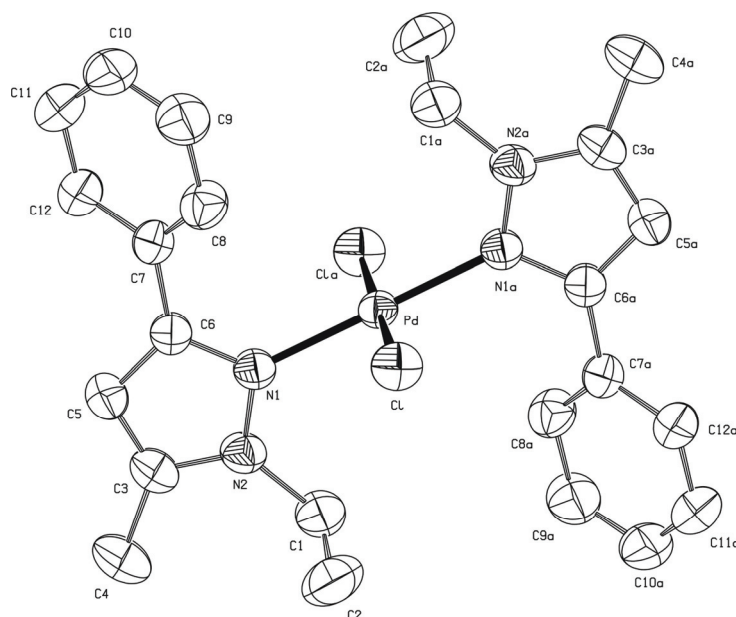


Figura 3.22. Estructura cristalina del complejo *trans*-[PdCl₂(L1b)₂] (**1**)

En la bibliografía se encuentran descritos 21 complejos con *core* [PdCl₂(Npz)₂] (**13**) con geometría *trans* y los 8 restantes con geometría *cis*)^{72-74,100-116}. Las distancias Pd-N (2.0281(16)Å) y Pd-Cl (2.3078(9)Å) son del mismo orden que para las estructuras encontradas con enlaces Pd-N pirazólico y Pd-Cl (2.002-2.039 Å para Pd-N y 2.290-2.307 Å para Pd-Cl)¹¹⁶.

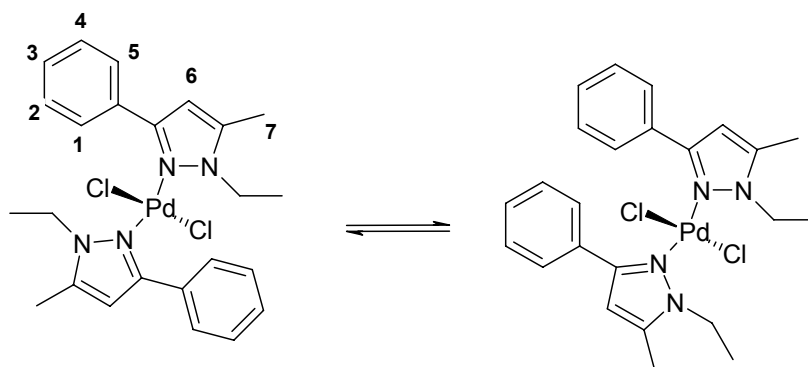
El ligando (L1b) no es plano. El grupo fenilo presenta un ángulo diedro respecto al pirazol de 35.06°.

La cadena alquílica, sustituyente del N1 en el complejo *trans*-[PdCl₂(L1b)₂] (**1**) se encuentra en disposición *anti*.

El espectro de difracción de rayos X en polvo corrobora que el único conformero en estado sólido es el *anti*. Esto no ocurre en disolución por ello se realizó un estudio de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 que proponía diferentes equilibrios para la obtención de los conformeros *syn* o *anti*.

Isomería *syn/anti*

Los espectos de RMN de ^1H (Figura 3.23) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **1** muestran dos conjuntos de señales para algunos de los hidrógenos y carbonos, que sugieren la presencia de isómeros conformacionales en solución, en una relación 1:1 aproximadamente. Trabajos anteriores a este indican que en estos casos las dos especies son los isómeros *anti* y *syn*, los cuales se diferencian según se encuentre el ligando y la cadena alquílica unida al N1 de los dos ligandos pirazólicos⁷¹⁻⁷⁴ (Esquema 2).



Esquema 2. Isómeros conformacionales existentes en solución debido a la rotación del enlace Pd-N a temperatura ambiente para el complejo **1**.

Sin embargo, en el complejo **2** esto no se observa, presentando únicamente una señal para cada tipo de protón y carbono. El espectro NOESY del complejo **2** muestra interacciones NOE entre el H_1 (posición *orto* del grupo fenilo) y la cadena ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3$) (Figura 3.24) confirmando que la única especie presente es el isómero conformacional *anti*. La presencia de los dos conformeros (*syn*, *anti*) en el complejo **1** y uno (*anti*) en el complejo **2**, se puede explicar por los impedimentos estéricos provocados por la cadena N-alquílica. Así cuando la cadena alquílica es más larga, la concentración en disolución del isómero más estable (*anti*) crece.

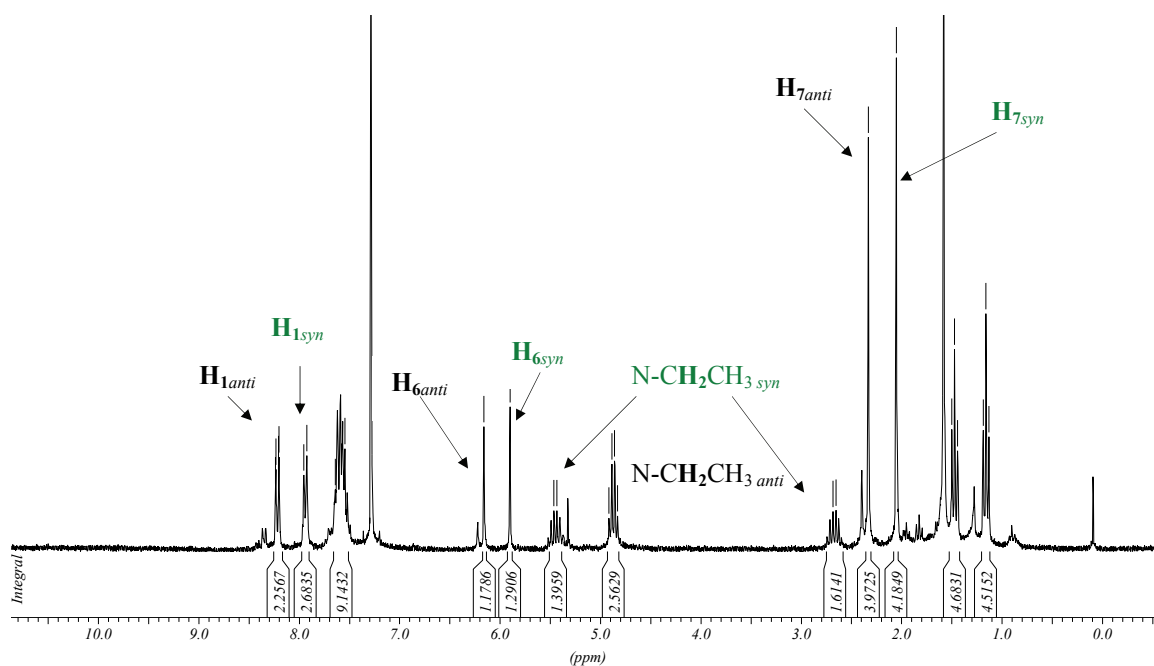


Figura 3.23. Espectro de RMN ^1H del complejo (**1**)

La presencia de dos isómeros en disolución no se observa para los complejos de Pt(II), los cuales presentan un único grupo de señales para cada tipo de protón y carbono, correspondiendo al conformómero *anti*. El RMN de ^1H a temperatura variable (243-323 K) no muestra ningún desdoblamiento ni ensanchamiento de las señales, lo que confirma que únicamente existe una especie en disolución. La presencia del isómero *anti* se confirma por un experimento de NOESY al igual que para el complejo **2**. En estos compuestos la rotación alrededor del enlace Pt-N parece ser que no tiene lugar, debido posiblemente a la mayor estabilidad del enlace Pt-N en comparación con el Pd-N.

El impedimento de la rotación alrededor del enlace metal-ligando está controlado principalmente, por factores estéricos, aunque la influencia del metal no es despreciable⁷⁰. Se conoce que los complejos de Pd(II) son más reactivos y pueden interconvertirse más fácilmente que sus compuestos análogos de platino¹¹⁷. Estudios experimentales de la barrera de rotación para enlaces metal-N y cálculos preliminares de modelos moleculares que contienen enlaces Pd-N y Pt-N muestran que los compuestos de Pt(II) presentan barreras de rotación mayores que la de los complejos de Pd(II)¹¹⁸. Estos estudios se han realizado en gran parte con ligandos piridina¹¹⁹ donde se sugiere que el efecto π puede ser significativo en el control de la formación de los

diastereoisómeros rotacionales ya que la interacción σ - π es más fuerte para los complejos de Pt(II)¹¹⁸. Este estudio podría extrapolarse a ligandos pirazólicos aunque estos ligandos son π -aceptores pobres¹²⁰, más débiles que los derivados de la piridina.

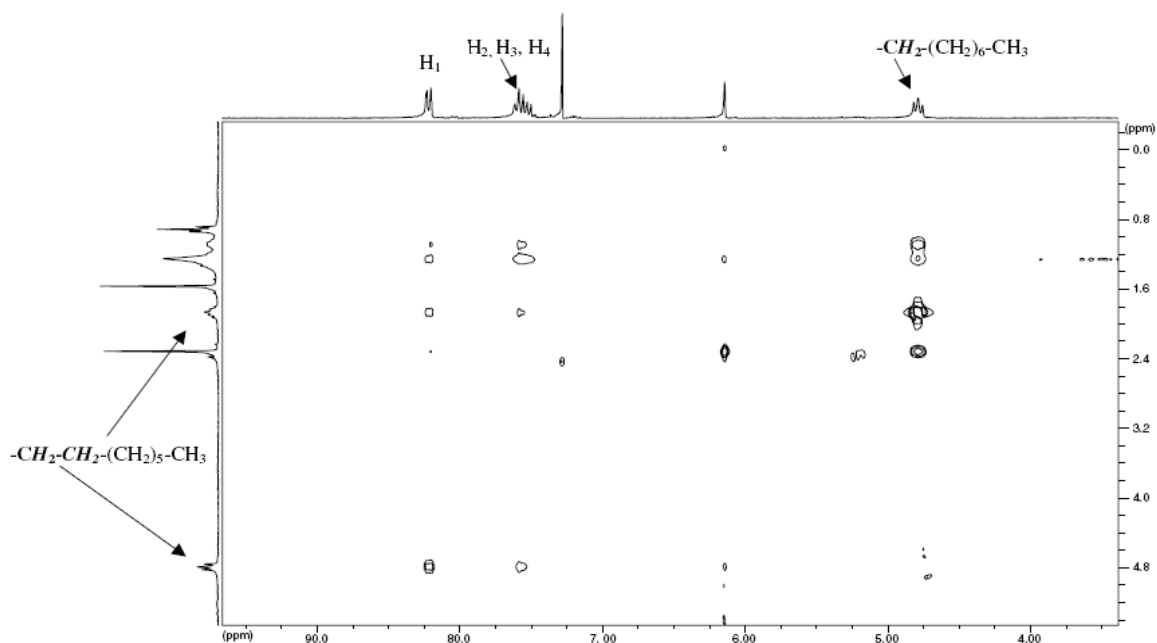


Figura 3.24. Espectro 2D NOESY (250 MHz) del complejo $[\text{PdCl}_2(\text{L1a})_2]$ (**2**) a temperatura ambiente.

3.6. Complejos con ligandos piridilpirazol

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de los complejos de Pd(II) y de Pt(II) con los ligandos 1-etil-3,5-bis(2-piridil)pirazol (**L¹**), 1-octil-3,5-bis(2-piridil)pirazol (**L²**), 1-octil-5-fenil-3-(2-piridil)pirazol (**L2a**), 1-etil-5-fenil-3-(2-piridil)pirazol (**L2b**), 2-(1-octil-5-trifluorometil-*1H*-pirazol-3-il)piridina (**L4a**), 2-(1-etil-5-trifluorometil-*1H*-pirazol-3-il)piridina (**L4b**), 2-(3-piridin-2-il-5-trifluorometil-pirazol-1-il)etanol (**LD⁴**) y 2-(5-trifluorometil-*1H*-pirazol-3-il)piridina (**Hpz4**). Estos ligandos tienen en común la posibilidad de actuar como quelato a través del nitrógeno azina del grupo pirazol y el nitrógeno piridínico. Todos ellos son ligandos 1,3,5-sustituídos excepto el 2-(5-trifluorometil-*1H*-pirazol-3-il)piridina (**Hpz4**), que es un pirazol 3,5-sustituído.

En nuestro grupo de investigación se ha ensayado la reactividad de los pirazoles 3,5-sustituídos **Hpz0**, **Hpz0'**, **Hpz0''**, **Hpz2**, **Hpz2'** y **Hpz3** con diferentes metales. Los complejos sintetizados presentan una baja solubilidad en disolventes orgánicos. Este mismo comportamiento es observado para los complejos con el ligando **Hpz4**.

Sin embargo, los complejos con ligandos pirazólicos sustituidos en la posición N1 por grupos alquilo presentan un aumento de la solubilidad en disolventes como acetona, cloroformo, diclorometano y metanol.

3.6.1 Síntesis y caracterización de los complejos de Pd(II) y Pt(II) con ligandos piridilpirazol

Estos complejos se obtienen por reacción directa del ligando correspondiente con $[MCl_2(CH_3CN)_2]$ ($M = Pd(II)$ y $Pt(II)$) en una disolución de acetonitrilo. Para los complejos de Pd(II) la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y a las 10 horas se observa la formación de un precipitado, mientras que para los complejos de Pt(II) la reacción se hace a reflujo durante 48 horas. En todos los casos la estequiometría obtenida es 1M/2Cl/1L independientemente de la relación M/L utilizada (1M:1L o 1M:2L) y para todos los complejos la conformación observada es la *cis*- $[MCl_2(L)]$. En la Tabla 3.9 se presentan los complejos obtenidos.

	Pd (II)	Pt (II)
1-etil-3,5-bis(2-piridil)pirazol (L¹)	$[PdCl_2(L^1)]$ (5)	$[PtCl_2(L^1)]$ (13)
1-octil-3,5-bis(2-piridil)pirazol (L²)	$[PdCl_2(L^2)]$ (6)	$[PtCl_2(L^2)]$ (14)
1-octil-5-fenil-3-(2-piridil)pirazol (L2a)	$[PdCl_2(L2a)]$ (7)	$[PtCl_2(L2a)]$ (15)
1-etil-5-fenil-3-(2-piridil)pirazol (L2b)	$[PdCl_2(L2b)]$ (8)	$[PtCl_2(L2b)]$ (16)
2-(1-octil-5-trifluorometil- <i>1H</i> -pirazol-3-il)piridina (L4a)	$[PdCl_2(L4a)]$ (9)	--
2-(1-etil-5-trifluorometil- <i>1H</i> -pirazol-3-il)piridina (L4b)	$[PdCl_2(L4b)]$ (10)	--
2-(3-piridin-2-il-5-trifluorometil-pirazol-1-il)etanol (LD⁴)	$[PdCl_2(LD^4)]$ (11)	--
2-(5-trifluorometil-pirazol-3-il)piridina (Hpz4)	$[PdCl_2(Hpz4)]$ (12)	--

Tabla 3.9. Complejos de Pd(II) y Pt(II)

Como puede observarse la facilidad de todos estos ligandos para coordinarse al Pd(II) y al Pt(II) es comparable, es por ello que se describen de manera conjunta.

Todos los clorocomplejos sintetizados han sido caracterizados por análisis elemental, conductividad, espectroscopia IR y RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, y cuando ha sido necesario DEPT, HMQC, COSY y NOESY, además para los complejos, $[\text{PdCl}_2(\text{L2a})]$ (**7**), $[\text{PdCl}_2(\text{L4a})]$ (**9**), $[\text{PdCl}_2(\text{L4b})]$ (**10**), $[\text{PdCl}_2(\text{LD}^4)]$ (**11**), $[\text{PtCl}_2(\text{L}^2)]$ (**14**) y $[\text{PtCl}_2(\text{L2b})]$ (**16**) se ha resuelto la estructura cristalina por difracción de Rayos X en monocristal.

Los análisis elementales confirman la estequiometría de los complejos $[\text{MCl}_2(\text{L})]$ y las medidas de conductividad indican que se tratan de especies no electrolíticas (valores entre 0.5 y $12 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ en disoluciones aproximadamente 10^{-3} M , en acetona corresponden a especies no electrolíticas)^{97,98}, esto indica que los cloruros están unidos al metal.

Los espectros de IR en el rango $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ muestran que el ligando está coordinado al Pd(II) y al Pt(II) ya que las bandas de los ligandos $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ incrementan su frecuencia respecto el ligando libre. Sin embargo no se observa ningún cambio significativo en la banda $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$. Únicamente se observa que decrece la frecuencia de esta señal cuando el ligando contiene un grupo CF_3 como sustituyente (complejos **9**, **10**, **11** y **12**). En la Figura 3.25 se muestra el espectro IR del complejo **8**.

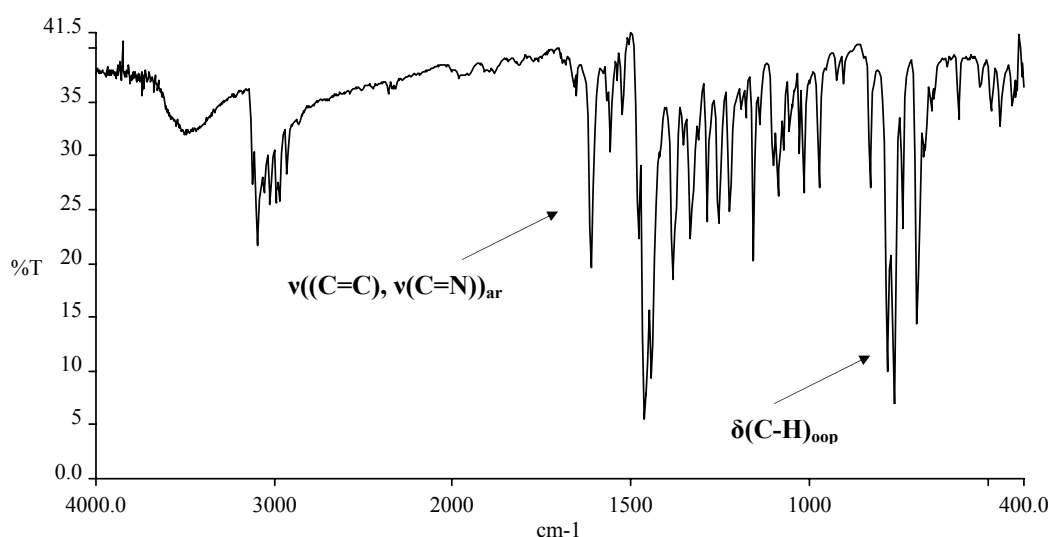


Figura 3.25. Espectro IR del complejo **8**

También se ha registrado el espectro IR de todos los complejos entre 600-100 cm^{-1} . La presencia de bandas entre 435-426 cm^{-1} se asignan a las vibraciones $\nu(\text{Pd-N})$ mientras que las bandas $\nu(\text{Pt-N})$ aparecen entre 441-432 cm^{-1} , estos datos confirman la coordinación del ligando al átomo metálico. También se observan bandas entre 352-321 cm^{-1} para las vibraciones $\nu(\text{Pd-Cl})$ y entre 351-328 cm^{-1} para las vibraciones $\nu(\text{Pt-Cl})$. Las señales atribuibles a las vibraciones $\nu(\text{M-Cl})$ son dos bandas, indicando que los ligandos cloruro están en disposición *cis* en todos los complejos⁹⁹.

Los espectros de RMN ^1H se han registrado utilizando CDCl_3 como disolvente en los complejos **5-8**, **13-16**, CD_2Cl_2 para los complejos **9-11** y acetona- d_6 para el complejo **12** mientras que para registrar los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se han utilizado CDCl_3 para los complejos con un grupo fenilo en posición 5 (**7**, **8**, **15** y **16**) CD_2Cl_2 para los complejos **9** y **10** y los que contienen un grupo piridilo en posición 5 (**5**, **6**, **13** y **14**) y acetona- d_6 para los complejos **11** y **12**. La utilización de un disolvente u otro depende principalmente de los ligandos, ya que los sustituyentes en posición 3 y 5 modifican la solubilidad de los complejos. En la Figura 3.26 se presenta el espectro de RMN de ^1H del complejo **8**.

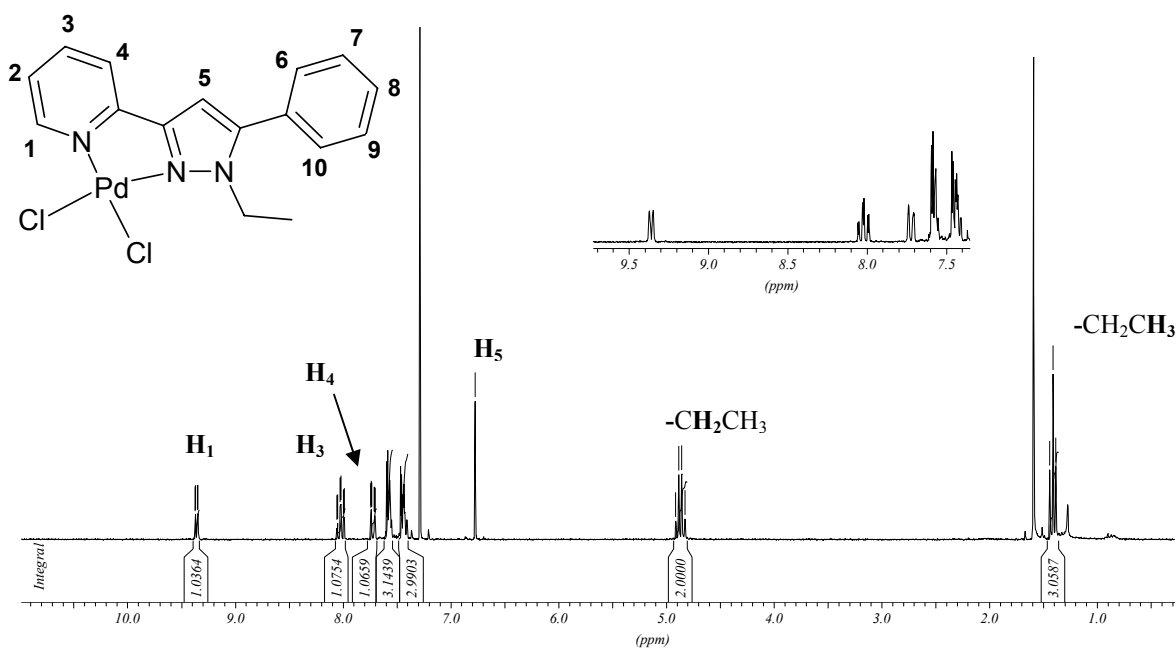


Figura 3.26. Espectro de RMN ^1H del complejo **8**

Tanto los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ como RMN ^1H indican que el ligando está coordinado al metal ya que se observa un movimiento de las señales respecto el ligando

libre. La señal que sufre un mayor movimiento es el H_{orto} de la piridina coordinada. Siendo este desplazamiento mayor en los complejos de Pt(II) ($\Delta\delta = 0.95$ ppm) que en los de Pd(II) ($\Delta\delta = 0.75$ ppm). Este mismo fenómeno está descrito para complejos con ligandos similares $[PdCl_2(Hpz0)]$ ($Hpz0 = 3,5$ -bis-(2-piridil)-*1H*-pirazol)⁴⁴. Para asignar todos los protones y carbonos ha sido necesario registrar el espectro HMQC. En la Figura 3.27 se observa el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ del complejo **8**.

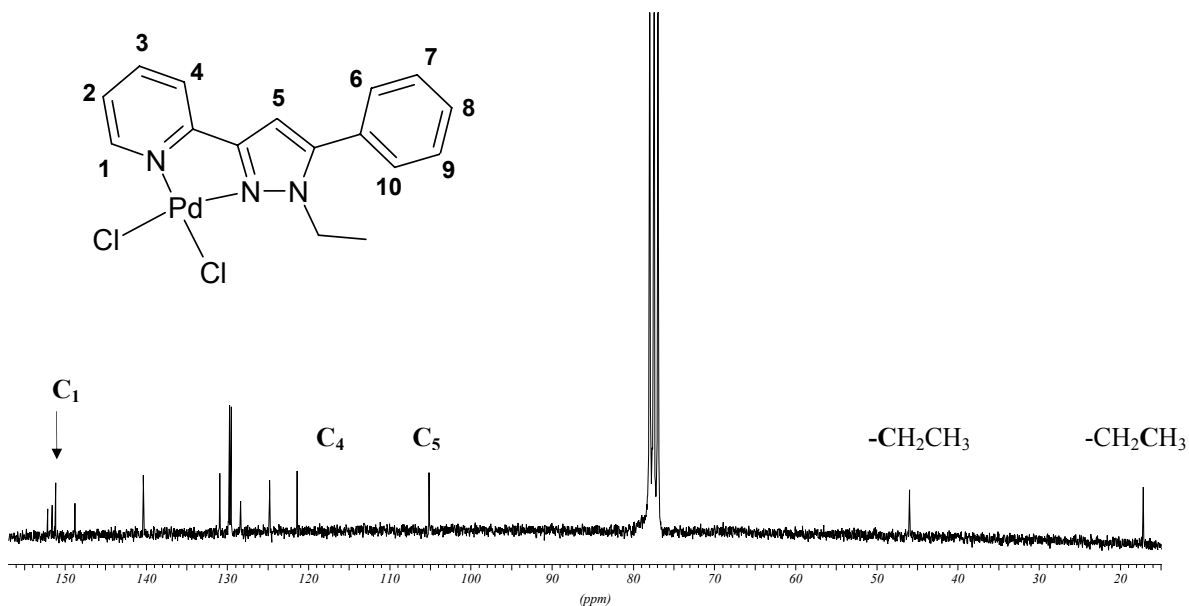


Figura 3.27. Espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ del complejo **8**

3.6.2. Estructuras cristalinas de los complejos de Pd(II)

Para los complejos *cis*-[PdCl₂(L)] (L = L2a (**7**), L4a (**9**), L4b (**10**), LD⁴ (**11**)) (Figura 3.28-3.31) se han obtenido cristales por recristalización de los productos en acetona, aptos para la resolución de las estructuras cristalinas por difracción de Rayos X. Las estructuras consisten en moléculas discretas unidas por fuerzas de van der Waals, en las cuales el Pd(II) presenta un entorno plano-cuadrado con una pequeña distorsión tetraédrica respecto al plano de coordinación, los valores de esta desviación se pueden observar en la Tabla 3.10. El átomo metálico se coordina al ligando a través de un nitrógeno del pirazol, el nitrógeno de la piridina y acaba su coordinación con dos cloruros en disposición *cis*. Así el ligando pirazólico actúa como ligando bidentado formando un metalociclo de cinco miembros.

	[PdCl ₂ (L2a)]	[PdCl ₂ (L4b)]	[PdCl ₂ (L4a)]	[PdCl ₂ (LD ⁴)]
Desviación del plano	-0.017(3) Å	-0.002(4) Å	-0.017(5) Å	0.006(3) Å

Tabla 3.10. Desviación del centro metálico respecto el plano de coordinación

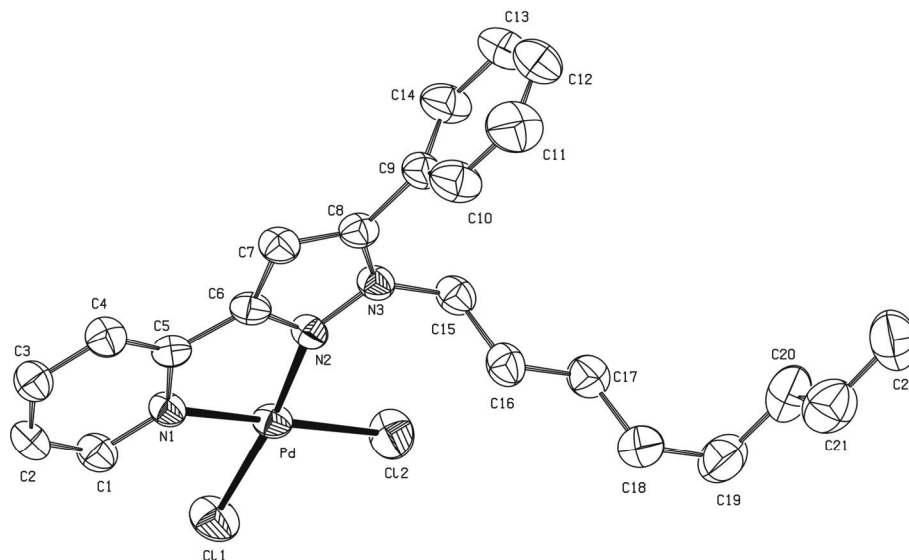


Figura 3.28. Estructura cristalina del complejo [PdCl₂(L2a)] (7)

En la bibliografía se encuentran descritos 4 complejos con el *core* [PdCl₂(Npy)(Npz)] y una disposición *cis* de los ligandos (centro metálico coordinado a un nitrógeno piridínico, un nitrógeno pirazólico y dos cloruros terminando la coordinación en *cis*)^{44,121-123}. La distancia Pd-Npy es del mismo orden que la distancia Pd-Npz para los complejos [PdCl₂(L2a)] (7) y [PdCl₂(L4b)] (10) pero esto no ocurre para [PdCl₂(L4a)] (9) y [PdCl₂(LD⁴)] (11) donde la distancia Pd-Npz es un poco mayor que la Pd-Npy. Las distancias Pd-Npy, Pd-Npz y Pd-Cl de todos los complejos son del mismo orden que las descritas en la bibliografía para complejos similares (distancias Pd-Cl entre 2.290-2.268 Å, Pd-Npz 2.040-1.979 Å y Pd-Npy entre 2.055-2.024 Å)^{44,121-123}.

Los ángulos quelato N(1)-Pd-N(2) se muestran en la Tabla 3.11. Los ángulos de los complejos [PdCl₂(L2a)] (7) y [PdCl₂(LD⁴)] (11) son comparables al encontrado en la bibliografía para la estructura [PdCl₂(Hpz2)]⁴⁴ 79.16(14)° (Hpz2 = 2-(3-fenil-1H-pirazol-5-il)piridina), mientras que los complejos [PdCl₂(L4b)] (10) y [PdCl₂(L4a)] (9) presentan un ángulo mayor.

Ángulo quelato (°)	
[PdCl ₂ (L2a)] (7)	79.39(13)
[PdCl ₂ (L4b)] (9)	79.67(17)
[PdCl ₂ (L4a)] (10)	80.2(2)
[PdCl ₂ (LD ⁴)] (11)	79.17(12)

Tabla 3.11. Ángulos quelato

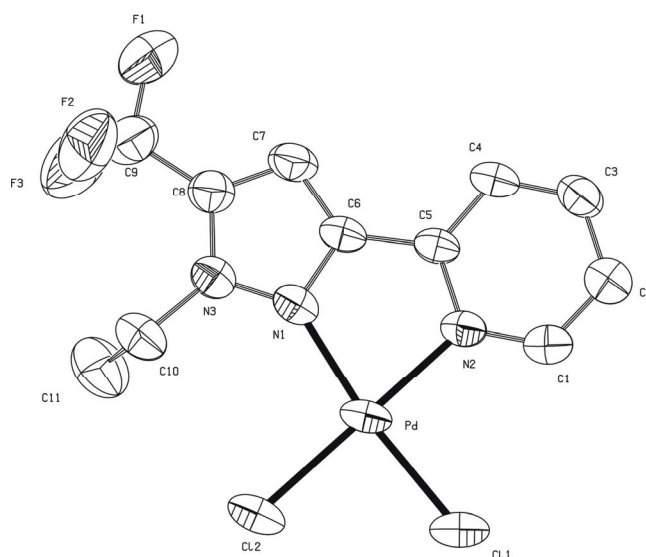


Figura 3.29. Estructura cristalina del complejo [PdCl₂(L4b)] (10)

Los ligandos no son planos. El complejo [PdCl₂(L2a)] (7) presenta un ángulo diedro fenil-pirazol de 69.2(3)° mucho mayor que el del complejo [PdCl₂(Hpz2)] (0.48(3)°)⁴⁴. El ángulo diedro entre el anillo de piridina y del pirazol, sin embargo es comparable al que presenta el mismo complejo [PdCl₂(Hpz2)] (1.43(4)°)⁴⁴ (Tabla 3.12). Los complejos 9, 10 y 11 también presentan este ángulo diedro piridina-fenil (Tabla 3.12).

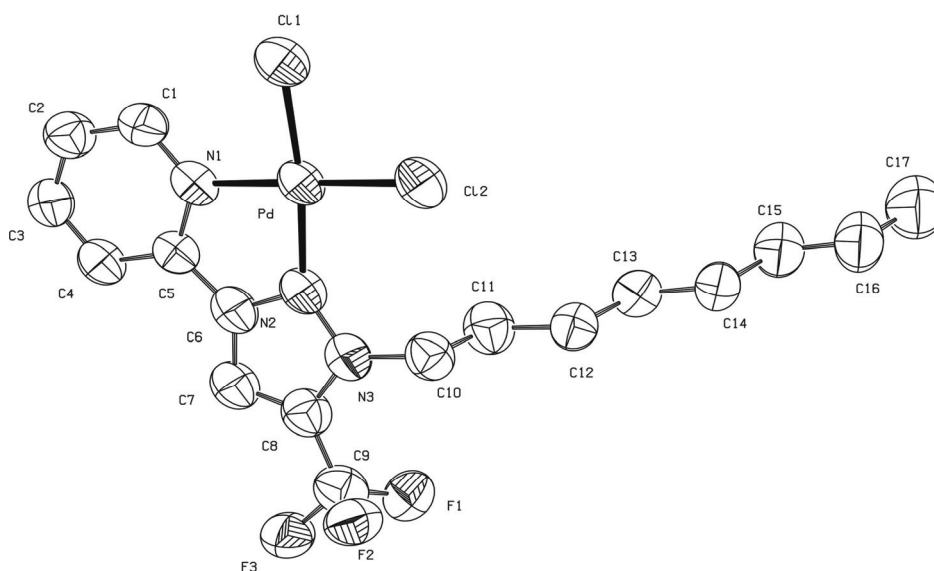


Figura 3.30. Estructura cristalina del complejo [PdCl₂(L4a)] (9)

Ángulo diedro	[PdCl ₂ (L2a)]	[PdCl ₂ (L4b)]	[PdCl ₂ (L4a)]	[PdCl ₂ (LD ⁴)]
Py-pz (°)	1.5(2)	2.5(3)	2.5(3)	3.78(18)
Ph-pz (°)	69.2(3)	--	--	--

Tabla 3.12. Ángulos diedros de los anillos piridilo y pirazol

El grupo alquilo unido al N del pirazol se desvía del plano de coordinación con un ángulo de torsión entre N(pz)-N(pz)-C-C diferente según el complejo, tal como se observa en la Tabla 3.13.

Ángulo de torsión (°)	
[PdCl ₂ (L2a)] (7)	78.3(5)
[PdCl ₂ (L4b)] (9)	94.6(7)
[PdCl ₂ (L4a)] (10)	79.2(7)
[PdCl ₂ (LD ⁴)] (11)	88.8(4)

Tabla 3.13. Ángulo de torsión

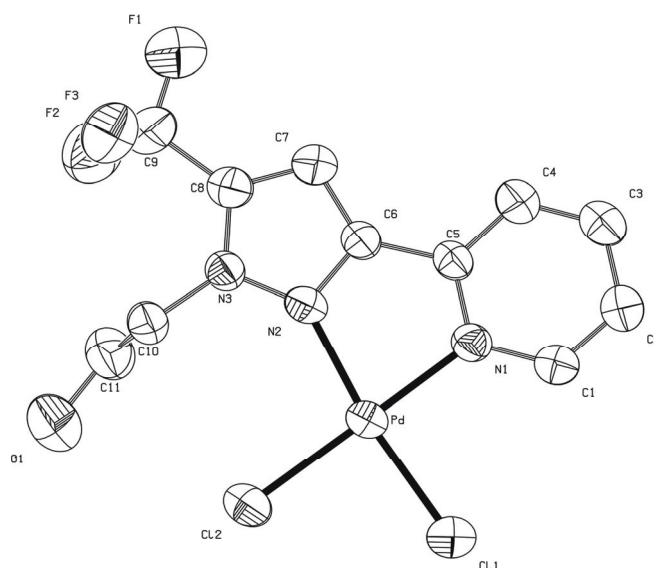


Figura 3.31. Estructura cristalina del complejo [PdCl₂(LD⁴)] (11)

3.6.3. Estructuras cristalinas de los complejos de Pt(II)

Se han obtenido dos cristales de Pt(II), por recristalización de los productos en acetona, aptos para la resolución de la estructura cristalina por difracción de Rayos X. Éstas son las estructuras cristalinas de los complejos *cis*-[PtCl₂(L²)] (14) y *cis*-[PtCl₂(L2b)] (16) que consisten en dos subunidades idénticas, interconvertibles entre ellas a través de un centro de inversión, y unidas por fuerzas intermoleculares. En el caso del complejo [PtCl₂(L2b)] (16) existe una interacción metal- π que mantiene unidas las dos subunidades con una distancia de 3.358 Å (distancia de la perpendicular entre el Pt(II) y el anillo) o a 3.811 Å si se considera la distancia entre el Pt(II) y el centroide del anillo del pirazólico. (Figura 3.32)

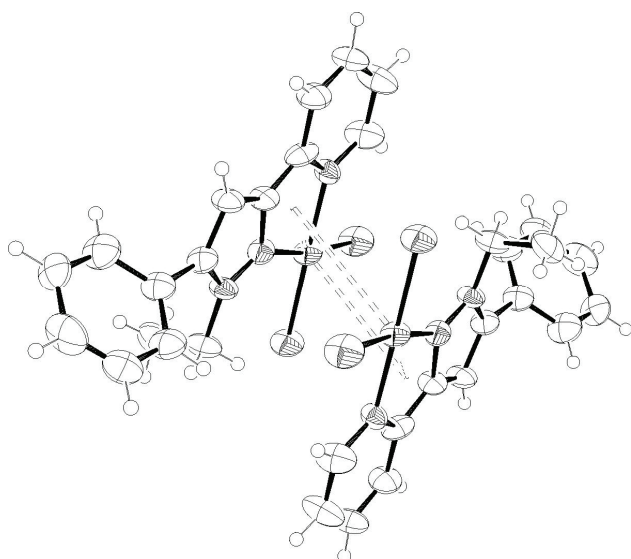


Figura 3.32. Visualización de la interacción π -stacking del complejo $[\text{PtCl}_2(\text{L2b})]$ (16).

Para el complejo $[\text{PtCl}_2(\text{L}^2)]$ (14) existen interacciones $\text{Pt(II)}\cdots\text{Pt(II)}$, $\text{Pt(II)}\cdots\text{C(3)}$ e interacciones $\pi\cdots\pi$ (Figura 3.33). Se han calculado las distancias entre el Pt(II) y el centroide del anillo (3.722(4) Å), la perpendicular entre el Pt(II) y el anillo (3.349(4) Å), y la distancia Pt(II) y el C(3) (3.374(4) Å) observando que todas las distancias entre planos son más pequeña que para otros complejos de Pt(II) con ligandos piridina o pirimidina encontrados en la bibliografía^{124,125}.

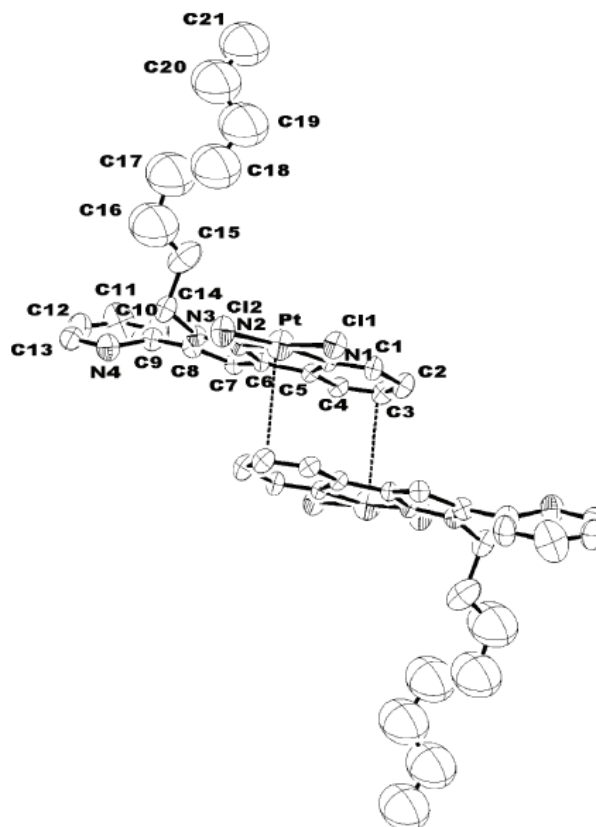


Figura 3.33. Visualización de la interacción π -stacking del complejo $[\text{PtCl}_2(\text{L}^2)]$ (14)

El Pt(II) presenta en ambos complejos un entorno plano-cuadrado (con una pequeña distorsión tetraédrica de aproximadamente 0.04 Å respecto el plano de coordinación). Si comparamos esta desviación con las de las estructuras de Pd(II) descritas en el apartado anterior, esta desviación es mucho mayor. El átomo metálico se coordina al ligando a través de un nitrógeno del pirazol, el nitrógeno de la piridina y acaba su coordinación con dos cloruros en disposición *cis*. Así el ligando pirazólico actúa como ligando bidentado formando un metalociclo de cinco miembros.

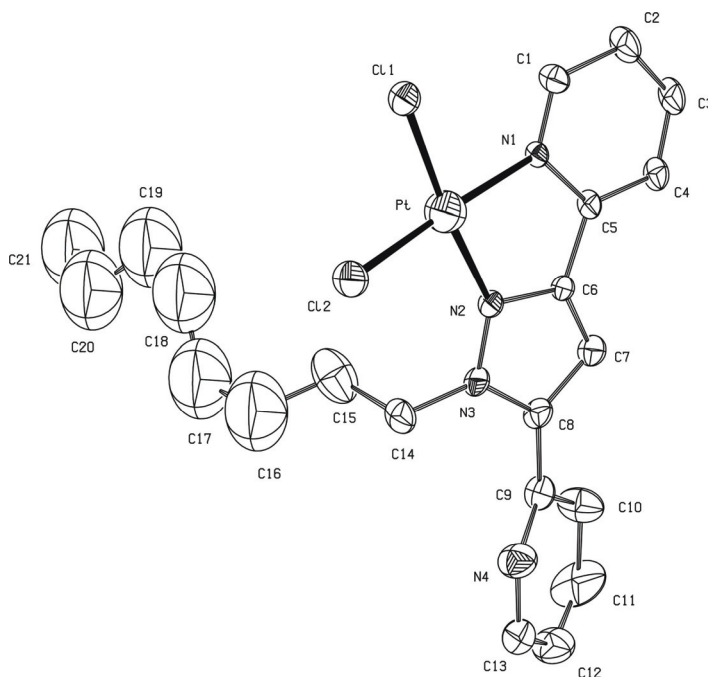
En la bibliografía no se han encontrado descritos complejos con el *core* [PtCl₂(Npy)(Npz)] (centro metálico coordinado a un nitrógeno piridínico, un nitrógeno pirazólico y dos cloruros terminando la coordinación)¹¹⁶.

En ambas estructuras la distancia Pt-Npy es más larga que la distancia Pt-Npz. Pero estas distancias se encuentran dentro del rango descrito por las estructuras encontradas con enlaces Pt-Npy, Pt-Cl y Pt-Npz (Pt-Npy 2.160-1.931Å, Pt-Cl 2.381-2.198Å y Pt-Npz 2.100-1.934Å)¹¹⁶.

El ángulo quelato N(1)-Pd-N(2) es de 78.83(9)° para el complejo [PtCl₂(L2b)] (16) y de 80.73(13)° para [PtCl₂(L²)] (14).

Los ligandos L² y L2b no son planos. El ángulo diedro py(coordinada)-pz es de 3.4(4)° para el ligando L2b y de 6.5° para L². Ángulos mayores que para los compuestos de Pd(II) descritos anteriormente. Mientras que el ángulo py(no coordinada)-pz es de 35.1° para el complejo 14 y el ph-pz del complejo 16 es de 54.0(4)°

Figura 3.34. Estructura cristalina del complejo [PtCl₂(L2b)] (16).



Los grupos alquilo unidos al N pirazólico se desvian del plano de coordinación con un ángulo de torsión N(pz)-N(pz)-C-C de $80.8(8)^\circ$ para el complejo $[\text{PtCl}_2(\text{L2b})]$ (**16**) y $65.7(6)^\circ$ para $[\text{PtCl}_2(\text{L}^2)]$ (**14**). Por último en las Figuras 3.34 y 3.35 se pueden observar las unidades monoméricas $[\text{PtCl}_2(\text{L2b})]$ (**16**) y $[\text{PtCl}_2(\text{L}^2)]$ (**14**), respectivamente.

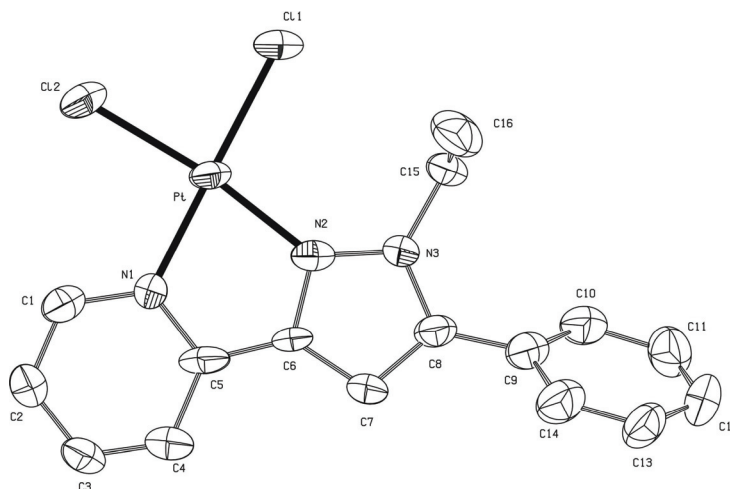


Figura 3.35. Estructura cristalina del complejo $[\text{PtCl}_2(\text{L}^2)]$ (**14**)

3.7. Reactividad de los complejos $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ frente ligandos monodentados

A continuación se decidió sustituir los ligandos cloruro de los complejos tipo $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$, presentados en el apartado 3.6.1, por ligandos monodentados como la piridina (py) y la trifenilfosfina (PPh_3) a fin de cambiar el entorno de coordinación del Pd(II). Estos estudios se llevaron a cabo con los complejos que contenían los ligandos (L): 1-octil-5-fenil-3-(2-piridil)pirazol (**L2a**), 1-etil-5-fenil-3-(2-piridil)pirazol (**L2b**), 2-(1-etil-5-trifluorometil-*1H*-pirazol-3-il)piridina (**L4b**) y 2-(3-piridin-2-il-5-trifluorometil-pirazol-1-il)etanol (**LD⁴**). Como resumen en la Tabla 3.14 se presentan los complejos obtenidos por sustitución de los iones cloruro de los complejos con estequiometría $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ por ligandos monodentados.

Ligando	Complejo
Piridina (py)	[Pd(L2a)(py) ₂](BPh ₄) ₂ (17)
	[Pd(L2b)(py) ₂](BPh ₄) ₂ (18)
	[Pd(L4b)(py) ₂](BF ₄) ₂ (19)
	[Pd(LD ⁴)(py) ₂](BF ₄) ₂ (20)
Trifenilfosfina (PPh ₃)	[Pd(L2a)(PPh ₃) ₂](BPh ₄) ₂ (21)
	[Pd(L2b)(PPh ₃) ₂](BPh ₄) ₂ (22)
	[Pd(L4b)(PPh ₃) ₂](BF ₄) ₂ (23)
	[Pd(LD ⁴)(PPh ₃) ₂](BF ₄) ₂ (24)

Tabla 3.14. Complejos presentados en este apartado

3.7.1 Reactividad con piridina (py)

Las rutas sintéticas para la obtención de los complejos que contienen piridinas en su entorno han sido diferentes según si el producto de partida contenía en su ligando un grupo fenilo (complejos **7** y **8**) o bien un grupo trifluorometilo en posición 5 del anillo pirazólico (complejos **10** y **11**). Aunque es de destacar que en ambos casos los productos obtenidos tienen el mismo entorno de coordinación alrededor del metal y la diferencia es el anión (BPh₄⁻, BF₄⁻)

Reactividad de los complejos **7** y **8**

En esta síntesis el intercambio de los ligandos cloruro por piridinas se realiza con la adición de piridina y AgBF₄ a una disolución MeOH:CH₂Cl₂ 1:1 del complejo de partida **7** u **8** precipitando así el AgCl insoluble en el medio de reacción. La precipitación de esta sal hace que queden vacantes en el complejo de Pd(II) que son ocupadas por los ligandos piridina, obteniéndose los complejos con estequiometría [Pd(L)(py)₂](BF₄)₂ solubles en el medio de reacción. Una manera de purificar los productos es hacer que éstos precipiten con la adición de NaBPh₄ en una disolución de metanol, obteniéndose los complejos deseados [Pd(L)(py)₂](BPh₄)₂ (L = L2a (**17**), L2b (**18**)) (Figura 3.36).

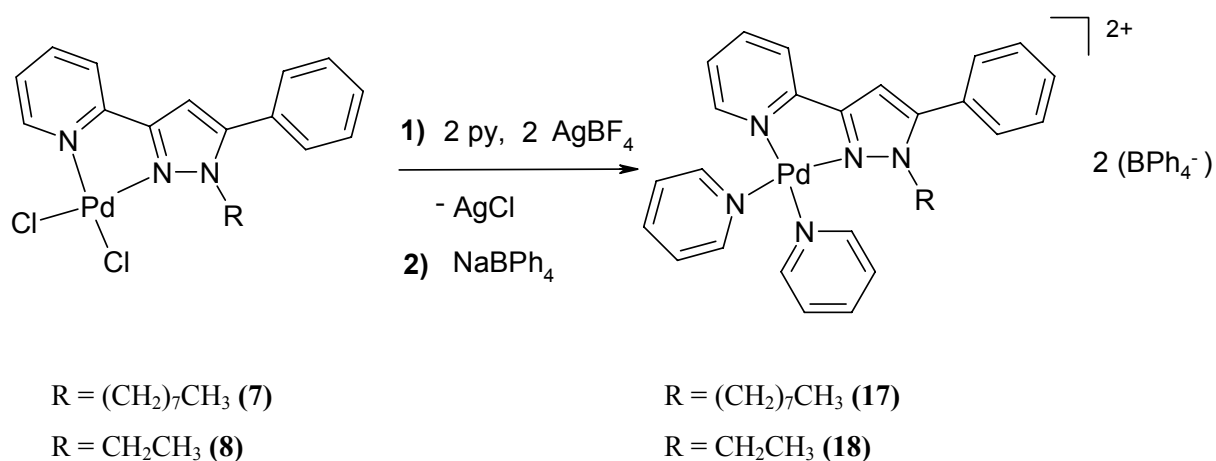


Figura 3.36. Esquema de reacción de formación de los complejos **17** y **18**

Reactividad de los complejos **10** y **11**

En este caso para intercambiar los cloruros por piridinas se adiciona NaBF_4 y piridina en una disolución del complejo de partida (**10** o **11**) ($\text{MeOH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1)) y se deja reaccionar. Pasado 2 horas se evapora el disolvente y se adiciona CH_2Cl_2 precipitando el NaCl que se filtra. El producto se recristaliza en éter dietílico precipitando el producto deseado $[\text{Pd}(\text{L})(\text{py})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{L} = \text{L4b}$ (**19**), L^4 (**20**)) (Figura 3.37).

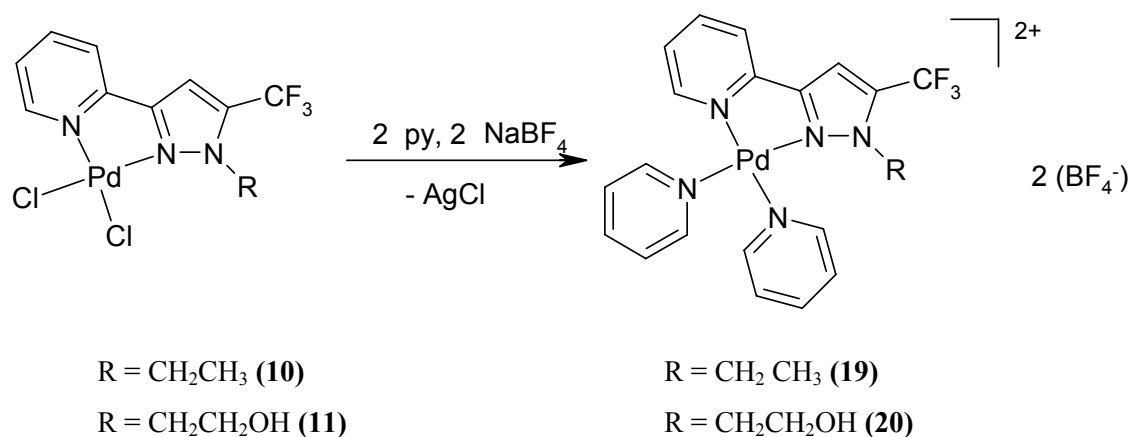


Figura 3.37. Esquema de reacción de formación de los complejos **19** y **20**

3.7.2. Reactividad de los complejos **7**, **8**, **10** y **11** con trifenilfosfina (PPh₃)

En este caso, el intercambio de los cloruros por trifenilfosfinas se realiza adicionando AgBF₄ en una disolución CH₂Cl₂:MeOH:CH₃CN (1:1:0.02) del complejo de partida (**7**, **8**, **10** o **11**) precipitando el AgCl y formándose el complejo precursor [Pd(L)(CH₃CN)₂]. Una vez filtrado el AgCl se adiciona la trifenilfosfina obteniéndose el producto [Pd(L)(PPh₃)₂](BF₄)₂. El contraión de este complejo depende del método de purificación utilizado. En el caso de los compuestos **7** y **8** se adiciona NaBPh₄ precipitando [Pd(L)(PPh₃)₂](BPh₄)₂ (L = L2a (**21**), L2b (**22**)) mientras en los productos **10** y **11** se realiza una recristalización en éter dietílico obteniéndose los productos con estequiometría [Pd(L)(PPh₃)₂](BF₄)₂ (L = L4b (**23**), LD⁴ (**24**)) (Figura 3.38).

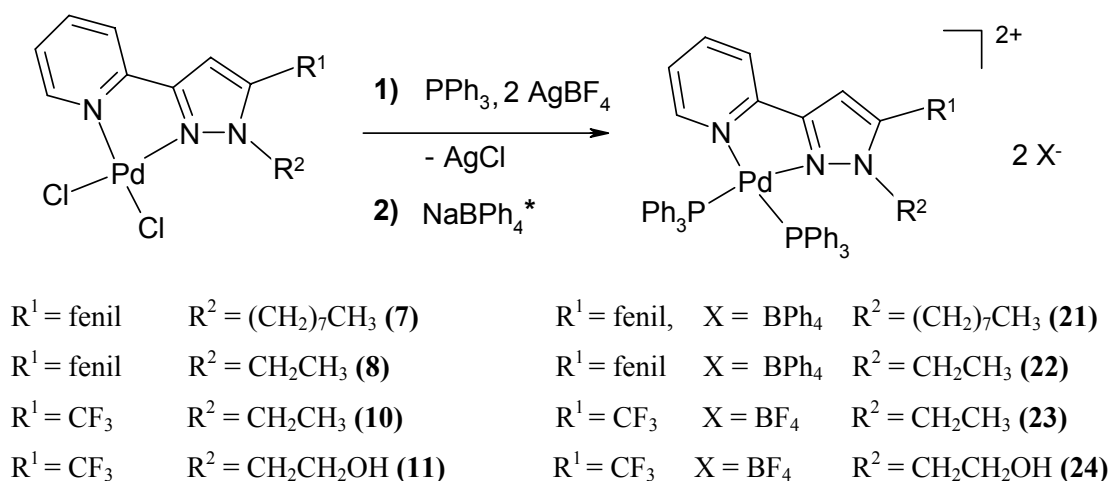


Figura 3.38. Esquema de reacción de los complejos **7**, **8**, **10** y **11** con la trifenilfosfina. * El paso 2) solo es para la formación de los complejos **21** y **22**

En este caso y a diferencia de la reactividad con piridina la adición de la trifenilfosfina tiene que ser posterior a la eliminación de los cloruros ya que si se adiciona trifenilfosfina a una disolución que contiene el complejo de partida [PdCl₂(L)] (L = L2a (**7**), L2b (**8**), L4b (**10**) y LD⁴ (**11**)) precipita inmediatamente el complejo [PdCl₂(PPh₃)₂] sustituyéndose el ligando L por dos PPh₃. Esto es debido a la diferente afinidad que presenta el Pd(II) respecto a ligandos con átomos dadores N o fósforo. La interacción favorable “*blando-blando*” entre el fósforo y los centros metálicos de valencia baja y la interacción “*borderline-blando-blando*” N-Pd hace que la disociación

de los ligandos coordinados por el átomo dador nitrógeno sea posible para la coordinación de las PPh_3 ¹²⁶.

3.7.3. Caracterización de los complejos que contienen piridina o trifenilfosfina

Las fórmulas propuestas para todos los complejos están de acuerdo con los análisis elementales de C, H y N. Las conductividades entre 160.0 y $179.6 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ para disoluciones 10^{-3} M en acetona indican que los electrolitos son $2:1$ ^{97,98}. En los espectros de masas, sin embargo, no ha sido posible ver el pico molecular de todos los complejos, ya que estos se encuentran en una proporción inferior al 1%, aunque las fragmentaciones han dado información de la posible estequiometría.

En los espectros de IR las bandas más significativas son las correspondientes a las vibraciones $(\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$ y $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$ que aparecen a frecuencias inferiores respecto los diclorocomplejos de partida (**7**, **8**, **10** y **11**). En los complejos que contienen piridinas como ligando también se pueden asignar las bandas $(\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{py}}$ a 1611 cm^{-1} y $(\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{py}}$ a 1451 cm^{-1} . La presencia del anión es identificable por IR, ya que se observa la banda $\nu(\text{B-C})$ a 612 cm^{-1} para el anión BPh_4^- y si el complejo contiene el anión BF_4^- se observa una banda intensa entre 1075 y 1047 cm^{-1} , atribuible a la vibración $\nu(\text{B-F})$. Para los compuestos que contienen el grupo CF_3 (**19**, **20**, **23** y **24**) también se ha podido identificar la banda $\nu(\text{C-F})$ entre 1277 y 1271 cm^{-1} ⁽¹²⁷⁾ cuando no quedaba solapada por la señal del anión BF_4^- . En la Figura 3.39 se puede observar el espectro IR del complejo **19**.

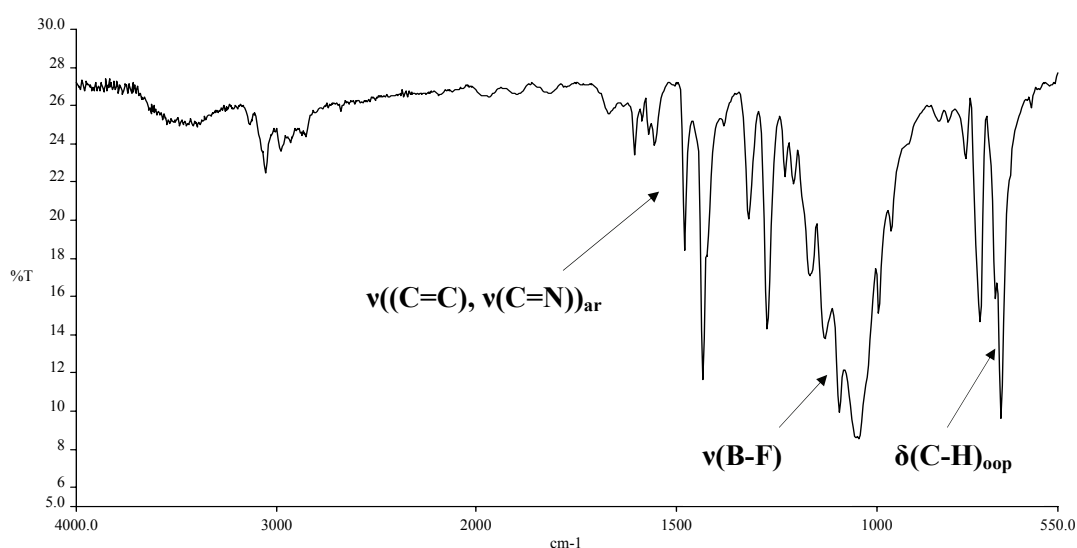


Figura 3.39. Espectro de IR del complejo **19**

El espectro IR entre 600-100 cm^{-1} también ha sido estudiado observándose en todos los casos la banda atribuible a la vibración $\nu(\text{Pd-N})$ entre 522 y 471 cm^{-1} . Para los complejos que contienen trifenilfosfinas (**21-24**) también se pueden asignar las bandas $\nu(\text{Pd-P})$ entre 348 y 319 cm^{-1} (99).

Los espectros de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos **17**, **18**, **21** y **22** se han registrado en CDCl_3 y CD_2Cl_2 , respectivamente. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de estos complejos presentan una zona del espectro difícilmente asignable debido al gran número de señales correspondientes a los anillos aromáticos del pirazol, de las piridinas o de las trifenilfosfinas y las señales correspondientes al anión BPh_4^- . Todas estas señales aparecen como multiplete entre 8.00 y 7.00 ppm en el RMN ^1H y entre 140 y 120 ppm en el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Aunque es de destacar que en esta zona del espectro si se pueden distinguir las señales correspondientes al protón pirazólico (7.34-6.84 ppm) y el hidrógeno *orto* de la piridina (9.12-8.63 ppm), que debido a su diferente posición en el espectro respecto al ligando libre corroboran la coordinación del ligando al centro metálico. En el caso de los complejos **17** y **18** también se observan los dos H_{orto} de cada piridina como dos dobletes que integran dos protones cada uno, hecho que informa que ambas piridinas no son equivalentes.

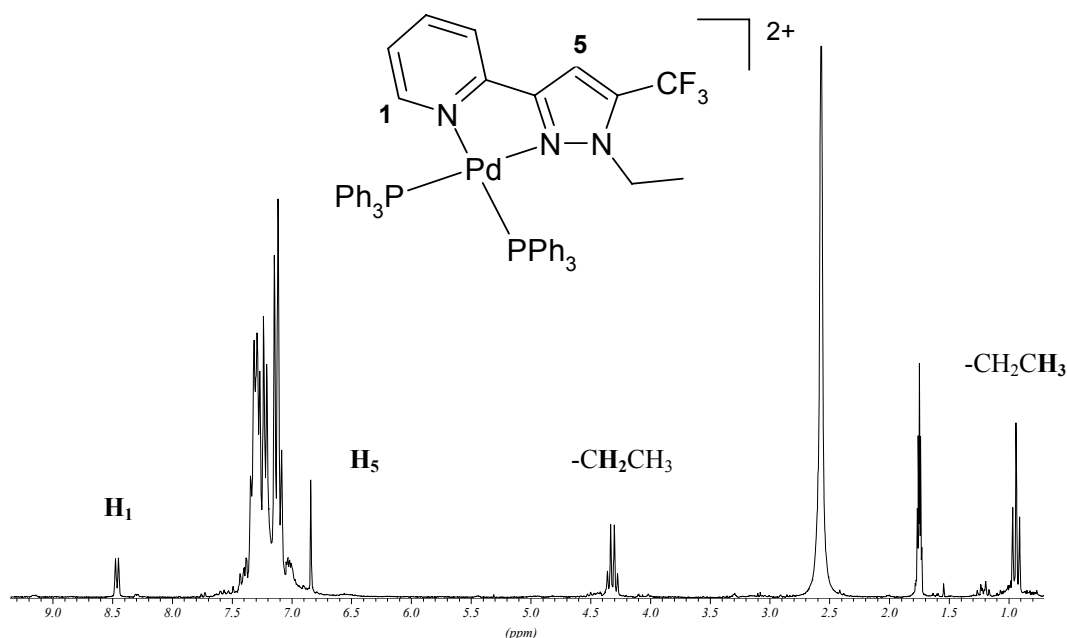


Figura 3.40. Espectro de RMN ^1H del complejo **23**

Mientras, para los complejos **19**, **20**, **23** y **24** se han registrado los espectros de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en acetona- d_6 . A modo de ejemplo en la Figura 3.40 se presenta el espectro de RMN de ^1H del complejo **23**. En estos espectros se han podido asignar más señales debido a que el contraión no contiene ni hidrógenos ni carbonos que puedan solaparse con las señales del catión. Ha sido necesario el espectro HMQC para asignar todos los protones y carbonos de los complejos. En estos espectros también se puede observar que los dos ligandos piridina coordinados al Pd(II) no son equivalentes.

Los espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos (**17**, **18**, **21** y **22**) registrados en CD_2Cl_2 y en acetona- d_6 para (**19**, **20**, **23** y **24**) presentan dos señales en forma de dobletes que se encuentran en el mismo rango que las trifenilfosfinas coordinadas a Pd(II) descritas en la bibliografía (36.1-33.5 ppm). Estas señales se encuentran tan próximas que a veces incluso pueden aparecer superpuestas. El hecho de que se observe dos señales diferentes para cada PPh_3 indica que éstas no son equivalentes. En la Figura 3.41 se muestra a modo de ejemplo el espectro de RMN de ^{31}P del complejo **23**.

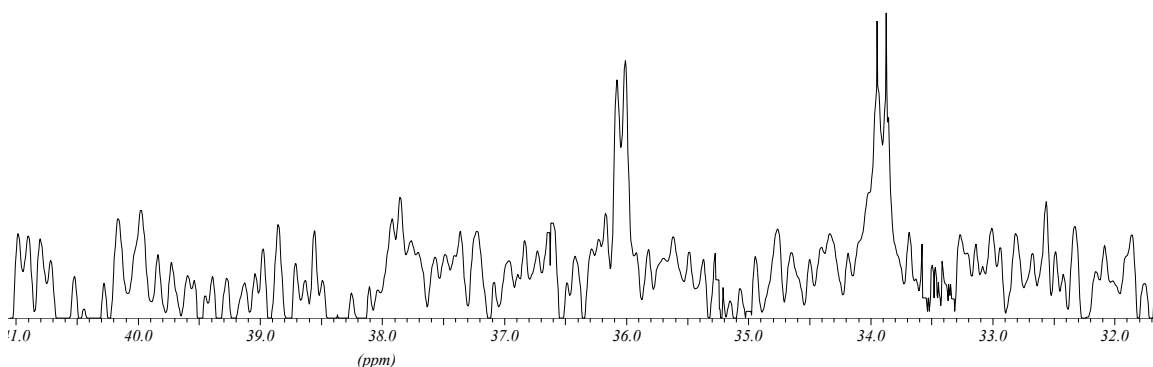


Figura 3.41. Espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **23**.

Los espectros de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos que contienen el grupo CF_3 (**19**, **20**, **23** y **24**) registrados en acetona- d_6 muestran señales entre -60.1 y -60.9 ppm. Estas señales son consistentes con las encontradas para otros trifluorometilpirazoles⁹⁶. Además en estos espectros aparece otra señal correspondiente al anión BF_4^- (señales entre -151.9 y -152.4 ppm). En la Figura 3.42 se presenta a modo de ejemplo el espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del complejo **23**.

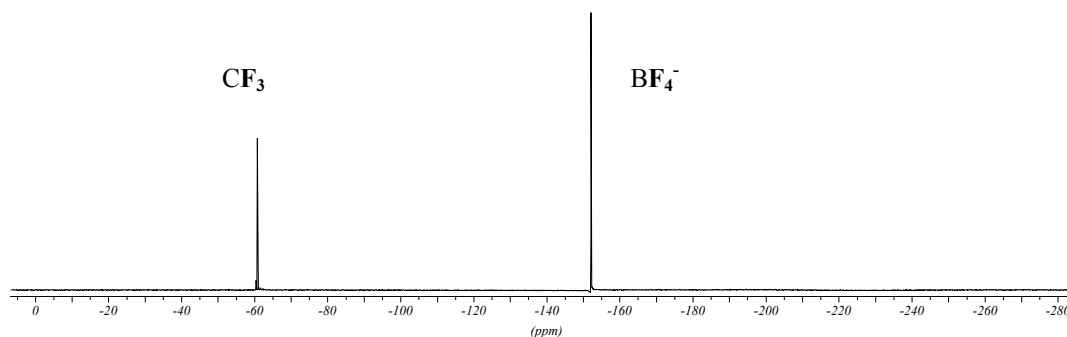


Figura 3.42. Espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del complejo **23**

3.8. Síntesis de los complejos $[\text{Pd}(\text{L})_2](\text{X})_2$ ($\text{L} = \text{L2a}, \text{L2b}, \text{L4b}$ y LD^4 , $\text{X} = \text{BPh}_4, \text{BF}_4$)

Para la síntesis de complejos con estequiometría $[\text{Pd}(\text{L})_2](\text{X})_2$ ($\text{L} = \text{L2a}, \text{L2b}, \text{L4b}$ y LD^4 , $\text{X} = \text{BPh}_4, \text{BF}_4$) se han seguido dos rutas sintéticas diferente según si el producto de partida contiene cloros en su fórmula (clorocomplejo **7** o **8**) o no (complejo $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$). Los complejos sintetizados son los que se presentan en la Tabla 3.15.

Ligando	Complejo
L2a	$[\text{Pd}(\text{L2a})_2](\text{BPh}_4)_2$ (25)
L2b	$[\text{Pd}(\text{L2b})_2](\text{BPh}_4)_2$ (26)
L4b	$[\text{Pd}(\text{L4b})_2](\text{BF}_4)_2$ (27)
LD^4	$[\text{Pd}(\text{L4b})_2](\text{BF}_4)_2$ (28)

Tabla 3.15. Complejos que contienen cationes $[\text{Pd}(\text{L})_2]^{2+}$

3.8.1. Reactividad de los complejos **7** y **8** frente a L

En esta síntesis el intercambio de los ligandos cloruros por L se realiza por la adición de 1 mol de L y dos moles de AgBF_4 a una disolución $\text{MeOH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1 de los

complejos de partida (**7** u **8**), precipitando 2 moles de AgCl y obteniéndose los complejos con estequiometría $[\text{Pd}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{L} = \text{L2a}$ (**25**) y L2b (**26**)) solubles en el medio de reacción. Adicionando NaBPh_4 precipitan los complejos $[\text{Pd}(\text{L})_2](\text{BPh}_4)_2$ ($\text{L} = \text{L2a}$ (**25**), L2b (**26**)) (Figura 3.43)

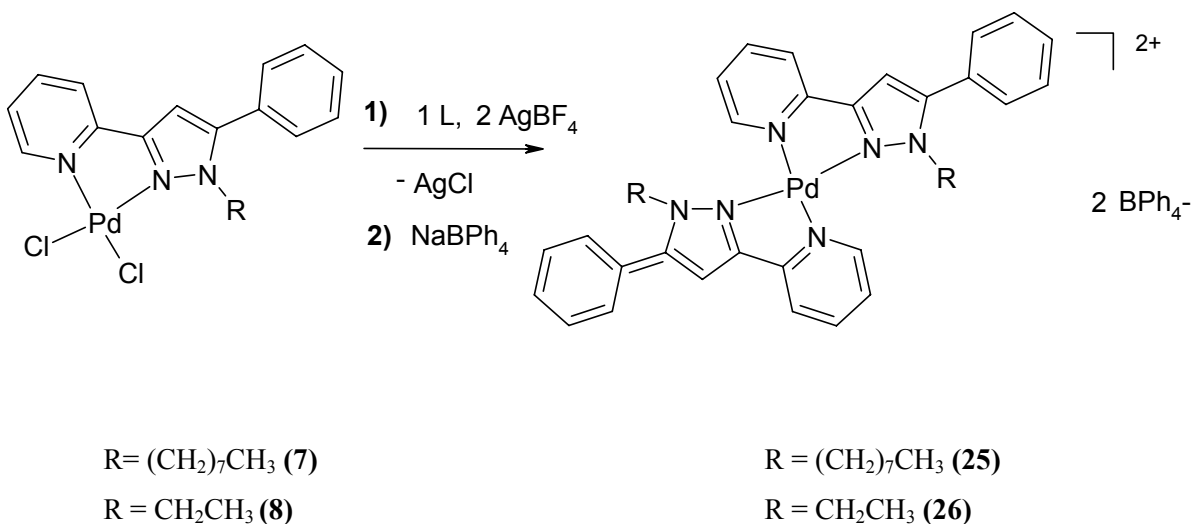


Figura 3.43. Esquema de reacción para la obtención de los complejos **25** y **26**

3.8.2. Reactividad del $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ frente L4b y LD^4

La reacción de dos moles de L ($\text{L} = \text{L4b}$ y LD^4) con un mol de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ en acetonitrilo dan complejos con estequiometría $[\text{Pd}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ que precipitan en el medio de reacción (Figura 3.44).

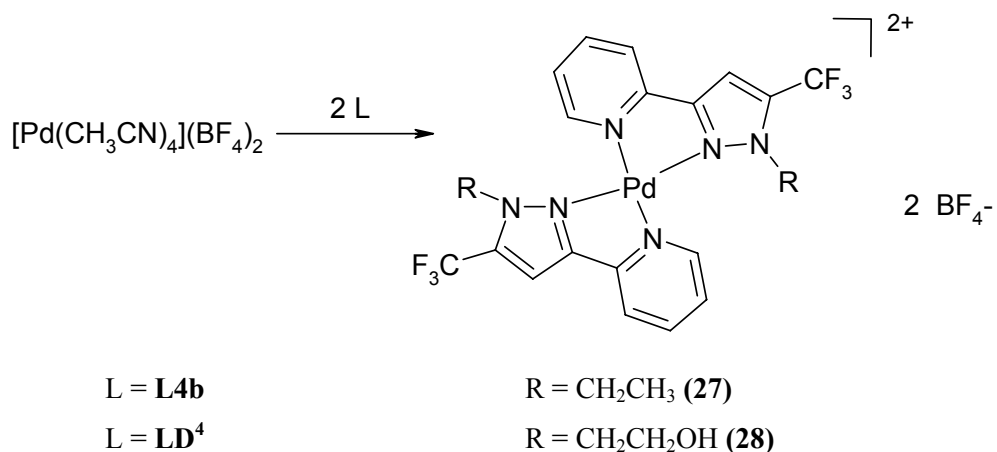


Figura 3.44. Esquema de reacción para la obtención de los complejos **27** y **28**.

3.8.3 Caracterización de los complejos 25-28

Los análisis elementales confirman las fórmulas propuestas. En los espectros de masas se observa en todos los casos el pico molecular. Los valores de la conductividad de los complejos **25-28** en disoluciones 10^{-3} M en acetona, se encuentran entre 163.1 y $177.1 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, indicando que los complejos son electrolitos 2:1^{97,98}.

En los espectros de IR las bandas mas significativas son las correspondientes a las vibraciones $(\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$ y $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$ las cuales aparecen a menor frecuencia respecto los diclorocomplejos correspondientes (**7**, **8**, **10** y **11**). Los aniones son identificables por IR, ya que para el anión BPh_4^- se observa la banda $\nu(\text{B-C})$ a 612 cm^{-1} , mientras que si el anión es BF_4^- se observa una banda intensa entre 1061 y 1060 cm^{-1} ⁽¹²⁷⁾. Para los compuestos que contienen el grupo CF_3 (**27** y **28**) también se ha podido identificar la banda $\nu(\text{C-F})$ entre 1276 y 1271 cm^{-1} ⁽¹²⁷⁾. En la Figura 3.45 se muestra a modo de ejemplo el espectro IR del complejo **25**.

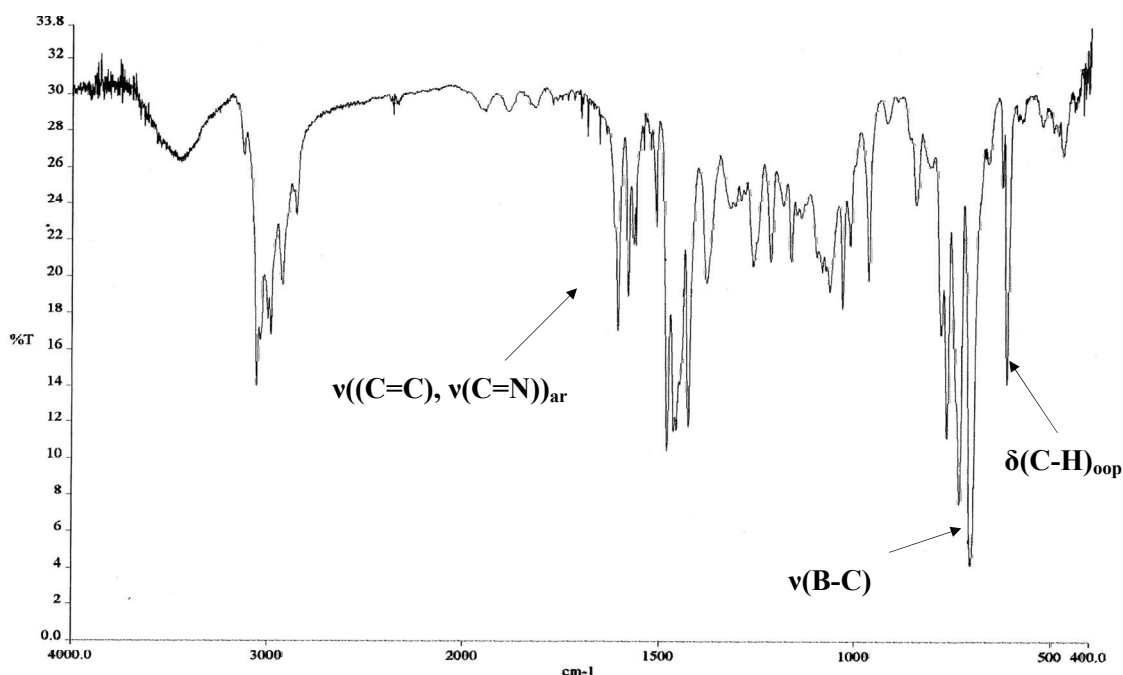


Figura 3.45. Espectro IR del complejo **25**

Los espectros de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se han registrado en CDCl_3 y CD_2Cl_2 , respectivamente para los complejos **25** y **26** y en acetona- d_6 para los complejos **27** y **28**.

Para todos estos complejos las señales más significativas en el espectro RMN ^1H son las correspondientes al hidrógeno del pirazol y el H_{orto} de la piridina, ya que existe un movimiento de estas señales respecto el ligando libre debido a la coordinación del ligando al centro metálico. El espectro HMQC ha sido necesario para asignar todos los protones y carbonos de los complejos. La conformación *anti* de los complejos ha sido confirmada por un experimento NOESY. Observándose interacción NOE entre el grupo piridil (H_{orto}) y el $-\text{CH}_2$ de la cadena alquílica (Figura 3.46)

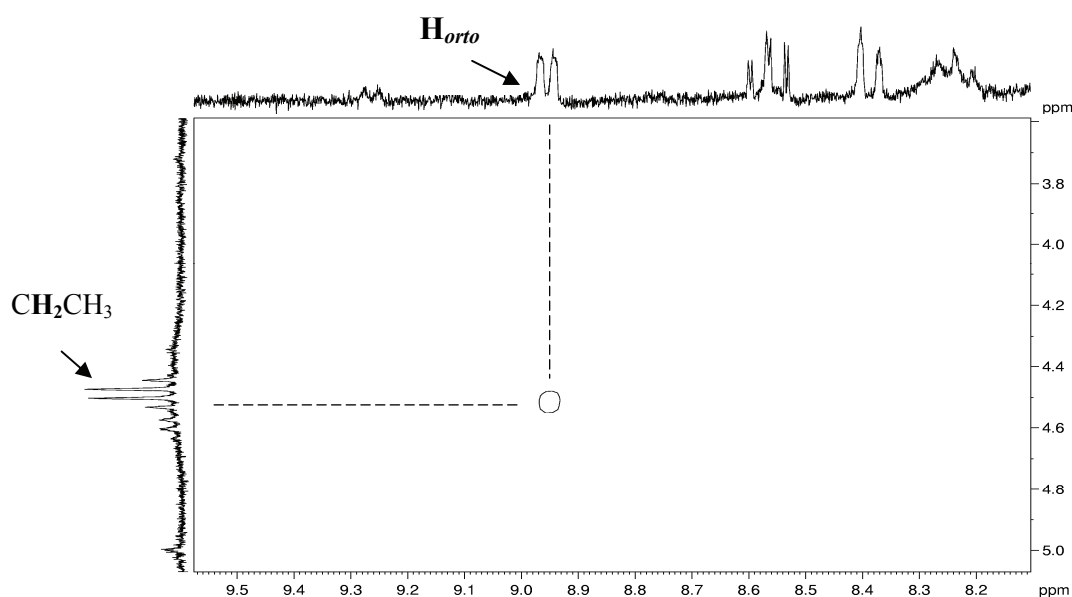


Figura 3.46. Espectro NOESY del complejo $[\text{Pd}(\text{L4b})_2](\text{BF}_4)_2$ (**27**)

Los espectros de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **27** y **28** registrados en acetona- d_6 muestran señales entre -60.1 y -60.9 ppm. Estas señales son consistentes con las encontradas para otros trifluorometilpirazoles⁹⁶. Además en estos mismos espectros se puede ver otra señal atribuible al anión BF_4^- (señales entre -151.9 y -152.4 ppm).

3.9. Síntesis del complejo $[\text{PdCl}(\text{LD}^4)](\text{BF}_4)$ (**29**)

En la reacción del complejo $[\text{PdCl}_2(\text{LD}^4)]$ con un mol de AgBF_4 en CH_2Cl_2 se forma el complejo $[\text{PdCl}(\text{LD}^4)](\text{BF}_4)$ (**29**) (Figura 3.47), donde la vacante de coordinación del Pd(II) producida por la precipitación de un mol de AgCl es ocupada

por el átomo dador O del grupo OH del propio ligando. La relativa inestabilidad de los alcóxidos coordinados a Pd(II) provoca la rápida descomposición de estos productos a temperatura ambiente. Esta inestabilidad se puede explicar en términos de “mismatching” entre el oxígeno que es un átomo dador duro y el centro metálico que es un aceptor blando suponiendo que esto da una baja estabilidad termodinámica al enlace Pd-O¹²⁸.

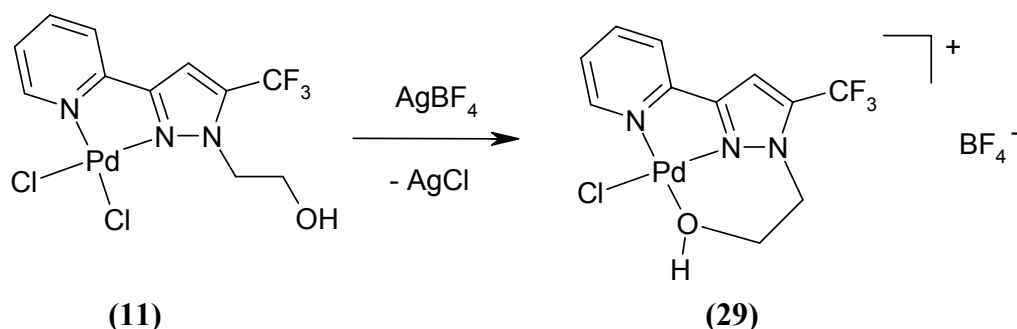


Figura 3.47. Esquema de reacción de formación del complejo [PdCl(LD⁴)](BF₄)

3.9.1. Caracterización del complejo [PdCl(LD⁴)](BF₄) (29)

La fórmula propuesta para este complejo se confirma con el análisis elemental. El espectro de masas por electrospray de cationes (ESI+) muestra un pico a 417.8 (100%) que corresponde a [PdCl(LD⁴)]⁺. El valor de conductividad en acetona corresponde a un electrolito 1:1 (103.9 Ω⁻¹cm²mol⁻¹)^{97,98}.

El espectro de IR muestra un aumento en la frecuencia de las bandas (ν(C=C), ν(C=N))_{ar} respecto el ligando libre. Además son asignables las bandas ν(B-F) a 1059 cm⁻¹, ν(C-F) a 1272 cm⁻¹ y ν(O-H) a 3528 cm⁻¹. También se ha registrado el espectro IR entre 600 y 100 cm⁻¹ observando bandas a 522 cm⁻¹ ν(Pd-N) y 429 cm⁻¹ ν(Pd-O)⁹⁹.

Los espectros de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y HMQC se registraron en acetona-d₆. El espectro de protón y carbono son muy similares al del complejo de partida [PdCl₂(LD⁴)] pero en el espectro del complejo **29** se observa una variación del protón pirazólico hacia campos más altos, 7.51 ppm para el complejo **11** y 7.23 ppm para el **29** (Figura 3.48). También se aprecia un movimiento de la banda correspondiente al protón H₁ δ = 9.17 ppm (9.33 ppm para el diclorocomplejo **11**) (Figura 3.48).

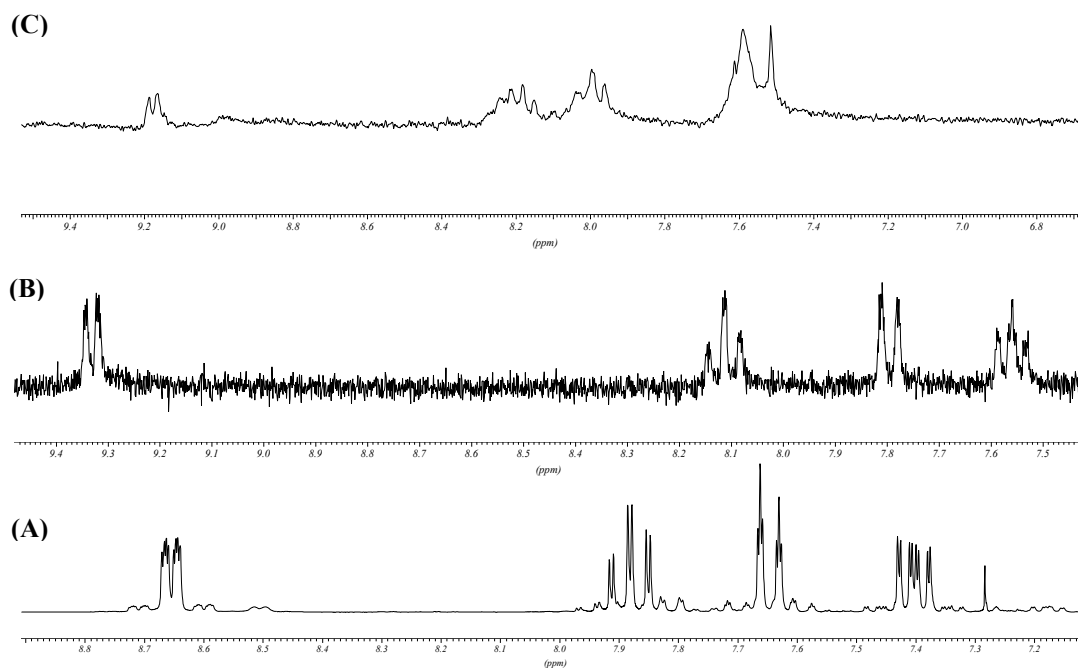


Figura 3.48 Espectro de RMN ^1H para el ligando **LD⁴** (A), para el complejo **11** (B) y para el complejo **29** (C)

Finalmente también se ha registrado el espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ en acetona- d_6 observándose una señal a -60.4 ppm debido al grupo trifluorometilo comparable a la señal de otros trifluometilpirazoles encontrados en la bibliografía⁹⁶.

Complejos de Pd(II) con ligandos alilo

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de los complejos alilpaladio con algunos de los ligandos pirazólicos sintetizados en este trabajo en concreto con los ligandos **Hpz2**, **L2b**, **L2a** y **LD**. Además se realiza un estudio de la rotación aparente del grupo alilo coordinado al Pd(II). En este apartado se discuten, principalmente los resultados presentados en el *artículo 6*:

Artículo 6. “New η^3 -allylpalladium complexes with pyridilpyrazole ligands: Synthesis, characterisation and study of the apparent Allyl rotation.”.
Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè;
Ros, Josep. En preparación

3.10. Síntesis y caracterización de los complejos alilpaladio

Los complejos alilpaladio presentados en este apartado contienen cuatro de los ligandos piridilpirazol presentados en el capítulo 3.1, tres sintetizados en este trabajo: 2-(5-fenil-*1H*-pirazol-3-il)piridina (**Hpz2**), 2-(1-etil-5-fenil-*1H*-pirazol-3-il)piridina (**L2b**), 2-(1-octil-5-fenil)-*1H*-pirazol-3-il)piridina (**L2a**) y uno sintetizado con anterioridad en nuestro grupo de investigación: 2-(5-fenil-3-piridina-2-il-pirazol-1-il)etanol (**LD**)⁸⁹. La diferencia entre estos ligandos se encuentra en el sustituyente en posición N1. De esta manera se ha podido estudiar la influencia del sustituyente en posición N1 en la complejación del ligando al centro metálico.

En la reacción del complejo $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ ¹²⁹ con los ligandos mencionados en presencia de AgBF_4 en una disolución de diclorometano a temperatura ambiente se obtienen los complejos alilpaladio: $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L})](\text{BF}_4)$ (L = Hpz2 (**30**), L2b (**31**), L2a (**32**), LD (**33**)). En la Figura 3.49 se presentan estos 4 complejos junto la numeración utilizada en este capítulo.

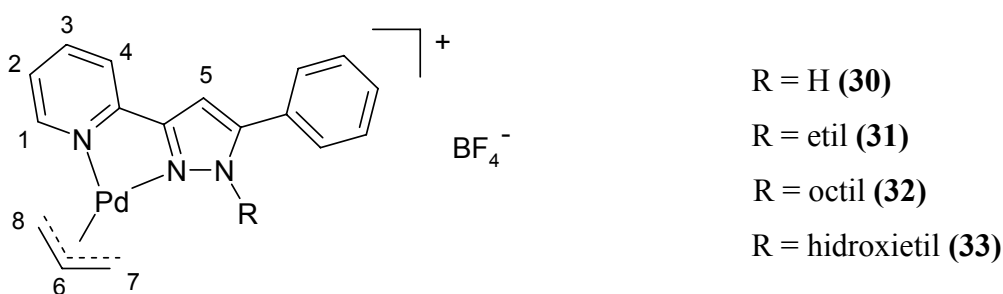


Figura 3.49. Complejos alilpaladio sintetizados en este trabajo

También se ha obtenido el complejo neutro $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pz2})]$ (**34**) tratando el complejo (**30**) con metóxido sódico en una disolución $\text{CD}_2\text{Cl}_2 / \text{CD}_3\text{OD}$ (1:1) (Figura 3.50).

Todos estos complejos son solubles en acetona, diclorometano, metanol y acetonitrilo pero son insolubles en éter dietílico y hexano.

Los complejos han sido caracterizados por análisis elemental, conductividad, espectroscopía IR y RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas. Para la mayoría de los compuestos también se han realizado espectros HMQC y NOESY.

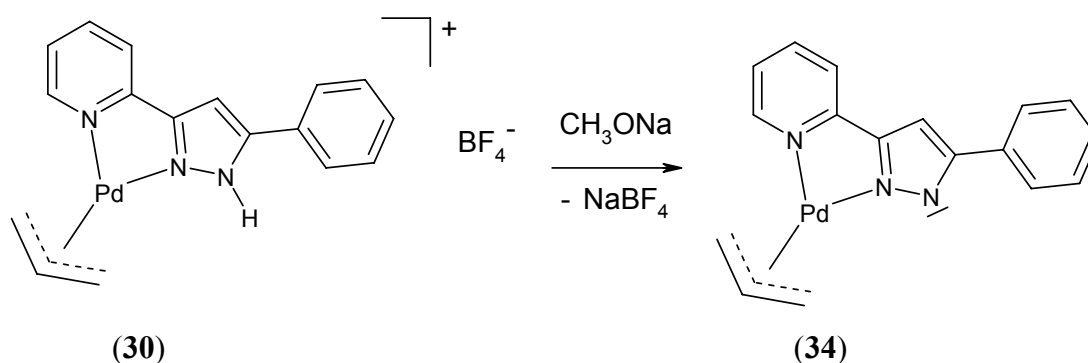


Figura 3.50. Obtención del complejo **34** a partir del complejo **30**

Los análisis elementales confirman las estequiometrías propuestas para los compuestos (**30-34**). Los espectros de masas por electrospray positivo (ESI+) presentan en todos los casos los picos moleculares con una intensidad del 100% (Tabla 3.16) y las medidas de conductividad en disoluciones aproximadamente 10^{-3} M en acetona, revelan la presencia de electrolitos 1:1, para los complejos **30-33** y no electrolito para el complejo **34**^{97,98}.

<i>Picos moleculares</i>					
	(30)	(31)	(32)	(33)	(34) + H
M^+ (m/z)	368.1	396.1	480.2	412.1	368.1

Tabla 3.16. Picos moleculares para los complejos **30-34**

El espectro IR en el rango $4000-400\text{ cm}^{-1}$ de los complejos muestra las señales más importantes de los grupos piridilo y pirazol ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$, $(\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ y $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$, la posición de estas bandas indica que el ligando está coordinado al Pd(II)¹²⁷, observándose una variación de las señales hacia frecuencias más elevadas respecto al ligando libre. Además en el espectro IR del complejo **30** se observa la señal $\nu(\text{N}-\text{H})$ a 3416 cm^{-1} y para el complejo **33** se observa la banda $\nu(\text{O}-\text{H})$ a 3467 cm^{-1} (127). En los complejos **30-33** también se ha observado la presencia de una banda a 1070 cm^{-1} , correspondiente a la vibración $\nu(\text{B}-\text{F})$ del contraión. En la Figura 3.51 se puede observar el espectro IR del complejo **31** junto las señales más significativas para este tipo de complejos.

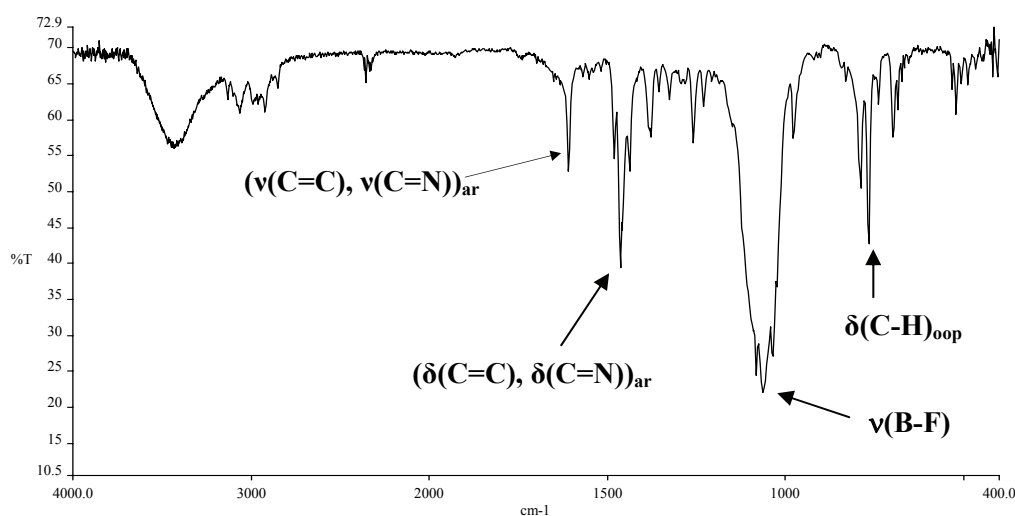


Figura 3.51. Espectro IR del complejo 31

Los espectros de RMN ^1H se han registrado en acetonitrilo, y la asignación de las bandas se ha realizado utilizando como referencia las señales del ligando libre. Los datos espectroscópicos de RMN ^1H se recogen en la Tabla 3.17 y la numeración de los protones se encuentra en la Figura 3.49.

En estos complejos la señal H_1 del grupo piridilo y el protón H_5 del pirazol (Figura 3.49) son consistentes con la coordinación del ligando al centro metálico, desplazándose a frecuencias más elevadas que en el ligando libre. Esto también se ha observado en los clorocomplejos descritos en el apartado 3.6.1. También se observa que las señales correspondientes al grupo fenilo aparecen como un multiplete probablemente debido a la rotación de este grupo en disolución, aunque esto no se observa para el complejo 34, en este caso los protones están claramente diferenciados seguramente debido al impedimento de la rotación provocado por el par de electrones del N pirazólico desprotonado. Este fenómeno también se ha observado en otras moléculas descritas en la bibliografía¹³⁰.

Las señales del grupo alilo para los complejos 30-33 presentan un único doblete a temperatura ambiente para los protones en *syn* y un único doblete para los protones en *anti*. Esto indica que el complejo no está en una situación estática, porque sino se esperarían cuatro protones terminales diferentes debido a la asimetría del ligando. Esto implica que exista de una situación dinámica que provoca una interconversión *syn/syn* y *anti/anti*, como un proceso de aparente rotación del ligando alilo.

δ (ppm) y constantes de acoplamiento en Hz					
	Complejo (30)	Complejo (31)	Complejo (32)	Complejo (33)	Complejo (34)
N-H	13.21 (br)				
H ₁	8.75 (ddd, 5.4, 1.6, 0.9)	8.75 (d, 5.5)	8.74 (ddd, 5.7, 1.4, 0.6)	8.69 (dd, 5.4, 1.6)	8.59 (ddd, 5.4, 2.0, 0.9)
H ₃	8.21 (td, 8.1, 1.6)	8.20 (td, 7.7, 1.4)	8.19 (td, 8.5, 1.49)	8.15 (td, 7.7, 1.6)	7.96 (td, 7.5, 2.0)
H ₄	8.09 (ddd, 8.1, 1.4, 0.9)	8.06 (d, 7.7)	8.04 (d, 8.5)	7.98 (d, 7.7)	7.78 (ddd, 7.2, 1.3, 0.9)
H _{ph}	7.85-7.81 (m)	7.65-7.56 (m)	7.63-7.55 (m)	7.65-7.52 (m)	7.86 (d, 7.2), 7.40 (t, 7.2), 7.29-7.30 (m)
H _{ph} , H ₂	7.63-7.54 (m)				
H ₅	7.41 (s)	7.15 (s)	7.17 (s)	7.00 (s)	7.04 (s)
H ₆	5.92 (m)	5.98 (m)	5.95 (m)	5.99 (m)	5.77 (m)
H ₇ , H ₈ <i>syn</i>	4.56 (d, 7.0)	4.50 (d, 7.0)	4.46 (d, 7.2)	4.47 (d, 7.2)	4.17 (d, 7.0), 4.04 (d, 6.8)
H ₇ , H ₈ <i>anti</i>	3.51 (d, 12.4)	3.58 (d, 12.5)	3.54 (d, 12.2)	3.55 (d, 12.4)	3.31 (d, 12.2), 3.16 (d, 12.6)
N-CH ₂		4.33 (q, 7.2)	4.29 (t, 7.2)	4.39 (t, 5.4)	
N-(CH ₂) _x -CH ₃		1.41 (t, 7.2)	0.84 (t, 6.6)		
N-CH ₂ -CH ₂ -			1.78-1.74 (m)	3.87 (m)	
N-CH ₂ -CH ₂ - (CH ₂) ₅ -CH ₃			1.32-1.02 (m)		

Tabla 3.17 Datos de RMN ¹H en acetonitrilo. s = singlete, d = doblete, t = triplete, q = cuadruplete, m = multiplete, br = señal ancha

Los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se han registrado en acetonitrilo para los complejos **30** y **33** y en diclorometano para el resto. Para la correcta asignación de todos los carbonos se ha utilizado la técnica HMQC. En la zona del espectro correspondiente a las señales del grupo alilo, se observa una señal amplia para los dos carbonos terminales C_7 y C_8 (Figura 3.49) cuando se utiliza como disolvente el acetonitrilo (el mismo utilizado para el espectro de RMN ^1H , que refleja la aparente rotación). Aunque para los espectros realizados en CD_2Cl_2 se observan dos señales diferentes para cada carbono terminal (Figura 3.52). Esto hace pensar que la aparente rotación probablemente dependa del disolvente, así que se decidió realizar un estudio de RMN en diferentes disolventes.

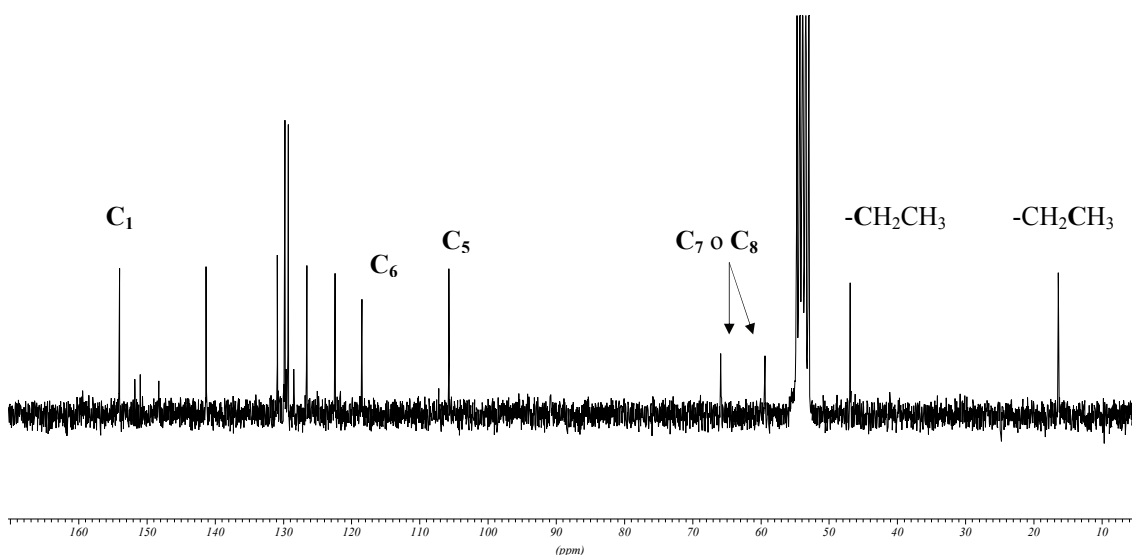


Figura 3.52. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **31** en CD_2Cl_2

3.10.1. Estudio de RMN

Para analizar el proceso dinámico de rotación en disolución se ha realizado un estudio de RMN de ^1H en diferentes disolventes coordinantes y no coordinantes: CD_2Cl_2 , acetonitrilo- d_3 , acetona- d_6 , $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (90:10) y $\text{DMSO-}d_6$ a temperatura ambiente. La zona del espectro mayormente estudiada fue la correspondiente a los desplazamientos del grupo alilo. En la Tabla 3.18 se presentan los desplazamientos químicos de los protones alílicos (4.65-3.16 ppm) y entre paréntesis se indica la constante de acoplamiento calculada.

Complejo	Disolvente	H ₇ /H ₈ <i>syn</i> (δ ppm (J Hz))	H ₇ /H ₈ <i>anti</i> (δ ppm(J Hz))
30	CD ₃ CN	4.56 (d, 7.0)	3.51 (d, 12.4)
30	(CD ₃) ₂ CO	4.65 (d, 6.8)	3.62 (br)
31	CD ₃ CN	4.50 (d, 7.0)	3.58 (d, 12.5)
31	(CD ₃) ₂ CO	4.72 (d, 7.2)	3.76 (br)
31	CDCl ₃ /CD ₃ OD	4.41 (d, 7.0)	Superpuesto CD ₃ OD
31	CD ₂ Cl ₂	4.48 (d, 7.2)	3.76 (d, 11.7), 3.68 (d, 12.2)
32	CD ₃ CN	4.46 (d, 7.2)	3.54 (d, 12.2)
32	(CD ₃) ₂ CO	4.69 (d, 6.8)	3.76 (br)
32	CD ₂ Cl ₂	4.50, 4.45 (d, 7.0)	3.76, 3.38 (d, 12.5)
33	CD ₃ CN	4.47 (d, 7.2)	3.55 (d, 12.4)
33	(CD ₃) ₂ CO	4.69 (d, 7.0)	3.72 (br)
33	DMSO	4.57 (d, 7.0)	3.61 (d, 12.5)
33	CD ₂ Cl ₂	4.50 (d, br),	3.69 (br)
34	CD ₃ CN	4.18 (d, 7.0), 4.04 (d, 6.8)	3.31 (12.2), 3.16 (12.5)
34	CD ₂ Cl ₂	4.32 (d, 7.0), 3.93 (dd, 2.0)	3.27 (d, 12.5), 3.24 (d, 12.4)

Tabla 3.18. Señales del grupo alilo en diferentes disolventes. d = doblete, dd = doblodoblete, br = señal ancha

Se puede observar que en un disolvente coordinante como el acetonitrilo en la mayoría de complejos (**30-33**) existe una única señal para los protones en *anti* y una única señal para los protones en *syn*. Esto no ocurre para el complejo **34** donde existen cuatro señales diferentes (2 señales para los protones *syn* y dos señales para los protones *anti*).

Sin embargo, si se utiliza un disolvente no coordinante como el CD₂Cl₂ se pueden observar espectros diferentes según el complejo:

- a) Para los complejos **32** y **34** existen dos señales diferenciadas para los protones en *anti*. Para los protones en *syn* también se observan dos señales para cada protón.
- b) Para el complejo **31** existen dos señales diferenciadas para los protones en *anti* pero sólo se observa una señal para los dos protones *syn*.
- c) Por último para el complejo **33** se observan dos señales anchas para cada tipo de protón (*syn* y *anti*).

- d) Para el complejo **30** no fue posible registrar el espectro de RMN de ^1H en CD_2Cl_2 debido a su baja solubilidad

También se han registrado espectros en otros disolventes, por ejemplo para el complejo **33** el espectro registrado en DMSO-d_6 muestra un espectro muy similar al obtenido en acetonitrilo (una única señal para los protones *syn* y una única señal para los protones *anti*). Sin embargo, cuando los espectros se registran en acetona para los complejo **30-33**, se observa otro tipo de espectro comparado con los obtenidos hasta ahora: para los protones en *syn* se observa un doblete y para los protones en *anti* se observa una señal ancha. En la Figura 3.53 a modo de ejemplo se muestra el espectro del complejo **31** en diferentes disolventes.

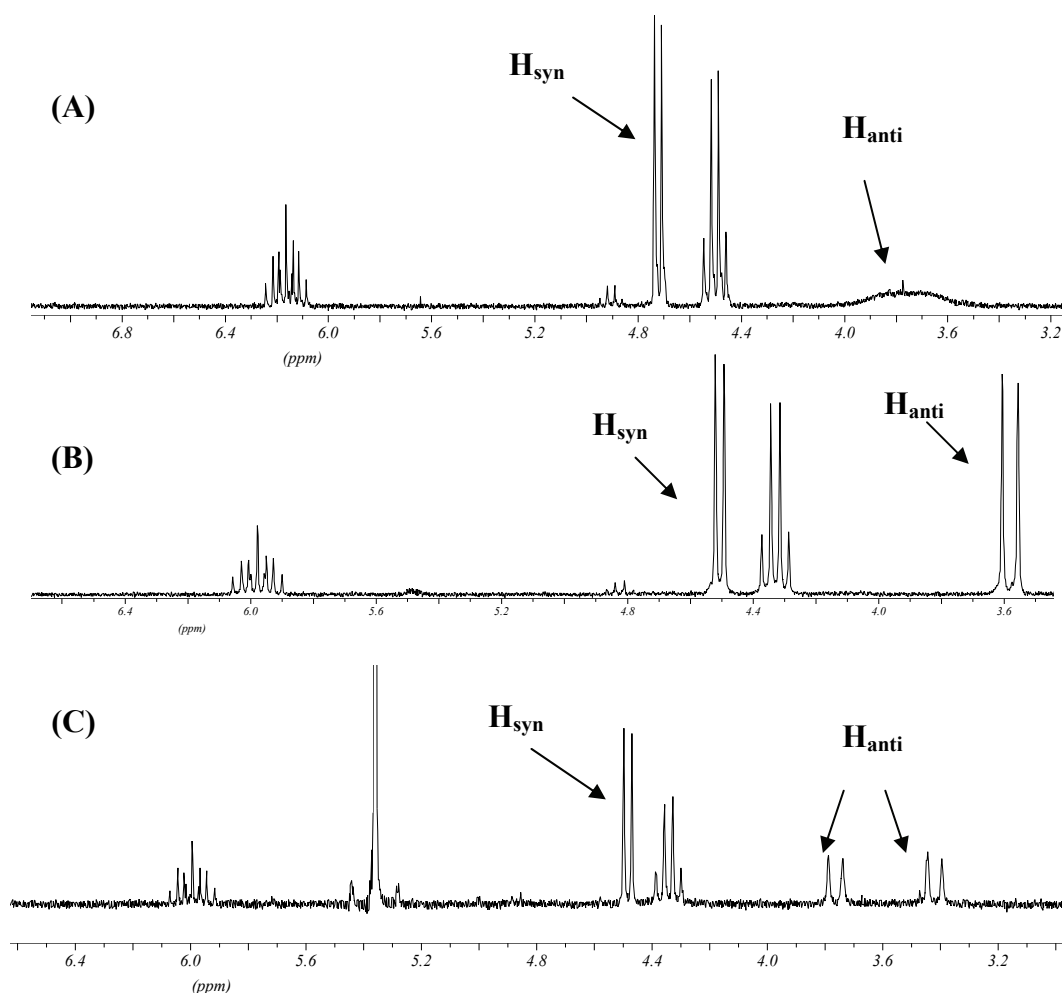


Figura 3.53. Espectros de RMN ^1H en diferentes disolventes para el complejo **31**. A) Acetona- d_6 , B) Acetonitrilo- d_3 , C) CD_2Cl_2

Con esta información se puede concluir que la aparente rotación del grupo alilo y su ΔG^\ddagger asociada al proceso dependen del disolvente. Observándose mayores valores de ΔG^\ddagger para disolventes no coordinantes como el CD_2Cl_2 y menores para disolventes coordinantes como el CD_3CN y el DMSO (Tabla 3.19). Esto podría indicar que este proceso implica un mecanismo asociativo con la coordinación de una molécula de disolvente.

Para saber si podía haber algún tipo de interacción entre el complejo y un disolvente como la acetona se registró un espectro NOESY observando una interacción NOE entre los protones *anti* del sustituyente alilo y el agua del disolvente (Figura 3.54).

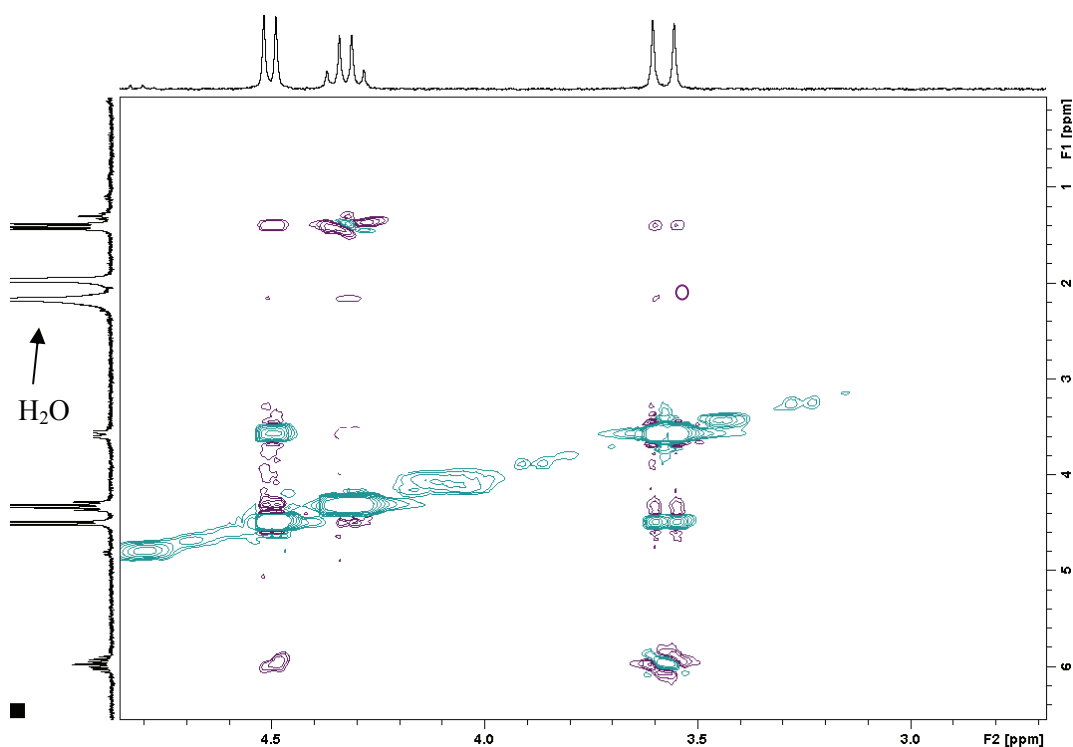


Figura 3.54. Espectro 2D NOESY del complejo **31**

Esta observación indica que el proceso de la aparente rotación también puede implicar la coordinación de agua. Con estos datos se puede postular un mecanismo dividido en tres pasos diferenciados: primero la coordinación del disolvente o el agua formando un intermedio pentacoordinado, segundo, pseudorotación del grupo alilo y como consecuencia intercambio de los dos carbonos alílicos terminales y por último descoordinación del grupo X (H_2O o disolvente) dando lugar al producto final en el cual se observa que ha tenido lugar un intercambio *syn-syn anti-anti*¹³¹. Este mecanismo se

ilustra en la Figura 3.55 observándose que especies con propiedades coordinativas como el disolvente o el agua favorecen claramente el proceso.

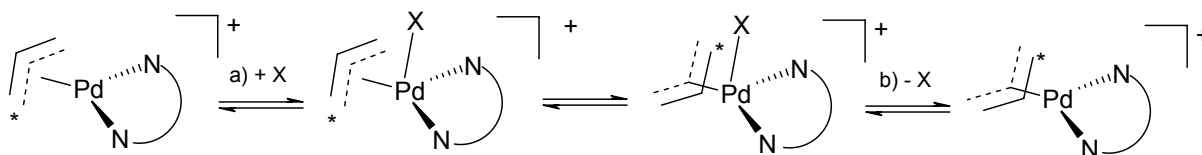


Figura 3.55. Mecanismo de la aparente rotación del grupo alilo coordinándose un grupo X (X = H₂O o disolvente)

Para obtener mas información sobre el proceso dinámico de los complejos **30-33** y saber si el sustituyente en N1 influye en este proceso se realizó un estudio a diferentes temperaturas (213-298 K) en diferentes disolventes (acetonitrilo, acetona) para encontrar la temperatura de coalescencia del proceso de interconversión *Hsyn-Hsyn* y *Hanti-Hanti* (Tabla 3.19). Para todos los complejos se observan dos señales para los protones en *anti* a temperaturas bajas que podría corresponderse con una situación estática. Un aumento o disminución de la temperatura permite calcular la temperatura de coalescencia (Tabla 3.19).

Complejo	Disolvente	Grupos intercambian	Tc(K)	ν_c (Hz)	AG_c^\ddagger (KJmol ⁻¹)
30	acetonitrilo	<i>Hsyn-Hsyn</i>	248	13.5	
		<i>Hanti-Hanti</i>	248	18.2	52.7
	acetona	<i>Hsyn-Hsyn</i>	233	11.6	50.3
		<i>Hanti-Hanti</i>	298	69.8	60.5
31	acetonitrilo	<i>Hsyn-Hsyn</i>	--		
		<i>Hanti-Hanti</i>	--		
	acetona	<i>Hsyn-Hsyn</i>	--		
		<i>Hanti-Hanti</i>	298	64.5	60.7
32	acetonitrilo	<i>Hsyn-Hsyn</i>	--		
		<i>Hanti-Hanti</i>	--		
	acetona	<i>Hsyn-Hsyn</i>	213	10.6	50.4
		<i>Hanti-Hanti</i>	298	61.0	60.8
33	acetona	<i>Hsyn-Hsyn</i>	233	15.6	49.7
		<i>Hanti-Hanti</i>	--		

Tabla 3.19. Temperatura de coalescencia (Tc) y AG_c^\ddagger asociada a la aparente rotación

Si se observa la Tabla 3.19 se puede deducir que ΔG_c^\ddagger de los diferentes complejos en el mismo disolvente depende del sustituyente en N1, con una menor ΔG_c^\ddagger para el complejo con hidrógeno en posición N1 (complejo **30**) y mayor ΔG_c^\ddagger para el complejo con cadena alquílica más larga (complejo **32**). También se observa un valor bajo de ΔG_c^\ddagger (49.7 KJmol^{-1}) para el complejo **33**. Esto indicaría que el grupo hidroxietilo podría favorecer el proceso de aparente rotación, coordinándose al paladio y dando lugar a un intermedio muy similar al formado con agua o una molécula de disolvente (Figura 3.56).

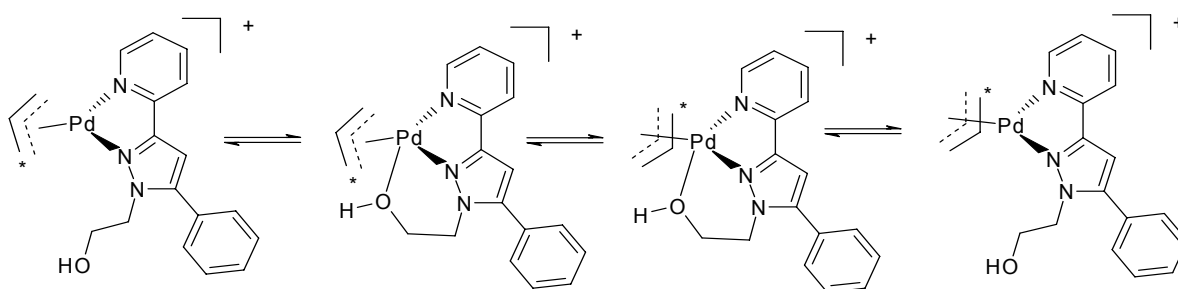


Figura 3.56. Mecanismo por el cual se interconvierten los protones *syn-syn anti-anti* en el complejo **33**.

Este estudio de la aparente rotación no se realizó en diferentes temperaturas para el complejo **34** porque este complejo presenta en todos los disolventes una situación estática. Probablemente debido al impedimento estérico creado por el par de electrones libres del N.

3.10.2. Estructura cristalina del complejo $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L2b})](\text{BF}_4)$ (**31**)

Se ha podido resolver la estructura cristalina del complejo **31** por difracción de Rayos X en monocristal que consiste en un catión de Pd(II) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L2b})]^+$ y un anión BF_4^- . La estructura cristalina del catión $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L2b})]^+$ se presenta en la Figura 3.57.

La geometría entorno al Pd(II) es plano cuadrada. El entorno del metal consiste en un ligando **L2b** coordinado acabando la coordinación del metal con un ligando alilo con una coordinación η^3 . El ligando **L2b** actúa como bidentado quelato vía un nitrógeno pirazólico y un nitrógeno piridínico, formando un metalociclo de cinco miembros.

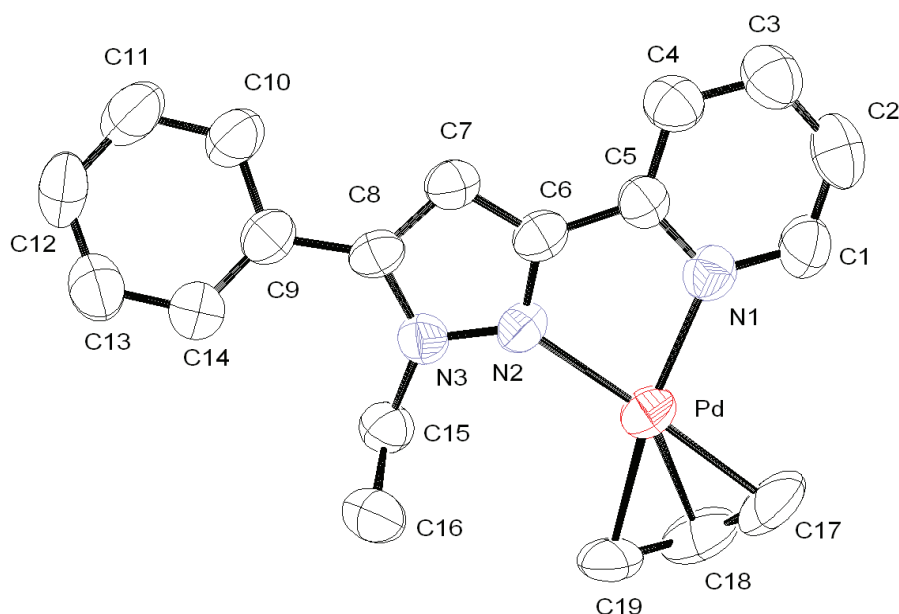


Figura 3.57. Estructura cristalina del cation $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L2b})]^+$

El *core* $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{N}_{\text{py}})(\text{N}_{\text{pz}})]$ únicamente se encuentra descrito en la bibliografía en un complejo¹³². La distancia Pd-Npy es idéntica a la distancia Pd-Npz (2.115(3) y 2.117(3) Å, respectivamente). La distancia de enlace Pd-C se encuentra en el rango de distancias encontradas en la bibliografía para este tipo de complejos, con la distancia más larga para el enlace Pd-C(terminal) en disposición *trans* respecto el Npy (2.114(3) Å) mientras los otros dos enlaces Pd-C(terminal) y Pd-C(central) son de 2.101(4) y 2.108(3) Å, respectivamente. Todas estas distancias (Pd-Npy, Pd-Npz y Pd-C) se encuentran en el rango de distancias encontradas en la bibliografía para complejos que contienen ligandos N-N' y en *trans* el fragmento alilpaladio¹³³⁻¹³⁵.

El grupo alilo se desvía de una geometría ideal (distancias C-C de 1.36 Å y ángulo C-C-C de 120°). Así, el grupo alilo presenta dos tipos de distancias C-C (1.378(8) y 1.402(6) Å) y un ángulo C-C-C de 118.3(4)°. Estos valores se desvían de la geometría ideal de la misma manera que lo hacen otros grupos alilo que contienen fragmentos $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$ ⁽¹³⁶⁻¹³⁸⁾. El ángulo diedro formado entre el plano del alilo y el plano de coordinación es de 66.90(14)°

El ángulo quelato N(1)-Pd-N(2) es de 77.68(10)°. Este ángulo es menor que el encontrado para los complejos $[\text{PdCl}_2(\text{Hpz2})]^{44}$ 79.16(14)°, (**Hpz2** = 2-(5-fenil-1*H*-pirazol-3-il)piridina, $[\text{PdCl}_2(\text{L2a})]$ (7), 79.39(13)° (**L2a** = 2-(1-octil-5-fenil-1*H*-pirazol-

3-il)piridina) y en $[\text{PtCl}_2(\mathbf{L2b})]$ (**16**) $78.83(9)^\circ$. Estos dos últimos complejos se describen en la pagina 64 de esta Tesis Doctoral.

El ligando **L2b** no es plano. El grupo piridilo y fenilo tienen un ángulo diedro respecto al anillo pirazólico. El ángulo diedro py-pz es de $7.05(17)^\circ$ y el ángulo ph-pz es de $18.09(18)^\circ$. El ángulo diedro py-pz es mayor que el de los complejos $[\text{PdCl}_2(\mathbf{Hpz2})]^{44}$ (py-pz $1.43(4)^\circ$), $[\text{PdCl}_2(\mathbf{L2a})]$ (**7**) (py-pz $1.5(2)^\circ$) y $[\text{PtCl}_2(\mathbf{L2b})]$ (**16**) (py-pz $3.4(4)^\circ$) y el ángulo ph-pz es menor que el de los complejos $[\text{PdCl}_2(\mathbf{L2a})]$ (**7**) ($69.2(3)^\circ$) y $[\text{PtCl}_2(\mathbf{L2b})]$ (**16**) ($54.0(4)^\circ$) pero mayor que en el $[\text{PdCl}_2(\mathbf{Hpz2})]^{44}$ ($0.48(3)^\circ$).

El grupo alquilo que está unido al N pirazólico (N(3)) no se encuentra en el plano de coordinación del metal pudiéndose calcular un ángulo de torsión N(2)-N(3)-C(15)-C(16) de $89.5(3)^\circ$ mayor que para el complejo $[\text{PtCl}_2(\mathbf{L2b})]$ (**16**).

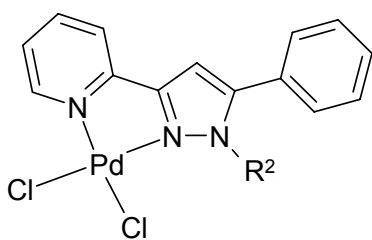
Catálisis. La reacción de Heck

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la reacción de Heck utilizando como catalizador algunos de los complejos de Pd(II) presentados en el apartado 3.6 (7-12) y con otros complejos sintetizados en trabajos anteriores (35-37). Además se estudian los parámetros que pueden afectar a la eficiencia de dichos catalizadores. En este apartado se discuten, principalmente los resultados obtenidos en el *artículo 7*:

Artículo 7. "Highly active Pd(II) Catalysts with pyridilpyrazole ligands for the Heck Reaction. Mechanistic studies" Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Branchadell, Vicenç; Ros, Josep. En preparación

3.11. Estudios catalíticos.

En este capítulo se ha probado la actividad catalítica de los clorocomplejos de Pd(II) que contienen algunos ligandos piridilpirazol sintetizados en este trabajo (complejos 7-12) y los sintetizados en un trabajo anterior a éste (35-37)^{44,89} (Figura 3.58).

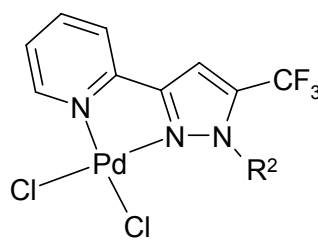


R² = octil (**7**)

R² = etil (**8**)

R² = H (**35**)

R² = hidroxietil (**36**)



R² = octil (**9**)

R² = etil (**10**)

R² = hidroxietil (**11**)

R² = H (**12**)

R² = (CH₂CH₂O)₃CH₃ (**37**)

Figura 3.58. Complejos utilizados en la reacción de Heck.

Una característica común en estos complejos es que todos ellos son térmicamente estables y no degradan a la temperatura de 140°C probablemente debido a la estabilidad que proporcionan los ligandos quelato. Otra ventaja que presentan este tipo de complejos es que son estables al aire y por esta razón la reacción se puede llevar a cabo en condiciones aeróbicas. En concreto, la reacción que se ha estudiado utilizando como catalizadores los complejos presentados anteriormente, es la reacción de Heck, que se presenta de manera esquematizada en la Figura 3.59. La reacción de Heck ensayada en este trabajo contiene como olefinas el acrilato de tertbutilo o el estireno y se hacen reaccionar con diferentes haluros de arilo (yodo, bromo y clorobenceno) (Ver Figura 3.59). El producto que se ha obtenido en todos los casos, es una olefina con los sustituyentes en disposición *trans*. La configuración de ésta se ha podido determinar por el acoplamiento entre los protones olefinicos (³J = 19.2 Hz) en el espectro de RMN ¹H.

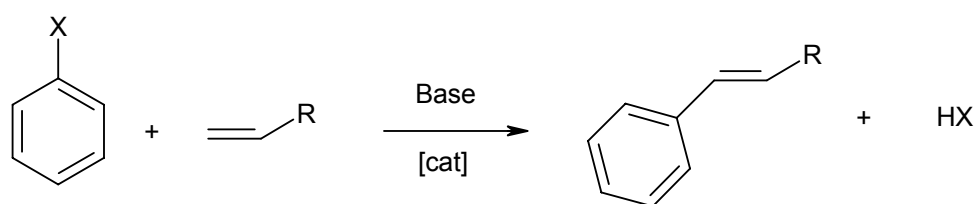


Figura 3.59. Esquema de la reacción de Heck (R = fenil o tertbutil, X = I, Br o Cl)

La diferencia entre las olefinas utilizadas se encuentra en el sustituyente (R), siendo más favorables las reacciones que presentan un grupo electroatrayente como el acrilato de tertbutilo⁸⁴ (Figura 3.60).

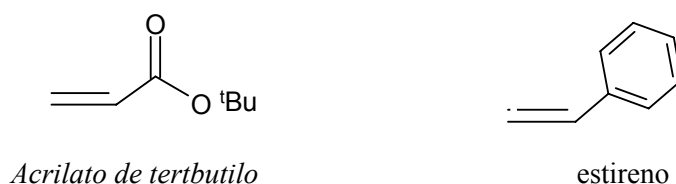


Figura 3.60. Diferentes olefinas utilizadas como sustrato.

Los haluros de arilo utilizados también aumentan su reactividad según el orden $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ debido a la mayor fuerza del enlace C-X (X = Cl, Br, I) en los compuestos clorados comparados con los de bromo o yodo⁸⁴.

En la bibliografía se postula un posible mecanismo para la reacción de Heck que consta de 1 paso previo de activación del catalizador que consiste en la obtención de un complejo de Pd(0) a partir del complejo de Pd(II) seguido de un ciclo catalítico que consta de 3 pasos, primero el haluro de arilo reacciona con el Pd(0) produciéndose una adición oxidativa donde las dos unidades del haluro de arilo (X y el grupo fenilo) se unen al Pd(0). El siguiente paso es una inserción migratoria de la olefina y el paso final es una eliminación reductiva donde se genera el producto y la regeneración del catalizador de Pd(0). En este mecanismo, la naturaleza del haluro de arilo es muy importante en la determinación de la etapa determinante de la velocidad de reacción, por ejemplo para los cloruros de arilo y los bromuros de arilo desactivados, es común encontrar que la etapa determinante de la velocidad de la reacción es la adición oxidativa¹³⁶. En la Figura 3.61 se observa el mecanismo propuesto incluyendo el efecto del ligando. En este caso se ha postulado la abertura del ligando, aunque existen otros

mecanismos donde se predice un intermedio iónico por disociación del ligando X^{137} o incluso la formación de nanopartículas de Pd(0) estabilizadas por el ligando^{138,139}.

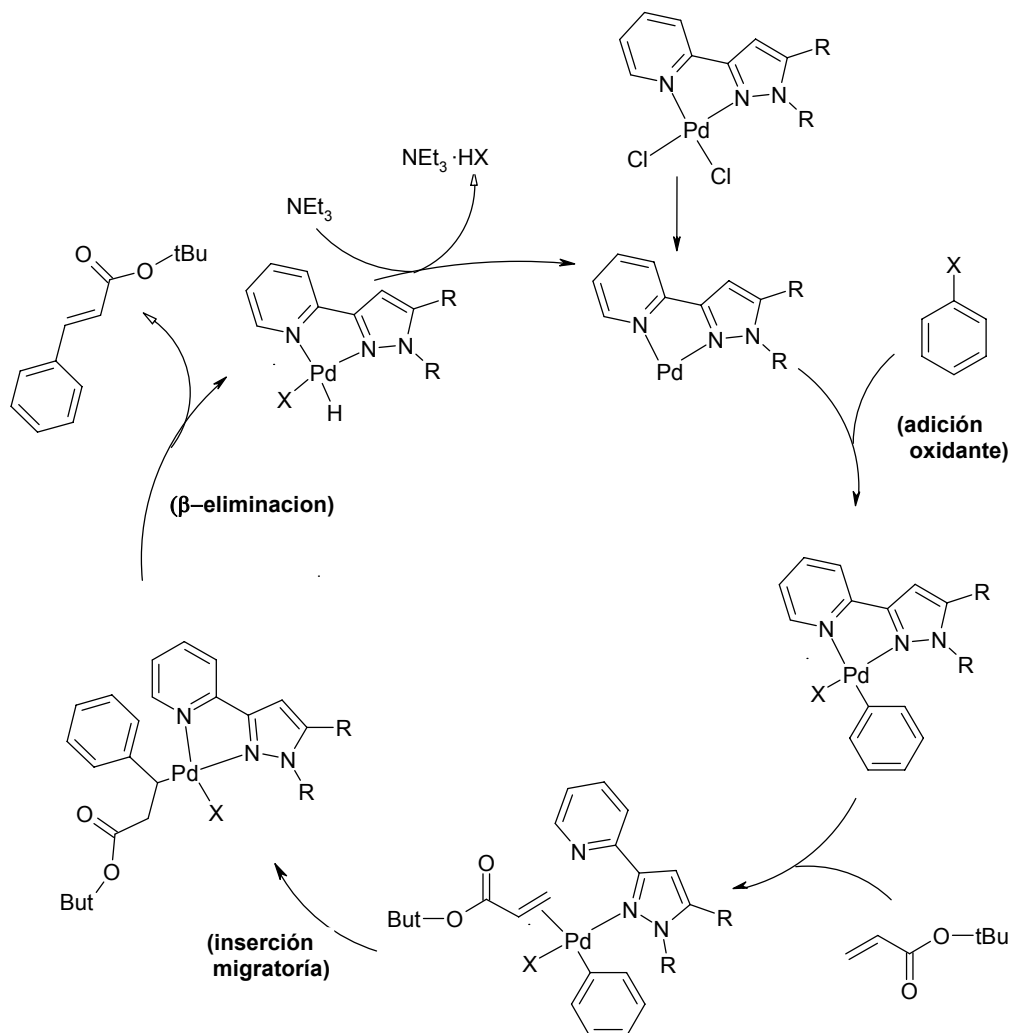


Figura 3.61. Mecanismo de reacción

Para evaluar los diferentes complejos presentados anteriormente se ha optimizado el proceso de catálisis cambiando algunas de las variables que afectan a la reacción como la temperatura, la base y el disolvente. Una vez encontrados los parámetros apropiados se han probado los diferentes complejos bajo las mismas condiciones. El progreso de la reacción se ha podido seguir por cromatografía de gases utilizando como patrón interno el decano. Para poder comparar los resultados obtenidos, en la Tabla 3.20 se representan las reacciones ensayadas junto las variables más significativas. Además, también se ha calculado el TON y TOF de cada reacción.

Entrada	Haluro	cat Pd (%)	disolvente	base	aditivo	T°C	t (h)	% conversión	TON	TOF (h ⁻¹)
1	Br	7 (0.1)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	78	66	671	8.6
2	Br	7 (1)	NEt ₃	NEt ₃	--	100	168	0	--	--
3	Br	7 (0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	72	67	6816	94.8
4	Br	8 (0.1)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	30	84	891	29.7
5	Cl	8 (0.1)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	44	11	116	2.6
6	Br	35 (0.1)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	14	96	1056	75.4
7	Br	35 (0.1)	H ₂ O	NEt ₃	NBu ₄ Br	100	30	5	54	1.8
8	Br	35(0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	100	20	90	991	49.5
9	Br	12 (0.1)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	23	63	627	27.3
10	Br	12 (0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	27	51	496	18.4
11	Br	10 (0.1)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	4	87	874	218
12 ^(a)	Br	10 (0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	10	78	8127	812
13	Br	9 (0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	47	54	584	12.4
14	Br	36 (0.1)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	2	98	1080	540
15	I	36 (0.1)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	1	100	1101	1101
16	I	36 (0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	1	100	11016	11016
17 ^(a)	I	36 (0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	5	91	10024	2004
18	Cl	36 (0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	51	97	10687	209
19	Br	11 (0.1)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	1	93	1005	1005
20	I	11 (0.1)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	1	96	1038	1038
21 ^(a)	I	11 (0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	6	87	9407	1568
22	Cl	11 (0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	59	89	9407	1568
23	I	37 (0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	14	100	11300	807
24	Br	37 (0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	36	52	5626	156
25	Cl	37 (0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	77	10	1081	14

Tabla 3.20. Reacción de Heck catalizada por complejos que contienen ligandos piridilpirazol. Condiciones de reaccion: 1.0 equiv haluro de arilo, 1.5 equiv de olefina (acrilato tertbutilo ^(a) olefina = estireno), 1.4 equiv NEt₃, 0.5 equiv NBu₄Br, 2ml disolvente..

Los estudios preliminares empiezan con el complejo **7** (0.1%) y como sustratos el bromobenceno y el acrilato de tertbutilo a 100°C utilizando como base y disolvente la NEt₃. En la *entrada* 2 de la Tabla 3.20 se observa que bajo estas condiciones la reacción no tiene lugar. Si se siguen utilizando los mismos reactivos pero utilizando como disolvente la DMF, temperatura de 140°, se mantiene la misma base y se añade como aditivo el NBu₄Br (utilizado en catálisis como agente de transferencia de fase) se obtiene un sólido negro que precipita, supuestamente debido a la formación de Pd(0) observándose una conversión del 66% en 78 h (TON = 671) (*entrada* 1). Así las mejores condiciones obtenidas fueron utilizar DMF como disolvente, trietilamina como base y añadiendo como aditivo NBu₄Br a una temperatura de 140°C. Bajo estas condiciones se ha estudiado como afecta a la reacción de Heck, la utilización de complejos con ligandos que contienen diferentes sustituyentes en N1 y en posición 5 del anillo pirazólico.

Una manera de observar la influencia de la cadena alquílica unida al N1 del catalizador es utilizar un complejo con los mismos sustituyentes en posición 3 y 5 (piridina y fenilo) pero con una cadena alquílica de menor longitud unida al N1 (complejo **8**). Observándose que el catalizador con una cadena alquílica más corta (**8**) es más efectivo que el complejo **7** (*entrada* 4), incluso se consigue una mayor conversión en un menor tiempo de reacción con el complejo que contiene el ligando pirazólico que no se encuentran sustituidos en posición 1 (complejo **35**) (*entrada* 6). También se ha querido probar la eficiencia de este último catalizador (**35**) en un disolvente como el agua, observándose que la conversión es mucho menor que en DMF probablemente debido a que el catalizador es poco soluble en H₂O y que la temperatura a la que se puede llegar es solamente de 100°C.

Para estudiar la influencia del sustituyente en posición 5 del ligando coordinado al paladio se ha llevado a cabo la reacción de Heck con complejos que contienen en posición 5 del pirazol un grupo electroatrayente como el CF₃ (complejos **9**, **10** y **12**) observando que la conversión para los complejos **9** y **10** es similar o incluso más baja que los complejos análogos con un grupo fenilo en posición 5 (complejos **7** y **8**, respectivamente) (ver *entradas* 11 y 13). Además, también se observa el mismo efecto que con los complejos anteriores obteniéndose mejores resultados con complejos en los que la cadena alquílica es más corta. Pero en este caso el complejo que contiene el

ligando sin sustituyente en posición N1 (**12**), da lugar a una conversión mas pequeña de la esperada (*entrada 9*), probablemente debido a que este compuesto en el medio de reacción no es neutro ya que el pKa de este ligando es aproximadamente 7.2 y la base que se utiliza en la reacción es lo suficientemente fuerte para arrancar el protón pirazólico (pKa $\text{NEt}_3 = 10.8$) dando lugar por tanto a un complejo iónico diferente a los que se están comparando.

Para evaluar la influencia que puede tener los grupos donadores en la cadena alquímica. Se decide utilizar complejos que contengan ligandos sustituidos en posición N1 por un grupo hidroxietilo (complejos **11** y **36**). Sorprendentemente se observaron unos resultado muy buenos (*entradas 14 y 19*), incluso mejores que los observados en la bibliografía con catalizadores similares^{140,141}. Esto hizo pensar en un posible intermedio estabilizado como el que se presenta en la Figura 3.62, donde existe un puente de hidrógeno entre el catalizador y la olefina una vez producida la inserción de la olefina al paladio. La manera de descartar esta posibilidad fue utilizar una olefina como el estireno donde no se pudieran formar puentes de hidrógeno (*entradas 17 y 21*), pero utilizando esta última olefina no se observó un gran descenso en la conversión y la pequeña diferencia encontrada es atribuible a los efectos electrónicos causados por el sustituyente fenilo en la olefina como anteriormente se ha comentado, ya que este pequeño descenso en la conversión es el mismo que se observa en la *entrada 11 y 12* utilizando como catalizador el complejo **10** el cual no contiene como sustituyente un grupo alcohol.

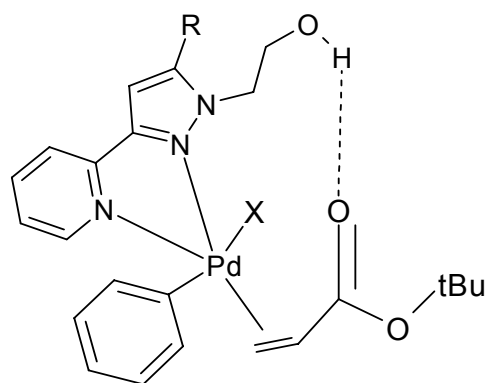


Figura 3.62. Posible intermedio entre el catalizador y la olefina.

Por último se ha ensayado un complejo que también contiene oxígenos en su cadena alquílica, como es el complejo **37** con un sustituyente poliéter en N1, observando que la conversión obtenida (*entrada 24*) es muy similar a la del compuesto análogo con grupos alquilo (complejo **9**), esto hace pensar que la reacción de Heck se ve favorecida por catalizadores que contienen grupos alcohol y no únicamente oxígenos.

Como se ha comentado anteriormente la reacción de Heck se ha probado con diferentes haluros de arilo esperando mejores resultados para los $I > Br > Cl$. Efectivamente cuando se ha utilizado yoduro como sustrato las conversiones y los tiempos de reacción han mejorado notablemente (*entradas 15, 20 y 23*). Aunque, la parte más interesante ha sido probar estos catalizadores con sustratos que contengan cloruros mucho menos reactivos, observando que incluso con los complejos que contienen grupos hidroxialquilos en el ligando se obtienen resultados muy aceptables (*entradas 5, 18, 22 y 25*)

Todas estas pruebas se realizaron con concentraciones de catalizador de 0.1% respecto el sustrato (haluro de arilo), si esta concentración se disminuye 10 veces (0.01%) se observan conversiones muy parecidas concluyendo que la concentración de catalizador en este intervalo no afecta a la conversión (*entradas 8, 10, 11 y 16*). Aunque lo que si se consigue es un aumento del TON (moles sustrato obtenido/moles catalizador) de la reacción.

3.11.1 Mecanismo de la reacción de Heck

Con la ayuda de los datos que se encuentran en la bibliografía y los estudios teóricos realizados por el Dr Vicenç Branchadell, se puede llegar a postular un posible mecanismo en el que se observa el efecto del ligando (Figura 3.63). En este mecanismo se sigue el mismo ciclo descrito en la bibliografía, formado por un paso previo de preactivación del catalizador y seguido de un ciclo catalítico dividido en tres pasos diferenciados (adición oxidativa, inserción migratoria de la olefina y eliminación reductiva)

Primero se produce la activación del catalizador pasando de Pd(II) a Pd(0), la formación de Pd(0) se ha demostrado experimentalmente adicionando mercurio a la mezcla de reacción. De esta manera se observa que la conversión una vez adicionado el

mercurio y probablemente debido a la formación de un amalgama entre el Pd(0) y el mercurio hace que el catalizador se vuelva inactivo¹⁴².

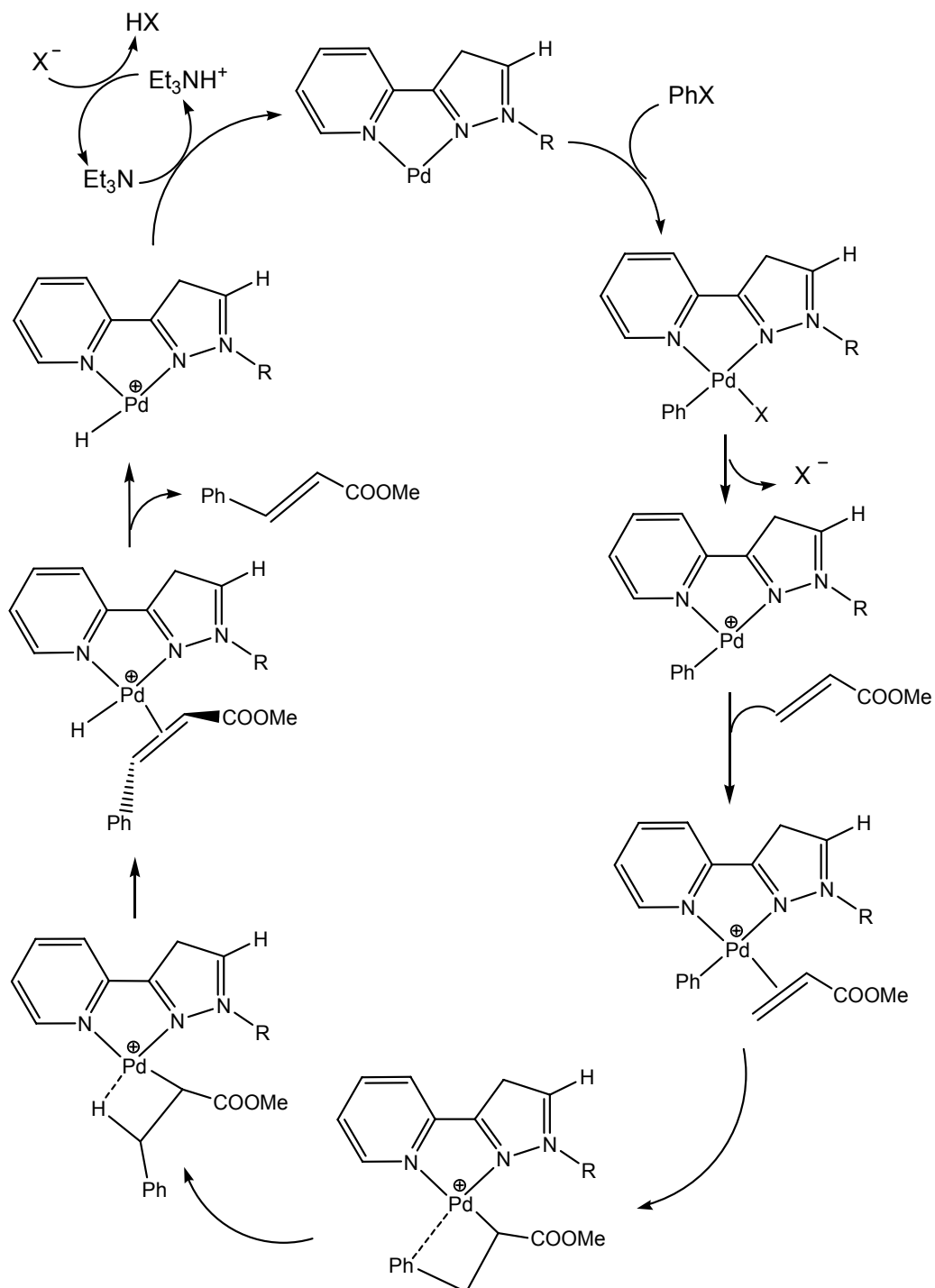


Figura 3.63. Mecanismo propuesto para la reacción de Heck

Una vez obtenido el Pd(0) se produce la adición oxidativa del haluro de arilo. Para que se produzca el paso siguiente es necesario que se descoordine uno de los ligandos. Cálculos teóricos demuestran que es más favorable la rotura del enlace Pd-X, que la rotura del enlace Pd-N, formándose de esta manera un intermedio iónico. Una vez obtenido el intermedio iónico se inserta la olefina y más tarde se produce la migración del grupo fenilo como se observa en la Figura 3.63. En estos estudios también se ha demostrado que la formación de un intermedio como el presentado en la Figura 3.62 favorece el proceso. Finalmente se produce la eliminación reductiva con la formación del producto deseado y la regeneración del catalizador.

La recuperación del catalizador bajo las condiciones estudiadas es sencilla, únicamente se filtra el producto obtenido ya que a temperatura ambiente precipita como un sólido blanco y se recuperan las aguas madres.

Una duda que surgió al realizar este proceso es si el catalizador se encontraba disuelto en las aguas madres o bien se trataba de unas partículas sólidas de color negro que se encontraban mezcladas con el producto.

Así que se recuperaron las aguas madres que presentan un color rojizo y se adicionó nuevamente sustrato para observar si estas eran capaz de catalizar. Efectivamente se volvía a producir la reacción de Heck con una conversión muy similar que la obtenida en el primer proceso. Esto indica que el catalizador se encuentra en disolución pudiendo ser nanopartículas que se encuentran en suspensión.

Todos los estudios comentados sobre el mecanismo de reacción son preliminares y se están llevando a cabo en estos momentos. Estudios más concluyentes serán obtenidos en un futuro próximo.

4. Resumen y conclusiones

Teniendo en cuenta los objetivos planteados, y una vez expuesta la discusión de los resultados, a continuación se realizará un resumen de todo el trabajo presentado en esta Tesis Doctoral junto con las conclusiones que se han podido extraer:

Se han sintetizado y caracterizado diecisiete ligandos pirazólicos 1,3,5-sustituidos, en concreto, aquellos que presentan un grupo alquilo o hidroxialquilo en posición 1 y grupos metilo, fenilo, piridilo o trifluorometilo en las posiciones 3 y 5. De todos estos ligandos únicamente 5 ya habían sido descritos previamente en la bibliografía (**L2a**, **L3a** **L4a** **LD** y **LD'**):

Pirazoles *NI*-hidroxialquilo:

2-(5-fenil-3-piridin-2-il-pirazol-1-il)etanol (**LD**)

2-(3-fenil-5-piridin-2-il-pirazol-1-il)etanol (**LD'**)

2-(3-piridin-2-il-5trifluorometil-pirazol-1-il)etanol (**LD⁴**)

Conclusiones

Pirazoles N1-alquilo

1-etil-3,5-bis(2-piridil)pirazol (L¹)	1-octil-3,5-bis(2-piridil)pirazol (L²)
1-octil-3-fenil-5-metilpirazol (L1a)	1-octil-5-fenil-3-metilpirazol (L1a')
1-octil-5-fenil-3-(2-piridil)pirazol (L2a)	1-octil-3-fenil-5-(2-piridil)pirazol (L2a')
1-etil-3-fenil-5-metilpirazol (L1b)	1-etil-5-fenil-3-metilpirazol (L1b')
1-etil-5-fenil-3-(2-piridil)pirazol (L2b)	1-etil-3-fenil-5-(2-piridil)pirazol (L2b')
2-(5-metil-1-octil- <i>IH</i> -pirazol-3-il)piridina (L3a)	
2-(1-octil-5-trifluorometil- <i>IH</i> -pirazol-3-il)piridina (L4a)	
2-(1-etil-5-metil- <i>IH</i> -pirazol-3-il)piridina (L3b)	
2-(1-etil-5-trifluorometil- <i>IH</i> -pirazol-3-il)piridina (L4b)	

Los ligandos N1-alquilo se obtienen por reacción del correspondiente ligando pirazólico 3,5-sustituido y el haluro de alcano apropiado. El proceso más eficiente para la obtención de estos ligandos implica la utilización de NaH como base, THF como disolvente y el ioduro de alcano correspondiente.

Cuando los sustituyentes en posición 3 y 5 son diferentes se pueden obtener dos regioisómeros. Cuando los ligandos pirazólicos contienen como sustituyente en posición 3 o 5 un grupo piridilo dan lugar a reacciones regioselectivas. Cálculos computacionales han confirmado que la formación de un quelato entre el Na⁺ y el anión pirazolato son los causantes de dicha regioselectividad. En el caso de los ligandos que no contienen un anillo piridilo se forman los dos regioisómero en una proporción 60:40.

La síntesis del nuevo ligando N1-hidroxi-alquilo (**LD⁴**) se realiza con la β-dicetona correspondiente y la 2-hidroxietilhidrazina utilizando como disolvente etanol absoluto. En esta reacción no se observa formación de regioisómeros pero si la formación de un compuesto: el 2-(2-hidroxietil)-5-piridin-2-il-3-trifluorometil-3,4-dihidro-2*H*-piraz-3-ol) (**p**), probablemente debido a la difícil eliminación de H₂O en el mecanismo de formación del pirazol en compuestos que contienen grupos electroatrayentes como el CF₃.

Todos los ligandos se han caracterizado por análisis elemental, espectroscopias de IR y de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas por electrospray.

Se ha ensayado la reactividad de los ligandos **L1a** y **L1b** con Pd(II) y Pt(II) obteniéndose cuatro nuevos complejos $[\text{MCl}_2(\text{L})_2]$ con una disposición *trans* de los ligandos pirazólicos. El estudio de RMN de ^1H indica que para el complejo *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L1b})_2]$ existe una rotación lenta alrededor del enlace Pd-N, observándose en solución dos isómeros conformacionales, *syn* y *anti*, en una proporción 1:1, aproximadamente. Sin embargo en estado sólido sólo se obtiene el compuesto *anti*. En el caso del complejo *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L1a})_2]$ sólo se observa un isómero conformacional, *anti*. Esto indica que cuando la longitud de la cadena es mayor se incrementa la relación del conformómero *anti* respecto el *syn*. Un comportamiento diferente se observa con los complejos *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{L})_2]$ (L = **L1a**, **L1b**) los cuales presentan una única especie en disolución (isómero *anti*). La presencia de un único isómero en el caso del Pt(II) confirma la mayor estabilidad del enlace Pt-N respecto el enlace Pd-N. Así se puede establecer que la formación de los conformómeros *syn* y *anti* se controla por efectos estéricos que provienen de la longitud de la cadena además de la naturaleza del metal.

La reacción de los ligandos **L¹**, **L²**, **L2a** y **L2b** con Pd(II) y Pt(II) y la de los ligandos **L4a**, **L4b**, **LD⁴** y **Hpz4** con Pd(II) da lugar a la formación de compuestos *cis*- $[\text{MCl}_2(\text{L})]$ donde el ligando L actúa como bidentado quelato vía Npz y Npy. La solubilidad de estos complejos en disolventes orgánicos es mucho mayor cuando el ligando está sustituido en N1 por un grupo alquilo o hidroxialquilo que cuando no lo está (complejo *cis*- $[\text{MCl}_2(\text{Hpz4})]$).

Con la finalidad de obtener diferentes entornos de Pd(II), pasando del entorno $[\text{PdCl}_2(\text{NN}')] (\text{NN}' = \text{ligando piridilpirazol})$ a entornos $[\text{Pd}(\text{NN}')(\text{N}'')_2] (\text{N}'' = \text{piridina})$ y $[\text{Pd}(\text{NN}')(\text{P})_2] (\text{P} = \text{trifenilfosfina})$, se ha llevado a cabo la reacción de los complejos *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ (L = **L2a**, **L2b**, **L4b**, **LD⁴**) con piridina (py) y trifenilfosfina (PPh₃) en presencia de AgBF₄ y/o NaBPh₄ formándose los complejos $[\text{Pd}(\text{L})(\text{py})_2]\text{X}_2$ y $[\text{Pd}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]\text{X}_2$ (L = **L2a**, **L2b**, **L4b**, **LD⁴**; X = BF₄⁻, BPh₄⁻).

Conclusiones

La reacción del complejo $[\text{PdCl}_2(\text{LD}^4)]$ con un mol de AgBF_4 en CH_2Cl_2 lleva a la formación del complejo $[\text{PdCl}(\text{LD}^4)](\text{BF}_4)$, en este complejo el ligando, LD^4 , actúa como tridentado vía Npy, Npz y el oxígeno del grupo alcohol.

La reacción del complejo $[\text{Pd}(\eta^3\text{-alilo})\text{Cl}]_2$ con los ligandos **Hpz2**, **L2a**, **L2b**, **LD** da lugar a los complejos $[\text{Pd}(\eta^3\text{-alilo})\text{L}](\text{BF}_4)$ ($\text{L} = \text{Hpz2}$, **L2a**, **L2b**, **LD**). Además también se ha obtenido el complejo $[\text{Pd}(\eta^3\text{-alilo})\text{pz2}]$ por reacción de $[\text{Pd}(\eta^3\text{-alilo})\text{Hpz2}](\text{BF}_4)$ con MeONa. En estos complejos se ha observado que la aparente rotación del grupo alilo presenta una pequeña energía de activación favorecida por la presencia de disolventes coordinantes o moléculas de agua, así se puede postular un mecanismo asociativo en el cual no existe rotura del enlace Pd-N, formándose un intermedio pentacoordinado con una molécula de agua o disolvente

También se ha estudiado la influencia del ligando pirazólico en el proceso de rotación observándose que el mayor impedimento en la rotación del ligando alilo viene provocado por el par de electrones libres del ligando **pz2**, mientras que ligandos que contienen grupos donadores como el oxígeno (**LD**), favorecen el proceso debido a la formación de un intermedio muy similar al formado por la coordinación de una molécula de agua o disolvente.

Los complejos $[\text{Pd}(\text{L})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{BF}_4^-$ o BPh_4^-) se obtienen por reacción de los complejos *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{L2a}$ y **L2b**) con un exceso de L en presencia de AgBF_4 y NaBPh_4 o por reacción del complejo $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ con un exceso de ligando (**L4b**, LD^4). Todos los complejos obtenidos presentan los ligandos pirazólicos en disposición *anti*.

Todos los complejos han sido caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas, conductimétricas y espectroscópicas, para conocer su composición y disponer de la máxima información estructural

- a) Los análisis elementales han permitido confirmar las fórmulas empíricas propuestas.
- b) Las medidas de conductividad molar indican que tipo de electrolito es el complejo (no electrolito, electrolito 1:1 o electrolito 1:2).

- c) Los espectros IR entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ de todos los complejos son muy similares a los correspondientes ligandos libres. La banda más significativa es la atribuible a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C}), (\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ que aparece desplazada hacia frecuencias más elevadas que las dos bandas que se observan en los ligandos libres. Esta diferencia indica que se ha producido la coordinación del ligando al centro metálico.
- d) Los espectros IR entre $700-150\text{ cm}^{-1}$ han permitido observar las bandas atribuibles a las vibraciones $\nu(\text{M}-\text{X})$ ($\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{Cl}$ y O). La banda atribuible a la vibración $\nu(\text{M}-\text{Cl})$ puede aparecer como una única señal, lo que indica que los cloros en el complejo están en disposición *trans* (clorocomplejos con ligandos pirazólicos monodentados), o bien aparecen 2 señales lo que indica que los cloros están en disposición *cis* (clorocomplejos con ligandos piridilpirazol)
- e) Los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ han sido decisivos para el estudio de la coordinación de los ligandos al centro metálico. Es de destacar que las bandas correspondientes al *Horto* de la piridina y al H pirazólico son las que mayores cambios sufren desplazándose hacia frecuencias más elevadas cuando el ligando se encuentra coordinado al centro metálico.
- Estudios de RMN de ^1H a temperatura variable y en diferentes disolventes han permitido estudiar el proceso de aparente rotación en los complejos alilpaladio $[\text{Pd}(\eta^3\text{-alilo})\text{L}](\text{BF}_4)$.
- f) Ha sido posible obtener cristales aptos para su estudio por difracción de Rayos X en monocristal de ocho de los complejos sintetizados. Seis de las estructuras son monómeros de Pd(II) (una con un ligando pirazólico monodentado que coordina al metal por el nitrógeno pirazólico y cinco con ligandos piridilpirazol que coordinan al metal de forma bidentada quelato vía un nitrógeno pirazólico y uno piridínico). De estas cinco, cuatro de ellas acaban la coordinación del metal con dos ligandos cloruro y la estructura restante con un ligando alilo. También ha sido posible resolver dos estructuras de Pt(II) las cuales están formadas por dos monómeros unidos entre ellos por interacciones π -stacking

Conclusiones

La geometría alrededor del centro metálico en todas las estructuras es planocuadrada distorsionada.

Se ha probado la actividad catalítica de los complejos de Pd(II) con fórmula $[PdCl_2L]$ ($L = L2a, L2b, L4a, L4b, Hpz2, Hpz4, LD, LD^4$) en la reacción de Heck observando la influencia del ligando pirazólico L en dicha catálisis. Los catalizadores más eficientes han sido aquellos que contienen una cadena hidroxialquílica en N1. Cuando los sustituyentes en N1 son cadenas alquílicas, los catalizadores son más eficientes cuando menor es la longitud de la cadena.

5. Bibliografía

- ¹ J.A. Joule, K. Nills, G. F. Smith, *Heterocyclic Chemistry*, third ed., Chapman & Hall, London, UK, **1995**.
- ² L. A. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1984**, 35, 281
- ³ E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, 30, 69
- ⁴ A. N. Kost, I. Grandberg *Advanced in Heterocyclic Chemistry*. A. R. Katritzky, A. J. Boulton, Eds. Academic Press, New York, USA, **1966**, 414
- ⁵ G. Tarrago, A. Ramdani, J. Elguero, M. Espada, *J. Heterocyclic Chem.* **1980**, 17, 137
- ⁶ K. Shofield, M. R. Grimmet, B. R. T. Keene, *The azoles*, Cambridge University Press, London, UK **1976**, 64
- ⁷ R. J. Fressenden, *Química Organica*, Ed. Iberoamerica Belmont, California, USA **1983**
- ⁸ K. Tanaka, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1990**, 48, 16.
- ⁹ T. Naito, T. Yoshikawa, S. Kitahara, N. Aoki, *Chem. Pharm. Bull.* **1969**, 14, 1792.
- ¹⁰ Y. Miyashita, T. Seki, Y. Yotsui, K. Yamazaki, M. Sano, H. Abe, S. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 1489
- ¹¹ M. C. Molla, J. Garcia, J. Borrás, C. Foces-Foces, F. N. Cano, M. M. Ripoll, *Transition Met. Chem.* **1985**, 10, 460.

Bibliografia

- ¹² L. Soto, J. P. Legros, M. C. Molla, J. Garcia, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1987**, 43, 834.
- ¹³ K. Sakai, Y. Tomita, T. Ue, K. Goshima, M. Ohminato, T. Tsubomura, K. Matsumoto, K. Ohmura, K. Kawakami, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 297, 64.
- ¹⁴ J. A. Broomhead, L. M. Rendina, L. K. J. Webster, *Inorg. Biochem.* **1993**, 49, 221.
- ¹⁵ J. A. Broomhead, M. J. Lynch, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 13
- ¹⁶ G. B. Ona, V. Moreno, M. Font-Bardia, X. Solans, J. M. Pérez, C. J. Alonso, *Inorg. Biochem.* **1999**, 75, 205.
- ¹⁷ J. Pons, J. Ros, M. Llagostera, J. A. Pérez, M. Ferrer, Spain Patent no. 01494, **2003**.
- ¹⁸ E. Akbas, I. Berber, A. Sener, B. Hasanov, *Farmaco* **2005**, 60, 23.
- ¹⁹ V. S. Parmar, A. Kumar, A. K. Prasad, S. K. Singh, N. Kumar, S. Mukherjee, H. G. Raj, S. Goel, W. Errington, M. S. Puar, *Bioorgan. Med. Chem.* **1999**, 7, 1425
- ²⁰ T. D. Penning, J. J. Talley, S. R. Bertenshaw, J. S. Carter, P. W. Collins, S. Docter, M. J. Graneto, L. F. Lee, J. W. Malecha, J. M. Miyashiro, R. S. Rogers, D. J. Rogier, S. S. Yu, G. D. Anderson, E. G. Burton, J. N. Cogburn, S. A. Gregory, C. M. Koboldt, W. E. Perkins, K. Seibert, A. W. Veenhuizen, Y. Y. Zhang, P. C. Isakson, *P. J. Med. Chem.* **1997**, 40, 1347
- ²¹ G. Ware, *Introduction to insecticides*, 3rd ed.; University of Minnesota: Minnesota, USA, **1999**.
- ²² T. Haga, T. T. Toki, T. Koyanagi, H. Okada, O. Imai, M. Morita, Jpn. Patent no. 02040380, **1990**.
- ²³ A. A. Chene, R. Peignier, J. Vors, J. Martier, R. Cantegril, D. Croisat, Eur. Patent, , 538156, **1993**
- ²⁴ R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 151.
- ²⁵ G. La Monica, G. A. Ardizzoia, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, 46, 151.
- ²⁶ S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943.
- ²⁷ S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, 34, 115.
- ²⁸ S. Trofimenko, *Adv. Chem. Series* **1976**, 150, 289.
- ²⁹ S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 497.
- ³⁰ K. R. Gust, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Polyhedron* **2001**, 20, 805
- ³¹ J. Casabó, J. Pons, K. S. Siddiqi, F. Teixidor, E. Molins, C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1401
- ³² Elisenda Benet, *Tesis Doctoral*, **1996**

- ³³ J. Pons, A. Chadghan, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, J. Ros, *Inorg Chim. Acta* **2001**, 324, 342
- ³⁴ J. Pons, X. Lopez, E. Benet, J. Casabó, F. Teixidor, F. J. Sanchez, *Polyhedron* **1990**, 9, 2839
- ³⁵ A. Chadghan, J. Pons, A. Caubet, J. Casabó, J. Ros, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, *Polyhedron* **2000**, 19, 855
- ³⁶ J. Pons, J. F. Sanchez, J. Casabó, J. Rius, A. Alvarez-Larena, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5, 130
- ³⁷ J. Pons, A. Chadghan, J. Casabó, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Polyhedron* **2001**, 20, 1029
- ³⁸ J. Pons, X. Lopez, J. Casabó, F. Teixidor, A. Caubet, J. Rius, C. Miravittles, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 195, 61
- ³⁹ J. Pons, F. J. Sanchez, A. Labarta, J. Casabó, F. Teixidor, A. Caubet, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 208, 167
- ⁴⁰ J. Pons, A. Chadghan, J. Casabó, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, J. Ros, *Polyhedron* **2001**, 20, 2531
- ⁴¹ J. Pons, A. Chadghan, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 610
- ⁴² J. Pons, F. J. Sanchez, J. Casabó, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, J. Ros, *Inorg Chem. Commun* **2003**, 6, 833
- ⁴³ J. Pons, A. Chadghan, J. Casabó, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun* **2000**, 3, 296
- ⁴⁴ J. A. Perez, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 617
- ⁴⁵ P. W. Ball, A. B. Blake, *J. Chem. Soc. A* **1969** 1415
- ⁴⁶ M. Du, S-T. Chen, Y-M Guo, X-H. Bu, J. Ribas, *J. Mol. Struct.* **2005**, 737, 17
- ⁴⁷ R. Kawahata, T. Tsukuda, T. Yagi, Md. A. Subhan, H. Nakata, A. Fuyuhiko, S. Kaizaki, *Chemistry Letters* **2003**, 32, 1084
- ⁴⁸ K. Ni-ya, A. Fuyuhiko, T. Yago, S. Nasu, K. Kuzushita, S. Marimoto, S. Kaizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74, 1891
- ⁴⁹ K. Nakano, N. Suemura, S. Kawata, A. Fuyuhiko, T. Yagi, S. Nasu, S. Marimoto, S. Kaizaki, *Dalton Trans.* **2004**, 7, 982

Bibliografia

- ⁵⁰ K. Nakano, S. Kawata, K. Yoneda, A. Fuyuhiko, T. Yagi, S. Nasu, S. Morimoto, S. Kaizaki, *Chem. Commun.* **2004**, 2892
- ⁵¹ K. Yoneda, K. Nakano, J. Fujioka, K. Yamada, T. Suzuki, A. Fuyuhiko, S. Kawata, S. Kaizaki, *Polyhedron* **2005**, 24, 2437
- ⁵² C. Sens, I. Romero, M. Rodriguez, A. Llobet, T. Parella, J. Benet-Buchholz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7798
- ⁵³ C. Sens, M. Rodriguez, I. Romero, A. Llobet, T. Parella, B. P. Sullivan, J. Benet-Buchholz, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2040
- ⁵⁴ C. Sens, M. Rodriguez, I. Romero, A. Llobet, t. Parella, J. Benet-Buchholz, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8385
- ⁵⁵ M. Munakata, L. Ping Wu, M. Yamamoto, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, S. Kawata, S. Kitagawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 4099
- ⁵⁶ V. J. Catalano, T. J. Craig, *Polyhedron* **2000**, 19,475
- ⁵⁷ V. J. Catalano, T. J. Craig, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 321
- ⁵⁸ G. Yang, R. G. Raptis, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 261
- ⁵⁹ D. T. Puerta, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2003**, 11, 1278
- ⁶⁰ G. B. Deacon, E. E. Delbridge, C. M. Forsyth, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.* **2000**, 5, 745.
- ⁶¹ P. Govindaswamy, Y. A. Mozharivskyj, M. Rao Kollipara, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3265
- ⁶² G. Mezei, R. G. Raptis, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3279
- ⁶³ A. Satake, H. Koshino, T. Nakata, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 208
- ⁶⁴ C-H. Yang, S-W. Li, Y. Chi, Y-M. Cheng, Y-S. Yeh, P-T. Chou, G-H. Lee, C-H. Wang, C-F. Shu, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7770.
- ⁶⁵ F-M. Hwang, H-Y. Chen, P-S. Chen, C-S. Liu, Y. Chi, C-F. Shu, F-I. Wu, P-T. Chou, S-M Peng, G-H. Lee, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1344.
- ⁶⁶ Y-L. Tung, P-C. Wu, C-S. Liu, Y. Chi, J-K. Y-H. Hu, P-T. Chou, S-M. Peng, G-H. Lee, Y. Tao, A. J. Carty, C-F. Shu, F-I. Wu, *Organometallics* **2004**, 23, 3745.
- ⁶⁷ P-C. Wu, J-K. Yu, Y-H. Song, Y. Chi, P-T Chou, S-M Peng, G-H. Lee, *Organometallics* **2003**, 22, 4938
- ⁶⁸ C-C. Cheng, W-S. Yu, P-T. Chou, S-M. Peng, G-H. Lee, P-C. Wu, Y-H. Song, Y. Chi, *Chem. Commun.* **2003**, 2628

- ⁶⁹ W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 696.
- ⁷⁰ J. A. Casares, P. Espinet, J. M. Martinez-Ilarduya, Y. S. Lin, *Organometallics* **1997**, 16, 770
- ⁷¹ A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 355, 254.
- ⁷² A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 733.
- ⁷³ A. Boixassa, J. Pons, A. Virgili, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 340, 49.
- ⁷⁴ A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 346, 151.
- ⁷⁵ J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts, Innovation in Organic Synthesis*, J. Wiley & Sons, Chichester, UK **1996**
- ⁷⁶ B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395
- ⁷⁷ P. Barbaro, P. S. Pregosin, R. Salzmann, A. Albinati, R. W. Kunz, *Organometallics* **1995**, 14, 5160
- ⁷⁸ N. Solin, K. J. Szabó, *Organometallics* **2001**, 20, 5464
- ⁷⁹ B. Crociani, F. Di Bianca, A. Giovenco, T. Boschi, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 127, 169
- ⁸⁰ A. Albinati, R. W. Kunz, C. J. Ammann, P. S. Pregosin, *Organometallics* **1991**, 10, 1800
- ⁸¹ P. Kathirgamanathan, R. Price, S. Ganeshamurugan, G. Parasmawara, M. Kumaraverl, A. Partheepan, S. Selvaranjan, J. Antipan-Lara, S. Surendrakuman. Patente no: 0210, **2005**
- ⁸² D. G. Batyr, G. I. Ershova, G. A. Safanov, G. N. Marchenco, A. D. Garnowsky, V. N. Sheinker, *Koord. Khim.* **1989**, 6, 231
- ⁸³ A. A. Naiini, M. O. Okoroafor, C. H. Jr. Brubaker, *J. Mol. Catal.* **1989**, 54, L27
- ⁸⁴ R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press: London, UK **1985**
- ⁸⁵ R. F. Heck, *In comprehensive Organic Synthesis*, B. M Trost, I. Fleming, Eds Pergamon Press: Oxford, New York, USA. **1991**, vol 4
- ⁸⁶ V. Farina, *Adv. Synth. Cat.* **2004**, 346, 1553
- ⁸⁷ R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320

Bibliografia

- ⁸⁸ M. Qadir, T. Möchel, K. K. Hii, *Tetrahedron* **2000**, 56, 7975
- ⁸⁹ J. A. Perez, *Tesis Doctoral*, **2003**
- ⁹⁰ F. Teixidor, R. García, J. Pons, J. Casabó, *Polyhedron* **1988**, 7, 43.
- ⁹¹ F. W. Swameer, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1352
- ⁹² A. Satake, T. Nakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10391
- ⁹³ D. T. Puerta, S. M. Cohen, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 459
- ⁹⁴ T Norris, R. Colon-Cruz, D. H. B. Ripin, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 1844
- ⁹⁵ D. Sanz, R. M. Claramunt, S. P. Singh, V. Kumar, R. Aggarwal, J. Elguero, I. Alkorta, *Magn. Reson. Chem.* **2005**, 43, 1040
- ⁹⁶ S. P. Singh, D. Kumar, B. G. Jones, M. D. Threadgil, *J. Fluorine Chem.* **1999**, 94, 199
- ⁹⁷ W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81
- ⁹⁸ L. K. Thomson, F. L. Lee, E. J. Gabe, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 39
- ⁹⁹ K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed., Wiley, New York, USA, **1986**
- ¹⁰⁰ J. García-Anton, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3319.
- ¹⁰¹ J. García-Anton, J. Pons, J. Ros, X. Solans, M. Font-Bardia, *Acta Crystallogr.* **2004**, E 60, m1087.
- ¹⁰² V. M. Agre, N. P. Kozlova, V. K. Trunov, L. G. Makarevich, O. V. Ivanov, *Koord. Kim. (Russ)* **1979**, 5, 1406
- ¹⁰³ V. M. Agre, N. P. Kozlova, v. K. Trunov, V. M. Oziomko, E. S. Zaitseva, *Koord. Kim. (Russ)* **1980**, 6, 948
- ¹⁰⁴ V. I. Sokol, M. A. Poroï-Koshits, T. O. Vardosanitze, V. N. Voropaev, E. S. Domnina, G. G. Skvortsova, *Koord Khim (Russ)* **1983**, 9, 539
- ¹⁰⁵ A. A. Watson, D. A. House, P. J. Steel, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 311, 387.
- ¹⁰⁶ G. Minghetti, M. A. Cinellu, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Demartin, M. Manassero, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 387
- ¹⁰⁷ C. H. Cheng, J. S. Lain, Y. J. Wu, S. L. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Crystal Struct. Commun.* **1990**, 46, 208
- ¹⁰⁸ A. Chandrasearan, S. S. Krishnamurthy, M. Nethaji, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 6102
- ¹⁰⁹ A. T. Baker, J. K. Crass, M. Maniska, D. C. Craig, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 230, 225

- ¹¹⁰ C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Chem. Commun.* **1997**, 541
- ¹¹¹ S. Tsuji, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1999**, 18, 4758
- ¹¹² Y. Ni, S-W. Li, K-B. Yu, W-Z. Zheng, L-F. Zhang, *Sichuan Dx Xuebao, Zir Kex.* (Chin) **1999**, 22, 707
- ¹¹³ S. Kingsley, V. Chandrasekhar, C. D. Incarvito, M. K. Lam, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5890
- ¹¹⁴ K. Li, J. Darkwa, I. A. Guzei, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 660, 108
- ¹¹⁵ A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 57
- ¹¹⁶ F. A. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, 8, 31
- ¹¹⁷ P. J. Stang, B. Olenyuk, A. M. Arif, *Organometallics* **1995**, 14, 5281
- ¹¹⁸ M. Fuss, H. U. Siehl, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Organometallics* **1999**, 18, 758
- ¹¹⁹ T. Ayers, S. Scott, J. Goins, N. Caylor, D. Hathcock, S. Slattery, D. L. Jamenson, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 307, 7
- ¹²⁰ M. Samiran, R. Mukherjee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2337
- ¹²¹ M. D. Ward, J. S. Fleming, E. Psillakis, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, *Acta Crystallogr., Sect C* **1998**, 54, 609
- ¹²² D. A. House, P. J. Steel, A. A. Watson, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1525
- ¹²³ P. J. Steel, *Acta Crystallogr. Sect C* **1983**, 39, 1623
- ¹²⁴ S. A. Willison, H. Jude, R. M. Antonelli, J. M. Rennekamp, n. A. Eckert, J. A. K. Bauer, W. B. Connink, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2548
- ¹²⁵ T. Yajima, G. Maccarrone, M. Takani, A. Contino, G. Arena, R. Takamido, M. Hanaki, y. funahashi, A. Ouani, O. Yamauchi, *Chem. Eur. J.* **2003**, 3341
- ¹²⁶ E. W. Ainscough, A. M. Brodie, A. K. Burrell, A. Derwahl, G. B. Jameson, S. K. Taylor, *Polyhedron* **2004**, 23, 1159
- ¹²⁷ C. Presth, S. Seilbl, *Tables of Determination of Organic Compounds ¹³C-NMR, ¹H-NMR, IR, MS, UV/VIS, Chemical Laboratory Practice* 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin, Germany, **1989**
- ¹²⁸ P. L. Alsters, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1993**, 12, 1639
- ¹²⁹ S. Ogoshi, W. Yoshida, K. Ohe, S. Murai, *Organometallics* **1993**, 12, 578
- ¹³⁰ C. Mealli, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 1040
- ¹³¹ F. A. Jalon, B. R. Manzano, B. Moreno-Lara, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1, 100.

Bibliografía

- ¹³² C. Dubs, A. Inagaki, M. Akita, *Chem. Commun.* **2004**, 2760
- ¹³³ G. de Mundo, G. Bruno, E. Rotondo, G. Giordano, S. L. Schiavo, P. Piraino, G. Trisoldi, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 208, 67
- ¹³⁴ J. M. Canal, M. Gomez, F. Jiménez, M. Rocamora, G. Muller, E. Dunach, D. Franco, A. Jimenez, F. H. Cano, *Organometallics*. **2000**, 19, 966
- ¹³⁵ A. M. Guerrero, F. A. Jalon, B. R. Manzano, R. M. Claramunt, M. D. S. Maria, C. Escolastico, J. Elguero, A. M. Rodríguez, M. A. Maestro, J. Mahia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3178
- ¹³⁶ T. Kawano, T. Shinomaru, I. Ueda, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2545
- ¹³⁷ I. Alonso, M. Alcamí, P. Mauleón, J. C. Carretero, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 4576
- ¹³⁸ J. G. De Vries, *Dalton Trans.* **2006**, 3, 421
- ¹³⁹ A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, *Coordin. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2308
- ¹⁴⁰ X. Cui, Z. Li, C-Z. Tao, Y. Xu, J. Li, L. Liu, Q-X. Guo, *Org. Lett.* **2006**, 8, 2467
- ¹⁴¹ C. Najera., J. Gil-Moltó, S. Karlström, L. R. Falvello *Org. Lett.* **2003**, 5, 1451
- ¹⁴² P. Nilsson, O. F. Wendt, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4197

6. Artículos

Trabajos presentados en la Comisión de Doctorado del 20 de Abril de 2006

- Artículo 1. "Synthesis, spectroscopic properties and structural characterisation of Pd(II) and Pt(II) complexes with 1,3,5-pyrazole derived ligands. Rotation around the metal–N bond". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. Inorganica Chimica Acta 2005, 358, 2312*
- Artículo 2. "Synthesis and characterisation of new N1-alkyl-3,5-dipyridylpyrazole derived ligands. Study of their reactivity with Pd(II) and Pt(II)". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè; Ros, Josep. Inorganica Chimica Acta 2005, 358, 2763.*
- Artículo 3. "Regioselective formation of N-alkyl-3,5-pyrazole derived ligands. A synthetic and computational study". Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Branchadell, Vicenç; Ros, Josep. Tetrahedron 2005, 61, 12377*

Artículo 4. “Reaction of $[\text{MCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (M = Pd(II), Pt(II)) compounds with N1-alkylpyridylpyrazole-derived ligands”. Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, 25

Synthesis, spectroscopic properties and structural characterisation of Pd(II) and Pt(II) complexes with 1,3,5-pyrazole derived ligands. Rotation around the metal–N bond

Vanessa Montoya^a, Josefina Pons^{a,*}, Xavier Solans^b, Mercè Font-bardia^b, Josep Ros^{a,*}

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

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

Received 15 October 2004; accepted 10 December 2004

Abstract

Reactions of ligands 1-ethyl-5-methyl-3-phenyl-1H-pyrazole (L^1) and 5-methyl-1-octyl-3-phenyl-1H-pyrazole (L^2) with $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ and K_2PtCl_4 gave complexes *trans*- $[MCl_2(L)_2]$ ($L = L^1, L^2$). The new complexes were characterised by elemental analyses, conductivity measurements, infrared, 1H and $^{13}C\{^1H\}$ NMR spectroscopies and X-ray diffraction. The NMR study of the complex $[PdCl_2(L^1)_2]$, in $CDCl_3$ solution, is consistent with a very slow rotation of ligands around the Pd–N bond, so that two conformational isomers can be observed in solution (*syn* and *anti*). Different behaviour is observed for complexes $[PdCl_2(L^2)_2]$ and $[PtCl_2(L)_2]$ ($L = L^1, L^2$), which present an isomer in solution at room temperature (*anti*). The crystal structure of $[PdCl_2(L^1)_2]$ complex is described, where the Pd(II) presents a square planar geometry with the ligands coordinated in a *trans* disposition.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Pyrazole ligands; Palladium complexes; Platinum complexes; Crystal structure

1. Introduction

Research on the coordination chemistry of pyrazole-derived ligands has progressed very rapidly over the last two decades. Mukherjee published an extensive review in [1], which complements those presented by La Monica and Ardizzioia in [2] and by Trofimenko in [3–6].

The N1-substituted pyrazolic ligands have been extensively investigated in our laboratory in recent years: *N*-aminoalkylpyrazoles [7–12], *N*-phosphinoalkylpyrazoles [13–15], *N*-thioetherpyrazoles [16–22], *N*-hydroxyalkylpyrazoles [23–25] and *N*-polyetherpyrazoles [26–29].

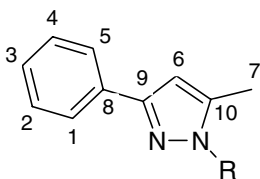
In particular, we have reported the synthesis and structural characterisation of new palladium(II) and

platinum(II) compounds with 1-hydroxyalkyl-3,5-dimethylpyrazole [23,24] and 1-hydroxyalkylpyrazole ligands [24,25]. A similar study has been carried out with complexes with N1-polyether-3,5-dimethylpyrazole ligands [26]. NMR studies of these complexes have proved the existence of conformational diastereoisomers in solution, *anti* and *syn*, due to the relative disposition of the hydroxyalkylic or polyether chains, in which the ratio of both isomers was shown to be dependent on steric factors caused by the lengths of the N1-substituent [23,25,26].

In order to see whether the hindered rotation around the metal–N bond solution is caused by the bulk substituents in 3,5-disposition, by the lengths of the N1-substituents or by the nature of the metal, the related Pd(II) and Pt(II) complexes with N1-alkyl-5-methyl-3-phenylpyrazole were prepared and studied.

* Corresponding authors. Fax: +34 93 581 31 01.

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



L^1 : R = ethyl

L^2 : R = octyl

Fig. 1. Pyrazole derived ligands and the atom numbering scheme.

The syntheses of 1-ethyl-5-methyl-3-phenyl-1H-pyrazole (L^1) and 5-methyl-1-octyl-3-phenyl-1H-pyrazole (L^2) have previously been reported in the literature [30] (Fig. 1), and it is with these ligands that we obtained and fully characterised the dichloro complexes with the formula $[MCl_2(L)_2]$ ($M = Pd(II)$, $L = L^1$ (**1**); $M = Pd(II)$, $L = L^2$ (**2**); $M = Pt(II)$, $L = L^1$ (**3**); $M = Pt(II)$, $L = L^2$ (**4**)). The crystal structure of **1** is also reported.

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.

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.) 10^{-3} M in acetone 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 or polyethylene films in the range 4000–100 cm^{-1} under a nitrogen atmosphere. The 1H NMR, $^{13}C\{^1H\}$ NMR, HMQC, and NOESY spectra were run on a NMR-FT Bruker 250 MHz spectrometer (mixing time: 500 ms). Chemical shifts (δ) are given in ppm.

Samples of $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ [31] and K_2PtCl_4 were prepared as described in the literature. 1-ethyl-5-methyl-3-phenyl-1H-pyrazole (L^1) and 5-methyl-1-octyl-3-phenyl-1H-pyrazole (L^2) were prepared according to the published methods [30] (Fig. 1).

2.2. Synthesis

2.2.1. $[PdCl_2(L)_2]$ ($L = L^1$ (**1**), L^2 (**2**))

A solution of 0.32 mmol (0.083 g) of $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ in 20 ml of acetonitrile was treated with a solution of 0.64 mmol (0.121 g of L^1 , 0.176 g of

L^2) dissolved in 5 ml of acetonitrile. After 48 h of stirring at room temperature, the solution was concentrated until a crystalline precipitate appeared. The complex precipitate as a orange needles, which were recrystallised in a dichloromethane + hexane mixture. The solid was filtered off, washed with diethyl ether (5 ml) and dried in vacuo.

1: (yield: 69%) *Anal.* Calc. for $C_{24}H_{28}Cl_2N_4Pd$: C, 52.42; H, 5.10; N, 10.19. Found: C, 52.31; H, 4.93; N, 10.12%. Conductivity ($\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$, 1.1×10^{-3} M in acetone): 6. IR: (KBr, cm^{-1}): 3080 ($\nu C-H$)_{ar}, 2979 ($\nu C-H$)_{al}, 1557 ($\nu C=C$, $\nu C=N$)_{ar}, 1452 ($\delta C=C$, $\delta C=N$)_{ar}, 768 ($\delta C-H$)_{oop}; (polyethylene, cm^{-1}) 492 ($\nu Pd-N$), 341 ($\nu Pd-Cl$). 1H NMR ($CDCl_3$ solution, 250 MHz) δ : isomer *syn*: 7.93 [d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, H_1 , H_5], 7.64–7.54 [m, 3H, H_2 , H_3 , H_4], 5.89 [s, 1H, H_6], 5.44, 5.32 [m, 2H, CH_2-CH_3], 2.04 [s, 3H, H_7], 1.15 [t, $^3J = 7.2$ Hz, 3H, CH_2-CH_3] ppm. Isomer *anti*: 8.21 [d, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, H_1 , H_5], 7.64–7.54 [m, 3H, H_2 , H_3 , H_4], 6.15 [s, 1H, H_6], 4.86 [q, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2-CH_3], 2.32 [s, 3H, H_7], 1.47 [t, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, CH_2-CH_3] ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$ solution, 62.9 MHz): isomer *syn*: 153.6 (C_9), 142.9 (C_{10}), 132.5 (C_8), 130.0–128.8 (C_1-C_5), 107.4 (C_6), 45.6 (CH_2-CH_3), 15.2 (CH_2-CH_3), 12.0 (C_7) ppm. Isomer *anti*: 153.7 (C_9), 142.9 (C_{10}), 133.3 (C_8), 130.0–128.8 (C_1-C_5), 108.4 (C_6), 46.1 (CH_2-CH_3), 15.4 (CH_2-CH_3), 12.1 (C_7) ppm.

2: (yield: 63%) *Anal.* Calc. for $C_{36}H_{52}Cl_2N_4Pd$: C, 60.22; H, 7.25; N, 7.80. Found: C, 60.28; H, 7.55; N, 7.67%. Conductivity ($\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$, 1.2×10^{-3} M in acetone): 3. IR: (KBr, cm^{-1}): 3061 ($\nu C-H$)_{ar}, 2924 ($\nu C-H$)_{al}, 1554 ($\nu C=C$, $\nu C=N$)_{ar}, 1456 ($\delta C=C$, $\delta C=N$)_{ar}, 772 ($\delta C-H$)_{oop}; (polyethylene, cm^{-1}) 494 ($\nu Pd-N$), 348 ($\nu Pd-Cl$). 1H NMR ($CDCl_3$ solution, 250 MHz) δ : isomer *anti*: 8.21 [d, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, H_1 , H_5], 7.61–7.49 [m, 3H, H_2 , H_3 , H_4], 6.14 [s, 1H, H_6], 4.79 [t, $^3J = 7.3$ Hz, 2H, $CH_2-(CH_2)_6-CH_3$], 2.31 [s, 3H, H_7], 1.86 [m, 2H, $CH_2-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$], 1.33–1.07 [m, 10H, $CH_2-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$], 0.92 [t, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, $(CH_2)_7-CH_3$] ppm. ^{13}C NMR ($CDCl_3$ solution, 62.9 MHz) δ : isomer *anti* 154.3 (C_9), 143.5 (C_{10}), 133.3 (C_8), 130.0–128.9 (C_1-C_5), 108.4 (C_6), 51.3 ($CH_2-(CH_2)_6-CH_3$), 32.2–23.1 ($CH_2-(CH_2)_6-CH_3$) 14.5 ($(CH_2)_7-CH_3$), 12.5 (C_7) ppm.

2.2.2. $[PtCl_2(L)_2]$ ($L = L^1$ (**3**), L^2 (**4**))

A solution of 0.32 mmol (0.135 g) of K_2PtCl_4 in 10 ml of HCl 0.1 M was treated with a solution of 0.64 mmol of the corresponding ligand (0.121 g of L^1 , 0.176 g of L^2) dissolved in 5 ml of H_2O . After 72 h of stirring at room temperature, the solution was concentrated until a crystalline solid appeared. This precipitate was filtered off, washed twice with diethyl ether (5 ml) and dried in vacuo.

3: (yield: 55%) *Anal.* Calc. for $C_{24}H_{28}Cl_2N_4Pt$: C, 45.13; H, 4.39; N, 8.78. Found: C, 45.09; H, 4.48; N,

8.98%. Conductivity ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$ in acetone): 13. IR (KBr, cm^{-1}): 3058 ($\nu\text{C-H}$)_{ar}, 2925 ($\nu\text{C-H}$)_{al}, 1522 ($\nu\text{C=C}$, $\nu\text{C=N}$)_{ar}, 1466 ($\delta\text{C=C}$, $\delta\text{C=N}$)_{ar}, 769 ($\delta\text{C-H}$)_{oop}; (polyethylene, cm^{-1}) 494 ($\nu\text{Pt-N}$), 312 ($\nu\text{Pt-Cl}$). ^1H NMR (CDCl_3 solution, 250 MHz) δ : isomer *anti*: 7.97 [d, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, H_1 , H_5], 7.52–7.42 [m, 3H, H_2 , H_3 , H_4], 6.52 [s, 1H, H_6], 4.74 [q, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$], 2.44 [s, 3H, H_7], 1.62 [t, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$] ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3 solution, 62.9 MHz) δ : isomer *anti*: 152.6 (C_9), 140.2 (C_{10}), 132.6 (C_8), 127.3–130.9 ($C_1\text{-}C_5$), 104.5 (C_6), 45.06 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 15.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 11.5 (C_7) ppm.

4: (yield: 59%) *Anal.* Calc. for $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pt}$: C, 53.59; H 6.45; N 6.95. Found: C, 53.19; H, 5.99; N, 6.60%. Conductivity ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ in acetone): 26. IR (KBr, cm^{-1}): 3060 ($\nu\text{C-H}$)_{ar}, 2929 ($\nu\text{C-H}$)_{al}, 1551 ($\nu\text{C=C}$, $\nu\text{C=N}$)_{ar}, 1470 ($\delta\text{C=C}$, $\delta\text{C=N}$)_{ar}, 763 ($\delta\text{C-H}$)_{oop}; (polyethylene, cm^{-1}) 507 ($\nu\text{Pt-N}$), 309 ($\nu\text{Pt-Cl}$). ^1H NMR (CDCl_3 solution, 250 MHz) δ : isomer *anti*: δ : 7.88 [d, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H, H_1 , H_5], 7.51–7.35 [m, 3H, H_2 , H_3 , H_4], 6.43 [s, 1H, H_6], 4.30 [t, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$], 2.37 [s, 3H, H_7], 1.95–1.87 [m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$], 1.38–1.31 [m, 10H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$], 0.91 [t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 3H, $(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$] ppm. ^{13}C NMR (CDCl_3 solution, 62.9 MHz) δ : isomer *anti* 149.2 (C_9), 141.5 (C_{10}), 138.3 (C_8), 129.1–126.6 ($C_1\text{-}C_5$), 103.5 (C_6), 49.7 ($\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$), 32.2–23.0 ($\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$) 14.6 ($(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$), 11.7 (C_7) ppm.

2.3. X-ray crystal structure analyses

Suitable crystals for X-ray diffraction of compound *trans*-[PdCl₂(L¹)₂] (**1**) were obtained through crystallisation from CHCl₃. One crystal was mounted on an Enraf-Nonius CAD4 four-circle diffractometer. Unit-cell parameters were determined from automatic centring of 25 reflections ($12 < \theta < 21$) and refined by least-squares method. Intensities were collected with graphite monochromatised Mo K α radiation ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), using $\omega/2\theta$ scan-technique. 3555 reflections were measured every two hours as orientation and intensity control, significant intensity decay was not observed. Lorentz-polarisation but no absorption corrections were made. The structure was solved by Patterson synthesis, using SHELXS computer program [32], and refined by full-matrix least-squares method with SHELX 97 computer programs [33] using 3555 reflections (very negative intensities were not assumed). The function minimised was $\sum w||F_o|^2 - |F_c|^2|^2$, where $w = [\sigma^2(I) + (0.0664P)^2 + 0.0341P]^{-1}$, and $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$. All H atoms were located from a difference synthesis and refined with an overall isotropic temperature factor. The final $R(F)$ factor and $R_w(F^2)$ values as well as the number of parameters and other details concerning the refinement of the crystal structure are gathered in Table 1.

Table 1

Crystallographic data for *trans*-[PdCl₂(L¹)₂] (**1**)

Formula	C ₂₄ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ Pd
Formula weight	549.80
Temperature (K)	293(2)
Wavelength (Å)	0.71073
System, space group	triclinic, $P\bar{1}$ (no. 2)
Unit cell dimensions	
<i>a</i> (Å)	7.378(3)
<i>b</i> (Å)	8.747(2)
<i>c</i> (Å)	10.141(3)
α (°)	72.91(2)
β (°)	77.16(3)
γ (°)	83.76(2)
<i>U</i> (Å ³)	609.3(3)
<i>Z</i>	1
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.499
μ (mm ⁻¹)	0.999
<i>F</i> (000)	280
Crystal size (mm ³)	0.1 × 0.1 × 0.2
<i>hkl</i> Ranges	–10 to 10, –11 to 12, 0 to 14
2θ Range (°)	2.14–29.97
Reflections collected/unique [<i>R</i> _{int}]	3555/3555 [0.0000]
Completeness to $\theta = 29.97$	100.0%
Absorption correction	None
Data/restraints/parameters	3555/0/198
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.074
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] <i>R</i> ₁ , <i>w</i> ₂	0.0314, 0.0814
<i>R</i> indices (all data) <i>R</i> ₁ , <i>w</i> ₂	0.0320, 0.0819
Largest diff. peak and hole (e Å ⁻³)	0.676 and –0.439

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and spectroscopic properties of the complexes

The complexes *trans*-[MCl₂(L)₂] (M = Pd(II): L = L¹ (**1**), L² (**2**); M = Pt(II): L = L¹ (**3**), L² (**4**)) were obtained by reaction of [PdCl₂(CH₃CH)₂] or K₂PtCl₄ with the corresponding pyrazolic ligand (L), in an acetonitrile solution in the case of Pd(II) or in a H₂O/0.1 M HCl solution with Pt(II) and in the 1M:2L ratio for both cases. The ability of L¹ and L² to coordinate Pd(II) and Pt(II) is comparable to that of the *N*-hydroxyalkylpyrazoles and *N*-polyetherpyrazoles [23–26]. The elemental analyses are consistent with the formula [MCl₂(L)₂] for the four compounds. Conductivity measurements in acetone (between 3 and 26 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) show the non-ionic behaviour of the complexes **1–4** (conductivity values for a non-electrolyte are below 100 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ in acetone solution) [34,35].

The IR spectra in the range of 4000–400 cm⁻¹ show that the ligands are coordinated to the Pd(II) or Pt(II). The $\nu\text{C=C}$, $\nu\text{C=N}$ and $\delta\text{C-H}$ _{oop} bands of the pyrazolic ligands increase its frequency when are part of the complex [30].

The IR spectra of [MCl₂(L)₂] complexes in the region 600–100 cm⁻¹ were also measured. The presence of bands at 500 cm⁻¹ assigned to $\nu\text{Pd-N}$ or $\nu\text{Pt-N}$

confirms the coordination of the ligand to the metallic atom. These complexes display one well-defined $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ band at 341 cm^{-1} (**1**) and 348 cm^{-1} (**2**), and $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ bands at 312 cm^{-1} (**3**) and 309 cm^{-1} (**4**), respectively. These bands clearly indicate that the chlorine atoms are coordinated *trans* to the Pd(II) and Pt(II) [36].

The NMR spectra of **1–4** were acquired using CDCl_3 as a solvent.

The ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of complex **1** show two sets of signals for many protons, suggesting the presence of conformational isomers in solution, in an intensity ratio of approximately 1:1. Our previous work also proved that the two species proposed in this case are the *anti* and the *syn* isomers (respectively), concerning the position of the hydroxyalkyl or polyether chains [23,25,26] (Fig. 2).

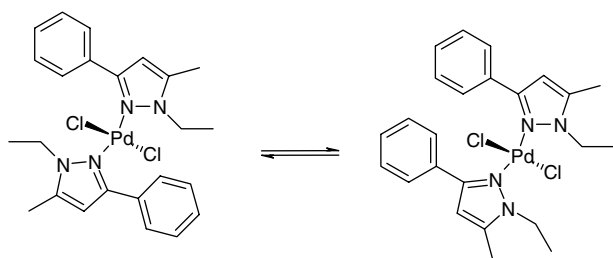


Fig. 2. The conformational isomers existing in solution due to a hindered rotation around the Pd–N bond at room temperature for compound (**1**).

A different behaviour is observed in complex **2**, which shows a unique NMR signal for each type of proton and carbon. The only specie present is the *anti* conformational isomer, which was confirmed by NOESY experiment. The presence of two conformers in complex **1** and one (*anti*) in complex **2** can be explained by the bulk of alkylchain. Thus, when the N1-alkyl chain increases its length, the less stable isomer (*syn*) decreases its concentration in solution.

The presence of two isomers in solution is not observed in complexes $[\text{PtCl}_2(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{L}^1$ (**3**), L^2 (**4**)) which show unique set of signals for each type of ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ corresponding the *anti* conformational isomer. The ^1H NMR spectrum of $[\text{PdCl}_2(\text{L}^2)_2]$ at variable temperature (243 K) did not show any splitting or broadening of signals, which is in agreement with the existence of one specie in solution. The *anti* nature of the isomers was confirmed by a NOESY experiment, which shows NOE interaction between H_1 and $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ (Fig. 3). In these compounds, the rotation around the Pt–N bond seems not to be possible due to higher Pt–N bond stability in comparison with Pd–N bonds.

The hindrance to rotation around metal–ligand bonds is predominantly controlled by steric factor but the influence of metal is not negligible [37]. It is well known that Pd(II) is more reactive than Pt(II) in substitution reactions but, interestingly, the palladium complexes are found to interconvert more readily than platinum analogues. [38]. NMR studies of rotational

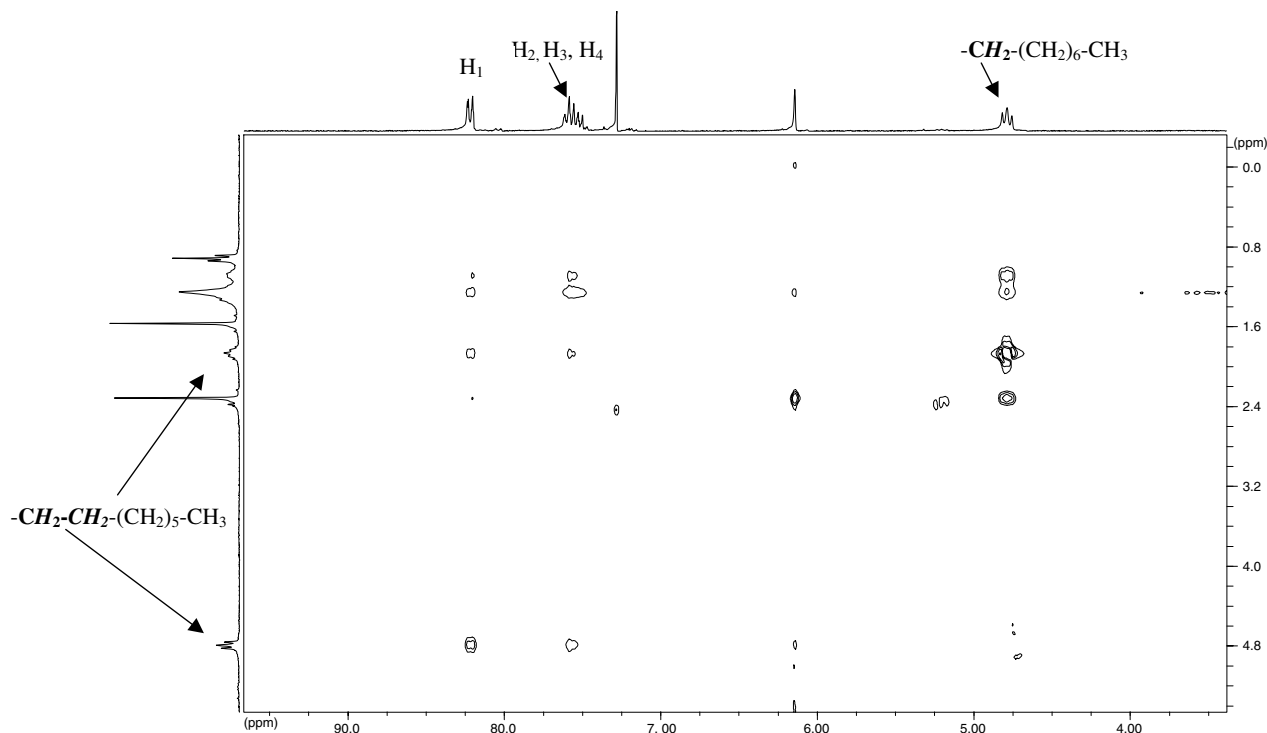


Fig. 3. The 250 MHz 2D NOESY spectrum of $[\text{PdCl}_2(\text{L}^2)_2]$ (**2**) in CDCl_3 at room temperature.

barriers for metal–N complexes have shown that in Pt(II) complexes are higher than in Pd(II) complexes [39]. These experimental observations were supported by ab initio calculations of model complexes containing Pd–N and Pt–N bonds, which reveal that the nitrogen metal π – σ interaction is stronger for Pt(II) complexes, resulting in a higher energy rotation barrier [39]. Despite the fact that pyrazole ligands are poor π -acceptors [40] and weaker π -acceptors than pyridine derivatives (largely studied in rotational dynamic processes) [41], the experimental findings suggest that the π -effects can be significant in the control of the preferential formation of the rotational diastereoisomers.

Precedents in the literature show that the reactivity of pyrazolic ligands with Pt(II) yields different results to those obtained with Pd(II) [23–25].

3.2. Crystal and molecular structure of complex 1

The crystal structure of **1** consists of discrete centrosymmetric $[\text{PdCl}_2(\text{L}^1)_2]$ molecules linked by van der Waals forces. Table 2 lists selected distances and angles for this complex. The molecular structure is illustrated in Fig. 4.

The crystal structure is a monomeric molecule containing Pd(II) coordinated in a square planar environ-

Table 2

Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for $\text{trans}[\text{PdCl}_2(\text{L}^1)_2]$ (**1**) with estimated standard deviations (e.s.d.s) in parentheses

Pd–N(1)	2.0281(16)
Pd–Cl	2.3078(9)
N(1)–Pd–N(1)#1	180.00(12)
N(1)–Pd–Cl#1	88.72(5)
N(1)–Pd–Cl	91.28(5)
Cl#1–Pd–Cl	180.00

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x + 1, -y, -z$.

ment, by two *trans* chlorides and two nitrogen atoms in the pyrazolic rings. The angles N–Pd–N and Cl–Pd–Cl are exactly 180°, which means that the metallic atoms lie in the centre of the plane determined by the two nitrogen atoms and the two chlorides. The N1-substituting alkyl chains is in an *anti* disposition. *Cis* angles N–Pd–Cl deviate from the ring angle in $\approx 1^\circ$ the deviation in the equivalent complexes $\text{trans}[\text{MCl}_2(\text{HL})_2]$ (HL = 1-(2-hydroxyethyl)pyrazole [25]) and 1-[2-(2-methoxyethoxymethoxy)ethyl]-3,5-dimethylpyrazole [26] is $\approx 1^\circ$, however for the ligands 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole [23] and 1-[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl]-3,5-dimethylpyrazole [26] are only around 0.5° and 0°, respectively.

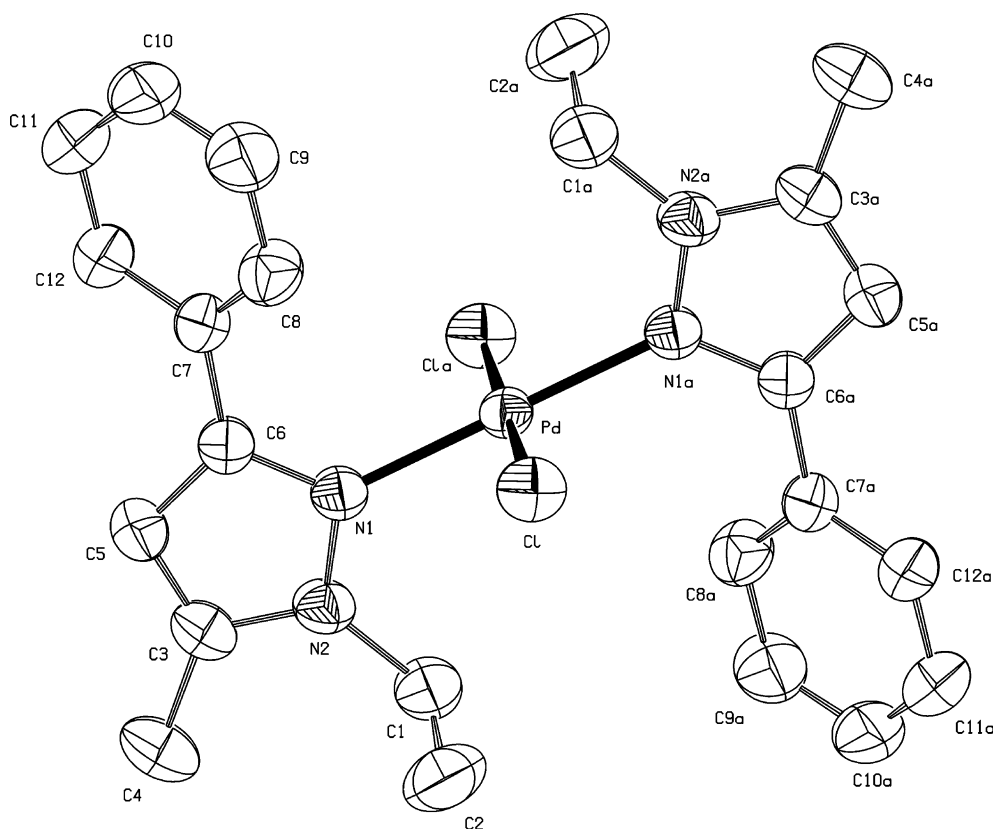


Fig. 4. ORTEP drawing of the complex $[\text{PdCl}_2(\text{L}^1)_2]$ (ellipsoids are shown at the 50% probability level).

The ligand (L^1) is not planar. The phenyl group twisted with respect to the pyrazole. The angle dihedral between ph and pz is 35.06° .

The X-ray powder diffraction spectrum of **1** corroborates the presence of the single *anti* conformer in the solid state.

The $[PdCl_2(N_{pz})_2]$ core (containing terminal chlorine ions) is found in 21 complexes described in the literature (thirteen of the complexes found had *trans* geometry and eight were *cis*) [16,22,23,25,26,42–56]. Both the Pd–N distances (2.0281(16) Å) and the Pd–Cl distances (2.3078(9) Å) bond lengths are on the same order as those found in the literature (2.002–2.039 for Pd–N; 2.290–2.307 for Pd–Cl) [56]. Other distances and ring sizes are also in the normal ranges.

4. Conclusions

The ligands L^1 and L^2 (L) react with Pd(II) and Pt(II) ions to give new 1,3,5-pyrazole-derived compounds.

The study of the coordination of (L) ligands to Pd(II) and Pt(II) has revealed the formation of *trans*- $[MCl_2(L)_2]$ ($M = Pd(II), Pt(II)$). When $M = Pd(II)$ and $L = L^1$ the NMR study is consistent with a very slow rotation around the Pd–N bond, so that two conformational isomers can be observed in solution, the intensity ratio observed for the two species is approximately 1:1. However, in the solid state only the *anti* isomer is obtained. In complex *trans*- $[PdCl_2(L^2)_2]$, a unique conformational isomer is observed (*anti*). The length of the N1-substituting alkyl chain increases the ratio of the *anti* isomer with respect to the *syn* isomer.

A different behaviour is observed in the complexes *trans*- $[PtCl_2(L)_2]$ ($L = L^1, L^2$), which shows a unique signal for each type of proton and carbon. The species present in solution is *anti*. The presence of a single conformational isomer is due to the higher stability of the Pt–N bond in comparison with Pd–N bond.

On the basis of the present work, we can establish that the presence of the *syn* and *anti* conformational isomers is controlled by steric factors coming from the size of alkyl groups and the nature of the metal. Phenyl and methyl groups at positions 3 and 5, respectively, do not modify the results obtained previously by our group [23,25,26].

5. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analyses have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC reference number 255641 for compound $[PdCl_2(L^1)_2]$ (**1**). 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).

Acknowledgement

Support by the Spanish *Ministerio de Educación y Cultura* (Project BQU2003-03582) is gratefully acknowledged.

References

- [1] R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.* 203 (2000) 151.
- [2] G. La Monica, G.A. Ardizzoia, *Prog. Inorg. Chem.* 46 (1997) 151.
- [3] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 93 (1993) 943.
- [4] S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* 34 (1986) 115.
- [5] S. Trofimenko, *Adv. Chem. Series* 150 (1976) 289.
- [6] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 72 (1972) 497.
- [7] G. Esquiús, J. Pons, R. Yañez, J. Ros, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.* 605 (2000) 226.
- [8] G. Esquiús, J. Pons, R. Yañez, J. Ros, *J. Organomet. Chem.* 619 (2001) 14.
- [9] R. Mathieu, G. Esquiús, N. Lujan, J. Pons, J. Ros, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2683.
- [10] G. Esquiús, J. Pons, R. Yañez, J. Ros, R. Mathieu, B. Donnadieu, N. Lujan, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 2999.
- [11] G. Esquiús, J. Pons, R. Yañez, J. Ros, X. Solans, M. Font-Bardía, *Acta Crystallogr. C58* (2002) m133.
- [12] G. Aullón, G. Esquiús, A. Lledós, F. Maseras, J. Pons, J. Ros, *Organometallics* 23 (2004) 5530.
- [13] R. Tribó, J. Pons, R. Yañez, J.F. Piniella, A. Alvarez-Larena, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* 3 (2000) 545.
- [14] G. Esquiús, J. Pons, R. Yañez, J. Ros, R. Mathieu, N. Lujan, B. Donnadieu, *J. Organomet. Chem.* 667 (2003) 126.
- [15] R. Tribó, J. Ros, J. Pons, R. Yañez, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, *J. Organomet. Chem.* 676 (2003) 38.
- [16] J. García-Anton, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 3319.
- [17] J. García-Anton, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 2992.
- [18] J. García-Anton, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 3952.
- [19] J. García-Anton, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 355 (2003) 87.
- [20] J. García-Anton, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 571.
- [21] J. García-Anton, R. Mathieu, N. Lujan, J. Pons, J. Ros, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 1599.
- [22] J. García-Anton, J. Pons, J. Ros, X. Solans, M. Font-Bardía, *Acta Crystallogr. E* 60 (2004) m1087.
- [23] A. Boixassa, J. Pons, A. Virgili, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 340 (2002) 49.
- [24] A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 355 (2003) 254.
- [25] A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 733.
- [26] A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 346 (2003) 151.
- [27] A. Boixassa, R. Mathieu, N. Lujan, J. Pons, J. Ros, *Acta Crystallogr. E* 59 (2003) m658.
- [28] A. Boixassa, J. Pons, J. Ros, R. Mathieu, N. Lujan, *J. Organomet. Chem.* 682 (2003) 233.
- [29] A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 827.

- [30] V. Montoya, J. Pons, V. Branchadell, J. Ros, submitted.
- [31] S. Komiyama, *Synthesis of Organometallic Compounds: a Practice Guide*, Ed. Board, New York, USA, 1997.
- [32] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [33] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [34] W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [35] L.K. Thomson, F.L. Lee, E.J. Gabe, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 39.
- [36] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed., Wiley, New York, USA, 1986.
- [37] J.A. Casares, P. Espinet, J.M. Martínez-Illarduya, Y.S. Lin, *Organometallics* 16 (1997) 770.
- [38] P.J. Stang, B. Olenyuk, A.M. Arif, *Organometallics* 14 (1995) 5281.
- [39] M. Fuss, H.U. Siehl, B. Olenyuk, P.J. Stang, *Organometallics* 18 (1999) 758.
- [40] M. Samiran, R. Mukherjee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1992) 2337.
- [41] T. Ayers, S. Scott, J. Goins, N. Caylor, D. Hathcock, S. Slattery, D.L. Jameson, *Inorg. Chim. Acta* 307 (2000) 7.
- [42] V.M. Agre, N.P. Kozlova, V.K. Trunov, L.G. Makarevich, O.V. Ivanov, *Koord. Kim. (Russ)* 5 (1979) 1406.
- [43] V.M. Agre, N.P. Kozlova, V.K. Trunov, V.M. Oziomko, E.S. Zaitseva, *Koord. Kim. (Russ)* 6 (1980) 948.
- [44] V.I. Sokol, M.A. Poroi-Koshits, T.O. Vardosanitze, V.N. Voropaev, E.S. Domnina, G.G. Skvortsova, *Koord. Khim. (Russ)* 9 (1983) 539.
- [45] A.A. Watson, D.A. House, P.J. Steel, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) 387.
- [46] G. Minghetti, M.A. Cinellu, A.L. Bandini, G. Banditelli, F. Demartin, M. Manassero, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) 387.
- [47] C.H. Cheng, J.S. Lain, Y.J. Wu, S.L. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. C: Crystal Struct. Commun.* 46 (1990) 208.
- [48] A. Chandrasearan, S.S. Krishnamurthy, M. Nethaji, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 6102.
- [49] A.T. Baker, J.K. Crass, M. Maniska, D.C. Craig, *Inorg. Chim. Acta* 230 (1995) 225.
- [50] C.M. Hartshorn, P.J. Steel, *Chem. Commun.* (1997) 541.
- [51] S. Tsuji, D.C. Swenson, R.F. Jordan, *Organometallics* 18 (1999) 4758.
- [52] Yu Ni, Shu-wei Li, Kai-bei Yu, Wei-zhong Zheng, Liang-fu Zhang, *Sichuan Dx. Xuebao, Zir. Kex. (Chin)* 22 (1999) 707.
- [53] S. Kingsley, V. Chandrasekhar, C.D. Incarvito, M.K. Lam, A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 5890.
- [54] Kelin Li, J. Darkwa, I.A. Guzei, S.F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.* 660 (2002) 108.
- [55] A. Jouaiti, M.W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 57.
- [56] F.A. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* 8 (1993) 31.

Synthesis and characterisation of new N1-alkyl-3,5-dipyridylpyrazole derived ligands. Study of their reactivity with Pd(II) and Pt(II)

Vanessa Montoya^a, Josefina Pons^{a,*}, Xavier Solans^b, Mercè Font-Bardia^b, Josep Ros^{a,*}

^a *Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra-Cerdanyola, Barcelona, Spain*

^b *Crystallografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028-Barcelona, Spain*

Received 23 December 2004; accepted 10 January 2005

Available online 1 April 2005

Abstract

Two new pyrazole-derived ligands, 1-ethyl-3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (**L**¹) and 1-octyl-3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (**L**²), both containing alkyl groups at position 1 were prepared by reaction between 3,5-bis(2-pyridyl) pyrazole and the appropriate bromoalkane in toluene using sodium ethoxide as base.

The reaction between **L**¹, **L**² and [MCl₂(CH₃CN)₂] (M = Pd(II), Pt(II)) resulted in the formation complexes of formula [MCl₂(L)] (M = Pd(II), L = **L**¹ (**1**); M = Pd(II), L = **L**² (**2**); M = Pt(II), L = **L**¹ (**3**); M = Pt(II), L = **L**² (**4**)). These complexes were characterised by elemental analyses, conductivity measurements, infrared, ¹H, ¹³C{¹H} NMR and HMQC spectroscopies. The X-ray structure of the complex [PtCl₂(**L**²)] (**4**) was determined. In this complex, Npyridine and Npyrazole donor atoms coordinate the ligand to the metal, which complete its coordination with two chloro ligands in a *cis* disposition.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: N1-alkylpyridyl pyrazole ligands; Palladium complexes; Platinum complexes; Crystal structure

1. Introduction

In recent years, considerable attention has been paid to pyrazoles, pyrimidines and related N-containing heterocyclic derivatives. Systems of this kind play a significant role in many biological processes, due to their ability to coordinate a trace metal ion [1].

The chemistry of pyrazole and its derivatives is well-established [2]. A multitude of synthetic routes has been worked out during the last few decades, as some members of the pyrazole family play an economically important role in pharmacy and agrochemistry [3]. In recent years, our group has prepared and characterised many pyridylpyrazole derived ligands [4–6]. In particular, we

have studied the reactivity of dipyridylpyrazole ligands, 3,5-bis(2-pyridyl) pyrazole (**pz1**), 3-(6-methyl-2-pyridyl)-5-(2-pyridyl)pyrazole (**pz2**), and 3,5-bis(6-methyl-2-pyridyl)pyrazole (**pz3**), with Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pd(II) ions [4,5,7–11]. Dipyridylpyrazole ligands are one such candidate that stabilises polymeric structures through strong chelation [4,7,9,10,12–14]. These compounds have already been shown to provide a convenient system for the study of ligand effects in catalysis [14–18].

Recently, we reported the synthesis and characterisation of 1,3,5-pyrazole derived ligands which have 3,5-position, pyridyl, phenyl, methyl and trifluoromethyl groups, and N1-position ethyl and octyl groups [19]. In particular, with the ligands 1-ethyl-5-methyl-3-phenylpyrazole and 5-methyl-1-octyl-3-phenylpyrazole (**HL**) we have obtained and fully characterised the

* Corresponding author. Fax: +34 93 581 31 01.
E-mail address: Josefina.Pons@uab.es (J. Pons).

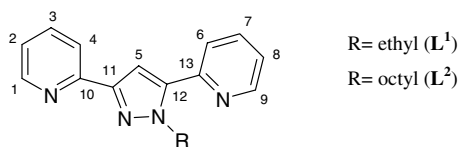


Fig. 1. Pyrazole derived ligands and numbering scheme.

dichloro complexes with the formula $trans-[MCl_2(HL)_2]$ ($M = Pd(II), Pt(II)$) [20]. Other authors had previously reported the synthesis of the ligands 5-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-3-(2-pyridyl)pyrazole and their reactivity with $Ru(II)$ [21] and the 1-methyl-3-pyridylpyrazole, 1-methyl-3-pyridyl-5-trifluoromethylpyrazole and 1-methyl-3-pyridyl-5-*tert*-butylpyrazole ligands and their reactivity with $Mn(II), Co(II)$ and $Zn(II)$ [22].

Here, following our research on substituted pyrazole ligands, the present paper reports the synthesis and characterisation of the ligands, 1-ethyl-3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (L^1) and 1-octyl-3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (L^2), ligands which are potential N_3 systems (Fig. 1). We also studied the reactivity towards $Pd(II)$ and $Pt(II)$ was also studied. The crystal structure of the complex $[PtCl_2(L^2)]$ is presented.

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.

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 acetone solutions employing a Crison, micro CM 2200 conductimeter. Infrared spectra were run on a Perkin-Elmer FT spectrophotometer series 2000 cm^{-1} as NaCl or KBr pellets or polyethylene films in the range 4000–100 cm^{-1} under a nitrogen atmosphere. The 1H NMR, $^{13}C\{^1H\}$ NMR and HMQC spectra were run on a NMR-FT Bruker 250 MHz spectrometer in $CDCl_3$ or CD_2Cl_2 solutions at room temperature. Chemical shifts (δ) are given in ppm. Electro spray mass spectra were obtained on an Esquire 3000 apparatus.

Samples of $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ [23] and $[PtCl_2(CH_3CN)_2]$ [24] were prepared as described in the literature. The precursors bis(2-pyridyl)-1,3-propanedione [25,26] and 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (**pz1**) [4,27] were prepared according to the published methods.

2.2. Synthesis of the ligands: 1-ethyl-3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (L^1) and 1-octyl-3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (L^2)

Sodium ethoxide (4.2 mmol, 0.29 g) was dissolved in toluene (50 ml). To this solution, the 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (**pz1**) (4.2 mmol, 0.93 g) was added and the mixture was stirred and heated under reflux for 1 h. Then, the bromoalkane (4.2 mmol: bromoethane, 0.46 g; bromooctane, 0.81 g) was added and the resulting solution was refluxed for 72 h. After removing the solvent in vacuum, the product was extracted from the oily residue with $H_2O/CHCl_3$. The ligands were obtained in 60% (L^1) and 95% (L^2) yields.

L^1 : $C_{15}H_{14}N_4$ (250.0): *Anal.* Calc. C, 72.00; H, 5.60; N, 22.40. Found: C, 72.08; H, 5.51; N, 22.40%. *IR*: ($NaCl, cm^{-1}$) 3046 $\nu(C-H)_{ar}$, 2946 $\nu(C-H)_{al}$; 1596, 1568 ($\nu(C=C), \nu(C=N)$), 1468, 1454 ($\delta(C=C), \delta(C=N)$), 774 $\delta(C-H)_{oop}$. *MS (ESI)*: m/z (%) 273.0 $[MNa^+]$ (6%), 251.0 $[MH^+]$ (100%), 222.9 $[MH^+ - CH_2CH_3]$ (2%). 1H NMR ($CDCl_3$ solution, 250 MHz) δ : 8.68–8.63 (2H, m, H_1, H_9), 8.01 (1H, d, $^3J = 8.0$ Hz, H_6), 7.78–7.64 (3H, m, H_3, H_4, H_7), 7.25–7.16 (3H, m, H_2, H_5, H_8), 4.78 (2H, q, $^3J = 7.0$ Hz, $pz-CH_2-CH_3$), 1.48 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, $pz-CH_2-CH_3$) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$ solution, 63 MHz) δ : 152.7–142.4 ($C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}$), 149.8, 149.6 (C_1, C_9), 137.1, 136.9 (C_3, C_7), 123.1 (C_4), 122.8, 122.7 (C_2, C_8), 120.3 (C_6), 105.3 (C_5), 47.2 ($pz-CH_2-CH_3$), 16.3 ($pz-CH_2-CH_3$) ppm.

L^2 : $C_{21}H_{26}N_4$ (334.1): *Anal.* Calc. C, 75.45; H, 7.78; N, 16.77. Found: C, 75.61; H, 7.96; N, 16.48%. *IR*: ($NaCl, cm^{-1}$) 3051 $\nu(C-H)_{ar}$, 2975 $\nu(C-H)_{al}$; 1590, 1568 ($\nu(C=C), \nu(C=N)$), 1452 ($\delta(C=C), \delta(C=N)$), 778, 745 $\delta(C-H)_{oop}$. *MS (ESI)*: m/z (%) 335.1 $[MH^+]$ (100%), 222.9 $[MH^+ - (CH_2)_7CH_3]$ (2%). 1H NMR ($CDCl_3$ solution, 250 MHz) δ : 8.69–8.64 (2H, m, H_1, H_9), 8.02 (1H, d, $^3J = 8.0$ Hz, H_6), 7.80–7.65 (3H, m, H_3, H_4, H_7), 7.28–7.18 (3H, m, H_2, H_5, H_8), 4.74 (2H, t, $^3J = 7.0$ Hz, $pz-CH_2$), 1.92–1.86 (2H, m, $pz-CH_2-CH_2$), 1.27–1.24 (10H, m, $pz-CH_2-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$), 0.86 (3H, t, $^3J = 6$ Hz, $pz-(CH_2)-CH_3$) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$ solution, 63 MHz) δ : 152.8–142.7 ($C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}$), 149.7, 149.5 (C_1, C_9), 137.1, 136.9 (C_3, C_7), 123.3 (C_4), 122.7, 122.6 (C_2, C_8), 120.4 (C_6), 105.4 (C_5), 52.1 ($pz-CH_2-(CH_2)_6-CH_3$), 32.2 ($pz-CH_2-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$), 31.0–23.0 ($pz-CH_2-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$), 14.4 ($pz-(CH_2)_7-CH_3$) ppm.

2.3. Synthesis of the metal complexes

2.3.1. Complexes $[PdCl_2(L)_2]$ (where $L = L^1$ (I); L^2 (2))

The appropriate ligand (0.40 mmol: L^1 , 0.11 g; L^2 , 0.13 g) dissolved in acetonitrile (20 ml) was added to a solution of $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ (0.40 mmol; 0.10 g) in acetonitrile (20 ml). The resulting solution was stirred at

room temperature for 10 h and concentrated on a vacuum line to one-fifth of the initial volume, until a crystalline precipitate appeared. The solid was filtered off, washed with diethyl ether and dried under vacuum.

1 (Yield: 82%) $C_{15}H_{14}N_4Cl_2Pd$: *Anal.* Calc. C, 42.12; H, 3.28; N, 13.10. Found: C, 41.78; H, 3.20; N, 13.20%. **Conductivity** ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $1.05 \times 10^{-3} \text{ M}$ in acetone): 1.5. **IR**: (KBr, cm^{-1}) 3080 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2990 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1612 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$), 1456 ($\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})$), 776 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$; (polyethylene, cm^{-1}) 426 $\nu(\text{Pd-N})$, 348, 341 $\nu(\text{Pd-Cl})$. **^1H NMR** (CDCl_3 solution, 250 MHz) δ : 9.33 [1H, d, $^3J = 6.0 \text{ Hz}$, H_1], 8.78 [1H, d, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, H_9], 8.02 [1H, t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_3], 7.90 [1H, t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_7], 7.78 [1H, d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_4], 7.68 [1H, d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_6], 7.47–7.36 [2H, m, H_2 , H_8], 7.05 [1H, s, H_5], 5.28 [2H, q, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, pz- CH_2 - CH_3], 1.47 [3H, t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, pz- CH_2 - CH_3] ppm. **^{13}C NMR** (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 151.9 (C_{10}), 151.5 (C_{13}), 150.7 (C_1), 150.3 (C_9), 149.0 (C_{11}), 143.7 (C_{12}), 140.5 (C_3), 137.8 (C_7), 124.9, 124.8 (C_8 , C_2), 124.5 (C_6), 121.6 (C_4), 105.2 (C_5), 47.1 (CH_2 - CH_3), 16.8 (CH_2 - CH_3) ppm.

2 (Yield: 75%) $C_{21}H_{26}N_4Cl_2Pd$: *Anal.* Calc. C, 49.29; H, 5.08; N, 10.95. Found: C, 49.00; H, 4.61; N, 10.52%. **Conductivity** ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $1.01 \times 10^{-3} \text{ M}$ in acetone): 2.7. **IR**: (KBr, cm^{-1}) 3040 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2924 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1612 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$), 1455 ($\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})$), 775 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$; (polyethylene, cm^{-1}) 424 $\nu(\text{Pd-N})$, 348, 321 $\nu(\text{Pd-Cl})$. **^1H NMR** (CDCl_3 solution, 250 MHz) δ : 9.27 [1H, d, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, H_1], 8.76 [1H, d, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, H_9], 8.03 [1H, t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_3], 7.91 [1H, t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_7], 7.82 [1H, d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_4], 7.68 [1H, d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_6], 7.47–7.35 [2H, m, H_2 , H_8], 7.08 [1H, s, H_5], 5.20 [2H, t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, pz- CH_2 - $(\text{CH}_2)_6$ - CH_3], 1.85 [2H, m, pz- CH_2 - CH_2 - $(\text{CH}_2)_5$ - CH_3], 1.27–1.19 [10H, m, pz- CH_2 - CH_2 - $(\text{CH}_2)_5$ - CH_3] 0.85 [3H, t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, pz- $(\text{CH}_2)_7$ - CH_3] ppm. **^{13}C NMR** (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 151.9 (C_{10}), 151.5 (C_{13}), 150.6 (C_1), 150.3 (C_9), 147.9 (C_{11}), 146.3 (C_{12}), 140.5 (C_3), 137.8 (C_7), 124.8, 124.7 (C_8 , C_2), 124.5 (C_6), 121.6 (C_4), 105.1 (C_5), 51.2 (CH_2 - $(\text{CH}_2)_6$ - CH_3), 32.1–23.0 (CH_2 - $(\text{CH}_2)_6$ - CH_3), 14.2 (CH_2 - CH_3) ppm.

2.3.2. Complexes $[\text{PtCl}_2(\text{L})_2]$ (where $L = L^1$ (**3**); L^2 (**4**))

The appropriate ligand (0.35 mmol: L^1 , 0.087 g; L^2 , 0.12 g) dissolved in 15 ml of acetonitrile was added to a solution of $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (0.29 mmol; 0.12 g) dissolved in 25 ml of the same solvent. The mixture was heated to reflux for 48 h. The solvent was then evaporated under reduced pressure. After evaporation, the yellow solid was filtered off, and washed with diethyl ether and dried under vacuum.

3 (Yield: 53%) $C_{15}H_{14}N_4Cl_2Pt$: *Anal.* Calc. C, 34.88; H, 2.71; N, 10.85. Found: C, 34.85; H, 2.09; N, 10.42%. **Conductivity** ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $1.08 \times 10^{-3} \text{ M}$ in acetone):

0.5. **IR**: (KBr, cm^{-1}) 3107 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2989 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1619 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$), 1466 ($\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})$), 775 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$; (polyethylene, cm^{-1}) 437 $\nu(\text{Pt-N})$, 345, 328 $\nu(\text{Pt-Cl})$. **^1H NMR** (CDCl_3 solution, 250 MHz) δ : 9.68 [1H, d, $^3J = 6.0 \text{ Hz}$, H_1], 8.78 [1H, d, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, H_9], 8.07 [1H, t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_3], 7.91 [1H, t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_7], 7.79 [1H, d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_4], 7.71 [1H, d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_6], 7.48–7.37 [2H, m, H_2 , H_8], 7.08 [1H, s, H_5], 5.37 [2H, q, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, pz- CH_2 - CH_3], 1.50 [3H, t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, pz- CH_2 - CH_3] ppm. **^{13}C NMR** (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 151.5 (C_{10}), 151.3 (C_{13}), 150.4 (C_1), 149.5 (C_9), 147.6 (C_{11}), 146.2 (C_{12}), 139.8 (C_3), 137.8 (C_7), 124.7 (C_8 , C_2), 124.5 (C_6), 121.5 (C_4), 105.4 (C_5), 47.1 (CH_2 - CH_3), 16.5 (CH_2 - CH_3) ppm.

4 (Yield: 44%) $C_{21}H_{26}N_4Cl_2Pt$: *Anal.* Calc. C, 41.99; H, 4.33; N, 9.33. Found: C, 41.74; H, 4.15; N, 9.36%. **Conductivity** ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $1.06 \times 10^{-3} \text{ M}$ in acetone): 0.9. **IR**: (KBr, cm^{-1}) 3107 ($\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2997 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1619 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$), 1431 ($\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})$), 775 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$; (polyethylene, cm^{-1}) 432 $\nu(\text{Pt-N})$, 349, 330 $\nu(\text{Pt-Cl})$. **^1H NMR** (CDCl_3 solution, 250 MHz) δ : 9.71 [1H, d, $^3J = 6.0 \text{ Hz}$, H_1], 8.78 [1H, d, $^3J = 5.0 \text{ Hz}$, H_9], 8.06 [1H, t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_3], 7.91 [1H, t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_7], 7.76 [1H, d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, H_4], 7.68 [1H, d, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, H_6], 7.48–7.36 [2H, m, H_2 , H_8], 7.05 [1H, s, H_5], 5.34 [2H, t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, pz- CH_2 - $(\text{CH}_2)_6$ - CH_3], 1.93 [2H, m, pz- CH_2 - CH_2 - $(\text{CH}_2)_5$ - CH_3], 1.27–1.19 [10H, m, pz- CH_2 - CH_2 - $(\text{CH}_2)_5$ - CH_3] 0.85 [3H, t, $^3J = 6.0 \text{ Hz}$, pz- $(\text{CH}_2)_7$ - CH_3] ppm. **^{13}C NMR** (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 151.5 (C_{10}), 151.3 (C_{13}), 150.7 (C_1), 150.3 (C_9), 147.6 (C_{11}), 146.2 (C_{12}), 140.0 (C_3), 137.7 (C_7), 124.7, 125.1 (C_8 , C_2), 124.6 (C_6), 121.5 (C_4), 105.2 (C_5), 51.2 (CH_2 - $(\text{CH}_2)_6$ - CH_3), 33.2–23.0 (CH_2 - $(\text{CH}_2)_6$ - CH_3), 14.2 (CH_2 - CH_3) ppm.

2.4. X-ray crystal structure analyses

Suitable crystals for X-ray diffraction of compound *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^2)]$ (**4**) were obtained through crystallisation from acetone. One crystal mounted on a MAR345 diffractometer with an image plate detector. Unit cell parameters were determined from 7901 reflections ($3 < \theta < 31$) and refined by least-squares method. Intensities were collected with graphite monochromatised Mo $K\alpha$ radiation. 13 833 Reflections were measured in the range $2.81 \leq \theta \leq 31.66$. 5028 of which were non-equivalent by symmetry (R_{int} (on I) = 0.041). 3226 Reflections were assumed as observed applying the condition $I > 2\sigma(I)$. Lorentz-polarisation and absorption corrections were made. The structure was solved by Direct methods, using SHELX computer program [28] and refined by full-matrix least-squares method by SHELX-97 computer program [29], using 5028 reflections (very negative intensities were not assumed). The function minimised was $\sum w||F_o|^2 - |F_c|^2|$, where $w = [\sigma^2(I) + (0.0976P)^2]^{-1}$ and $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$. All H atoms were computed

Table 1
Crystallographic data for $[\text{PtCl}_2(\text{L}^2)]$ (**4**)

Formula	$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pt}$
M	600.45
Temperature (K)	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/a$
<i>Unit cell dimensions</i>	
a (Å)	13.4350(10)
b (Å)	8.9290(10)
c (Å)	19.5440(10)
α (°)	90
β (°)	106.020(10)
γ (°)	90
U (Å ³)	2253.5(3)
Z	4
D_{calc} (g cm ⁻³)	1.770
μ (mm ⁻¹)	6.477
$F(0\ 0\ 0)$	1168
Crystal size	0.1 × 0.1 × 0.2
θ Range (°)	2.81–31.66
Index range	$-17 < h < 17, 0 < k < 9, 0 < l < 28$
Reflections collected/unique	13 833/5028 [$R_{\text{int}} = 0.0413$]
Data/restraints/parameters	5028/9/223
Goodness-of-fit	1.005
Final $R_1, \omega R_2$	0.0413, 0.1366
R_1 (all data), ωR_2	0.0699, 0.1482
Residual electron density (e Å ⁻³)	0.843 and -0.835

and refined, using a riding model, with an isotropic temperature factor equal to 1.2 time the equivalent temperature factor of the atom, which are linked. The final

$R(F)$ factor and $R(F^2)$ values as well as the number of parameters and other details concerning the refinement of the crystal structure are gathered in Table 1.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and spectroscopic properties

The ligands 1-ethyl-3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (**L**¹) and 1-octyl-3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (**L**²) require the synthesis of precursors bis(2-pyridyl)-1,3-propanedione [22,23] and 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole [4,27].

The β -diketone compound was synthesised following a Claisen condensation of pyridyl-methyl-ketone and methyl-2-pycolinate [30], using sodium ethoxide as a base and dry toluene as solvent. Further treatment of this β -diketone compound with hydrazine in toluene using a Schlenk flask connected to a Dean–Stark apparatus yielded 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole ligand.

To obtain the 1,3,5-pyrazole derived ligands (**L**¹, **L**²), sodium ethoxide was used as base, dry toluene as solvent and the corresponding bromoalkane (bromoethane, bromooctane) as electrophile. The ligands are characterised by elemental analyses, IR, ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectroscopies and Mass Spectrometry. All these data are reported in Section 2.

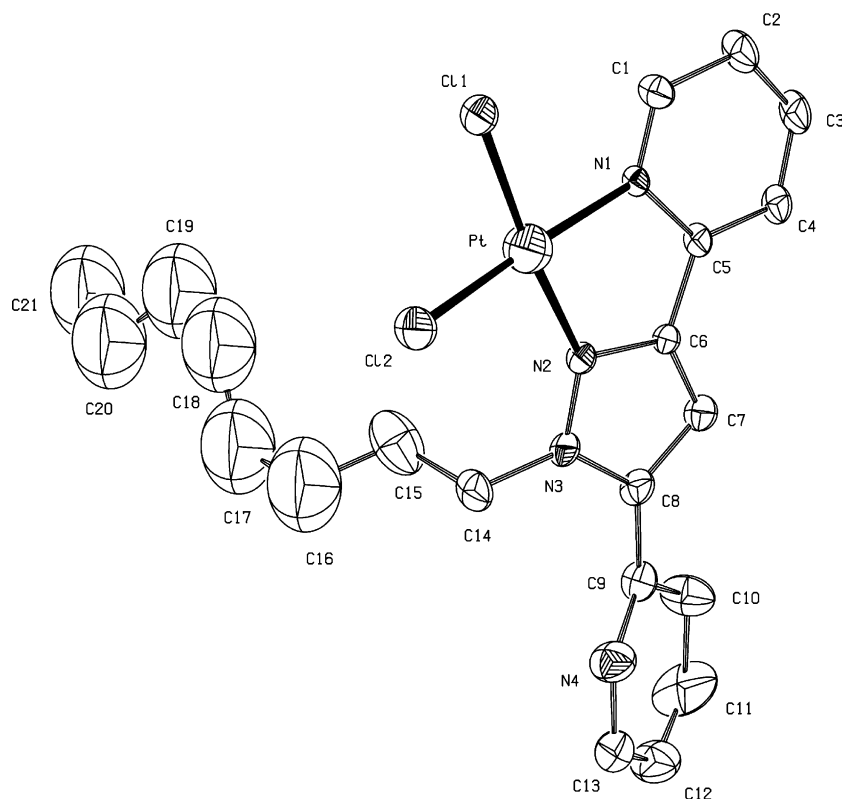


Fig. 2. ORTEP drawing of the complex $[\text{PtCl}_2(\text{L}^2)]$ (**4**) (ellipsoids are shown at the 50% probability level).

The complexes $[MCl_2(L)]$ ($M = Pd(II)$, $L = L^1$ (**1**); $M = Pd(II)$, $L = L^2$ (**2**); $M = Pt(II)$, $L = L^1$ (**3**); $M = Pt(II)$, $L = L^2$ (**4**)) were obtained by reacting the appropriate metal complexes $[MCl_2(CH_3CN)_2]$ ($M = Pd(II)$, $Pt(II)$) with the corresponding pyrazole ligand (L^1 , L^2) in a 1:1 M/L ratio. The elemental analyses agree with the formula $[MCl_2(L)]$. The neutrality of the compounds was evident from their conductivity measurements (compared with tabulated values [31]) between 0.5 and $2.7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ in acetone. The IR spectra in the range of $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ show that the ligands are coordinated to the $Pd(II)$ or $Pt(II)$ because the $(\nu(C=C), \nu(C=N))_{ar}$ bands of the pyrazolic ligand increase its frequency when they are part of the complex. No significant change is observed in the $\delta(C-H)_{oop}$ bands. In the region $600\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$, the $\nu(M-N)$ ($M = Pd(II)$, $Pt(II)$) bands are observed at 426 , 424 cm^{-1} for $Pd(II)$ and 437 , 432 for $Pt(II)$. Moreover, the IR spectra of the complexes **1**, **2** display two bands (348 , 341 cm^{-1} for (**1**), and 348 , 321 cm^{-1} for (**2**)), corresponding to $\nu(Pd-Cl)$, and for complexes **3**, **4** (345 , 328 cm^{-1} for (**3**), and 349 , 330 cm^{-1} for (**4**)) corresponding to $\nu(Pt-Cl)$. This stretching is typical for compounds with a *cis* disposition of the chloro ligands around the $Pd(II)$ and $Pt(II)$ [11,32].

1H NMR and $^{13}C\{^1H\}$ NMR spectra for complexes **1–4** were recorded in $CDCl_3$ and CD_2Cl_2 , respectively, and show the signals of the coordinated ligands. HMQC spectra were used to assign signals of 1H and ^{13}C spectra to most H and C atoms of complexes. NMR data are reported in Section 2.

In these complexes, chemical shifts of H_α pyridyl protons are consistent with the presence of both N-coordinated ($\delta = 9.33$ ppm (**1**), 9.27 ppm (**2**), 9.68 ppm (**3**) and 9.71 ppm (**4**)) and N-uncoordinated between 8.78 and 8.76 ppm, for all compounds. The same behaviour is observed in complexes $[PdCl_2(pz1)]$ ($pz1 = 3,5\text{-bis}(2\text{-pyridyl})\text{pyrazole}$ [11], and $[Pd_2(pz4)_4]$ ($pz4 = 3\text{-phenyl-5-(6-methyl-2-pyridyl)pyrazole}$) [33].

3.2. Crystal and molecular structure of complex $[PtCl_2(L^2)]$ (**4**)

The crystal structure of complex **4** consists of monomeric *cis*- $[PtCl_2(L^2)]$ molecules (Fig. 2) linked by intermolecular forces: for example, $Pt(II)\cdots Pt(II)$ or $Pt(II)\cdots C(3)$ and $\pi\cdots\pi$ interactions. The $Pt(II)$ shows a metal–ring interaction with N1 pyridinyl ring, the metal–ring centroid, metal-perpendicular to ring and metal – C3 lengths are $3.722(4)$, $3.349(4)$ and $3.374(4) \text{ \AA}$, respectively. As the pyridinyl ring belongs to the molecule related by an inversion centre. This fact produces stacked dimeric units as shown in Fig. 3.

Table 2 lists selected distances and angles for this complex.

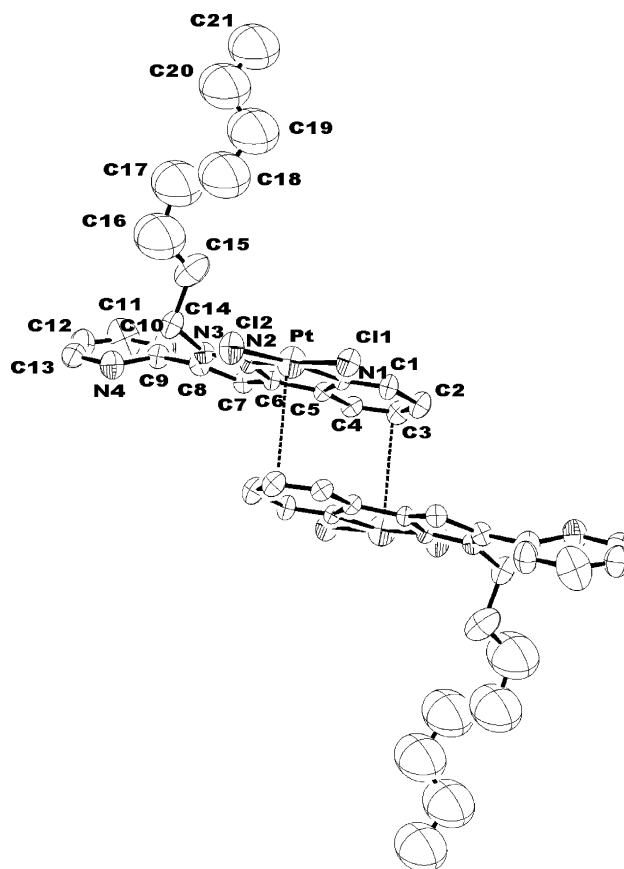


Fig. 3. ORTEP drawing of the complex $[PtCl_2(L^2)]$ (**4**), viewed in projection along the stacking axis. H atoms are not shown.

Table 2

Selected bond lengths (\AA) and angles ($^\circ$) for $[PtCl_2(L^2)]$ (**4**) with estimated standard deviations (e.s.d.s) in parentheses

Pt–N(2)	2.014(3)	Pt–Cl(2)	2.2640(13)
Pt–N(1)	2.026(3)	Pt–Cl(1)	2.2574(11)
N(2)–Pt–N(1)	80.73(13)	N(2)–Pt–Cl(2)	98.59(10)
N(2)–Pt–Cl(1)	173.24(10)	N(1)–Pt–Cl(2)	175.29(8)
N(1)–Pt–Cl(1)	92.61(9)	Cl(1)–Pt–Cl(2)	88.14(4)

The coordination geometry around $Pt(II)$ is square planar with a tetrahedral distortion, as can be deduced from the bond angles and the mean separation [0.035 \AA] of the atoms coordinated to the Pt atom in relation to the mean plane that contains these four atoms (N(1), N(2), Cl(1), Cl(2)) and the Pt atom.

The metal atom is coordinated to one L^2 ligand via one pyrazole nitrogen and one pyridine nitrogen, and to two chloro ligands in a *cis* disposition. L^2 behaves as a bidentate ligand and uses only two of its three donor nitrogen atoms, forming a five-membered metallocycle, which has a planar configuration.

No *cis*- $[PtCl_2(N_{py})(N_{pz})]$ complexes with crystal structures have been found in the literature, whereas four structures with a $[PdCl_2(N_{py})(N_{pz})]$ core have been

described [11,34–36]. The bond distances Pt–N_{py} (2.026(3) Å) are longer than those of Pt–N_{pz} (2.014(3) Å). Both distances are consistent with previously described values (1.931–2.160 Å) [37–39] and (1.934–2.100 Å) [11,37,38,40–43], respectively. The Pt–Cl bond lengths (2.2574(11), 2.2640(13) Å) can be regarded as normal compared with the distances found in the literature (2.198–2.381 Å) [40–43].

The N1–Pt–N2 bite angle, 80.73(13)°, is comparable to those found in the structures with the ligands 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (**pz1**) and 3-phenyl-5-(2-pyridyl)pyrazole (**pz5**) [Cu₄(pz1)₄(H₂O)₄] · 4H₂O (79.2(2)°, 79.8(2)°) [7], [Cu₄(pz1)₄(ClO₄)₄] · 2H₂O (80.3(2)°) [44] and [Cu(pz5)(NO₃)(H₂O)₂](NO₃) (80.43(7)°) [45].

The L² ligand is not planar. The coordinated pyridyl group is slightly twisted with respect to the pyrazole ring, the py–pz dihedral angle being 6.5°, whereas in the more twisted non-coordinated pyridyl group, the py–pz dihedral angle is 35.1°. The angles dihedrals are comparable to the compounds [Pd₂(pz4)₄] (pz4 = 3-phenyl-5-(6-methyl-2-pyridyl)pyrazole) (between 0.88° and 35.58°) [13] and [CuCl₂(pz6)₂(DMF)₂] (pz6 = 4-chloro-3-phenyl-5-(6-methyl-2-pyridyl)pyrazolate) (44.2°) [46]. The torsion angle N1–N2–C14–C15 is 65.7(6)°, which may be caused by the pyrazolic ring and doing to a compact packing of the molecules (Fig. 3).

4. Conclusion

The ligands N1-alkyl-3,5-dipyridylpyrazole (L¹: ethyl, L²: octyl) react with Pd(II) and Pt(II) ions to give *cis*-[MCl₂(L)] compounds.

Elemental analyses, conductivity measurements, and spectroscopic data of the complexes are consistent with mononuclear structures where neutral L pyrazole ligands coordinate the metal centre in a bidentate form. The X-ray structure of the compound [PtCl₂(L²)] indicates that the coordination of Pt(II) is square planar with one bidentate L² neutral ligand and two chloro ligands in a *cis* disposition.

Owing to the low solubility of pyridylpyrazole complexes in organic solvents, a further structural feature for an optimal ligand (for catalysis in homogeneous systems) is required: alkyl side chains lead to increased solubility of the catalysis. Our future research will concentrate on the synthesis of new 1,3,5-pyridinepyrazole-derived ligands and their application in homogeneous catalysis.

5. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analyses have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC reference number 258567 for com-

pound [PtCl₂(L²)] (**4**). 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.http://ccdc.cam.ac.uk).

Acknowledgement

Support by the Spanish Ministerio de Educación y Cultura (Project BQU2003-03582) is gratefully acknowledged.

References

- [1] J.A. Joule, K. Nills, G.F. Smith, *Heterocyclic Chemistry*, third ed., Chapman & Hall, London, UK, 1995.
- [2] R.F. Fusco *The Chemistry of Heterocyclic Compounds: Pyrazoles, Pirazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings*, vol. 22, Wiley, New York, 1967.
- [3] J. Elguero *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 5, Pergamon, Oxford, UK, 1984.
- [4] J. Casabó, J. Pons, Khwaja S. Siddiqi, F. Teixidor, E. Molins, C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) 1401.
- [5] J. Pons, X. López, E. Benet, J. Casabó, F. Teixidor, F.J. Sánchez, *Polyhedron* 9 (1990) 2839.
- [6] A. Chadghan, J. Pons, A. Caubet, J. Casabó, J. Ros, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, *Polyhedron* 19 (2000) 855.
- [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] J. Pons Picart, F.J. Sanchez, J. Casabó, J. Rius, A. Alvarez-Larena, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* 5 (2002) 130.
- [10] J. Pons, F.J. Sanchez, J. Casabó, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 833.
- [11] J.A. Perez, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 617–622.
- [12] V.J. Catalano, T.J. Craig, *Polyhedron* 19 (2000) 475.
- [13] V.J. Catalano, T.J. Craig, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 321.
- [14] A. Satake, H. Koshino, T. Nakata, *J. Organomet. Chem.* 595 (2000) 208.
- [15] H. Brunner, T. Scheck, *Chem. Ber.* 125 (1992) 701.
- [16] W.R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 696.
- [17] A. Satake, T. Nakata, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 1039.
- [18] A. Satake, H. Kadohama, H. Koshino, T. Nakata, *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 3597.
- [19] V. Montoya, J. Pons, V. Branchadell, J. Ros, *Tetrahedron* (submitted).
- [20] V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 2312–2318.
- [21] P. Wang, N. Onozawa-Komatsuzaki, R. Katoh, Y. Himeda, H. Sugihara, H. Arakawa, K. Kasuga, *Chem. Lett.* (2001) 940.
- [22] M.J. Plater, M.R. St. J. Foreman, R.A. Howie, J.M.S. Skakle, E. Coronado, C.J. Gómez-García, T. Gelbrich, M.B. Hutsthouse, *Inorg. Chim. Acta* 319 (2001) 159.
- [23] S. Komiya, *Synthesis of Organometallic Compounds: A practice Guide*, Ed. Board, New York, USA, 1997.
- [24] F.P. Fanizzi, F.P. Intini, L. Maresca, G. Natile, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 199.
- [25] R.C. Mehrotra, R. Bohra, D.P. Gaur, *Metal β-diketone and Allied Derivatives*, Academic Press, New York, USA, 1978.

- [26] F. Teixidor, R. Garcia, J. Pons, J. Casabó, *Polyhedron* 7 (1988) 43.
- [27] P.W. Ball, A.B. Blake, *J. Chem. Soc. A* (1969) 1415.
- [28] G.M. Sheldrick, *SHELXS-97 Program for Crystal Structure Determination*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [29] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97 Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [30] R. Levine, J.K. Sneed, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 5614.
- [31] W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [32] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed., Wiley, New York, USA, 1986.
- [33] J. Pons, A. Chadghan, J. Casabó, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* 3 (2000) 296.
- [34] M.D. Ward, J.S. Fleming, E. Psillakis, J.C. Jeffery, J.A. McCleverty, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 54 (1998) 609.
- [35] P.J. Steel, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 39 (1983) 1623.
- [36] D.A. House, P.J. Steel, A.A. Watson, *Aust. J. Chem.* 39 (1986) 1525.
- [37] A.J. Canty, N.J. Minchin, J.M. Patrick, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1983) 1253.
- [38] A.J. Canty, T. Honeyman, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Organomet. Chem.* 430 (1992) 245.
- [39] F.A. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* 8 (1993) 31.
- [40] J.A. Broomhead, L.M. Rendina, M. Sterns, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 1880.
- [41] R.G. Raptis, J.P. Fackler Jr., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 47 (1991) 1180.
- [42] M.A. Cinellu, S. Stoccoro, G. Minghetti, A.L. Bandini, G. Banditelli, B. Bovio, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 311.
- [43] K. Sakai, Y. Tomita, T. Ue, K. Goshima, M. Ohminato, T. Tsubomura, K. Matsumoto, K. Ohmura, K. Kawakami, *Inorg. Chim. Acta* 297 (2000) 64.
- [44] M. Munakata, L.P. Wu, M. Yamamoto, T. Kurodasowa, M. Maekawa, S. Kawata, S. Kitagawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 4099.
- [45] J. Pons, A. Chadghan, J. Casabó, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, J. Ros, *Polyhedron* 20 (2000) 2531.
- [46] J. Pons, A. Chadghan, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* 4 (2001) 610.



Regioselective formation of *N*-alkyl-3,5-pyrazole derived ligands. A synthetic and computational study

Vanessa Montoya,^a Josefina Pons,^{a,*} Vicenç Branchadell^{b,*} and Josep Ros^a

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

^bDepartament de Química, Unitat de Química Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain

Received 23 June 2005; revised 16 September 2005; accepted 19 September 2005

Available online 10 October 2005

Abstract—New *N*-alkyl-3,5-pyrazole derived ligands were synthesized by reaction between 3,5-pyrazole derived ligands and the appropriate haloalkane in toluene or THF using NaOEt or NaH as base. When the precursor ligand bears a pyridyl substituent the alkylation reaction presents a large regioselectivity. Theoretical calculations have been carried out to rationalize the experimental observations. It has been shown that regioselectivity is governed by the formation of Na⁺-pyrazolide chelate complexes.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Bidentate and tridentate nitrogen heterocyclic compounds containing six-membered rings such as 2,2'-bipyridine, 1,10-phenantroline and 2,2':6',2''-terpyridine have been extensively used in transition metal chemistry.^{1,2} The key feature of these heterocycles is their π -electron deficiency. Hence they behave as good π -acceptors and in turn they provide soft sites for metal coordination. On the other hand, the π -excessive five-membered nitrogen heterocycle, pyrazole, is a poorer π -acceptor and behaves as a π -donor site.^{3,4}

Convenient routes to aromatic heterocycles are of ongoing interest. Especially desirable are methods for synthesis of pyrazole derivatives for pharmaceutical evaluation,^{5,6} as anti-inflammatory^{7,8} and anti-tumour agents.^{9–13} Pyrazoles also are of particular interest to the chemical community because they exhibit pesticide properties.^{14,15} In particular, there is an increasing interest in pursuing the study of pyrazole-containing chelating ligands. During the last years three interesting review articles on biological model systems containing pyrazole chelates have been published.^{16–18}

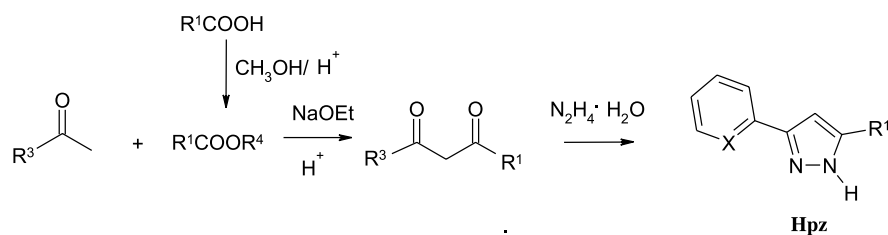
The synthesis and characterization of a family of 3,5-pyrazole derived ligands has been recently reported in the

literature (Scheme 1).^{19–22} The reactivity of some of these ligands with divalent metal ions has been studied in our laboratory.^{20–28}

A common problem in the coordination chemistry of pyridyl-pyrazole ligands to metal ions is the low solubility of ligands and complexes in organic solvents, mainly caused by π - π stacking interactions. This solubility can be increased by incorporating an alkyl group at the N1-position of the pyrazole ring. In this work we report the synthesis and characterization of the several *N*-alkyl-3,5-pyrazole derived ligands (see Scheme 2), and a theoretical study of the alkylation mechanism. The synthetic path involves an intermolecular nucleophilic reaction (S_N2) at a carbon center of an alkyl halide. These kinds of reaction have been the subject of numerous theoretical studies.²⁹ The prototype reaction $Y^- + CH_3X \rightarrow CH_3Y + X^-$ has been extensively used to check the performance of different computational methods. In particular, it has been shown that density functional methods have a tendency to underestimate potential energy barriers.³⁰ Grisenko et al. have related this error to deficiencies of the GGA exchange functionals.³¹ The use of hybrid exchange functionals leads to better results, but the transition states are still too low in energy.^{32,33} In the last years Truhlar et al. have developed new hybrid density functionals designed to provide accurate potential energy barriers.^{34–36} One of these methods, mPW1K, has been used by Martin et al. in the study of several S_N2 reactions, obtaining results in very good agreement with experimental data and highly correlated ab initio calculations.³⁷ In this work, the reactions between chloromethane and three different pyrazolide anions have

Keywords: *N*-alkyl-3,5-pyrazole derived ligands; *N*-alkylation; Regioisomers.

* Corresponding author. Tel.: +34 93 581 28 95; fax: +34 93 581 31 01; e-mail: josefina.pons@uab.es



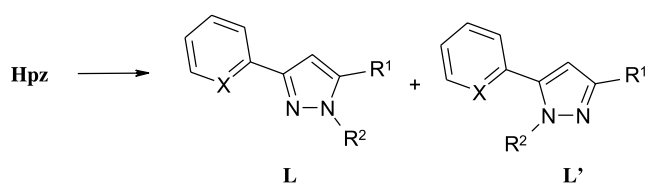
Hpz1: R¹ = Me, R³ = Ph, R⁴ = Et, X = CH

Hpz2: R¹ = o-Py, R³ = Ph, R⁴ = Me, X = CH

Hpz3: R¹ = Me, R³ = o-Py, R⁴ = Et, X = N

Hpz4: R¹ = CF₃, R³ = o-Py, R⁴ = Et, X = N

Scheme 1.



L1a/L1a': X=C, R¹=Me, R²=octyl

L2a/L2a': X=N, R¹=Ph, R²=octyl

L3a: X=N, R¹=Ph, R²=octyl

L4a: X=N, R¹=CF₃, R²=octyl

L1b/L1b': X=C, R¹=Me, R²=Et

L2b/L2b': X=N, R¹=Ph, R²=Et

L3b: X=N, R¹=Me, R²=Et

L4b: X=N, R¹=CF₃, R²=Et

L1c/L1c': X=C, R¹=Ph, R²=Me

L2c/L2c': X=N, R¹=Ph, R²=Me

Scheme 2.

been theoretically studied to rationalize the experimental results.

2. Results and discussion

2.1. Synthesis and characterisation

The ligands considered in this work are shown in Scheme 2. **L1a**, **L2a**, **L1b**, **L2b**, **L3b**, and **L4b** have been synthesized in this work for the first time, whereas the synthesis of **L2a**, **L3a** and **L4a** had already been reported in the literature.²² **L1c** and **L2c** have been used as models of **L1b** and **L2b**, respectively, in the theoretical calculations.

The ligands have been obtained from their respective precursors (β -diketones and 3,5-pyrazole derived ligands). The β -diketones have been synthesized following a Claisen condensation of the appropriate ketones and esters, using NaOEt as base and dry toluene as solvent. This route has led to 1-phenyl-3-pyridin-2-yl-propane-1,3-dione,^{20,38}

1-phenyl-butane-1,3-dione,³⁹ 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-butane-1,3-dione²² and 1-pyridin-2-yl-butane-1,3-dione.²¹ Further treatment of these compounds with hydrazine in dry toluene yielded the 3,5-pyrazole-derived ligands: **Hpz1**,¹⁹ **Hpz2**,²⁰ **Hpz3**,²¹ and **Hpz4**.²²

For the procurement of ligands substituted at position 1, we have used two different *N*-alkylation methods (methods A and B).

In method A, the alkylating agents are iodoethane or 1-iodooctane, NaH is used as base and dry THF as solvent. The results obtained are summarized in Table 1. In method B, the alkylating agent is 1-bromoethane, the base NaOEt and the solvent dry toluene. This method has been used in the synthesis of the ligands **L1a/1a'**, **L2a/2a'** and **L4a/4a'** (Table 2). In general, method A leads to higher yields and shorter reaction times than method B. On the other hand, the observed regioselectivities are the same with both methods. The use of KO^tBu as base was tested in method B, but the observed regioselectivities decreased.

All synthesized ligands have been characterised by elemental analysis, infrared spectra, ¹H and ¹³C{¹H} NMR, and electrospray mass spectra. For the correct assignation of the carbons we have employed HMQC techniques.

The ratio of the regioisomers has been calculated through ¹H NMR experiments, especially from the integration of the pyrazolic proton.

The results obtained show that the regioselectivity is much larger when the precursor ligand bears a pyridyl group (**Hpz2**, **Hpz3** and **Hpz4**) than for **Hpz1**. The presence of the pyridyl group allows the formation of Na⁺-chelate complexes which can play a determining role in the observed regioselectivity.

2.2. Computational study

We have studied the reactions of pyrazolides **pz1** and **pz2** with chloromethane. The structures of the pyrazolides are shown in Figure 1. For **pz2** we have considered two different conformers, *cis* and *trans*, associated to rotation around the

Table 1. Method A: synthetic data

	L1a/1a'	L2a/2a'	L3a/3a'	L4a/4a'	L1b/1b'	L2b/2b'	L3b/3b'	L4b/4b'
Pyrazole	Hpz1 0.66 g (4.2 mmol)	Hpz2 0.93 g (4.2 mmol)	Hpz3 0.67 g (4.2 mmol)	Hpz4 0.89 g (4.2 mmol)	Hpz1 0.66 g (4.2 mmol)	Hpz2 0.93 g (4.2 mmol)	Hpz3 0.67 g (4.2 mmol)	Hpz4 0.89 g (4.2 mmol)
I(CH ₂) _n CH ₃	(n = 7) 1.01 g (4.2 mmol)	(n = 7) 1.01 g (4.2 mmol)	(n = 7) 1.01 g (4.2 mmol)	(n = 7) 1.01 g (4.2 mmol)	(n = 1) 0.65 g (4.2 mmol)	(n = 1) 0.65 g (4.2 mmol)	(n = 1) 0.65 g (4.2 mmol)	(n = 1) 0.65 g (4.2 mmol)
Solvent	Dry THF (50 ml)	Dry THF (50 ml)	Dry THF (50 ml)	Dry THF (50 ml)	Dry THF (50 ml)	Dry THF (50 ml)	Dry THF (50 ml)	Dry THF (50 ml)
Base	NaH 0.17 g (4.2 mmol)	NaH 0.17 g (4.2 mmol)	NaH 0.17 g (4.2 mmol)	NaH 0.17 g (4.2 mmol)	NaH 0.17 g (4.2 mmol)	NaH 0.17 g (4.2 mmol)	NaH 0.17 g (4.2 mmol)	NaH 0.17 g (4.2 mmol)
Reaction time	48 h	48 h	48 h	48 h	48 h	48 h	48 h	48 h
Purification	Extraction H ₂ O/ CHCl ₃	Extraction H ₂ O/ CHCl ₃	Extraction H ₂ O/ CHCl ₃	Extraction H ₂ O/ CHCl ₃	Extraction H ₂ O/ CHCl ₃	Extraction H ₂ O/ CHCl ₃	Extraction H ₂ O/ CHCl ₃	Extraction H ₂ O/ CHCl ₃
Yield	0.91 g (80%)	1.33 g (95%)	0.80 (70%)	1.22 (90%)	0.74 g (95%)	0.84 g (80%)	0.59 (75%)	0.81 g (80%)
Regioselectivity	60:40	98:2	95:5	100:0	60:40	98:2	100:0	100:0

Hpz1, 5-methyl-3-phenyl-1H-pyrazole;¹⁹ **Hpz2**, 2-(5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine;²⁰ **Hpz3**, 2-(5-methyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine;²¹ **Hpz4**, 2-(5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine.²²

C–C bond between the pyridyl and pyrazole rings. The *trans* conformer is the most stable one and Table 3 presents the computed Gibbs energies associated to the *trans/cis* rearrangement.

We can observe that both the Gibbs reaction energy and the Gibbs activation energy decrease as the polarity of the solvent increases.

Figure 2 presents a schematic energy profile for the S_N2 reaction between chloromethane and a pyrazolide anion.

For the reactions of the pyrazolide anion **pz1** leading to the formation of regioisomers **L1c** and **L1c'** we have located the corresponding intermediates and transition states. The relative Gibbs energies of all the stationary points are presented in Table 4 and the structures of the transition states are shown in Figure 3.

In the gas phase, the reactant-like ion-dipole complexes (INT1) are slightly more stable than the isolated reactants, but when the solvent effect is taken into account the intermediates become unstable. The product-like ion-dipole complexes (INT2) also become less stable than the reaction products in solution. For this reason we will focus our attention only in the transition states.

The Gibbs activation energies increase when we go from the gas phase reaction to the reaction in toluene and in THF. At the same time the reaction becomes more exergonic. This result is not surprising, since the solvent tends to stabilize the isolated reactants and products, where the negative charge is more localized.

Both in the gas phase and in solution the formation of the **L1c** regioisomer involves a lower Gibbs activation energy than the formation of **L1c'**. The differences between Gibbs activation energies are 2.5 kcal mol⁻¹ for the reaction in toluene and 2.0 kcal mol⁻¹ for the reaction in THF. These values are in qualitative agreement with the experimentally observed regioselectivity. The most favorable regioisomer involves the attack of chloromethane to the N atom closest to the methyl group of **pz1**. This process does not alter the electron delocalization to the phenyl group. On the other hand, in the transition state corresponding to the formation of **L1c'** a twisting of 22° around the C(pyrazole)–C(phenyl) bond is observed leading to a partial loss of conjugation. In the reaction product the twisting is 48°.

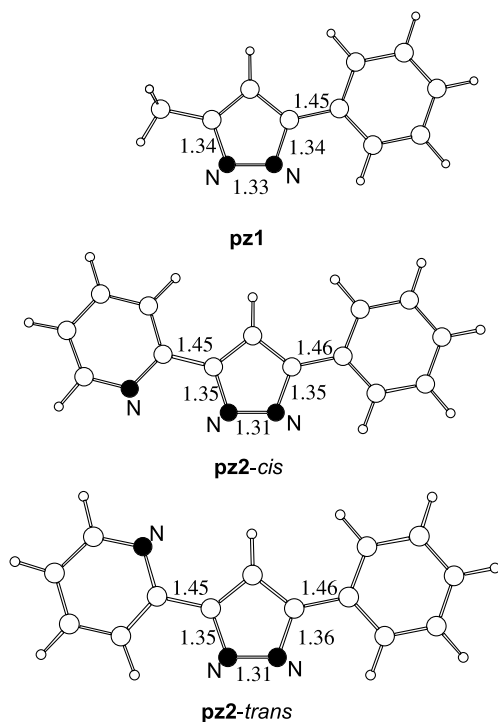
Given that the ion-dipole intermediates become unstable when the solvent effect is taken into account, for the reaction between **pz2** and chloromethane we have only studied the transition states corresponding to the formation of the two regioisomers **L2c/L2c'**. The structures of these transition states have been included in Figure 3 and the corresponding Gibbs activation energies are presented in Table 5.

There is a slight preference for the attack to the N closest to the phenyl group (**L2c**). In this case, the formation of both isomers involves loss of conjugation with an aromatic ring. Delocalization seems larger to the pyridyl ring than to phenyl. In fact, rotation around the C–C(pyridyl) ring involves a Gibbs activation energy of 11 kcal mol⁻¹ (see

Table 2. Method B: synthetic data

	L1a/1a'	L2a/2a'	L4a/4a'
Pyrazole	Hpz1 0.66 g (4.2 mmol)	Hpz2 0.92 g (4.2 mmol)	Hpz4 0.89 g (4.2 mmol)
Br(CH ₂) _n CH ₃	(<i>n</i> =7) 0.81 g (4.2 mmol)	(<i>n</i> =7) 0.81 g (4.2 mmol)	(<i>n</i> =7) 0.81 g (4.2 mmol)
Solvent	Dry toluene (50 ml)	Dry toluene (50 ml)	Dry toluene (50 ml)
Base	NaOEt 0.28 g (4.2 mmol)	NaOEt 0.28 g (4.2 mmol)	NaOEt 0.28 g (4.2 mmol)
Reaction time	72 h	72 h	72 h
Purification	Extraction H ₂ O/CHCl ₃	Extraction H ₂ O/CHCl ₃	Extraction H ₂ O/CHCl ₃
Yield	0.79 g (70%)	1.26 g (90%)	1.02 g (75%)
Regioselectivity	60:40	90:10	100:0

Hpz1, 5-methyl-3-phenyl-1*H*-pyrazole;¹⁹ **Hpz2**: 2-(5-phenyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridine;²⁰ **Hpz4**, 2-(5-trifluoromethyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridine.²²

**Figure 1.** Structures of pyrazolides **pz1** and **pz2**. Selected interatomic distances in Å.**Table 3.** Gibbs activation energy and Gibbs reaction energy^a computed for the *trans/cis* rearrangement in pyrazolide **pz2** in the gas phase and in solution

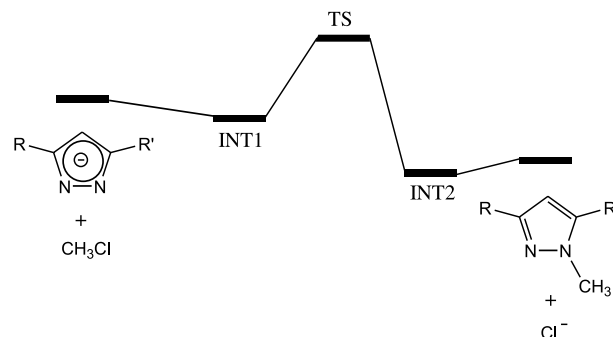
	Gas phase	Toluene	THF
ΔG^\ddagger	11.0	8.9	7.3
ΔG°	5.0	3.1	1.7

^a At 1 atm and 298.15 K relative to the *trans* conformer. All values in kcal mol⁻¹.

Table 3), whereas for the rotation around C–C(phenyl) the Gibbs activation energy is only 7.3 kcal mol⁻¹.

The difference between Gibbs activation energies corresponding to the formation of **L2c** and **L2c'** isomers in solution are in the 0.5–0.6 kcal mol⁻¹ range. These values are notably lower than those obtained for the reactions of **pz1** (Table 4). This result is not in agreement with experiments that show a large regioselectivity for the reaction of **pz2**.

We have considered the effect of complexation by Na⁺.

**Figure 2.** Schematic energy profile for the S_N2 reaction between chloromethane and a pyrazolide anion.**Table 4.** Gibbs energies^a relative to reactants computed for the stationary points corresponding to the reactions between chloromethane and pyrazolide **pz1**

Regioisomer	Stationary point	Gas phase	Toluene	THF	
L1c	INT1	-1.0	6.0	9.9	
	TS	12.9	19.9	24.1	
	INT2	-28.2	-28.0	-29.9	
L1c + Cl ⁻		-19.8	-31.9	-36.8	
	L1c'	INT1	-1.0	6.2	10.2
		TS	15.9	22.4	26.1
INT2		-24.4	-21.0	-19.3	
L1c' + Cl ⁻		-17.2	-28.7	-33.5	

^a At 1 atm and 298.15 K. All values in kcal mol⁻¹.

There are three different structures for the complex between **pz2** and Na⁺, which are shown in Figure 4. The chelate complex is the most stable one and its Gibbs formation energy is -123.2 (gas phase), -61.7 (toluene), and -30.4 (THF) kcal mol⁻¹. Table 6 presents the computed relative Gibbs energies for these structures and for transition states that interconnect them.

We have located the transition states for the reaction between **Napz2** and chloromethane and the results are shown in Figure 5 and Table 7.

The Gibbs activation energies are larger than the ones correspond the reaction of free **pz2** (see Table 5). However, in the gas phase and in toluene the transition states are below the **pz2** + Na⁺ + CH₃Cl asymptote, while in THF they are 6.2 (**L2c**) and 12.8 (**L2c'**) kcal mol⁻¹ above. So, complexation by Na⁺ favors the reaction. Regarding the regioselectivity, Table 7 shows a clear preference for the formation of **L2c**. The difference between Gibbs activation

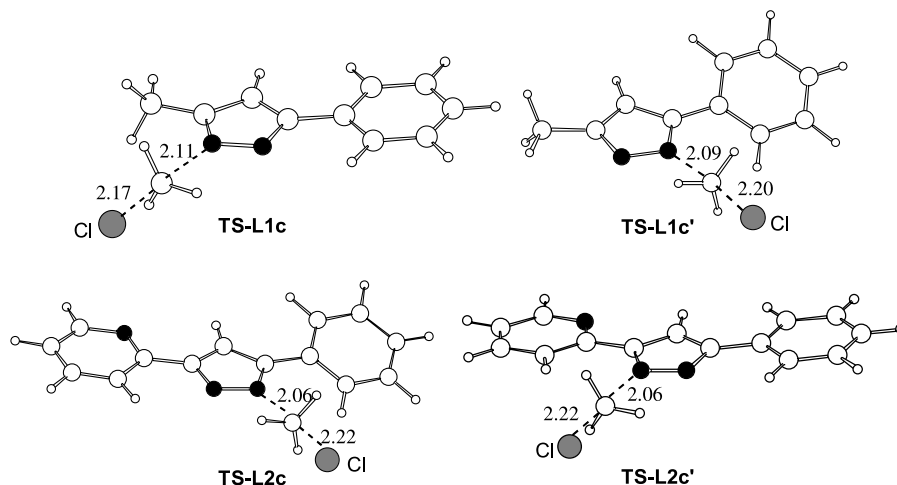


Figure 3. Structures of the transition states corresponding to the reactions of chloromethane with **pz1** (TS-L1c and TS-L1c') and **pz2** (TS-L2c and TS-L2c'). Selected interatomic distances in Å.

Table 5. Gibbs activation energies^a computed for the reactions between **pz2** and chloromethane

Regioisomer	Gas phase	Toluene	THF
L2c	18.6	24.2	27.0
L2c'	19.0	24.7	27.6

^a At 1 atm and 298.15 K. All values in kcal mol⁻¹.

Table 6. Relative Gibbs energies^a computed for the different structures **Napz2** complex and the transition states connecting them

	Gas phase	Toluene	THF
TS(<i>chelate/cis</i>)	7.6	7.8	7.9
<i>cis</i>	5.5	5.3	5.4
TS(<i>cis/trans</i>)	11.7	11.6	11.5
<i>Trans</i>	5.9	5.5	5.3

^a Relative to the chelate complex. At 1 atm and 298.15 K. All values in kcal mol⁻¹.

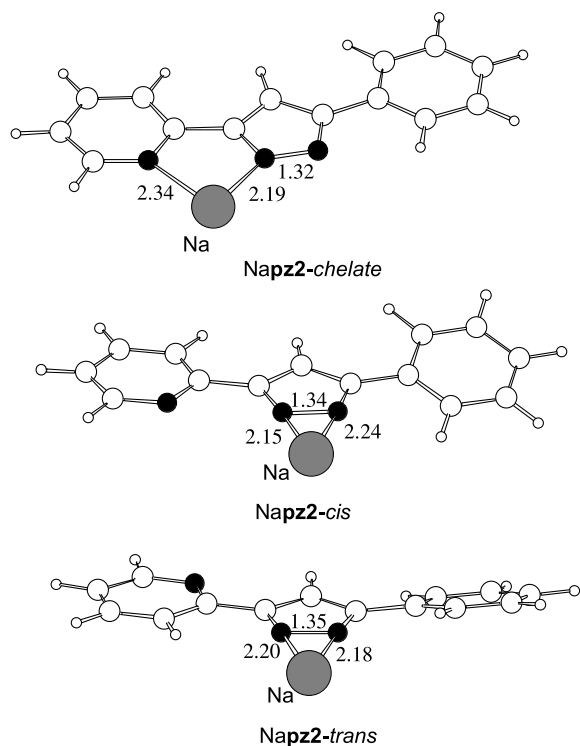


Figure 4. Structure of complexes between **pz2** and Na⁺. Selected interatomic distances in Å.

energies is 7.5 kcal mol⁻¹ in toluene and 6.6 kcal mol⁻¹ in THF. These values agree well with the high regioselectivity experimentally observed. The formation of the chelate complex is the main factor governing the regioselectivity.

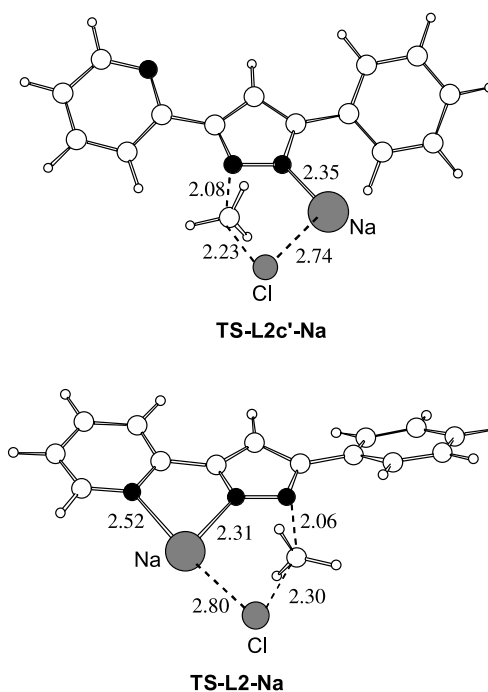


Figure 5. Structures of transition states corresponding to the reaction between methyl chloride and the **Napz2** complex. Selected interatomic distances in Å.

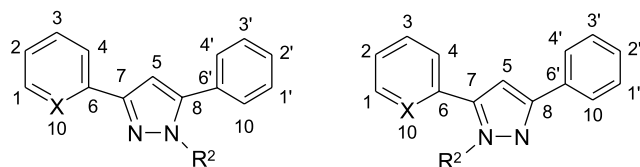
3. Conclusion

New *N*-alkyl-3,5-pyrazole derived ligands were synthesized by reaction between 3,5-pyrazole derived ligands and the

Table 7. Gibbs activation energies^a computed for the reactions between Napz2 and chloromethane

Regioisomer	Gas phase	Toluene	THF
L2c	28.0	33.8	36.6
L2c'	36.6	41.3	43.2

^a At 1 atm and 298.15 K referred to the Napz2+CH₃Cl asymptote. All values in kcal mol⁻¹.

**Figure 6.** Numbering scheme for NMR data.

appropriate haloalkane. The most efficient procedure involves the use of NaH as base and THF as solvent. The alkylation reactions may lead to the formation of two different regioisomers. For the reactions of 5-methyl-3-phenyl-1*H*-pyrazole (**Hpz1**) the two regioisomers are formed in a 60:40 ratio. However, the presence of a pyridyl group as substituent leads to much larger regioselectivities. Theoretical calculations carried out to rationalize the experimental observations show that the formation of Na⁺-pyrazolide chelate complexes plays a determinant role in the observed regioselectivity.

4. Experimental

4.1. General

Ligands were prepared under nitrogen atmosphere using the usual vacuum line and Schlenk techniques; solvents were dried and distilled by standard methods and deoxygenated in the vacuum line before used. All reagents were commercial grade and were used without further purification.

Analyses (C, N, H) were performed in our analytical laboratory on a Carlo Erba CHNS EA-1108 instrument. Electrospray Mass Spectra was obtained on an Esquire 3000 apparatus. Infrared spectra were recorded as NaCl pellets in the range 4000–500 cm⁻¹ under a nitrogen atmosphere employing a Perkin-Elmer 2000. The ¹H and ¹³C{¹H} NMR and HMQC spectra were obtained either on a Bruker AC-250 MHz. CDCl₃ is used as solvent in ¹H and ¹³C{¹H} NMR and chemical shifts (δ) were determined relative to internal TMS and are given in ppm.

4.2. General procedure for the syntheses of the ligands: method A

NaH (0.17 g, 4.2 mmol) was suspended in THF (50 ml). To this suspension 4.2 mmol of the corresponding pyrazolic ligands (**Hpz1**, **Hpz2**, **Hpz3**, **Hpz4**) were added and the mixture was stirred until the evolution of hydrogen stopped. Then the iodoalkane (iodoethane, 1-iodooctane) (4.2 mmol) was added and the resulting solution was refluxed for 48 h. After removing the solvent in vacuo, the product was extracted from the oily residue with H₂O/CHCl₃. Ligands

were obtained in 70–95% yields as oils with sufficient purity (¹H NMR). The separation of regioisomers was done by silica column chromatography using ethyl acetate except for ligand **L1a/1a'** where CH₂Cl₂ was used.

4.3. General procedure for the syntheses of the ligands: method B

NaOEt (0.28 g, 4.2 mmol) was dissolved in toluene (50 ml). To this solution 4.2 mmol of the corresponding pyrazolic ligands (**Hpz1**, **Hpz2**, **Hpz4**) were added and the mixture was stirred and heated under reflux for 1 h. Then the bromoalkane (1-bromooctane) (4.2 mmol) was added and the resulting solution was refluxed for 72 h. After removing the solvent in vacuo, the product was extracted from the oily residue with H₂O/CHCl₃. Ligands were obtained in 70–90% yields as oils with sufficient purity (¹H NMR) (Fig. 6). The separation of regioisomers was done by silica column chromatography using ethyl acetate.

4.3.1. 5-Methyl-1-octyl-3-phenyl-1*H*-pyrazole (L1a)/5-methyl-2-octyl-3-phenyl-1*H*-pyrazole (L1a'). C₁₈H₂₆N₂ (270.2): calcd C, 80.00; H, 9.63; N, 10.37, found C, 80.02; H, 9.56; N, 9.98%. IR (NaCl, cm⁻¹) ν (C–H)_{ar} 3060, ν (C–H)_{al} 2926, ν ((C=N), (C=C))_{ar} 1549, δ ((C=N), (C=C))_{ar} 1457, δ (C–H)_{ar,oop} 788, 760. MS (ESI): *m/z* (%) = 293.2 [MNa⁺] (58%), 271.2 [MH⁺] (100%), 159.0 [MH⁺ – (CH₂)₇CH₃] (7%). (**L1a**) ¹H NMR (250 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 0.95 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, pz-(CH₂)₇-CH₃), 1.24–1.38 (m, 10H, pz-CH₂-CH₂-(CH₂)₅), 1.87–1.92 (m, 2H, pz-CH₂-CH₂), 2.31 (s, 3H, pz-CH₃), 4.07 (t, 2H, ³J = 7.0 Hz, pz-CH₂), 6.34 (s, 1H, H-5), 7.31 (t, ³J_{2-1,3} = 7.0 Hz, 1H, H-2), 7.85 (d, 2H, ³J_{10,4-1,3} = 7.0 Hz, H-4, H-10), 7.42 (t, 2H, ³J_{1,3-10,4} = 7.0 Hz, H-1, H-3). ¹³C{¹H} NMR (63 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 11.2 (pz-CH₃), 14.2 (pz-(CH₂)₇-CH₃), 22.8, 26.8, 29.4, 29.4, 30.6 (pz-CH₂-CH₂-(CH₂)₅), 31.9 (pz-CH₂-CH₂), 49.2 (pz-CH₂), 102.5 (C-5), 127.3 (C-2), 125.6 (C-1, C-3), 128.6 (C-4, C-10), 134.1, 139.1, 150.1 (C-6, C-7, C-8) ppm. (**L1a'**) ¹H NMR (250 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 0.86 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, pz-(CH₂)₇-CH₃), 1.20–1.27 (m, 10H, pz-CH₂-CH₂-(CH₂)₅), 1.75–1.81 (m, 2H, pz-CH₂-CH₂), 2.32 (s, 3H, pz-CH₃), 4.03 (t, 2H, ³J = 7.0 Hz, pz-CH₂), 6.05 (s, 1H, H-5), 7.35–7.47 (m, 5H, H_{py}). ¹³C{¹H} NMR (63 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 13.8 (pz-CH₃), 14.3 (pz-(CH₂)₇-CH₃), 22.9, 26.8, 29.3, 29.4, 30.9 (pz-CH₂-CH₂-(CH₂)₅), 32.0 (pz-CH₂-CH₂), 49.5 (pz-CH₂), 105.8 (C-5), 128.5 (C-2), 128.8–129.0 (C-1, C-3, C-4, C-10), 131.5, 144.5, 147.8 (C-6, C-7, C-8) ppm.

4.3.2. 2-(1-Octyl-5-phenyl)-1*H*-pyrazol-3-yl)-pyridine (L2a)/2-(2-octyl-5-phenyl-1*H*-pyrazol-3-yl)-pyridine (L2a'). C₂₂H₂₇N₃ (333.2): calcd C, 79.28; H, 8.11; N, 12.61, found C, 79.07; H, 8.39; N, 12.44%. IR (NaCl, cm⁻¹) ν (C–H)_{ar} 3050, ν (C–H)_{al} 2925, ν ((C=N), (C=C))_{ar} 1595, 1567, δ ((C=N), (C=C))_{ar} 1476, 1464, δ (C–H)_{ar,oop} 787, 764. MS (ESI): *m/z* (%) = 356.2 [MNa⁺] (100%), 334.2 [MH⁺] (69%), 222.9 [MH⁺ – (CH₂)₇CH₃] (2%). (**L2a**) ¹H NMR (250 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 0.86 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, pz-(CH₂)₇-CH₃), 1.21–1.27 (m, 10H, (pz-CH₂-CH₂-(CH₂)₅), 1.87 (m, 2H, pz-CH₂-CH₂), 4.18 (t, ³J = 7.0 Hz, 2H, pz-CH₂), 6.91 (s, 1H, H-5), 7.19 (dd, ³J₂₋₃ = 7.0 Hz, ³J₂₋₁ = 5.0 Hz, 1H, H-2), 7.46 (m, 5H, H_{Ph}), 7.72 (t,

$^3J_{3-2,4}=8.0$ Hz, 1H, H-3), 7.99 (d, $^3J_{4-3}=8.0$ Hz, 1H, H-4), 8.65 (d, $^3J_{1-2}=5.0$ Hz, 1H, H-1). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (63 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta=14.3$ (pz-(CH_2) $_7$ - CH_3), 22.9–30.8 (pz- CH_2 - CH_2 -(CH_2) $_5$), 32.0 (pz- CH_2 - CH_2), 50.2 (pz- CH_2), 105.0 (C-5), 122.5 (C-2), 128.8–129.2 (C_{Ph} , C-3), 120.3 (C-4), 150.0 (C-1), 131.2 (C-6'), 145.3, 150.9, 152.8 (C-6, C-7, C-8) ppm.

4.3.3. 2-(5-Methyl-1-octyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine (L3a). $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_3$ (271.2) calcd: C, 75.23; H, 9.28; N, 15.48, found C, 75.20; H, 9.52; N, 16.08%. IR (NaCl, cm^{-1}) ν (C-H) $_{\text{ar}}$ 3061, ν (C-H) $_{\text{al}}$ 2925, ν ((C=N), (C=C)) $_{\text{ar}}$ 1606, 1551, δ ((C=N), (C=C)) $_{\text{ar}}$ 1456, 1441, δ (C-H) $_{\text{ar,oop}}$ 786, 762. MS (ESI): m/z (%) = 294.2 [MNa^+] (54%), 272.2 [MH^+] (100%). ^1H NMR (250 MHz, 25 °C, CDCl_3 solution): $\delta=0.87$ (t, $^3J=7.0$ Hz, 3H, pz-(CH_2) $_7$ - CH_3), 1.26–1.31 (m, 10H, pz- CH_2 - CH_2 -(CH_2) $_5$), 1.83–1.90 (m, 2H, pz- CH_2 - CH_2), 2.33 (s, 3H, pz- CH_3), 4.07 (t, 2H, $^3J=7.3$ Hz, pz- CH_2), 6.62 (s, 1H, H-5), 7.15 (dd, $^3J_{2-3}=7.3$ Hz, $^3J_{2-1}=4.8$ Hz, 1H, H-2), 7.63 (dd, $^3J_{2-3}=7.3$ Hz, $^3J_{3-4}=8.1$ Hz, 1H, H-3), 7.89 (dt, 1H, $^3J_{4-3}=8.1$ Hz, $^3J_{4-2,1}=1.1$ Hz, H-4), 8.60 (d, 1H, $^3J_{1-2}=4.8$ Hz, H-1). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (63 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta=11.3$ (pz- CH_3), 14.1 (pz-(CH_2) $_7$ - CH_3), 22.7, 26.8, 29.2, 29.3, 30.5 (pz- CH_2 - CH_2 -(CH_2) $_5$), 31.8 (pz- CH_2 - CH_2), 49.5 (pz- CH_2), 104.0 (C-5), 122.1 (C-2), 136.5 (C-3), 139.4 (C-8), 149.4 (C-1), 150.1 (C-7), 152.8 (C-6) ppm.

4.3.4. 2-(1-Octyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine (L4a). $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{F}_3$ (325.2) calcd: C, 62.75; H, 6.81; N, 12.91, found C, 62.72; H, 7.28; N, 13.39%. IR (NaCl, cm^{-1}) ν (C-) $_{\text{ar}}$ 3063, ν (C-) $_{\text{al}}$ 2960, ν ((C=N), (C=C)) $_{\text{ar}}$ 1596, 1569, δ ((C=N), (C=C)) $_{\text{ar}}$ 1456, 1416, ν (C-H) 1274, δ (C-H) $_{\text{ar,oop}}$ 789, δ (C-H) 743. MS (ESI): m/z (%) = 348.2 [MNa^+] (20%), 326.2 [MH^+] (100%). ^1H NMR (250 MHz, 25 °C, CDCl_3 solution): $\delta=0.89$ (t, $^3J=7.0$ Hz, 3H, pz-(CH_2) $_7$ - CH_3), 1.28–1.39 (m, 10H, pz- CH_2 - CH_2 -(CH_2) $_5$), 1.93–1.98 (m, 2H, pz- CH_2 - CH_2), 4.26 (t, 2H, $^3J=7.0$ Hz, pz- CH_2 - CH_2 -(CH_2) $_5$), 7.20–7.28 (m, 1H, H-2), 7.24 (s, 1H, H-5), 7.73 (t, $^3J_{3-2,4}=7.0$ Hz, 1H, H-3), 7.95 (d, $^3J_{4-3}=8.0$ Hz, 1H, H-4), 8.64 (d, $^3J_{1-2}=5.0$ Hz, 1H, H-1), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (63 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta=14.4$ (pz-(CH_2) $_7$ - CH_3), 23.0, 26.9, 29.4, 29.5, 30.7 (pz- CH_2 - CH_2 -(CH_2) $_5$), 32.1 (pz- CH_2 - CH_2), 52.0 (pz- CH_2), 106.2 (q, $^3J_{\text{C,F}}=2.4$ Hz, C-5), 120.4 (C-4), 120.5 (q, $^1J_{\text{C,F}}=268.7$ Hz, CF_3), 123.3 (C-2), 133.4 (q, $^2J_{\text{C,F}}=39.3$ Hz, C-8), 137.1 (C-3), 149.9 (C-1), 151.0, 151.5 (C-6, C-7) ppm.

4.3.5. 1-Ethyl-5-methyl-3-phenyl-1H-pyrazole (L1b)/ 2-ethyl-5-methyl-3-phenyl-1H-pyrazole (L1b'). $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (186.0): calcd C, 77.42; H, 7.53; N, 15.05, found C, 77.43; H, 7.96; N, 14.64%. IR (NaCl, cm^{-1}) ν (C-) $_{\text{ar}}$ 3061, ν (C-) $_{\text{al}}$ 2935, ν ((C=N), (C=C)) $_{\text{ar}}$ 1605, 1552, δ ((C=N), (C=C)) $_{\text{ar}}$ 1455, 1440 δ (C-) $_{\text{ar,oop}}$ 796, 765. MS (ESI): m/z (%) = 209.0 [MNa^+] (50%), 187.0 [MH^+] (100%). (L1b) ^1H NMR (250 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta=1.47$ (t, $^3J=7$ Hz, 3H, pz- CH_2 - CH_3), 2.33 (s, 1H, pz- CH_3), 4.15 (q, $^3J=7.0$ Hz, 2H, pz- CH_2 - CH_3), 6.33 (s, 1H, H-5), 7.29 (t, $^3J_{3-2,4}=7.0$ Hz, 1H, H-2), 7.40 (t, $^3J_{10,4-1,3}=7.0$ Hz, 2H, H-10, H-4), 7.80 (d, $^3J_{1,3-2}=7.0$ Hz, 2H, H-1, H-3), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (63 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta=11.4$ (pz- CH_3), 15.8 (pz- CH_2 - CH_3), 44.3 (pz- CH_2 - CH_3), 102.9 (C-5) 127.6 (C-2), 125.8 (C-1, C-3), 128.8 (C-10, C-4), 134.3,

139.0, 150.3 (C-6, C-7, C-8) ppm. (L1b') ^1H NMR (250 MHz, 25 °C, CDCl_3 solution): $\delta=1.41$ (t, $^3J=7.0$ Hz, 3H, pz- CH_2 - CH_3), 2.33 (s, 1H, pz- CH_3), 4.11 (q, $^3J=7.0$ Hz, 2H, pz- CH_2 - CH_3), 6.07 (s, 1H, H-5), 7.39–7.49 (m, 5H, H-1, H-2, H-3, H-4, H-10) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (63 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta=13.8$ (pz- CH_3), 16.2 (pz- CH_2 - CH_3), 44.4 (pz- CH_2 - CH_3), 105.9 (C-5) 128.6 (C-2), 128.9–129.0 (C-1, C-3, C-4, C-10), 131.6, 144.6, 147.9 (C $_6$, C $_7$, C $_8$) ppm.

4.3.6. 2-(1-Ethyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine (L2b)/2-(2-ethyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine (L2b'). $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (249.1): calcd C, 77.11; H, 6.02; N, 16.87, found C, 77.18; H, 5.84; N, 16.15%. IR (NaCl, cm^{-1}) ν (C-H) $_{\text{ar}}$ 3052, ν (C-H) $_{\text{al}}$ 2975, ν ((C=N), (C=C)) $_{\text{ar}}$ 1595, 1567, δ ((C=N), (C=C)) $_{\text{ar}}$ 1475, δ (C-H) $_{\text{ar,oop}}$ 788, 766. MS (ESI): m/z (%) = 272.1 [MNa^+] (46%), 250.1 [MH^+] (100%), 222.0 [MH^+ - CH_2CH_3] (3%). (L2b) ^1H NMR (250 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta=1.41$ (t, $^3J=7.0$ Hz, 3H, pz- CH_2 - CH_3), 4.19 (q, $^3J=7.0$ Hz, 2H, pz- CH_2 - CH_3), 6.87 (s, 1H, H-5), 7.13 (t, $^3J_{2-1,3}=5.0$ Hz, 1H, H-2), 7.40 (m, 5H, H_{Ph}), 7.66 (t, $^3J_{3-2,4}=8.0$ Hz, 1H, H-3), 7.93 (d, $^3J_{4-3}=8.0$ Hz, 1H, H-4), 8.60 (d, $^3J_{1-2}=5.0$ Hz, 1H, H-1) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (63 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta=15.7$ (pz- CH_2 - CH_3), 44.7 (pz- CH_2 - CH_3), 104.6 (C-5), 119.8 (C-4), 122.1 (C-2), 128.6 (C_{Ph}), 136.3 (C-3), 149.2 (C-1), 130.5, 144.5, 150.5, 152.2 (C-6, C-7, C-8, C-6') ppm. (L2b') ^1H NMR (250 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta=1.51$ (t, $^3J=7.0$ Hz, 3H, pz- CH_2 - CH_3), 4.19 (q, $^3J=7.0$ Hz, 2H, pz- CH_2 - CH_3), 6.88 (s, 1H, H-5), 7.26 (m, 1H, H-2), 7.33 (t, $^3J_{2-1,3'}=7.0$ Hz, 1H, H-2'), 7.44 (m, 2H, H-1', H-3'), 7.89 (d, $^3J_{10',4'-3',1'}=7.0$ Hz, 2H, H-10', H-4'), 7.77 (t, $^3J_{3-2,4}=8.0$ Hz, 1H, H-3), 7.64 (d, $^3J_{4-3}=8.0$ Hz, 1H, H-4), 8.70 (d, $^3J_{1-2}=5.0$ Hz, 1H, H-1) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (63 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta=16.4$ (pz- CH_2 - CH_3), 46.9 (pz- CH_2 - CH_3), 104.0 (C-5), 122.8 (C-2), 123.2 (C-4) 126.0 (C-4', C-10'), 127.9 (C-2'), 129.0 (C-1', C-3'), 137.0 (C-3), 149.7 (C-1), 133.9, 142.3, 150.4, 150.5 (C-6, C-7, C-8, C-6') ppm.

4.3.7. 2-(1-Ethyl-5-methyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine (L3b). $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (187.0) calcd: C, 70.56; H, 7.00; N, 22.44, found C, 70.17; H, 7.34; N, 23.18%. IR (NaCl, cm^{-1}) ν (C-H) $_{\text{ar}}$ 3061, ν (C-H) $_{\text{al}}$ 2979, ν ((C=N), (C=C)) $_{\text{ar}}$ 1592, 1566, δ ((C=N), (C=C)) $_{\text{ar}}$ 1499, δ (C-H) $_{\text{ar,oop}}$ 785. MS (ESI): m/z (%) = 210.0 [MNa^+] (100%), 188.0 [MH^+] (31%). ^1H NMR (250 MHz, 25 °C, CDCl_3 solution): $\delta=1.46$ (t, $^3J=7.0$ Hz, 3H, pz- CH_2 - CH_3), 2.33 (s, 3H, pz- CH_3), 4.16 (q, 2H, $^3J=7.0$ Hz, pz- CH_2 - CH_3), 6.62 (s, 1H, H-5), 7.15 (ddd, $^3J_{2-3}=8.0$ Hz, $^3J_{2-1}=4.0$ Hz, $^4J_{2-4}=1.0$ Hz, 1H, H-2), 7.68 (td, $^3J_{3-2,4}=7.0$ Hz, $^4J_{3-1}=2$ Hz, 1H, H-3), 7.88 (d, $^3J_{4-3}=8.0$ Hz, 1H, H-4), 8.61 (d, $^3J_{1-2}=5.0$ Hz, 1H, H-1), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (63 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta=11.5$ (pz- CH_3), 15.9 (pz- CH_2 - CH_3), 44.6 (pz- CH_2 - CH_3), 104.4 (C-5), 120.2 (C-4), 122.4 (C-2), 136.8 (C-3), 139.4 (C-8), 149.8 (C-1), 150.5 (C-7), 153.0 (C-6).

4.3.8. 2-(1-Ethyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine (L4b). $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{F}_3$ (241.0): calcd: C, 54.77; H, 4.15; N, 17.43, found C, 54.32; H, 4.36; N, 17.85%. IR (NaCl, cm^{-1}) ν (C-H) $_{\text{ar}}$ 3061, ν (C-H) $_{\text{al}}$ 2962, ν ((C=N), (C=C)) $_{\text{ar}}$ 1597, 1558, δ ((C=N), (C=C)) $_{\text{ar}}$ 1448, 1417, δ (C-H) $_{\text{ar,oop}}$ 788. MS (ESI): m/z (%) = 264.0 [MNa^+] (3%), 242.0 [MH^+] (100%), 214.0 [MH^+ - CH_2CH_3] (3%). ^1H

NMR (250 MHz, 25 °C, CDCl₃ solution): δ = 1.51 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, pz-CH₂-CH₃), 4.31 (q, ³J = 7.0 Hz, 2H, pz-CH₂-CH₃), 7.18 (m, 1H, H-2), 7.22 (s, 1H, H-5), 7.69 (td, ³J_{3-2,4} = 7.0 Hz, ³J₃₋₁ = 2.0 Hz, 1H, H-2), 7.92 (t, ³J₄₋₃ = 8.0 Hz, 1H, H-4), 8.60 (d, ³J₁₋₂ = 3.0 Hz, 1H, H-1), ¹³C{¹H} NMR (63 MHz, 25 °C, CDCl₃): δ = 15.8 (pz-CH₂-CH₃), 46.8 (pz-CH₂-CH₃), 106.2 (q, ³J_{C,F} = 2 Hz, C-5), 120.2 (C-4), 120.4 (q, ¹J_{C,F} = 269 Hz, CF₃), 123.1 (C-2), 134.5 (q, ²J_{C,F} = 40 Hz, C-8), 136.9 (C-3), 149.7 (C-1), 151.4, 151.1 (C-6, C-7) ppm.

4.4. Computational details

All calculations have been done using the Gaussian-98 program.⁴⁰ Geometries have been fully optimized using the mPW1K^{34–36} density functional method with the 6-31+G(d) basis set. This functional is a modification of the MPW1PW91 hybrid functional derived by Adamo and Barone⁴¹ from the exchange and correlation functional of Perdew and Wang.⁴² The amount of Hartree–Fock exchange has been obtained by minimizing the average deviation between computed and experimental potential energy barriers for a set of 40 reactions.^{34–36} Harmonic vibrational frequencies have been computed for all structures to characterize them as energy minima (all frequencies are real) or transition states (one and only one imaginary frequency). Energies have been recalculated using the 6-311+G(2d,p) basis set. The effect of solvation by toluene (ϵ = 2.379) and THF (ϵ = 7.58) has been included using the CPCM method^{43,44} for the gas phase optimized geometries.

Acknowledgements

Support by the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (Projects BQU-2003-03582 and CTQ2004-01067) is gratefully acknowledged.

References and notes

- Summers, L. A. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1984**, 35, 281.
- Constable, E. C. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, 30, 69.
- Trofimenko, S. *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, 34, 115.
- Mukherjee, R. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 151.
- Naito, T.; Yoshikawa, T.; Kitahara, S.; Aoki, N. *Chem. Pharm. Bull.* **1969**, 14, 1792.
- Miyashita, Y.; Seki, T.; Yotsui, Y.; Yamazaki, K.; Sano, M.; Abe, H.; Sasaki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 1489–1492.
- Molla, M. C.; Garcia, J.; Borrás, J.; Foces-Foces, C.; Cano, F. N.; Ripoll, M. M. *Transition Met. Chem.* **1985**, 10, 460.
- Soto, L.; Legros, J. P.; Molla, M. C.; Garcia, J. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1987**, 43, 834.
- Sakai, K.; Tomita, Y.; Ue, T.; Goshima, K.; Ohminato, M.; Tsubomura, T.; Matsumoto, K.; Ohmura, K.; Kawakami, K. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 297, 64.
- Broomhead, J. A.; Rendina, L. M.; Webster, L. K. *J. Inorg. Biochem.* **1993**, 49, 221.
- Broomhead, J. A.; Lynch, M. J. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 13.
- Ona, G. B.; Moreno, V.; Font-Bardia, M.; Solans, X.; Pérez, J. M.; Alonso, C. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, 75, 205.
- Pons, J.; Ros, J.; Llagostera, M.; Pérez, J. A.; Ferrer, M. Spanish Patent no. 01494, 2003.
- Ware, G. *Introduction to insecticides*, 3rd ed.; University of Minnesota: Minnesota, USA, 1999.
- Haga, T.; Toki, T.; Koyanagi, T.; Okada, H.; Imai, O.; Morita, M. Jpn. Patent no. 02040380, 1990.
- Constable, E. C.; Steel, P. J. *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 93, 205.
- Bowman, E.; Driessen, W. L.; Reedijk, J. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 104, 143.
- Mani, F. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 120, 325.
- Puerta, D. T.; Cohen, S. M. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 459.
- Chadghan, A.; Pons, J.; Caubet, A.; Casabó, J.; Ros, J.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J. F. *Polyhedron* **2000**, 19, 855.
- Satake, A.; Nakata, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10391.
- Thiel, W. R.; Eppinger, J. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 696.
- Pons, J.; Chadghan, A.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J. F.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 324, 342.
- Pons, J.; Chandhand, A.; Casabó, J.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J. F.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Polyhedron* **2001**, 20, 1029.
- Pons, J.; Chadghan, A.; Casabó, J.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J. F.; Ros, J. *Polyhedron* **2001**, 20, 2531.
- Pons, J.; Chadghan, A.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J. F.; Ros, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 610.
- Pons, J.; Chadghan, A.; Casabó, J.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J. F.; Ros, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 296.
- Perez, J. A.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 617.
- Gonzales, J. M.; Pak, C.; Cox, R. S.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F., III; Császár, A. G.; Tarczay, G. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2173 and references therein.
- Deng, L.; Branchadell, V.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10645.
- Gritsenko, O. V.; Ensig, B.; Schipper, P. R. T.; Baerends, E. J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 8558.
- Glukhovtsev, M. N.; Bach, R. D.; Pross, A.; Radom, L. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 260, 558.
- Gonzales, J. M.; Cox, R. S., III; Brown, D. T.; Allen, W. A.; Schaefer, H. F., III *J. Phys. A* **2001**, 105, 11327.
- Lynch, B. J.; Fast, P. L.; Harris, M.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 4811.
- Zhao, Y.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 2715.
- Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6908.
- Parthiban, S.; de Oliveira, G.; Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 895.
- Teixidor, F.; García, R.; Pons, J.; Casabó, J. *Polyhedron* **1988**, 7, 43.
- Swameer, F. W.; Hauser, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1352.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-

- Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian* 98, revision A.9; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1998. <http://www.gaussian.com>.
41. Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664.
42. Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
43. Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799.
44. Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995.



Reaction of $[MCl_2(CH_3CN)_2]$ ($M = Pd(II), Pt(II)$) compounds with $N1$ -alkylpyridylpyrazole-derived ligands

Vanessa Montoya ^a, Josefina Pons ^{a,*}, Xavier Solans ^b, Mercè Font-Bardia ^b, Josep Ros ^a

^a *Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra-Cerdanyola, Barcelona, Spain*

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

Received 13 April 2005; accepted 22 July 2005

Available online 22 November 2005

Abstract

Palladium(II) and platinum(II) complexes with N -alkylpyridylpyrazole-derived ligands, 2-(1-ethyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L^1) and 2-(1-octyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L^2), cis - $[MCl_2(L)]$ ($M = Pd(II), Pt(II)$), have been synthesised. Treatment of $[PdCl_2(L)]$ ($L = L^1, L^2$) with excess of ligand (L^1, L^2), pyridine (py) or triphenylphosphine (PPh₃) in the presence of AgBF₄ and NaBPh₄ produced the following complexes: $[Pd(L)_2](BPh_4)_2$, $[Pd(L)(py)_2](BPh_4)_2$ and $[Pd(L)(PPh_3)_2](BPh_4)_2$. All complexes have been characterised by elemental analyses, conductivity, IR and NMR spectroscopies. The crystal structures of cis - $[PdCl_2(L^2)]$ (**2**) and cis - $[PtCl_2(L^1)]$ (**3**) were determined by a single crystal X-ray diffraction method. In both complexes, the metal atom is coordinated by one pyrazole nitrogen, one pyridine nitrogen and two chlorine atoms in a distorted square-planar geometry. In complex **3**, π - π stacking between pairs of molecules is observed.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: $N1$ -Alkylpyridylpyrazole ligands; Palladium complexes; Platinum complexes; Crystal structures

1. Introduction

The coordination chemistry of the pyrazole-derived ligands has been extensively studied in recent years [1–5]. Over the last few years, we have invested much time and energy in developing the coordination chemistry of 3,5-substituted pyrazole-derived ligands. This chemistry is rich in structural types, reactivity characteristics and ligand coordination modes [6–18]. These ligands, can potentially combine chelating properties with bridging properties. The study of the transition metal complexes of these ligands is important in catalysis, bioinorganic and materials chemistry, moreover, it leads to the study of magnetic coupling interactions.

Recently, our investigations have been directed towards the preparation of 1,3,5-substituted pyrazole-derived

ligands. In a recent paper, we presented the synthesis and characterisation of the ligands, 2-(1-ethyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^1), 2-(2-ethyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine ($L^{1'}$), 2-(1-octyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^2), 2-(2-octyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine ($L^{2'}$), 1-ethyl-5-methyl-3-phenyl-1H-pyrazole (L^3), 2-ethyl-5-methyl-3-phenyl-1H-pyrazole ($L^{3'}$), 5-methyl-1-octyl-3-phenyl-1H-pyrazole (L^4), 5-methyl-2-octyl-3-phenyl-1H-pyrazole ($L^{4'}$), 2-(1-ethyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^5), 2-(1-octyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^6), 2-(1-ethyl-5-methyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^7) and 2-(5-methyl-1-octyl-1H-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^8) [19]. With the ligands (L^3) and (L^4), we obtained and fully characterised the dichloro complexes $trans$ - $[MCl_2(L)_2]$ ($M = Pd(II): L = L^3, L^4; Pt(II): L = L^3, L^4$) [20]. In a second paper, the synthesis and characterisation of the ligands, 1-ethyl-3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (L^9) and 1-octyl-3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (L^{10}), and their reactivity with Pd(II) and Pt(II) was presented [21].

* Corresponding author. Tel.: +34 93 581 28 95; fax: +34 93 581 31 01.
E-mail address: Josefina.Pons@uab.es (J. Pons).

As an extension of the above results, the present paper describes the reaction of the ligands L^1 and L^2 with $[MCl_2(CH_3CN)_2]$ ($M = Pd(II), Pt(II)$) yielding the compounds $[MCl_2(L)]$ ($M = Pd(II): L = L^1$ (1), $L = L^2$ (2); $Pt(II): L = L^1$ (3), $L = L^2$ (4)). Treatment of the complexes $[PdCl_2(L)]$ ($L = L^1$ (1), L^2 (2)) with excess of ligand (L), pyridine (py) or triphenylphosphine (PPh_3) in the presence of $AgBF_4$ and $NaBPh_4$, yielding the compounds $[Pd(L)_2](BPh_4)_2$ ($L = L^1$ (5), L^2 (6)), $[Pd(L)(py)_2](BPh_4)_2$ ($L = L^1$ (7), L^2 (8)) and $[Pd(L)(PPh_3)_2](BPh_4)_2$ ($L = L^1$ (9), L^2 (10)).

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.

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 acetone 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 or polyethylene films in the range 4000 – 100 cm^{-1} under a nitrogen atmosphere. The 1H NMR, $^{13}C\{^1H\}$ NMR, $^{31}P\{^1H\}$ NMR and HMQC spectra were run on a NMR-FT Bruker 250 MHz spectrometer in $CDCl_3$ or CD_2Cl_2 solutions at room temperature. 1H NMR and $^{13}C\{^1H\}$ NMR chemical shifts (δ) were determined relative to internal TMS and are given in ppm. $^{31}P\{^1H\}$ NMR chemical shifts (δ) are relative to external 85% H_3PO_4 are given in ppm. Electrospray mass spectra were obtained on an Esquire 3000 ion trap mass spectrometer from Bruker Daltonics (ESI-IT).

Synthesis of 2-(1-ethyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L^1) and 2-(1-octyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L^2) have previously been reported in the literature [19] (Fig. 1). Samples of $[MCl_2(CH_3CN)_2]$ ($M = Pd(II)$ [22], $Pt(II)$ [23]) were prepared as described in the literature.

2.2. Synthesis of the complexes

2.2.1. Complexes $[PdCl_2(L)]$ ($L = L^1$ (1); L^2 (2))

The appropriate ligand (0.38 mmol: L^1 , 0.095 g; L^2 , 0.13 g) dissolved in dry acetonitrile (40 ml) was added to

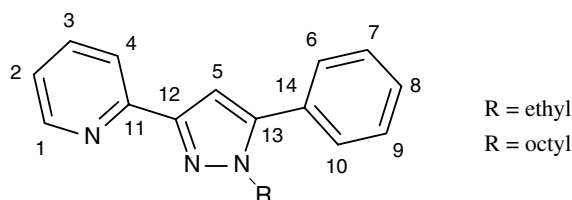


Fig. 1. *N*-Alkylpyridylpyrazole-derived ligands and numbering scheme.

a solution of $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ (0.38 mmol; 0.10 g) in dry acetonitrile (20 ml). The solution resulting was stirred at room temperature for 10 h. The solution was concentrated until a crystalline precipitate appeared. The complex precipitates as orange needles and recrystallised in acetone. The solid was filtered off, washed with diethyl ether (5 ml) and dried in vacuum.

1: (Yield: 80%) *Anal.* Calc. for $C_{16}H_{15}N_3Cl_2Pd$: C, 45.03; H, 3.52; N, 9.85. Found: C, 44.85; H, 3.14; N, 9.59%. Conductivity ($\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$, 1.0×10^{-3} M in acetone): 2.7. IR: (KBr, cm^{-1}): 3099 $\nu(C-H)_{ar}$, 2993 $\nu(C-H)_{al}$, 1613 ($\nu(C=C)$, $\nu(C=N)_{ar}$), 1465, 1445 ($\delta(C=C)$, $\delta(C=N)_{ar}$), 785, 765 $\delta(C-H)_{oop}$; (polyethylene, cm^{-1}): 435 $\nu(Pd-N)$, 352, 330 $\nu(Pd-Cl)$. 1H NMR: ($CDCl_3$ solution, 250 MHz) δ : 9.35 [1H, d, $^3J = 6.0$ Hz, H_1], 8.02 [1H, t, $^3J = 8.0$ Hz, H_3], 7.72 [1H, d, $^3J = 8.0$ Hz, H_4], 7.59–7.55 [3H, m, H_2, H_6, H_{10}], 7.46–7.43 [3H, m, H_7, H_8, H_9], 6.77 [1H, s, H_5], 4.86 [2H, q, $^3J = 7.0$ Hz, $pz-CH_2-CH_3$], 1.41 [3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, $pz-CH_2-CH_3$] ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$ solution, 63 MHz) δ : 152.1 (C_{12}), 151.6 (C_{11}), 151.1 (C_1), 148.7 (C_{13}), 140.3 (C_3), 130.9 (C_{14}), 129.7 (C_7, C_9), 129.5 (C_6, C_{10}), 128.3 (C_8), 124.8 (C_2), 121.4 (C_4), 105.1 (C_5), 45.9 (CH_2-CH_3), 17.1 (CH_2-CH_3) ppm.

2: (Yield: 71%) *Anal.* Calc. for $C_{22}H_{27}N_3Cl_2Pd$: C, 51.72; H, 5.29; N, 8.23. Found: C, 51.36; H, 4.90; N, 8.95%. Conductivity ($\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$, 1.1×10^{-3} M in acetone): 1.1. IR: (KBr, cm^{-1}): 3100 $\nu(C-H)_{ar}$, 2923 $\nu(C-H)_{al}$, 1612 ($\nu(C=C)$, $\nu(C=N)_{ar}$), 1458 ($\delta(C=C)$, $\delta(C=N)_{ar}$), 761 $\delta(C-H)_{oop}$; (polyethylene, cm^{-1}): 425 $\nu(Pd-N)$, 357, 340 $\nu(Pd-Cl)$. 1H NMR: ($CDCl_3$ solution, 250 MHz) δ : 9.36 [1H, d, $^3J = 5.0$ Hz, H_1], 8.01 [1H, t, $^3J = 8.0$ Hz, H_3], 7.70 [1H, d, $^3J = 8.0$ Hz, H_4], 7.58–7.56 [3H, m, H_2, H_6, H_{10}], 7.45–7.41 [3H, m, H_7, H_8, H_9], 6.75 [1H, s, H_5], 4.81 [2H, t, $^3J = 7.0$ Hz, $pz-CH_2-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$], 1.83 [2H, m, $pz-CH_2-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$], 1.21–1.13 [10H, m, $pz-CH_2-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$], 0.84 [3H, $^3J = 7.0$ Hz, $pz-CH_2-CH_2-(CH_2)_5-CH_3$] ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$ solution, 63 MHz) δ : 152.1 (C_{12}), 151.6 (C_{11}), 151.2 (C_1), 149.3 (C_{13}), 140.3 (C_3), 130.8 (C_{14}), 129.7 (C_7, C_9), 129.5 (C_6, C_{10}), 128.5 (C_8), 124.7 (C_2), 121.3 (C_4), 104.8 (C_5), 50.5 ($CH_2-(CH_2)_6-CH_3$), 32.1–23.0 ($CH_2-(CH_2)_6-CH_3$), 14.5 ($CH_2-(CH_2)_6-CH_3$) ppm.

2.2.2. Complexes $[PtCl_2(L)]$ ($L = L^1$ (3); L^2 (4))

The appropriate ligand (0.40 mmol: L^1 , 0.10 g; L^2 , 0.13 g) dissolved in 15 ml of dry acetonitrile was added to solution of $[PtCl_2(CH_3CN)_2]$ (0.40 mmol; 0.14 g) dissolved in 20 ml of the same solvent. The mixture was heated to reflux for 48 h. The solvent was then evaporated under reduced pressure and a crystalline precipitate appeared. The yellow solid was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuum.

3: (Yield: 53%) *Anal.* Calc. for $C_{16}H_{15}N_3Cl_2Pt$: C, 37.27; H, 2.91; N, 8.15. Found: C, 37.18; H, 2.53; N, 8.13%. Conductivity ($\Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$, 1.0×10^{-3} M in acetone): 1.6. IR: (KBr, cm^{-1}): 3102 $\nu(C-H)_{ar}$, 2993 $\nu(C-H)_{al}$, 1618 ($\nu(C=C)$, $\nu(C=N)_{ar}$), 1465, 1445 ($\delta(C=C)$, $\delta(C=N)_{ar}$),

783, 765 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$; (polyethylene, cm^{-1}): 441 $\nu(\text{Pt-N})$, 349, 331 $\nu(\text{Pt-Cl})$. $^1\text{H NMR}$: (CDCl_3 solution, 250 MHz) δ : 9.74 [1H, d, $^3J = 6.0$ Hz, H_1], 8.06 [1H, t, $^3J = 8.0$ Hz, H_3], 7.73 [1H, d, $^3J = 8.0$ Hz, H_4], 7.60–7.57 [3H, m, H_2 , H_6 , H_{10}], 7.48–7.44 [3H, m, H_7 , H_8 , H_9], 6.80 [1H, s, H_5], 4.97 [2H, q, $^3J = 7.0$ Hz, $\text{pz-CH}_2\text{-CH}_3$], 1.44 [3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, $\text{pz-CH}_2\text{-CH}_3$] ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 solution, 63 MHz) δ : 153.1 (C_{12}), 152.7 (C_{11}), 150.0 (C_1), 148.7 (C_{13}), 139.6 (C_3), 131.0 (C_{14}), 129.7 (C_7 , C_9), 129.5 (C_6 , C_{10}), 128.5 (C_8), 125.1 (C_2), 121.4 (C_4), 105.4 (C_5), 46.1 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 16.9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) ppm.

4: (Yield: 40%) *Anal.* Calc. for $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Pt}$: C, 44.07; H, 4.51; N, 7.01. Found: C, 43.85; H, 4.39; N, 7.90%. Conductivity ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, 9.8×10^{-4} M in acetone): 1.3. IR: (KBr, cm^{-1}): 3085 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2923 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1621 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), 1459 ($\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), 763 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$; (polyethylene, cm^{-1}): 433 $\nu(\text{Pt-N})$, 351, 339 $\nu(\text{Pt-Cl})$. $^1\text{H NMR}$: (CDCl_3 solution, 250 MHz) δ : 9.77 [1H, d, $^3J = 6.0$ Hz, H_1], 8.05 [1H, t, $^3J = 8.0$ Hz, H_3], 7.70 [1H, d, $^3J = 7.0$ Hz, H_4], 7.59–7.56 [3H, m, H_2 , H_6 , H_{10}], 7.46–7.43 [3H, m, H_7 , H_8 , H_9], 6.78 [1H, s, H_5], 4.92 [2H, t, $^3J = 7.0$ Hz, $\text{pz-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$], 1.89 [2H, m, $\text{pz-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$], 1.21–1.13 [10H, m, $\text{pz-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$], 0.84 [3H, $^3J = 7.0$ Hz, $\text{pz-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$] ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 solution, 63 MHz) δ : 153.1 (C_{12}), 152.6 (C_{11}), 149.8 (C_1), 149.1 (C_{13}), 139.7 (C_3), 130.8 (C_{14}), 129.7 (C_7 , C_9), 129.6 (C_6 , C_{10}), 128.6 (C_8), 125.0 (C_2), 121.7 (C_4), 105.3 (C_5), 50.6 ($\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$), 32.1–23.0 ($\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$), 14.5 ($\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$) ppm.

2.2.3. Complexes $[\text{Pd}(\text{L})_2](\text{BPh}_4)_2$ ($\text{L} = \text{L}^1$ [5](BPh_4)₂; L^2 [6](BPh_4)₂)

The appropriate ligand (0.18 mmol; L^1 , 0.045 g; L^2 , 0.060 g) dissolved in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (3:1) (20 ml) was added to a solution of **1** (0.18 mmol; 0.077 g) or **2** (0.18 mmol; 0.092 g) respectively, dissolved in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (3:1) (20 ml). AgBF_4 (0.36 mmol; 0.070 g) was dissolved in MeOH (5 ml). This solution was stirred at r.t. and light protected for 5 min. The yellow solution was then filtered through a pad of Celite. The solution was stirred for 1 h and concentrated on a vacuum line to one-fifth of the initial volume. NaBPh_4 (0.36 mmol; 0.12 g) was added and then precipitate an orange solid. This solid was filtered off, washed in diethyl ether and dried in vacuum.

[5](BPh_4)₂: (Yield: 84%) *Anal.* Calc. for $\text{C}_{80}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{N}_6\text{Pd}$: C, 77.29; H, 5.63; N, 6.76. Found: C, 77.74; H, 5.90; N, 6.62%. Conductivity ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, 9.6×10^{-4} M in acetone): 163.1. IR: (KBr, cm^{-1}) 3055 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2925 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1605, 1579 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), 1480, 1464, 1425 ($\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), 765, 732, 703 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$, 612 $\nu(\text{B-C})$; (polyethylene, cm^{-1}): 468 $\nu(\text{Pd-N})$. $^1\text{H NMR}$: (CDCl_3 solution, 250 MHz) δ : 8.65 [2H, d, $^3J = 4.5$ Hz H_1], 8.00–6.85 [56H, m, H_{Ph} , H_{py}], 7.39 [2H, s, H_5], 4.26 [4H, q, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$], 1.48 [6H, t, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$] ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 146.7 (C_1), 136.1–122.2 (C_{Ph} , C_{py}), 104.9 (C_5), 45.7 ($\text{CH}_2\text{-}$

CH_3), 15.9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) ppm. MS (%): 604 (44%) $[\text{Pd}(\text{L}^1)_2]^{2+}$, 355 (6%) $[\text{Pd}(\text{L}^1)_2\text{-L}^1]^{2+}$, 250 (100%) $[\text{L}^1 + \text{H}]^+$.

[6](BPh_4)₂: (Yield: 87%) *Anal.* Calc. for $\text{C}_{92}\text{H}_{94}\text{B}_2\text{N}_6\text{Pd}$: C, 78.27; H, 6.67; N, 5.96. Found: C, 78.43; H, 6.60; N, 6.64%. Conductivity ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, 9.9×10^{-4} M in acetone): 176.5. IR: (KBr, cm^{-1}) 3055 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2925 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1606, 1579 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), 1480, 1460, 1426 ($\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), 780, 732, 703 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$, 612 $\nu(\text{B-C})$; (polyethylene, cm^{-1}): 469 $\nu(\text{Pd-N})$. $^1\text{H NMR}$: (CDCl_3 solution, 250 MHz) δ : 8.66 [2H, d, $^3J = 4.1$ Hz H_1], 8.01–6.73 [56H, m, H_{Ph} , H_{py}], 7.38 [2H, s, H_5], 4.20 [4H, t, $^3J = 7.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$], 1.90–1.85 [4H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$], 1.36–1.22 [20H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$], 0.88 [6H, t, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$] ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 149.7 (C_1), 136.8–120.0 (C_{Ph} , C_{py}), 104.9 (C_5), 50.3 ($\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$), 32.1–22.9 ($\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$), 14.2 ($\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$) ppm. MS (%): 772 (9%) $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2]^{2+}$, 440 (5%) $[\text{Pd}(\text{L}^2)_2\text{-L}^2]^{2+}$, 334 (15%) $[\text{L}^2 + \text{H}]^+$.

2.2.4. Complexes $[\text{Pd}(\text{L})(\text{py})_2](\text{BPh}_4)_2$ ($\text{L} = \text{L}^1$ [7](BPh_4)₂; L^2 [8](BPh_4)₂)

A solution of **1** (0.16 mmol; 0.068 g) or **2** (0.16 mmol; 0.082 g) was dissolved in a mixture of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (3:1) (20 ml). About (0.32 mmol; 0.025 g) of pyridine was then added, followed immediately by a solution of AgBF_4 (0.32 mmol; 0.062 g) dissolved in methanol (2 ml). The reaction was carried out in the dark to prevent reduction of Ag(I) to Ag(0). After 5 min, stirring was stopped and AgCl was filtered off through Celite pad. Solution had turned from initial orange to bright yellow. The solution was stirred for 1 h and concentrated on a vacuum line to one-fifth of the initial volume. NaBPh_4 (0.32 mmol; 0.11 g) was added and then precipitate a yellow solid. This solid was filtered off, washed in diethyl ether and dried in vacuum.

[7](BPh_4)₂: (Yield: 86%) *Anal.* Calc. for $\text{C}_{74}\text{H}_{65}\text{B}_2\text{N}_5\text{Pd}$: C, 77.15; H, 5.65; N, 6.08. Found: C, 77.56; H, 5.24; N, 6.97%. Conductivity ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, 9.6×10^{-4} M in acetone): 176.5. IR: (KBr, cm^{-1}) 3055 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2925 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1611 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar,py}}$), 1605, 1579 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), 1479, 1425 ($\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), 1451 ($\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar,py}}$), 765, 733, 705 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$, 612 $\nu(\text{B-C})$; (polyethylene, cm^{-1}): 469 $\nu(\text{Pd-N})$. $^1\text{H NMR}$: (CDCl_3 solution, 250 MHz) δ : 8.92 [1H, d, $^3J = 4.7$ Hz, H_1], 8.78 [2H, d, $^3J = 4.8$ Hz, H_{py}], 8.69 [2H, d, $^3J = 5.0$ Hz, H_{py}], 8.10–6.82 [54H, m, H_{Ph} , H_{py}], 7.26 [1H, s, H_5], 4.81 [2H, q, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$], 1.44 [3H, t, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$] ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 149.7 (C_1), 136.8–120.0 (C_{Ph} , C_{py}), 104.9 (C_5), 45.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 14.7 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) ppm. MS (%) = 513 (11%) $[\text{Pd}(\text{L}^1)(\text{py})_2]^{2+}$, 250 (100%) $[\text{L}^1 + \text{H}]^+$, 92 (54%) $[\text{py} + \text{H}]^+$.

[8](BPh_4)₂: (Yield: 85%) *Anal.* Calc. for $\text{C}_{80}\text{H}_{77}\text{B}_2\text{N}_5\text{Pd}$: C, 77.73; H, 6.23; N, 5.67. Found: C, 77.97; H, 6.43; N, 6.02%. Conductivity ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, 9.7×10^{-4} M in acetone): 175.8. IR: (KBr, cm^{-1}) 3055 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2925

$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1611 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar,py}}$), 1605, 1579 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), 1480, 1464, 1425 ($\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), 1451 ($\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar,py}}$), 762, 732, 705 ($\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$), 612 $\nu(\text{B-C})$; (polyethylene, cm^{-1}): 467 $\nu(\text{Pd-N})$. ^1H NMR (CDCl_3 solution, 250 MHz) δ : 8.86 [1H, d, $^3J = 5.3$ Hz, H_1], 8.79 [2H, d, $^3J = 4.7$ Hz, H_{py}], 8.63 [2H, d, $^3J = 5.1$ Hz, H_{py}], 7.84–6.89 [54H, m, H_{Ph} , H_{py}], 7.24 [1H, s, H_5], 3.77 [2H, t, $^3J = 6.8$ Hz, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$], 1.90–1.85 [2H, m, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$], 1.35–1.24 [10H, m, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$], 0.81 [3H, t, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$] ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 149.6 (C_1), 136.9–121.1 (C_{Ph} , C_{py}), 103.4 (C_5), 50.5 ($\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$), 32.1–23.0 ($\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$), 14.4 ($\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$) ppm. MS (%) = 595 (27%) $[\text{Pd}(\text{L}^2)(\text{py})_2]^{2+}$, 334 (30%) $[\text{L}^2 + \text{H}^+]$, 92 (100%) $[\text{py} + \text{H}^+]$.

2.2.5. Complexes $[\text{Pd}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2](\text{BPh}_4)_2$ ($\text{L} = \text{L}^1$ [9] (BPh_4)₂; L^2 [10] (BPh_4)₂)

A solution of **1** (0.14 mmol; 0.060 g) or **2** (0.14 mmol; 0.071 g) was dissolved in a mixture of CH_2Cl_2 (10 ml), MeOH (10 ml) and CH_3CN (2 ml). Then, a solution of AgBF_4 (0.28 mmol; 0.054 g) in methanol (2 ml) was added dropwise with vigorous stirring at r.t. and light protected for 5 min. This solution is orange. To this solution (0.28 mmol; 0.073 g) of PPh_3 was added. The solution turned red. After 1 h the red solution turned yellow. This solution was stirred at r.t. for 5 h and concentrated on a vacuum line to one-fifth of the initial volume. NaBPh_4 (0.28 mmol; 0.096 g) was added and then precipitate a yellow solid. This solid was filtered off, washed in diethyl ether and dried in vacuum.

[9] (BPh_4)₂: (Yield: 63%) *Anal. Calc.* for $\text{C}_{100}\text{H}_{85}\text{B}_2\text{N}_3\text{P}_2\text{Pd}$: C, 79.10; H, 5.60; N, 2.77. Found: C, 79.03; H, 5.34; N, 2.97%. Conductivity ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 1.04×10^{-3} M in acetone): 169.0. IR: (KBr, cm^{-1}) 3059 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2927 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1605, 1570 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), 1482, 1436 ($\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), 744, 695 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$, 612 $\nu(\text{B-C})$, (polyethylene, cm^{-1}): 450 $\nu(\text{Pd-N})$, 341 $\nu(\text{Pd-P})$. ^1H NMR (CDCl_3 solution, 250 MHz) δ : 8.57 [1H, d, $^3J = 4.8$ Hz H_1], 7.65–7.19 [78H, m, H_{Ph} , H_{py}], 6.97 [1H, s, H_5], 4.17 [2H, q, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2-CH_3], 1.32 [3H, t, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2-CH_3]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 150.3 (C_1), 134.6–122.8 (C_{Ph} , C_{py}), 103.3 (C_5), 50.4 (CH_2-CH_3), 14.6 (CH_2-CH_3) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 solution, 81 MHz) δ : 35.1 (br, PPh_3), 34.8 (br, PPh_3). MS (%) = 879 (<1%) $[\text{Pd}(\text{L}^1)(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$, 617 (100%) $[\text{Pd}(\text{L}^1)(\text{PPh}_3)_2-\text{PPh}_3]$, 250 (13%) $[\text{L}^1 + \text{H}^+]$, 263 (68%) $[\text{PPh}_3 + \text{H}^+]$.

[10] (BPh_4)₂: (Yield: 51%) *Anal. Calc.* for $\text{C}_{106}\text{H}_{97}\text{B}_2\text{N}_3\text{P}_2\text{Pd}$: C, 79.44; H, 6.06; N, 2.62. Found: C, 79.74; H, 5.90; N, 2.62%. Conductivity ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 1.00×10^{-3} M in acetone): 167.2. IR: (KBr, cm^{-1}) 3054 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2925 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1605, 1579 ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), 1480, 1436 ($\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$), 732, 704 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$, 612 $\nu(\text{B-C})$, (polyethylene, cm^{-1}): 471 $\nu(\text{Pd-N})$, 344 $\nu(\text{Pd-P})$. ^1H NMR (CDCl_3 solution, 250 MHz) δ : 8.68 [1H, d,

$^3J = 5.0$ Hz, H_1], 7.71–6.87 [78H, m, H_{Ph} , H_{py}], 7.10 [1H, s, H_5], 4.19 [2H, t, $^3J = 6.5$ Hz, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$], 1.95–1.84 [2H, m, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$], 1.62–1.51 [10H, m, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$], 0.87 [3H, t, $^3J = 6.1$ Hz, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$] ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 149.2 (C_1), 135.5–127.5 (C_{Ph} , C_{py}), 105.4 (C_5), 50.3 ($\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$), 32.1–21.5 ($\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$), 13.4 ($\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 solution, 81 MHz) δ : 33.5 (br, PPh_3), 33.6 (br, PPh_3). MS (%) = 963 (<1%) $[\text{Pd}(\text{L}^2)(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$, 701 (100%) $[\text{Pd}(\text{L}^2)(\text{PPh}_3)_2-\text{PPh}_3]$, 334 (6%) $[\text{L}^2 + \text{H}^+]$, 263 (4%) $[\text{PPh}_3 + \text{H}^+]$.

2.3. X-ray crystal structure analyses of complex $[\text{PdCl}_2(\text{L}^2)]$ (**2**)

Suitable crystals for X-ray diffraction of compound *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^2)]$ (**2**) were obtained thorough crystallisation from acetone. One crystal mounted on an Enraf-Nonius CAD4 four-circle diffractometer with a image plate detector. Unit-cell parameters were determined from automatic centering of 25 reflections ($12 < \theta < 21$) and refined by least-squares method. Intensities were collected with graphite monochromatised Mo $\text{K}\alpha$ radiation, using $\omega/2\theta$ scan-technique. 6399 reflections were measured in the range $2.38 \leq \theta \leq 29.97$. 6398 of which were non-equivalent by symmetry (R_{int} (on I) = 0.012). 3762 reflections were assumed as observed applying the condition $I > 2\sigma(I)$. Three reflections were measured every two hours as orientation and intensity control, significant intensity decay was not observed. Lorentz-polarisation but no absorption corrections were made.

The structure was solved by Direct methods, using SHELXS computer program [24] and refined by full-matrix least-squares method with SHELXL97 computer program [25], using 6398 reflections. The function minimised was $\sum w||F_o|^2 - |F_c|^2|^2$, where $w = [\sigma^2(I) + (0.0348P)^2]^{-1}$ and $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$. 22H atoms were located from a difference synthesis and refined with overall isotropic temperature factor and 5H atoms were computed and refined, using a riding model, with an isotropic temperature factor equal to 1.2 times the equivalent temperature factor of the atom, which are linked. The final $R(F)$ factor and $R(F^2)$ values as well as the number of parameters and other details concerning the refinement of the crystal structure are gathered in Table 1.

2.4. X-ray crystal structure analyses of complex $[\text{PtCl}_2(\text{L}^1)]$ (**3**)

Suitable crystals for X-ray diffraction of compound *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{L}^1)]$ (**3**) were obtained thorough crystallisation from acetone. One crystal mounted on an Enraf-Nonius CAD4 four-circle diffractometer. Unit-cell parameters were determined from automatic centering of 25 reflections ($12 < \theta < 21$) and refined by least-squares method. Intensities were collected with graphite monochromatised Mo $\text{K}\alpha$

Table 1
Crystallographic data for *cis*-[PdCl₂(L²)] (2)

Formula	C ₂₂ H ₂₇ Cl ₂ N ₃ Pd
M	510.77
Temperature (K)	293(2)
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ No. 2
<i>Unit cell dimensions</i>	
<i>a</i> (Å)	8.815(4)
<i>b</i> (Å)	9.241(7)
<i>c</i> (Å)	14.688(2)
α (°)	86.99(2)
β (°)	87.18(2)
γ (°)	68.10(5)
<i>U</i> (Å ³)	1108.0(10)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.531
μ (mm ⁻¹)	1.091
<i>F</i> (000)	520
Crystal size	0.1 × 0.1 × 0.2
θ Range (°)	2.38–29.97
Index range	–12 < <i>h</i> < 12, –12 < <i>k</i> < 12, 0 < <i>l</i> < 20
Reflections collected/unique	6399/6398 [<i>R</i> _{int} = 0.0125]
Data/restraints/parameters	6398/0/341
Goodness-of-fit	1.015
Final <i>R</i> ₁ , ωR ₂	0.0543, 0.0834
<i>R</i> ₁ (all data), ωR ₂	0.1468, 0.1008
Residual electron density (e Å ⁻³)	0.566 and –0.691

radiation, using $\omega/2\theta$ scan-technique. 4833 reflections were measured in the range $2.50 \leq \theta \leq 29.96$. 3478 were assumed as observed applying the condition $I > 2\sigma(I)$. Three reflections were measured every two hours as orientation and intensity control, significant intensity decay was not observed. Lorentz–polarisation but no absorption corrections were made.

Table 2
Crystallographic data for *cis*-[PtCl₂(L¹)] (3)

Formula	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ Pt
M	515.30
Temperature (K)	293(2)
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ No. 2
<i>Unit cell dimensions</i>	
<i>a</i> (Å)	9.028(3)
<i>b</i> (Å)	9.486(2)
<i>c</i> (Å)	10.872(9)
α (°)	87.48(4)
β (°)	80.11(5)
γ (°)	66.28(2)
<i>U</i> (Å ³)	893.4(8)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	2.039
μ (mm ⁻¹)	8.675
<i>F</i> (000)	488
Crystal size	0.2 × 0.1 × 0.1
θ Range (°)	2.50–29.96
Index range	–12 < <i>h</i> < 12, –13 < <i>k</i> < 13, 0 < <i>l</i> < 15
Reflections collected/unique	4833/4833 [<i>R</i> _{int} = 0.0256]
Data/restraints/parameters	4833/0/199
Goodness-of-fit	0.945
Final <i>R</i> ₁ , ωR ₂	0.0375, 0.0823
<i>R</i> ₁ (all data), ωR ₂	0.0749, 0.0914
Residual electron density (e Å ⁻³)	0.959 and –0.586

The structure was solved by Direct methods, using SHELXS computer program [24] and refined by full-matrix least-squares method with SHELXL97 computer program [25], using 4833 reflections. The function minimised was $\sum w||F_o|^2 - |F_c|^2|^2$, where $w = [\sigma^2(I) + (0.0485P)^2]^{-1}$ and $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$. All H atoms were computed and refined using a riding model, with an isotropic temperature factor equal to 1.2 times the equivalent temperature factor of the atom, which are linked. The final *R*(*F*) factor and *R*(*F*²) values as well as the number of parameters and other details concerning the refinement of the crystal structure are gathered in Table 2.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and spectroscopic properties of complexes 1–4

The complexes *cis*-[MCl₂(L)] (M = Pd(II): L = L¹ (1), L = L² (2); M = Pt(II): L = L¹ (3), L = L² (4)) were obtained by reaction of [MCl₂(CH₃CN)₂] (M = Pd(II), Pt(II)) with the corresponding pyrazole ligand (L¹, L²), in an acetonitrile solution and in the 1M:1L ratio. These complexes are soluble in CHCl₃, CH₂Cl₂, acetone but insoluble in acetonitrile, hexane, diethyl ether, methanol and ethanol. The ability of L¹ and L² to coordinate Pd(II) and Pt(II) is comparable to that of the *N*-alkylpyrazoles [21]. The elemental analyses are consistent with the formula [MCl₂(L)] for the four compounds. Conductivity measurements in acetone (between 1.1 and 2.7 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹) show the non-ionic behaviour of complexes 1–4 (conductivity values for a non-electrolyte are below 100 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹ in acetone solution) [26,27]. The IR spectra in the range 4000–400 cm⁻¹ show that the ligands are coordinated to the Pd(II) or Pt(II). The ($\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$)_{ar} bonds of the pyrazole ligand increase its frequency when it is part of the complex. No significant change is observed in the $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$ bands [19]. The IR spectra in the region 600–100 cm⁻¹, the $\nu(\text{M}-\text{N})$ (M = Pd(II), Pt(II)) are observed (435, 425 for Pd(II) and 441, 433 cm⁻¹ for Pt(II)). Moreover, the spectra of complexes 1, 2 display two bands (352, 330 cm⁻¹ for (1) and 357, 340 cm⁻¹ for (2)) corresponding to $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$, and for complexes 3, 4 (349, 331 cm⁻¹ for (3) and 351, 339 cm⁻¹ for (4)) corresponding to $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$, which are typical for compounds with a *cis* disposition of the chlorine ligands around the Pd(II) and Pt(II), respectively [28].

¹H NMR and ¹³C{¹H} NMR spectra for complexes 1–4 were recorded in CDCl₃ and show the signals of the coordinated ligands. HMQC spectra were used to assign signals of ¹H and ¹³C spectra to most H and C atoms of complexes. NMR data are reported in Section 2.

3.2. Crystal and molecular structure of [PdCl₂(L²)] (2)

The crystal structure of complex 2 consists of discrete *cis*-[PdCl₂(L²)] molecules linked by van der Waals forces (Fig. 2). The palladium centre has typical square planar

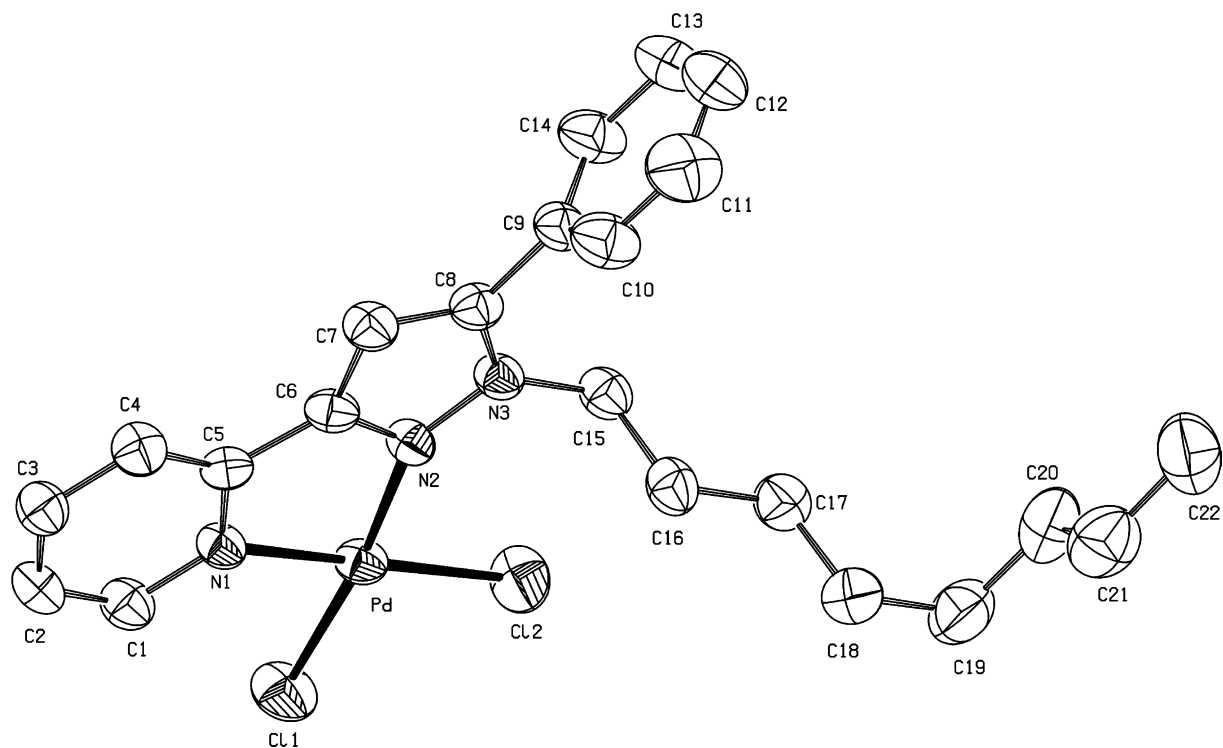


Fig. 2. ORTEP drawing of the complex $[\text{PdCl}_2(\text{L}^2)]$ (**2**) (ellipsoids are shown at the 50% probability level).

geometry (with a slight tetrahedral distortion) in which the largest deviation from the mean coordination plane is $-0.017(3)$ Å (in N1), this distortion is lower than that in $[\text{PtCl}_2(\text{L}^{10})]$ (L^{10} = 1-octyl-3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole) (0.035 Å) [21].

The metal atom is coordinated to one L^2 via one pyrazole nitrogen, one pyridine nitrogen and two chlorine ligands in a *cis* disposition. L^2 behaves as a bidentate ligand forming a five-membered metallocycle.

The $[\text{PdCl}_2(\text{N}_{\text{py}})(\text{N}_{\text{pz}})]$ core (containing pyrazole and pyridine nitrogen atoms and terminal chlorine ions) is found in four complexes described in the literature [18,29–31]. The bond distances Pd– N_{py} are of the same order as those of Pd– N_{pz} . The Pd– N_{py} , Pd– N_{pz} and Pd–Cl bond lengths in **2** are of the same order as those found in the literature [18,29–31]. Table 3, selected bond distances and angles for this complex.

The N(1)–Pd–N(2) bite angle, $79.39(13)^\circ$, is comparable to those found in the structure with the ligand 3-phenyl-5-(2-pyridyl)pyrazole (**pz1**), $[\text{PdCl}_2(\text{pz1})]$, $79.16(14)^\circ$ [18], but lower than in Pt(II) complex with 1-octyl-3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (L^{10}), $[\text{PtCl}_2(\text{L}^{10})]$, $80.73(13)^\circ$ [21].

Table 3
Selected bond lengths (Å) and bond angles ($^\circ$) for *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^2)]$ (**2**) with estimated standard deviations (e.s.d.s) in parentheses

Pd–N(1)	2.047(3)	Pd–Cl(1)	2.2714(16)
Pd–N(2)	2.047(3)	Pd–Cl(2)	2.2934(16)
N(1)–Pd–N(2)	79.39(13)	N(1)–Pd–Cl(1)	93.04(10)
N(2)–Pd–Cl(1)	172.37(10)	N(1)–Pd–Cl(2)	179.11(10)
N(2)–Pd–Cl(2)	100.00(10)	Cl(1)–Pd–Cl(2)	87.58(6)

The L^2 ligand is not planar. The pyridyl and phenyl groups are twisted with respect to the pyrazole ring. The py–pz dihedral angle is $1.5(2)^\circ$, and the ph–pz is $69.2(3)^\circ$. The py–pz dihedral angles is some other than the complex $[\text{PdCl}_2(\text{pz1})]$ (py–pz $1.43(4)^\circ$) [18], whereas the ph–pz angle is higher than in the complex $[\text{PdCl}_2(\text{pz1})]$ (ph–pz $0.48(3)^\circ$) [18]. In comparison with the complex $[\text{PtCl}_2(\text{L}^{10})]$, the angle py–pz angle is clearly lower than the py(coordinated)–pz (6.5°), whereas the angle ph–pz in comparison with py(non-coordinated)–pz is clearly higher (35.1°) [21].

The *n*-octyl group, which is bonded to the N(3) atom, moves away from the chelating plane giving a torsion angle N(2)–N(3)–C(15)–C(16) of $78.3(5)^\circ$, a value that is higher than that of the $[\text{PtCl}_2(\text{L}^{10})]$ complex ($65.7(6)^\circ$) [21].

3.3. Crystal and molecular structure of $[\text{PtCl}_2(\text{L}^1)]$ (**3**)

The crystal structure of **3** consists of pairs of the *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{L}^1)]$ molecules linked by intermolecular forces (Fig. 3). Selected bond distances and angles are given in Table 4.

The L^1 ligand chelates the platinum centre and two chlorines atoms complete the four-coordinate environment of the metal.

The bond distances Pt– N_{py} ($2.033(5)$ Å) are clearly longer than those of Pt– N_{pz} ($2.028(5)$ Å). The Pt– N_{py} , Pt– N_{pz} , and Pt–Cl distances in **3** are in the usual range found for other platinum complexes containing the analogous ligands [32].

The chelating coordination of the L^1 ligand to the platinum atom forms a five-membered metallocycle ring has a

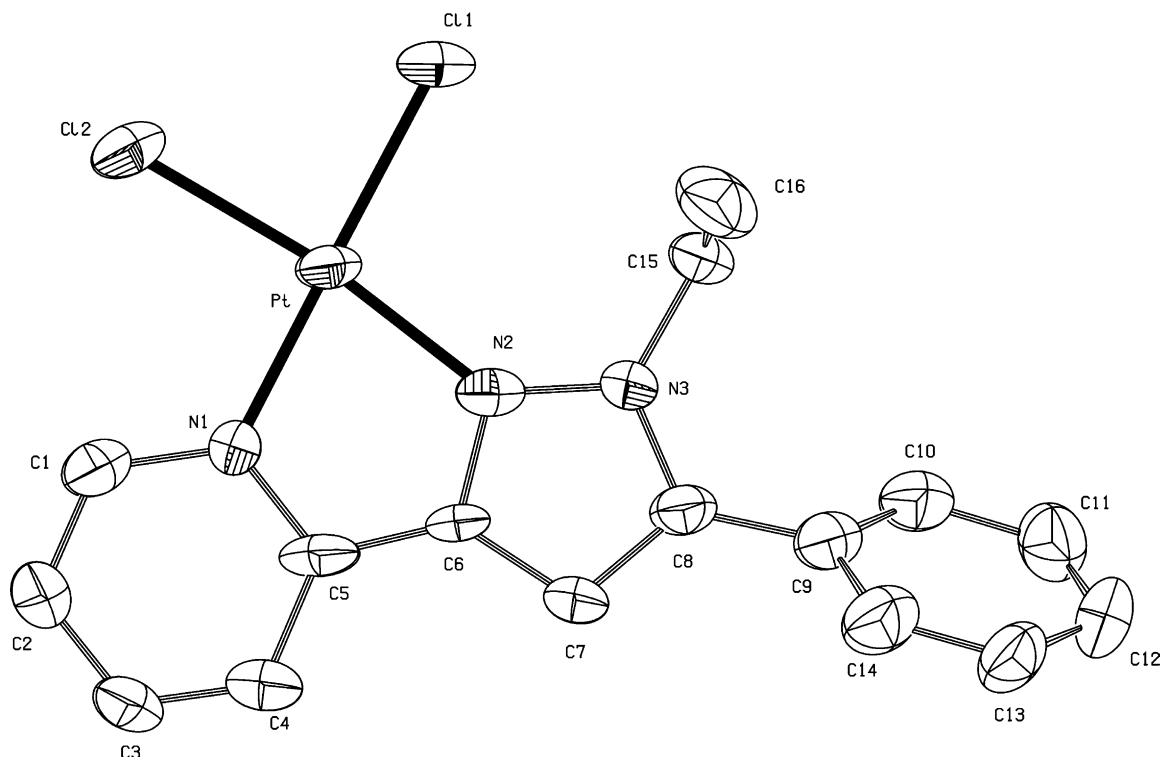


Fig. 3. ORTEP drawing of the complex $[\text{PtCl}_2(\text{L}^1)]$ (**3**) (ellipsoids are shown at the 50% probability level).

Table 4

Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{L}^1)]$ (**3**) with estimated standard deviations (e.s.d.s) in parentheses

Pt–N(1)	2.033(5)	Pt–Cl(1)	2.2969(18)
Pt–N(2)	2.028(5)	Pt–Cl(2)	2.292(2)
N(1)–Pt–N(2)	78.83(19)	N(2)–Pt–Cl(1)	100.62(15)
N(2)–Pt–Cl(2)	171.75(14)	N(1)–Pt–Cl(1)	178.62(14)
N(1)–Pt–Cl(2)	93.52(15)	Cl(1)–Pt–Cl(2)	87.10(8)

bite angle of N(1)–Pt–N(2) ($78.83(9)^\circ$), the largest deviation from the mean coordination plane is $0.04(5)$ Å (in N1), and this distortion is higher than in $[\text{PdCl}_2(\text{L}^2)]$ (-0.0165 Å), and $[\text{PtCl}_2(\text{L}^{10})]$ (0.035 Å) [21].

The $[\text{PtCl}_2(\text{N}_{\text{py}})(\text{N}_{\text{pz}})]$ core (containing pyrazole and pyridine nitrogen atoms and terminal chlorine atoms) is found in one complex described in the literature [21].

The L^1 ligand is not planar. The pyridyl and phenyl groups are twisted with respect to the pyrazole ring. Whereas the pyridyl group is slightly twisted (py–pz dihedral angle $3.4(4)^\circ$), the phenyl group shows a significant torsion with respect to pyrazole (ph–pz dihedral angle $54.0(4)^\circ$). The py–pz dihedral angle is higher than the complex $[\text{PdCl}_2(\text{L}^2)]$ and the ph–pz dihedral angle is lower than in complex $[\text{PdCl}_2(\text{L}^2)]$.

The ethyl group, which is bonded to the N(3) atom, moves away from the chelating plane, giving a torsion angle of N(2)–N(3)–C(15)–C(16) of $80.8(8)^\circ$, a value that is higher than that of $[\text{PdCl}_2(\text{L}^2)]$, 78.28° and $[\text{PtCl}_2(\text{L}^{10})]$, $65.7(6)^\circ$ [21].

It is interesting to note that the mononuclear complex is organised in the crystal lattice in a bimolecular array held by metal– π interactions. Pairs of stacked complexes, related by an inversion centre, display Pt···perpendicular-to-ring distance of 3.358 Å. This plane-to-plane distance is shorter than those found in other Pt(II) complexes containing pyridyl or pyrimidyl ligands [33,34]. The Pt···ring centroid is 3.811 Å (Fig. 4). The spatial orientation of the alkyl chain probably comes from steric effects between this bulky group of the nitrogen electron pair N(1) of the pyridine ring and the Cl(2) ligand. In fact, the alkylation of a pyrazolic nitrogen of the 3-phenyl-5-(2-pyridyl)pyrazole (**pz2**) ligand was made with the purpose of increasing the solubility of transition metal complexes. The crystal structure of **3** reveals that this functionalisation prevents the formation of solid infinite linear stacking chains but allows the stacking of pairs of molecules. This behaviour is similar to the $[\text{PtCl}_2(\text{L}^2)]$ complex [21].

3.4. Reactivity of $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{L}^1, \text{L}^2$) towards $\text{L} (\text{L}^1, \text{L}^2)$, pyridine (py) and triphenylphosphine (PPh_3)

Treatment of $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{L}^1, \text{L}^2$) with AgBF_4 and NaBPh_4 in the presence of ligand (L^1, L^2), pyridine (py) or triphenylphosphine (PPh_3) yielded $[\text{Pd}(\text{L})_2](\text{BPh}_4)_2$ ($\text{L} = \text{L}^1$ (**5**), L^2 (**6**)), $[\text{Pd}(\text{L})(\text{py})_2](\text{BPh}_4)_2$ ($\text{L} = \text{L}^1$ (**7**), L^2 (**8**)), and $[\text{Pd}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2](\text{BPh}_4)_2$ ($\text{L} = \text{L}^1$ (**9**), L^2 (**10**)) (Scheme 1). These proposed formulas were corroborated by elemental analyses. Conductivity in acetone for complexes **5**–**10** (BPh_4)₂ (between 163.1 and 176.5) is in agreement

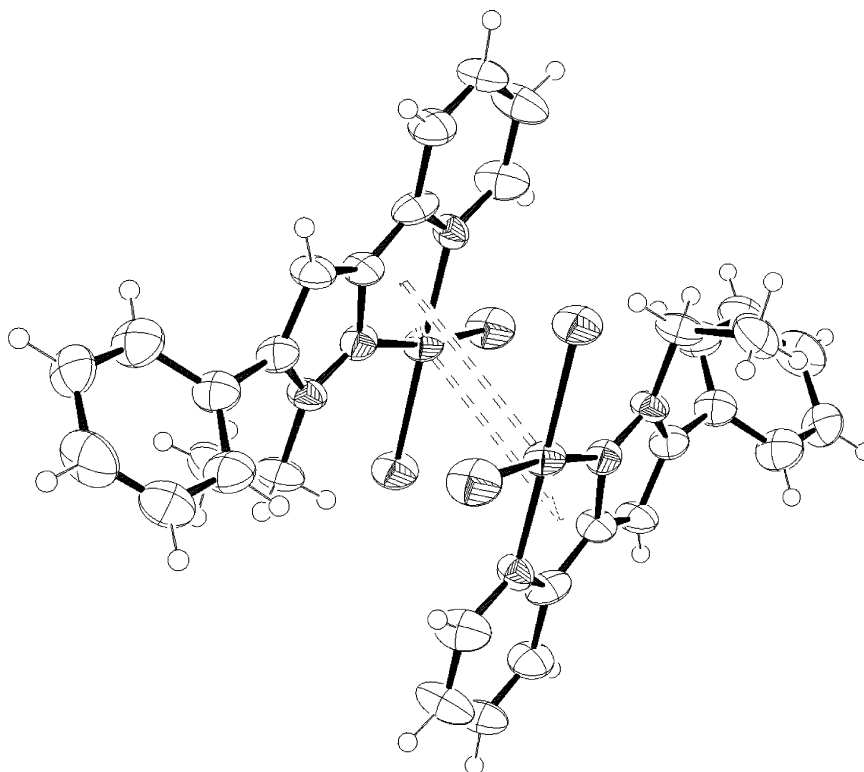
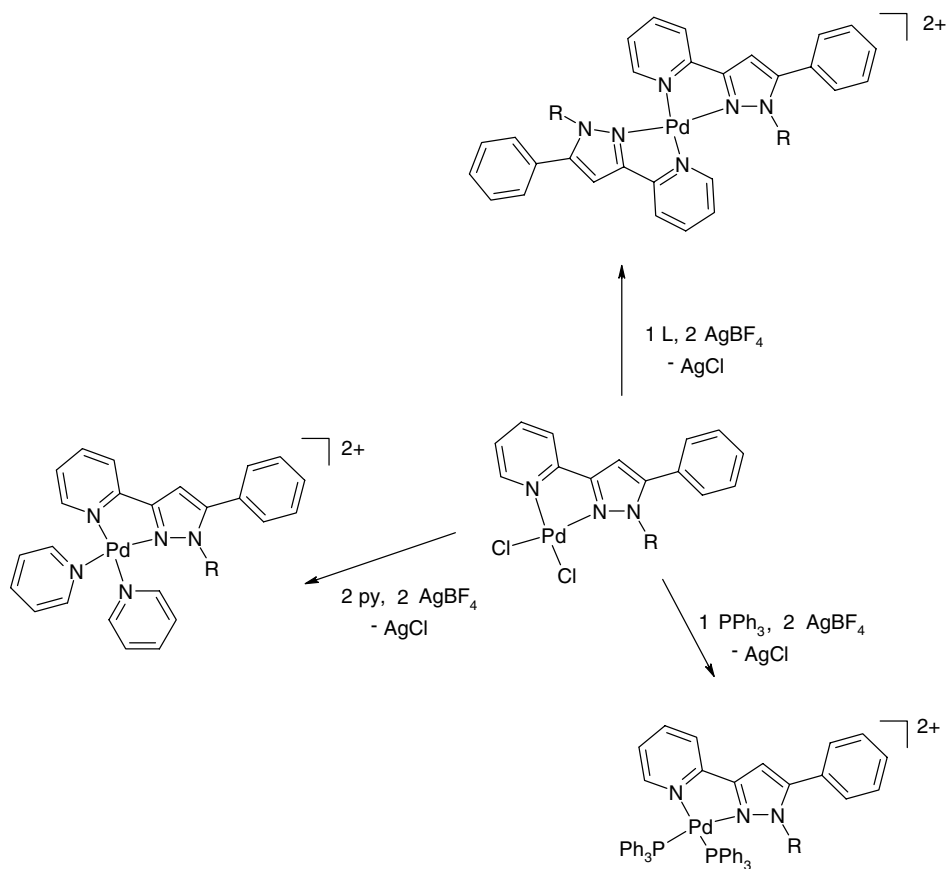


Fig. 4. Ortep drawing of the complex $[PtCl_2(L^1)]$ (3), viewed in projection along the stacking axis. Hydrogen atoms are not shown.



Scheme 1.

with 2:1 electrolytes. The range of conductivity values for 10^{-3} M solutions of 2:1 electrolyte compounds in acetone is between 160 and $200 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [26,27]. The positive ionisation spectra ([5]–[10](BPh₄)₂) complexes gave peaks with values of 604 (44%) [5]²⁺, 772 (9%) [6]²⁺, 537 (12%) [7]²⁺, 622 (8%) [8]²⁺ (molecular peaks of the cation). In the spectra of [9]²⁺ and [10]²⁺, the molecular peaks 879 and 963, respectively, were observed in an intensity lower than 1%. But the ES(+)-MS does show many fragmentation peaks, thus confirming the existence of the species.

IR spectra of [5]–[6](BPh₄)₂, the bands ($\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ and $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$) again decrease the frequency with respect to the free ligands [19] and also with respect to the dichlorocomplexes.

IR spectra of [7]–[8](BPh₄)₂ presents a bands attributable to ($\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{py}}$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$), and ($\delta(\text{C}=\text{C})_{\text{py}}$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{py}}$) at 1611 and 1451 cm^{-1} , respectively. IR spectra of [5]–[10](BPh₄)₂ present bands that were assigned to $\nu(\text{B}-\text{C})$ at 612 cm^{-1} .

The IR spectra of the complexes between 600 and 100 cm^{-1} region were also studied [28,35]. In all cases, they show bands attributable to $\nu(\text{Pd}-\text{N})$ between 449 and 471 cm^{-1} . Bands attributable to $\nu(\text{Pd}-\text{P})$ at 341 cm^{-1} for [9](BPh₄)₂ and 344 cm^{-1} for [10](BPh₄)₂ were also assigned.

¹H NMR and ¹³C{¹H} NMR spectra for complexes [5]–[10](BPh₄)₂ were recorded in CDCl₃ and CD₂Cl₂, respectively. ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra corroborate the obtaining of these complexes. HMQC spectra were used to assign signals of ¹H and ¹³C spectra to most H and C atoms of complexes. NMR data are reported in Section 2.

The ³¹P{¹H} NMR spectra in CD₂Cl₂ for [9]–[10](BPh₄)₂ complexes consist of broad signals (sometimes overlapping) with chemical shifts in the usual range for palladium(II) complexes (35.1, 34.8 for [9]²⁺, and 33.9, 33.5 for [10]²⁺), correspond to PPh₃, indicating that the two PPh₃ groups are non-equivalent.

4. Conclusions

The reaction of the ligands 2-(1-ethyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L¹) and 2-(1-octyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L²) with [MCl₂(CH₃CN)₂] (M = Pd(II), Pt(II)) gives *cis*-[MCl₂(L)] compounds. The [PdCl₂(L)] (L = L¹, L²) with excess of ligand (L), pyridine (py) and triphenylphosphine (PPh₃) in the presence of AgBF₄ and NaBPh₄ forms ionic Pd(II) complexes with the formulas [Pd(L)₂](BPh₄)₂, [Pd(L)(py)₂](BPh₄)₂ and [Pd(L)(PPh₃)₂](BPh₄)₂. Elemental analyses, conductivity measurements and spectroscopy data are consistent with mononuclear structures, where neutral L pyrazole ligands coordinate the metal centre in a bidentate form. To confirm the presence of those ionic species, we recorded positive and negative electrospray mass spectra. The X-ray structures of the compounds [PdCl₂(L²)] (2) and [PtCl₂(L¹)] (3) show a square planar coordination of metal with one bidentate L neutral ligand and two chlorine ligands in a *cis* disposition. In complex 3, a π - π stacking of pairs of molecules is also

observed. The presence of a pendant alkyl arm in the ligands increases significantly the solubility of complexes in organic solvents, which is essential in homogeneous catalysis.

5. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analyses have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC reference number 266676 for compound [PdCl₂(L²)] (2) and 266677 for compound [PtCl₂(L¹)] (3). Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223 336 033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Acknowledgement

Support by the Spanish *Ministerio de Educación y Cultura* (Project BQU2003-03582) is gratefully acknowledged.

References

- [1] R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.* 203 (2000) 151.
- [2] G. La Monica, G.A. Arduozzoia, *Prog. Inorg. Chem.* 46 (1997) 151.
- [3] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 93 (1993) 943.
- [4] S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* 34 (1986) 115.
- [5] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 72 (1972) 497.
- [6] J. Casabó, J. Pons, K.S. Siddiqi, F. Teixidor, E. Molins, C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) 1401.
- [7] J. Pons, X. López, E. Benet, J. Casabó, F. Teixidor, F.J. Sánchez, *Polyhedron* 9 (1990) 2839.
- [8] J. Pons, X. López, J. Casabó, F. Teixidor, A. Caubet, J. Rius, C. Miravittles, *Inorg. Chim. Acta* 195 (1992) 61.
- [9] J. Pons, F.J. Sánchez, A. Labarta, J. Casabó, F. Teixidor, A. Caubet, *Inorg. Chim. Acta* 208 (1993) 167.
- [10] A. Chadghan, J. Pons, A. Caubet, J. Casabó, J. Ros, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, *Polyhedron* 19 (2000) 855.
- [11] J. Pons, A. Chadghan, J. Casabó, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* 3 (2000) 296.
- [12] J. Pons, A. Chadghan, J. Casabó, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Polyhedron* 20 (2001) 1029.
- [13] J. Pons, A. Chadghan, J. Casabó, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, J. Ros, *Polyhedron* 20 (2001) 2531.
- [14] J. Pons, A. Chadghan, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* 4 (2001) 610.
- [15] J. Pons, A. Chadghan, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 324 (2001) 342.
- [16] J. Pons, F.J. Sanchez, J. Casabó, J. Rius, A. Alvarez-Larena, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* 5 (2002) 130.
- [17] J. Pons, F.J. Sanchez, J. Casabó, A. Alvarez-Larena, J.F. Piniella, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 833.
- [18] J.A. Perez, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 617.
- [19] V. Montoya, J. Pons, V. Branchadell, J. Ros, *Tetrahedron*, in press.
- [20] V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 2312.
- [21] V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 2763.
- [22] S. Komiyama, *Synthesis of Organometallic Compounds: A Practice Guide*, Ed. Board, New York, USA, 1997.
- [23] F.P. Fanizzi, F.P. Intini, L. Maresca, G. Natile, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990) 199.
- [24] G.M. Sheldrick, *SHELXS97*. Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, 1997.

- [25] G.M. Sheldrick, SHELXL97. Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [26] W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [27] L.K. Thompson, F.L. Lee, E.J. Gabe, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 39.
- [28] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., Wiley, New York, USA, 1986.
- [29] M.D. Ward, J.S. Fleming, E. Psillakis, J.C. Jeffery, J.A. McCleverty, *Acta Crystallogr., Sect. C* 54 (1998) 609.
- [30] D.A. House, P.J. Steel, A.A. Watson, *Aust. J. Chem.* 39 (1986) 1525.
- [31] P.J. Steel, *Acta Crystallogr., Sect. C* 39 (1983) 1623.
- [32] F.H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* 8 (1993) 31.
- [33] S.A. Willison, H. Jude, R.M. Antonelli, J.M. Rennekamp, N.A. Eckert, J.A.K. Bauer, W.B. Connink, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2548.
- [34] T. Yajima, G. Maccarrone, M. Takani, A. Contino, G. Arena, R. Takamido, M. Hanaki, Y. Funahashi, A. Odani, O. Yamauchi, *Chem. Eur. J.* (2003) 3341.
- [35] R.J.H. Clark, G. Natile, U. Belluco, L. Cattalini, C. Filippin, *J. Chem. Soc. A* (1970) 659.

Anexo

Artículos posteriores a la Comisión de Doctorado del 20 de Abril de 2006

Artículo 5. “Pd(II) complexes containing N-alkyl-3-pyridine-5-trifluoromethylpyrazole ligands: Synthesis, NMR studies and X-ray crystal structures”. Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; García-Anton, Jordi, Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. Inorganica Chimica Acta. Aceptado

Artículo 6. “New η^3 -allylpalladium complexes with pyridilpyrazole ligands: Synthesis, characterisation and study of the apparent Allyl rotation.”. Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Solans, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. En preparación

Artículo 7. “Highly active Pd(II) Catalyst with pyridilpyrazole ligands for the Heck Reaction. Mechanistic studies”. Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; García-Anton, Xavier; Font-Bardia, Mercè, Ros, Josep. En preparación

Accepted Manuscript

Pd(II) complexes containing *N*-alkyl-3-pyridine-5-trifluoromethyl pyrazole ligands: Synthesis, NMR studies and X-ray crystal structures

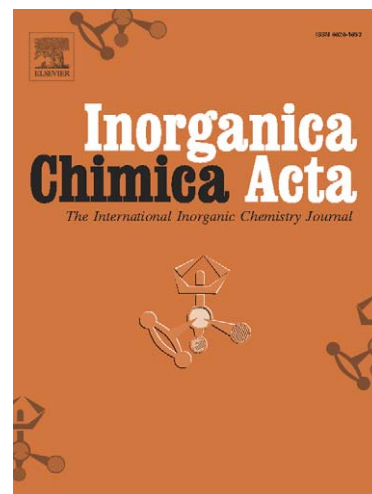
Vanessa Montoya, Josefina Pons, Jordi Garcia-Antón, Xavier Solans, Mercè Font-Bardia, Josep Ros

PII: S0020-1693(06)00632-3
DOI: [10.1016/j.ica.2006.08.058](https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.058)
Reference: ICA 11408

To appear in: *Inorganica Chimica Acta*

Received Date: 10 February 2006
Accepted Date: 3 August 2006

Please cite this article as: V. Montoya, J. Pons, J. Garcia-Antón, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, Pd(II) complexes containing *N*-alkyl-3-pyridine-5-trifluoromethyl pyrazole ligands: Synthesis, NMR studies and X-ray crystal structures, *Inorganica Chimica Acta* (2006), doi: [10.1016/j.ica.2006.08.058](https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.058)



This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

Submitted to Inorganica Chimica Acta
Proof to Dra. J. Pons
Departament de Química
Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona
08193-Bellaterra-Cerdanyola, Barcelona
Spain
Fax: 34-93 581 31 01
e-mail: Josefina.Pons@uab.es

Pd(II) complexes containing *N*-alkyl-3-pyridine-5-trifluoromethyl pyrazole ligands: synthesis, NMR studies and X-ray crystal structures

Vanessa MONTOYA^a, Josefina PONS^{a*}, Jordi Garcia-Antón^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

Keywords: 1,3,5-Pyrazole derived ligands; 5-Trifluoromethylpyrazole; Palladium complexes; Crystal structure.

Abstract

Palladium [PdCl₂(L)] complexes with *N*-alkylpyridylpyrazole derived ligands [2-(5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L¹), 2-(1-ethyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L²), 2-(1-octyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L³), and 2-(3-pyridin-2-yl-5-trifluoromethyl-pyrazol-1-yl)ethanol (L⁴) were synthesised. The crystal and molecular structures of [PdCl₂(L)] (L = L², L³, L⁴) were resolved by X-ray diffraction, and consist of monomeric *cis*-[PdCl₂(L)] molecules. The palladium centre has a typical square-planar geometry, with a slight tetrahedral distortion. The tetra-coordinate metal atom is bonded to one pyridinic nitrogen, one pyrazolic nitrogen and two chlorine ligands in *cis* disposition. Reaction of L (L², L⁴) with [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂, in the ratio 1M:2L, gave complexes [Pd(L)]₂(BF₄)₂. Treatment of [PdCl₂(L)] (L = L², L⁴) with NaBF₄ and pyridine (py) and treatment of the same complexes with AgBF₄ and triphenylphosphine (PPh₃) yielded [Pd(L)(py)₂](BF₄)₂ and [Pd(L)(PPh₃)₂](BF₄)₂ complexes, respectively. Finally, reaction of [PdCl₂(L⁴)] with one equivalent of AgBF₄ yields [PdCl(L⁴)](BF₄).

1. Introduction

Fluorinated ligands play an important role in many applications [1-4]. Trifluoromethyl-substituted heterocycles often show biological activity [5,6] and much current research is focused on the development of methods for the regioselective synthesis of such compounds [7]. Strategically positioned fluorine in heterocyclic compounds, especially those containing trifluoromethyl groups, plays an important role in medicines and agrochemicals [6,8-12]. Trifluoromethyl-substituted five-membered heterocycles have received considerable attention in the literature [13], in particular, studies on the synthesis of trifluoromethyl-substituted pyrazoles and isoxazoles [14-26]. Main fluorine-containing pyrazoles manifest herbicidal, fungicidal, analgesic, and antiphlogistic properties [27,28]. In particular, 5-aryl-3-trifluoromethylpyrazoles are selective inhibitors of cyclooxygenase and used for treatment of rheumatoid arthritis and osteoarthritis [29,30].

In recent years, we have developed general synthesis of 1,3,5-substituted pyrazole derived ligands yield, and focused the research on the development of methods for regioselective synthesis [31]. We have also studied the reactivity of the ligands with Pd(II) and Pt(II) compounds [32-34]. In continuation of our investigations, we describe here the syntheses and structures of eleven new 1,3,5-substituted pyrazole derivatives of Pd(II), as it well know, Pd(II) exhibit a very rich coordination chemistry and their catalytic properties have attracted much attention. In particular, we report the reaction of the published ligands: 2-(5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L^1) [35, 36], 2-(1-ethyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L^2) [31], and 2-(1-octyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L^3) [31,36] ligands (Figure 1) with $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ yielding $[PdCl_2(L)]$ ($L = L^1$ (**1**), L^2 (**2**), and L^3 (**3**)) compounds. Also, it is prepared and characterised a new 1,3,5-substituted pyrazole derived ligand containing alcohol functionality (2-(3-pyridyn-2-yl-5-trifluoromethyl-pyrazole-1-yl)ethanol (L^4)) (Scheme 1) for studying a possible intramolecular coordination of the alcohol group. For this it is reported the reaction of the last ligand with $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$

yielding $[\text{PdCl}_2(\text{L}^4)]$ (**4**). The complexes $[\text{Pd}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{L} = \text{L}^2$ (**5**), L^4 (**6**)) were obtained by reaction of $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ with the corresponding ligand. Treatment of $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{L}^2$ and L^4) with pyridine (py) and triphenylphosphine (PPh_3) yielded $[\text{Pd}(\text{L})(\text{py})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{L} = \text{L}^2$ (**7**), $\text{L} = \text{L}^4$ (**8**)), and $[\text{Pd}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{L} = \text{L}^2$ (**9**), $\text{L} = \text{L}^4$ (**10**)), respectively. Finally, the reaction of $[\text{PdCl}_2(\text{L}^4)]$ with AgBF_4 yielded $[\text{PdCl}(\text{L}^4)](\text{BF}_4)$ (**11**) complex (Scheme 2). NMR studies and X-ray crystal structures of **2-4** are also presented.

2. Experimental

2.1. General Methods

Standard Schlenk techniques were employed throughout the synthesis using a double manifold vacuum line with high purity dry nitrogen. All reagents were commercial grade materials and were used without further purification. All solvents were dried and distilled by standard methods. The elemental analyses (C, H, N) were carried out by the staff of the Chemical Analyses Service of the Universitat de Barcelona on a Carlo Erba CHNS EA-1108 instrument. Conductivity measurements were performed at room temperature (r.t.) in 10^{-3} M acetone employing a Crison, micro CM 2200 conductimeter. Infrared spectra were run on a Perkin-Elmer FT spectrophotometer series 2000 cm^{-1} as NaCl, KBr pellets or polyethylene films in the range 4000-100 cm^{-1} under a nitrogen atmosphere. The ^1H NMR, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR, HMQC and NOESY spectra were run on a NMR-FT Bruker 250 MHz instrument. ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR chemical shifts () were determined relative to internal TMS and are given in ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR and $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR chemical shifts are relative to external 85% H_3PO_4 for $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR and 10% of CFCl_3 for $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR and shifts are given in ppm. Mass spectra were obtained with an Esquire 3000 ion trap mass spectrometer from Bruker Daltonics.

The synthesis of 2-(5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (**L**¹) [35,36], 2-(1-ethyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (**L**²) [31], 2-(1-octyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-

3-yl)pyridine (L^3) [31,36], were prepared according to the published methods (Figure 1).

Samples of $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ [37] were prepared as described in the literature.

2.2 Synthesis of the ligand: 2-(3-pyridin-2-yl-5-trifluoromethyl-pyrazol-1-yl)ethanol (L^4)
 4,4,4-trifluoro-1-pyridin-2-yl-butane-1,3-dione (14.24 mmol; 3.09 g) was dissolved in ethanol (50 ml). To this solution 2-hydroxyethylhydrazine (14.24 mmol; 1.08 g) was added and the mixture was stirred and heated for 15 h at room temperature. After removing the solvent under *vacuum*, the product was extracted from the oily residue with $H_2O/CHCl_3$. The collected organic layers were dried with anhydrous sodium sulphate and removed under *vacuum*. Purification was done by silica column chromatography using ethyl acetate. The ligand is obtained as yellow oil.

L^4 : Yield: 80 % (2.93 g). $C_{11}H_{10}F_3N_3O$ (257.0). *Anal. Calc.* C, 51.36, H, 3.89, N, 16.34. Found: C, 51.34, H, 4.18, N, 16.56 %. **IR:** (NaCl, cm^{-1}) 3387 $\nu(O-H)$, 3062 $\nu(C-H)_{ar}$, 2959 $\nu(C-H)_{al}$, 1590, 1572, $\nu((C=C), \nu(C=N))_{ar}$, 1453, 1418 $\delta((C=C), \delta(C=N))_{ar}$, 1270 $\nu(C-F)$, 788 $\delta(C-H)_{oop}$. **MS (ESI):** m/z (%) 280.0 $[M+Na^+]$ (100%), 258.0 $[MH^+]$ (13%). **1H NMR** ($CDCl_3$ solution, 250 MHz) δ : 8.65 (1H, ddd, $^3J = 4.84$ Hz, $^4J = 1.79$ Hz, $^5J = 0.90$ Hz, H_1), 7.88 (1H, td, $^3J = 7.70$ Hz, $^4J = 1.79$ Hz, H_3), 7.65 (1H, ddd, $^3J = 7.70$ Hz, $^4J = 1.07$ Hz, $^5J = 0.90$ Hz, H_4), 7.40 (1H, ddd, $^3J = 7.70$ Hz, $^3J = 4.84$ Hz, $^4J = 1.07$ Hz, H_2), 6.81 (1H, s, H_5), 5.72 (1H, br, OH), 4.68 (2H, t, $^3J = 4.83$ Hz, pz- CH_2-CH_2-OH), 4.14 (2H, t, $^3J = 4.83$ Hz, pz- CH_2-CH_2-OH) ppm. **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$ solution, 63 MHz) δ : 149.1 (C_1), 148.0 (C_6), 143.6 (C_7), 142.3 (q, $^2J = 38.4$ Hz, C_8), 138.5 (C_3), 124.4, 124.3 (C_2, C_4), 122.0 (q, $^1J = 178.5$ Hz, CF_3), 105.3 (q, $^3J = 2.4$ Hz, C_5), 62.8 (pz- CH_2-CH_2-OH), 53.8 (pz- CH_2-CH_2-OH) ppm. **$^{19}F\{^1H\}$ NMR** ($CDCl_3$ solution, 235 MHz) δ : -62.6 (s, CF_3)

2.3 Synthesis of the complexes

2.3.1 Complexes [PdCl₂(L)](L = L¹(1), L²(2), L³(3), L⁴(4))

The corresponding ligand (0.31 mmol: L¹, 0.066 g; L², 0.075 g; L³, 0.101 g; L⁴, 0.080 g)

dissolved in dry acetonitrile (20 ml) was added to a solution of [PdCl₂(CH₃CN)₂] (0.31 mmol; 0.080 g) in dry acetonitrile (20 ml). The resulting solution was stirred at room temperature for 4 h. The solution was concentrated until a crystalline precipitate appeared. The complex precipitates as orange needles. The solid was filtered off, washed with the diethyl ether (5 ml) and dried under *vacuum*.

1: Yield: 47 % (0.057 g). **C₉H₆Cl₂F₃N₃Pd** (390.3). *Anal. Calc.* C, 27.67, H, 1.54, N, 10.76.

Found: C, 27.57, H, 1.47, N, 10.63 %. **Conductivity** (⁻¹cm²mol⁻¹, 1.0x10⁻³ M in acetone):

12.06. **IR:** (KBr, cm⁻¹) 3105 ν(N-H), 3020 ν(C-H)_{ar}, 2960 ν(C-H)_{al}, 1617 ν((C=C), ν(C=N))_{ar},

1468 δ((C=C), δ(C=N))_{ar}, 1257 ν(C-F), 794, 771 δ(C-H)_{oop}; (polyethylene, cm⁻¹): 427 ν(Pd-

N), 363, 338 ν(Pd-Cl). **¹H NMR** (acetone-*d*₆ solution, 250 MHz) δ: 11.21 (1H, br, NH), 10.03

(1H, ddd, ³J = 4.48 Hz, ⁴J = 1.43 Hz, ⁵J = 0.71 Hz, H₁), 8.12 (1H, td, ³J = 7.52 Hz, ⁴J = 1.43

Hz, H₃), 7.95 (1H, ddd, ³J = 7.52 Hz, ⁴J = 1.61 Hz, ⁵J = 0.71 Hz, H₄), 7.48 (1H, ddd, ³J =

7.52 Hz, ³J = 4.48 Hz, ⁴J = 1.61 Hz, H₂), 7.11 (1H, s, H₅) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (acetone-*d*₆

solution, 63 MHz) δ: 152.8 (C₆), 151.1 (C₇), 150.6 (C₁), 141.5 (C₃), 133.7 (q, ²J = 47.5 Hz,

C₈), 126.1 (C₂), 123.0 (C₄), 122.6 (q, ¹J = 161.5 Hz, CF₃), 105.6 (q, ³J = 2.4 Hz, C₅) ppm.

¹⁹F{¹H} NMR (CDCl₃ solution, 235 MHz) δ: -61.6 (s, CF₃) ppm.

2: Yield: 55 % (0.071 g). **C₁₁H₁₀Cl₂F₃N₃Pd** (418.3). *Anal. Calc.* C, 31.57, H, 2.39, N, 10.04.

Found: C, 31.99, H, 2.36, N, 10.21 %. **Conductivity** (⁻¹cm²mol⁻¹, 9.6x10⁻⁴ M in acetone):

1.25. **IR:** (KBr, cm⁻¹) 3030 ν(C-H)_{ar}, 2939 ν(C-H)_{al}, 1618, 1564 ν((C=C), ν(C=N))_{ar}, 1449,

1439 δ((C=C), δ(C=N))_{ar}, 1277 ν(C-F), 780 δ(C-H)_{oop}; (polyethylene, cm⁻¹): 430 ν(Pd-N),

358, 337 ν(Pd-Cl). **¹H NMR** (CD₂Cl₂ solution, 250 MHz) δ: 9.32 (1H, dd, ³J = 4.47 Hz, ⁴J =

1.62 Hz H_1), 8.09 (1H, td, $^3J = 7.53$ Hz, $^4J = 1.62$ Hz, H_3), 7.78 (1H, d, $^3J = 7.53$ Hz, H_4), 7.55 (1H, dd, $^3J = 7.53$, $^3J = 4.47$ Hz, H_2), 7.18 (1H, s, H_5), 5.07 (2H, q, $^3J = 7.34$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.56 (3H, t, $^3J = 7.34$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 152.4 (C_6), 151.0 (C_1), 150.1 (C_7), 140.9 (C_3), 135.5 (q, $^2J = 42.2$ Hz, C_8), 125.9 (C_2), 122.1 (C_4), 118.2 (q, $^1J = 177.5$ Hz, CF_3), 105.7 (q, $^3J = 2.9$ Hz, C_5), 48.2 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 16.8 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 solution, 235 MHz) δ : -61.7 (s, CF_3) ppm.

3: Yield: 63 % (0.098 g). $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_3\text{Pd}$ (502.7). *Anal. Calc.* C, 40.62, H, 4.41, N, 8.36. Found: C, 40.72, H, 4.23, N, 8.45 %. **Conductivity** ($^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 9.9×10^{-4} M in acetone): 2.08. **IR:** (KBr, cm^{-1}) 3068 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2923 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1617, 1565 $\nu((\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$, 1458 $\delta((\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$, 1277 $\nu(\text{C-F})$, 775 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$; (polyethylene, cm^{-1}): 428 $\nu(\text{Pd-N})$, 356, 338 $\nu(\text{Pd-Cl})$. ^1H NMR (CD_2Cl_2 solution, 250 MHz) δ : 9.30 (1H, ddd, $^3J = 5.73$ Hz, $^4J = 1.62$ Hz, $^5J = 0.72$ Hz, H_1), 8.10 (1H, td, $^3J = 7.70$ Hz, $^4J = 1.62$ Hz, H_3), 7.79 (1H, ddd, $^3J = 7.70$ Hz, $^4J = 1.43$ Hz, $^5J = 0.72$ Hz, H_4), 7.54 (1H, ddd, $^3J = 7.70$ Hz, $^3J = 5.73$ Hz, $^4J = 1.43$ Hz, H_2), 7.19 (1H, s, H_5), 4.93 (2H, t, $^3J = 8.06$ Hz, $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$), 2.00 (2H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$), 1.38-1.32 (10H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$), 0.92 (3H, t, $^3J = 6.98$ Hz, $(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 152.3 (C_6), 150.9 (C_1), 150.2 (C_7), 140.9 (C_3), 136.3 (q, $^2J = 41.3$ Hz, C_8), 125.8 (C_2), 122.1 (C_4), 121.2 (q, $^1J = 173.7$ Hz, CF_3), 105.6 (q, $^3J = 2.9$ Hz, C_5), 52.6 ($\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$), 32.1-23.0 ($\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$), 14.2 ($(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$) ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 solution, 235 MHz) δ : -61.5 (s, CF_3) ppm.

4: Yield: 71 % (0.095 g). $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_3\text{OPd}$ (434.3). *Anal. Calc.* C, 30.39, H, 2.32, N, 9.66. Found: C, 30.24, H, 2.44, N, 9.63 %. **Conductivity** ($^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 9.2×10^{-4} M in acetone): 5.62. **IR:** (KBr, cm^{-1}) 3467 $\nu(\text{O-H})$, 3104 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2955 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1611 $\nu((\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$, 1458 $\delta((\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$, 1270 $\nu(\text{C-F})$, 781 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$; (polyethylene, cm^{-1}): 423 $\nu(\text{Pd-N})$, 350, 334

$\nu(\text{Pd-Cl})$. $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 solution, 250 MHz) δ : 9.33 (1H, ddd, $^3J = 5.91$ Hz, $^4J = 1.43$ Hz, $^5J = 1.07$ Hz, H_1), 8.11 (1H, td, $^3J = 7.70$ Hz, $^4J = 1.43$ Hz, H_3), 7.79 (1H, ddd, $^3J = 7.70$ Hz, $^4J = 1.47$ Hz, $^3J = 1.07$ Hz H_4), 7.56 (1H, ddd, $^3J = 7.70$ Hz, $^3J = 5.91$ Hz, $^4J = 1.47$ Hz, H_2), 7.23 (1H, s, H_5), 5.17 (2H, t, $^3J = 8.06$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$), 4.06 (2H, t, $^3J = 8.06$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$), 2.97 (1H, br, OH) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 solution, 63 MHz) δ : 153.3 (C_6), 151.4 (C_7), 150.4 (C_1), 141.6 (C_3), 133.1 (q, $^2J = 40.4$ Hz, C_8), 126.0 (C_2), 123.1 (C_4), 120.3 (q, $^1J = 173.7$ Hz, CF_3), 106.7 (q, $^3J = 2.9$ Hz, C_5), 61.6 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$), 54.1 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$) ppm. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 solution, 235 MHz) δ : -60.2 (s, CF_3) ppm.

2.3.2 Complexes $[\text{Pd}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{L} = \text{L}^2(\mathbf{5})$, $\text{L}^4(\mathbf{6})$)

To a solution of (0.14 mmol, 0.062 g) of $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in 15 ml of acetonitrile (cooled in an ice-water bath) was added the corresponding ligand (0.28 mmol: L^2 , 0.067 g; L^4 , 0.072 g) in 10 ml of the same solvent. The pale yellow solution turned orange. The solution was stirred for one hour at 0°C and after stirring the solution at room temperature overnight; the solvent was removed under reduced pressure. The orange solid that was obtained was washed twice with diethyl ether (5 ml) and dried under *vacuum*.

5: Yield: 47% (0.050 g). $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{F}_{14}\text{N}_6\text{Pd}$ (762.4). *Anal. Calc.* C, 34.66, H, 2.64, N, 11.02. Found: C, 34.88, H, 2.71, N, 11.22 %. **Conductivity** ($^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 9.2×10^{-4} M in acetone): 177.1. **IR:** (KBr, cm^{-1}) 3103 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2944 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1667, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$, 1438 $\delta(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$, 1276 $\nu(\text{C-F})$, 1060 $\nu(\text{B-F})$, 777 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$; (polyethylene, cm^{-1}): 522 $\nu(\text{Pd-N})$. $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 solution, 250 MHz) δ : 8.96 (1H, dd, $^3J = 6.1$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz H_1), 8.56 (1H, td, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, H_3), 8.39 (1H, dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz H_4), 7.93 (1H, ddd, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 6.1$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, H_2), 7.51 (1H, s, H_5), 4.49 (2H, q, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.19 (3H, t, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2CH_3) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 solution, 63 MHz) δ : 151.9 (C_6), 151.5 (C_1), 151.2 (C_7), 143.4 (C_3), 135.8 (q, $^2J = 51.3$ Hz, C_8), 127.7 (C_2),

124.1 (C_4), 122.1 (q, $^1J = 178.5$ Hz, CF_3), 107.8 (q, $^3J = 2.9$ Hz, C_5), 48.0 (CH_2-CH_3), 15.1 (CH_2-CH_3) ppm. $^{19}F\{^1H\}$ NMR (acetone- d_6 solution, 235 MHz) δ : -61.3 (s, CF_3), -151.5 (s, BF_4) ppm. MS (%) = 588.9 (56%) $[Pd(L^2)_2]^{2+}$, 214.0 (100%) $[HL^2-CH_2CH_3]^+$

6: Yield: 52% (0.058 g). $C_{22}H_{20}B_2F_{14}N_6O_2Pd$ (794.4). Anal. Calc. C, 33.25, H, 2.52, N, 10.58. Found: C, 33.24, H, 2.81, N, 10.42 %. Conductivity ($^{-1}cm^2mol^{-1}$, 1.0×10^{-3} M in acetone): 163.9. IR: (KBr, cm^{-1}) 3420 $\nu(O-H)$, 3103 $\nu(C-H)_{ar}$, 2942 $\nu(C-H)_{al}$, 1661, 1610 $\nu((C=C), \nu(C=N))_{ar}$, 1447 $\delta((C=C), \delta(C=N))_{ar}$, 1271 $\nu(C-F)$, 1061 $\nu(B-F)$, 779 $\delta(C-H)_{oop}$; (polyethylene, cm^{-1}): 523 $\nu(Pd-N)$. 1H NMR (CD_2Cl_2 solution, 250 MHz) δ : 9.18 (1H, ddd, $^3J = 5.02$ Hz, $^4J = 1.79$ Hz, $^5J = 1.07$ Hz, H_1), 8.63 (1H, td, $^3J = 8.06$ Hz, $^4J = 1.79$ Hz, H_3), 8.12 (1H, d, $^3J = 8.06$ Hz, H_4), 8.04 (1H, dd, $^3J = 8.06$ Hz, $^3J = 5.02$ Hz, H_2), 7.13 (1H, s, H_5), 4.62 (2H, t, $^3J = 4.48$ Hz, CH_2-CH_2OH), 4.38 (2H, t, $^3J = 4.48$ Hz, CH_2-CH_2OH) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (acetone- d_6 , 63 MHz) δ : 152.4 (C_6), 150.9 (C_7), 150.1 (C_1), 141.8 (C_3), 137.9 (q, $^2J = 41.0$ Hz, C_8), 124.0 (C_2), 121.4 (C_4), 119.5 (q, $^1J = 169.2$ Hz, CF_3), 106.6 (q, $^3J = 2.6$ Hz, C_5), 61.1 (CH_2-CH_2OH), 54.6 (CH_2-CH_2OH) ppm. $^{19}F\{^1H\}$ NMR (acetone- d_6 solution, 235 MHz) δ : -60.5 (s, CF_3), -151.5 (s, BF_4) ppm. MS (%) = 619.1 (76%) $[Pd(L^4)_2-H]^+$, 258.0 (100%) $[L^4+H]^+$

2.3.3 Complexes $[Pd(L)(py)_2](BF_4)_2$ ($L = L^2(7), L^4(8)$)

A solution of **2** (0.14 mmol, 0.058g) or **4** (0.14 mmol, 0.061g) was dissolved in a mixture of $CH_2Cl_2/MeOH$ (1:1) (20 ml). (0.28 mmol, 0.022g) of pyridine was then added, followed immediately by a solution of $NaBF_4$ (0.28 mmol, 0.054g) in methanol (2ml). After 1 hour the orange solution turned yellow and then the solvent was evaporated on a *vacuum* line. The yellow solid formed was dissolved in CH_2Cl_2 . The $NaCl$ formed in the reaction precipitated and it was filtered off through a Celite pad. The solution was concentrated on a *vacuum* line to

one-fifth of the initial volume. Diethyl ether was added and then a yellow solid precipitated.

This solid was filtered and washed in diethyl ether (5 ml) and dried under *vacuum*.

7: Yield: 50% (0.047 g) $C_{21}H_{20}B_2F_{11}N_5Pd$ (679.4). *Anal. Calc.* C, 37.12, H, 2.97, N, 10.31. Found: C, 37.17, H, 2.97, N, 10.53 %. **Conductivity** ($^{-1}cm^2mol^{-1}$, 9.4×10^{-4} M in acetone): 161.6. **IR:** (KBr, cm^{-1}) 3055 $\nu(C-H)_{ar}$, 2911 $\nu(C-H)_{al}$, 1606 $\nu((C=C), \nu(C=N))_{ar}$, 1452 $\delta((C=C), \delta(C=N))_{ar}$, 1271 $\nu(C-F)$, 1075 $\nu(B-F)$, 738 $\delta(C-H)_{oop}$; (polyethylene, cm^{-1}): 521 $\nu(Pd-N)$. **1H NMR** (acetone- d_6 solution, 250 MHz) δ : 9.36 (1H, d, $^3J = 5.73$ Hz, H_1), 9.12 (2H, d, $^3J = 5.73$ Hz, H_{o-py}), 9.00 (2H, d, $^3J = 5.10$ Hz, H_{o-py}), 8.86 (2H, t, $^3J = 6.27$ Hz, H_{p-py}), 8.30 (1H, t, $^3J = 6.73$ Hz, H_3), 8.10 (4H, m, H_{m-py}), 7.58 (1H, dd, $^3J = 6.73$ Hz, $^3J = 1.25$ Hz H_4), 7.46 (1H, ddd, $^3J = 6.73$ Hz, $^3J = 5.73$ Hz $^4J = 1.25$ Hz, H_2), 7.31 (1H, s, H_5), 4.40 (2H, q, $^3J = 7.34$ Hz, CH_2-CH_3), 1.54 (3H, t, $^3J = 7.34$ Hz, CH_2-CH_3) ppm. **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (acetone- d_6 , 63 MHz) δ : 153.4 (C_6), 152.6 (C_7), 151.4 (C_{o-py}), 151.3 (C_{o-py}), 149.8 (C_1), 139.5 (C_{p-py}), 137.1 (C_3), 132.4 (q, $^2J = 39.4$ Hz, C_8), 125.5 (C_{m-py}), 125.4 (C_{m-py}), 123.5 (C_2), 119.8 (C_4), 120.7 (q, $^1J = 167.7$ Hz, CF_3), 106.1 (q, $^3J = 2.4$ Hz, C_5), 46.91 (CH_2-CH_3), 15.2 (CH_2-CH_3) ppm. **^{19}F NMR** (acetone- d_6 solution, 235 MHz) δ : -60.9 (s, CF_3), -152.4 (s, BF_4) ppm. **MS (%)** = 425.4 (50%) $[Pd(L^2)(py)]^{2+}$, 242.0 (100%) $[L^2+H]^+$

8: Yield: 61% (0.059 g) $C_{21}H_{20}B_2F_{11}N_5OPd$ (695.4). *Anal. Calc.* C, 36.27, H, 2.90, N, 10.07. Found: C, 36.18, H, 2.94, N, 10.04 %. **Conductivity** ($^{-1}cm^2mol^{-1}$, 1.0×10^{-3} M in acetone): 178.6. **IR:** (KBr, cm^{-1}) 3440 $\nu(O-H)$, 3118 $\nu(C-H)_{ar}$, 2933 $\nu(C-H)_{al}$, 1608 $\nu((C=C), \nu(C=N))_{ar}$, 1455 $\delta((C=C), \delta(C=N))_{ar}$, 1277 $\nu(C-F)$, 1062 $\nu(B-F)$, 765 $\delta(C-H)_{oop}$; (polyethylene, cm^{-1}): 522 $\nu(Pd-N)$. **1H NMR** (CD_2Cl_2 solution, 250 MHz) δ : 9.29 (1H, d, $^3J = 5.20$ Hz, H_1), 9.0 (2H, d, $^3J = 5.63$ Hz, H_{o-py}), 8.65 (2H, d, $^3J = 5.98$ Hz, H_{o-py}), 8.21-8.05 (3H, m, H_3, H_{p-py}), 8.00 (4H, t, $^3J = 7.70$ Hz, H_{m-py}), 7.86 (1H, d, $^3J = 8.06$ Hz, H_4), 7.51 (1H, dd, $^3J = 7.70$ Hz, $^3J = 5.20$ Hz

H_2), 7.34 (1H, s, H_5), 4.43 (2H, t, $^3J = 5.55$ Hz, CH_2-CH_2OH), 4.13 (2H, t, $^3J = 5.55$ Hz, CH_2-CH_2OH) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (acetone- d_6 solution, 63 MHz) δ : 152.0 (C_6), 151.2 (C_7), 150.7 (C_{o-py}) 150.3 (C_1), 140.1 (C_{p-py}), 137.5 (C_3), 138.1 (q, $^2J = 36.9$ Hz, C_8), 127.7 (C_{m-py}), 127.5 (C_{m-py}), 124.2 (C_2), 120.7 (C_4), 121.0 (q, $^1J = 170.6$ Hz, CF_3), 106.2 (q, $^3J = 1.9$ Hz, C_5), 60.7 (CH_2-CH_2OH), 54.4 (CH_2-CH_2OH) ppm, ^{19}F NMR (acetone- d_6 solution, 235 MHz) δ : -60.2 (s, CF_3), -151.9 (s, BF_4) ppm. MS (%) = 440.9 (89%) $[Pd(L^4)(py)-H]^+$, 257.9 (100%) $[L^4+H]^+$

2.3.4 Complexes $[Pd(L)(PPh_3)_2](BF_4)_2$ ($L = L^2(9)$, $L^4(10)$)

A solution of **2** (0.13 mmol, 0.054g) or **4** (0.13 mmol, 0.056g) was dissolved in a mixture of CH_2Cl_2 (30 ml), MeOH (10 ml) and CH_3CN (2 ml). Then, a solution of $AgBF_4$ (0.26 mmol, 0.051g) in methanol (2ml) was added. The solution was stirred at room temperature (r.t.) and light protected for 5 min. The orange solution turned yellow and $AgCl$ precipitated. This solid was filtered off through a Celite pad. To this solution (0.26 mmol, 0.068g) of PPh_3 was added. This solution was stirred 5h and concentrated on a vacuum line to one fifth of the initial volume. Diethyl ether was added and then a yellow solid precipitated. This solid was filtered and washed in diethyl ether (5 ml) and dried under *vacuum*.

9: Yield: 45% (0.061 g). $C_{47}H_{40}B_2F_{11}N_3P_2Pd$ (1045.8). *Anal. Calc.* C, 53.98, H, 3.86, N, 4.02. Found: C, 53.86, H, 3.97, N, 4.12 %. **Conductivity** ($^{-1}cm^2mol^{-1}$, 9.6×10^{-4} M in acetone): 179.6. **IR**: (KBr , cm^{-1}) 3056 $\nu(C-H)_{ar}$, 2920 $\nu(C-H)_{al}$, 1607, 1558 $\nu((C=C), \nu(C=N))_{ar}$, 1436 $\delta((C=C), \delta(C=N))_{ar}$, 1275 $\nu(C-F)$, 1047 $\nu(B-F)$, 745 $\delta(C-H)_{oop}$; (polyethylene, cm^{-1}): 521 $\nu(Pd-N)$, 348 $\nu(Pd-P)$. 1H NMR (acetone- d_6 solution, 250 MHz) δ : 8.47 (1H, d, $^3J = 5.73$ Hz, H_1), 8.00-7.16 (33H, m, H_2, H_3, H_4, H_{ph}), 6.84 (1H, s, H_5), 4.52 (2H, q, $^3J = 7.35$ Hz, CH_2-CH_3), 1.17 (3H, t, $^3J = 7.35$ Hz, CH_2-CH_3) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (acetone- d_6 solution, 63 MHz) δ :

154.2(C_1), 150.9(C_6), 148.4 (C_7), 139.9 (C_3), 134.5 (t, ${}^2J_{P-C} = 5.7$, C_o PPh $_3$) 133.6 (q, ${}^2J_{F-C} = 39.8$ Hz, C_8), 131.8 (C_p PPh $_3$), 130.5 (dd, ${}^1J_{P-C} = 130.59$, ${}^3J_{P-C} = 9.6$ C PPh $_3$) 129.2 (t, ${}^3J_{P-C} = 4.3$ Hz, C_m PPh $_3$), 127.1 (C_2), 126.6 (C_4), 124.3 (q, ${}^1J = 169.6$ Hz, CF $_3$), 109.6 (q, ${}^3J = 2.4$ Hz, C_5), 48.5 (CH $_2$ -CH $_3$), 16.1 (CH $_2$ -CH $_3$) ppm. ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 solution, 81 MHz) δ : 36.0 (d, ${}^2J_{P-P} = 7.4$ Hz, PPh $_3$), 33.9 (d, ${}^2J_{P-P} = 7.4$ Hz, PPh $_3$) ppm. ${}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 solution, 235 MHz) δ : -60.8 (s, CF $_3$), -152.1 (s, BF $_4$) ppm. MS (%) = 609.2 (11%) [Pd(L 2)PPh $_3$] $^{2+}$, 262.2 (100%) [PPh $_3$ + H] $^+$, 242 (27%) [L 2 +H] $^+$

10: Yield: 51% (0.070 g) C $_7$ H $_4$ O $_2$ F $_2$ N $_3$ OP $_2$ Pd (1061.8). *Anal. Calc.* C, 53.16, H, 3.80, N, 3.96. Found: C, 53.33, H, 4.00, N, 4.01 %. **Conductivity** ($^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 9.4×10^{-4} M in acetone): 160.0. **IR:** (KBr, cm^{-1}) 3335 ν (O-H), 3057 ν (C-H) $_{\text{ar}}$, 2923 ν (C-H) $_{\text{al}}$, 1601 ν ((C=C), ν (C=N)) $_{\text{ar}}$, 1435 δ ((C=C), δ (C=N)) $_{\text{ar}}$, 1271 ν (C-F), 1055 ν (B-F), 745 δ (C-H) $_{\text{oop}}$; (polyethylene, cm^{-1}): 521 ν (Pd-N), 319 ν (Pd-P). ${}^1\text{H}$ NMR (acetone- d_6 solution, 250 MHz) δ : 8.55 (1H, d, ${}^3J = 5.10$ Hz, H_1), 7.90-7.12 (33H, m, H_2 , H_3 , H_4 , H_{ph}), 6.89 (1H, s, H_5), 4.67 (2H, t, ${}^3J = 5.89$ Hz, CH $_2$ -CH $_2$ OH), 4.13 (2H, t, ${}^3J = 5.89$ Hz, CH $_2$ -CH $_2$ OH) ppm. ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 solution, 63 MHz) δ : 154.1 (C_1), 150.9 (C_6), 150.2 (C_7), 139.9 (C_3), 134.4 (t, ${}^2J_{P-C} = 7.6$, C_o PPh $_3$), 132.1 (C_p PPh $_3$), 131.0 (q, ${}^2J = 42.3$ Hz, C_8), 129.1 (t, ${}^3J_{P-C} = 11.9$ Hz, C_m PPh $_3$), 128.3 (dd, ${}^1J_{P-C} = 82.55$, ${}^3J_{P-C} = 16.6$ C PPh $_3$) 126.9. (C_2), 126.3 (C_4), 121.2 (q, ${}^1J = 173.7$ Hz, CF $_3$), 110.6 (q, ${}^3J = 2.9$ Hz, C_5), 60.3 (CH $_2$ -CH $_2$ OH), 51.4 (CH $_2$ -CH $_2$ OH) ppm. ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 solution, 81 MHz) δ : 36.1 (br, PPh $_3$), 34.3 (br, PPh $_3$) ppm. ${}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (acetone- d_6 solution, 235 MHz) δ : -60.1 (s, CF $_3$), -152.0 (s, BF $_4$) ppm. MS (%) = 640.0 (23%) [Pd(L 4)PPh $_3$ -H] $^+$, 338.0 (100%) [Pd(L 4)-H] $^+$, 257.9 (16%) [L 4 +H] $^+$

2.3.5 Complex [PdCl(L 4)](BF $_4$) (11)

A solution of **4** (0.10 mmol, 0.045g) and AgBF₄ (0.10 mmol, 0.020g) in a mixture of CH₂Cl₂ (30 ml) and MeOH (10 ml) was stirred for 5 min light-protected. The mixture was filtered over Celite, and the filtrate was stirred for 3h. The solvent was removed under reduced pressure. The remaining yellow solid was dissolved in CH₂Cl₂ and precipitated with hexane. This solid was filtered and washed in hexane and dried under *vacuum*.

11: Yield: 30% (0.015 g) C₁₁H₁₀N₃OBF₇ClPd (485.9). *Anal. Calc.* C, 27.19, H, 2.07, N, 8.65. Found: C, 27.00, H, 1.94, N, 8.80 %. **Conductivity** (⁻¹cm²mol⁻¹, 1.0x10⁻³ M in acetone): 103.9. **IR:** (KBr, cm⁻¹) 3528 ν(O-H), 3111 ν(C-H)_{ar}, 2933 ν(C-H)_{al}, 1609 ν((C=C), ν(C=N))_{ar}, 1400 δ((C=C), δ(C=N))_{ar}, 1272 ν(C-F), 1059 ν(B-F), 774 δ(C-H)_{oop}; (polyethylene, cm⁻¹): 522 ν(Pd-N), 429 ν(Pd-O), 359 ν(Pd-Cl). **¹H NMR** (acetone-*d*₆, 250 MHz) δ: 9.17 (1H, d, ³J = 5.56 Hz, H₁), 8.18 (1H, t, ³J = 7.34 Hz, H₃), 7.98 (1H, d, ³J = 7.34 Hz, H₄), 7.59 (1H, dd, ³J = 7.34 Hz, ³J = 5.56 Hz, H₂), 7.51 (1H, s, H₅), 5.01 (2H, t, ³J = 6.58 Hz, CH₂-CH₂OH), 4.54 (1H, br, OH), 4.00 (2H, bt, CH₂-CH₂OH) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (acetone-*d*₆, 63 MHz) δ: 153.1 (C₆), 150.3 (C₁), 148.2 (C₇), 141.6 (C₃), 137.0 (q, ²J = 40.5 Hz, C₈), 127.0 (C₂), 123.1 (C₄), 121.4 (q, ¹J = 175.6 Hz, CF₃), 107.4 (q, ³J = 3.8 Hz, C₅), 61.5 (CH₂-CH₂OH), 54.2 (CH₂-CH₂OH) ppm. **¹⁹F{¹H} NMR** (acetone-*d*₆ solution, 235 MHz) δ: -60.4 (s, CF₃), -152.2 (s, BF₄) ppm. **MS (%)** = 417.8 (100%) [PdCl(L⁴)]⁺, 257.9 (11%) [L⁴+H]⁺

2.4 X-ray crystal structure analyses of complex [PdCl₂(L²)] (**2**), [PdCl₂(L³)] (**3**) and [PdCl₂(L⁴)] (**4**)

Suitable crystals for X-ray diffraction of compounds *cis*-[PdCl₂(L)] (L = L²(**2**), L³(**3**), L⁴(**4**)) were obtained through crystallisation from acetone. Data were collected on a Enraf-Nonius CAD4 four-circle diffractometer using $\theta/2$ scan technique (for **2**) and on a MAR345 diffractometer with a image plate detector (for **3** and **4**). In the three cases the intensities were

collected with graphite monochromatised Mo K α radiation. Unit-cell parameters were determined from automatic centering of 25 reflections ($12 < \theta < 21$) for **2**, 145 reflections ($3 < \theta < 31$) for **3** and 38 reflections ($3 < \theta < 31$) for **4** and refined by least-squares method. 2547 reflections were assumed as observed applying the condition $I > 2\sigma(I)$ for **2**, 3763 for **3** and 3201 for **4**. Three reflections were measured every two hours as orientation and intensity control, significant intensity decay was not observed for **2**. Lorentz-polarisation but no absorption corrections were made.

The three structures were solved by Direct methods, using SHELXS computer program [38] and refined by full-matrix least-squares method with SHELXL97 computer program [39]. 7 H atoms were located from a difference synthesis and refined with overall isotropic temperature factor and 3H atoms were computed and refined, using a riding model for **2**. In **3** and **4** all H atoms were computed and refined using a riding model with an isotropic temperature factor equal to 1.2 times the equivalent temperature factor of the atom, which are linked. The final $R(F)$ factor and $R(F^2)$ values as well as the number of parameters and other details concerning the refinement of the crystal structures are gathered in Table 1.

3. Results and discussion

3.1 Synthesis and spectroscopic properties

The 4,4,4-trifluoro-1-pyridin-2-yl-butane-1,3-dione was prepared by Claisen condensation of trifluoroacetic acid ethyl ester and methyl-2-pyridinecarboxylate [40]. Treatment of 4,4,4-trifluoro-1-pyridin-2-yl-butane-1,3-dione with 2-hydroxyethylhydrazine in ethanol at room temperature gave the 2-(3-pyridin-2-yl-5-trifluoromethyl-pyrazol-1-yl)ethanol ligand (**L**⁴) in 80% yield. No evidence of the formation of the other regioisomer is observed but another organic compound is obtained as an impurity (2-(2-hydroxyethyl)-5-pyridin-2-yl-3-

trifluoromethyl-3,4-dihydro-2H-pyraz-3-ol) (**p**) (Scheme 1). This product is formed because of the difficult elimination of water in the formation of pyrazoles with electron-withdrawing groups as CF₃ [35]. The ratio obtained is 80:20 (**L**⁴: **p**). The presence of the regioisomer **L**⁴ was confirmed by a NOESY experiment because no NOE-interaction between the alkylic chain and the pyridyl group was observed (Figure 2). The ligand (**L**⁴) was identified by ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectroscopy and by other techniques as appropriate. For example, the ¹H NMR spectrum displayed the H₁ pyridine (Figure 1) at δ = 8.65 ppm as a doublet of doublets of doublets (³J = 4.84 Hz, ⁴J = 1.79 Hz and ⁵J = 0.90 Hz), and the H pyrazole at δ = 6.81 ppm. Further support for the structure of **L**⁴ was provided by the ¹³C{¹H} NMR spectrum which contained signals at δ = 149.1-124.3 ppm, δ = 122.0 ppm (¹J_{C-F} = 178.5 Hz), and δ = 105.3 ppm (³J_{C-F} = 2.4 Hz) for C(py), CF₃, and C₅(pz) respectively [41]. Finally, the ¹⁹F{¹H} NMR spectrum showed a signal at δ = -62.6 ppm for the trifluoromethyl group, a chemical shift consistent with those reported for other trifluoromethylpyrazoles [35].

The reaction of the ligands **L**¹-**L**⁴ with [PdCl₂(CH₃CN)₂] gives complexes [PdCl₂(**L**)] (**L** = **L**¹(**1**), **L**²(**2**), **L**³(**3**), **L**⁴(**4**)). The stoichiometries of all complexes are independent of the M/L molar ratio (1M:1L or 1M:2L). The complexes **2-4** are soluble in common organic solvents such as acetone, dichloromethane or methanol, whereas the complex **1** is slightly soluble in these solvents.

Elemental analysis and conductivity measurements confirm the stoichiometries proposed for the compounds. Conductivity measurements of 10⁻³ M samples in acetone (between 1-12 cm² mol⁻¹) show the non-ionic behaviour of the complexes (conductivity values for 10⁻³ M solutions of non-electrolyte complexes in acetone are below 100 cm² mol⁻¹ [42,43]).

The IR spectra in the range 4000-400 cm⁻¹ show that the organic ligands are coordinated to the Pd(II) ions. The most important bands of the pyridine and pyrazole groups [(ν(C=C), (C=N))_{ar}, (δ(C=C), (C=N))_{ar}] increase their frequency, whereas δ(C-H)_{oop} bands decrease their

frequency when they are part of the complexes [31]. The IR spectrum of the complex **1** shows a moderated shift of the $\nu(\text{N-H})$ band to 3105 cm^{-1} , and complex **4** shows an important shift of the $\nu(\text{O-H})$ band to 3467 cm^{-1} [41]. The IR spectra in the region $600\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ show the $\nu(\text{Pd-N})$ bands ($430\text{-}423\text{ cm}^{-1}$). Moreover, the spectra of the complexes display two other bands ($363\text{-}334\text{ cm}^{-1}$) corresponding to $\nu(\text{Pd-Cl})$, which are typical of compounds with a *cis* disposition of the chlorine ligands around the Pd(II) [44].

The ^1H NMR spectrum of complex **1** was recorded in acetone- d_6 and for complexes **2-4** in CD_2Cl_2 , and show the signals of coordinated ligands. The ^1H NMR spectrum of complex **1** presents one broad signal at $\delta = 11.21$ ppm assigned to the $\text{NH}(\text{pz})$ proton, and the complex **4** shows one signal at 2.97 ppm assigned to the OH group [41].

Characteristic bands for the H-5 of the pyrazolyl ring are observed between $7.23\text{-}7.11$ ppm (Fig. 1). The presence of a trifluoromethyl group causes a further downfield shift compared to other *N*-alkylpyridylpyrazole $[\text{PdCl}_2(\text{L}')]$ complexes ($\text{L}' = 1\text{-ethyl-}3,5\text{-bis}(2\text{-pyridyl})\text{pyrazole}$, $1\text{-octyl-}3,5\text{-bis}(2\text{-pyridyl})\text{pyrazole}$, $2\text{-(}1\text{-ethyl-}5\text{-phenyl-}1\text{H-pyrazol-}3\text{-yl)pyridine}$ and $2\text{-(}1\text{-octyl-}5\text{-phenyl-}1\text{H-pyrazol-}3\text{-yl)pyridine}$ ($\Delta\delta = 0.48\text{-}0.03$ ppm)) [33,34].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of complexes **1** and **4** were recorded in acetone- d_6 and in CD_2Cl_2 for complexes **2** and **3**. In the ^{13}C NMR spectra, characteristic signals for the CF_3 groups were observed for **1-4** between $122.6\text{-}118.2$ ppm with C-F couplings between $77.5\text{-}161.5$ Hz.

Signals of the carbon directly attached to the CF_3 group appear between $136.3\text{-}133.1$ ppm with C-F couplings between $47.5\text{-}40.4$ Hz. The pattern of chemical shifts for C-5 are very similar to those reported for $[\text{PdCl}_2(\text{L}')]$ [33,34].

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum showed a signal between -60.2 to -61.7 ppm for the trifluoromethyl group, a chemical shift consistent with those reported for other trifluoromethylpyrazoles [35].

The reaction of two equivalents of L^2 or L^4 with one equivalent of $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ yielded the complexes $[\text{Pd}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{L} = \text{L}^2$ [**5**](BF_4) $_2$, L^4 [**6**](BF_4) $_2$). The proposed

formulas were corroborated by elemental analyses. The positive ionisation spectra of complexes **[5]**-**[6]**(BF₄)₂ gave peaks with values of 588.9 (56%; [Pd(L²)₂]²⁺) and 619.1 (76%; [Pd(L⁴)₂-H]⁺) that confirm the existence of these species.

Conductivity values in acetone are 177.1 and 163.9 ⁻¹cm²mol⁻¹ for complexes **[5]**-**[6]**(BF₄)₂, respectively, in agreement with 2:1 electrolytes. The range of conductivity values for 10⁻³ M solutions of 2:1 electrolyte compounds in acetone is between 160 and 200 ⁻¹cm²mol⁻¹ [42, 43].

In the IR spectra of complexes **[5]**-**[6]**(BF₄)₂, ν((C=C), ν(C=N))_{ar} bands increase the frequency with respect to the free ligands [31,36] and also with respect to [PdCl₂(L)] (L=L², L⁴). Moreover, the IR spectra present bands that were assigned to ν(B-F) at 1060 and 1061 cm⁻¹ and to ν(C-F) at 1276 and 1271 cm⁻¹ for **[5]**(BF₄)₂ and **[6]**(BF₄)₂, respectively. The IR spectra of the complexes between 600-100 cm⁻¹ were also studied. In both cases they showed bands attributable to ν(Pd-N) at 522 and 523 cm⁻¹, for **5** and **6**, respectively [44].

¹H NMR spectra were recorded in CD₂Cl₂ and ¹³C{¹H} NMR spectra in acetone-*d*₆. ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra corroborate the obtaining of the complexes. HMQC spectra were used to assign signals of ¹H and ¹³C spectra of most of the H and C atoms of the complexes. The anti conformation of the isomers **[5]**²⁺ and **[6]**²⁺ was confirmed by NOESY experiments. They show NOE interaction between the pyridyl group (H₁) and the alkylic chain (Figure 3). NMR data are reported in section 2.

Treatment of [PdCl₂(L)] (L= L², L⁴) with NaBF₄ and pyridine (py) and treatment of the same complexes with AgBF₄ and CH₃CN and, after filtration, with triphenylphosphine (PPh₃) yielded [Pd(L)(py)₂](BF₄)₂ (L = L² **[7]**(BF₄)₂, L⁴ **[8]**(BF₄)₂) and [Pd(L)(PPh₃)₂](BF₄)₂ (L = L² **[9]**(BF₄)₂, L⁴ **[10]**(BF₄)₂), respectively. The synthesis of these complexes is different because Pd(II) shows a different affinity to ligands with N or P donor atoms. The favourable “soft-soft” interaction of the phosphorus donor atom with low valent metal centres and the

“borderline-soft-soft” N-Pd interaction have the potential for facile dissociation of nitrogen-coordinating ligands and coordination of other ligands like PPh₃ [45].

The proposed formulas were corroborated by elemental analyses and mass spectrometry. The molecular peaks of the cation were observed in intensity lower than 1% in all cases but these fragmentations confirm the existence of the species. Conductivity measurements in acetone for complexes [7]-[10](BF₄)₂ (between 160.0 and 179.6 cm² mol⁻¹) are in agreement with 2:1 electrolytes [42,43].

The IR spectra of complexes [7]-[10](BF₄)₂ show an increase in the frequency of the (C=C), (C=N)_{ar} bands with respect to the free ligands [31,36]. They also present bands that were assigned to (B-F) between 1075-1047 cm⁻¹ and to (C-F) between 1277-1271 cm⁻¹.

The IR spectra of complexes [7]-[10](BF₄)₂ between the 600-100 cm⁻¹ region have also been studied. In all cases, they show bands attributable to (Pd-N) between 522-521 cm⁻¹. Bands attributable to (Pd-P) at 348 cm⁻¹ for [9](BF₄)₂ and 319 cm⁻¹ for [10](BF₄)₂ were also assigned [44].

¹H NMR and ¹³C{¹H} NMR spectra for complexes [7]-[10](BF₄)₂ were recorded in acetone-*d*₆. ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra corroborate the obtaining of these complexes. HMQC spectra were used to assign signals of most of the H and C atoms. NMR data are reported in section 2. The ¹H NMR and ¹³C{¹H} NMR spectra of [7]-[10](BF₄)₂ show that the two monodentate ligands coordinated to Pd (py and PPh₃) are non-equivalent, and two signals can be observed. The ³¹P{¹H} NMR spectra in acetone-*d*₆ for [9]-[10](BF₄) complexes consist of broad doublet signals with chemical shifts in the usual range for palladium (II) complexes (36.1-33.9 ppm), indicating that both PPh₃ groups are non-equivalent.

Finally, the ¹⁹F{¹H} NMR spectra show signals between -60.1 and -60.9 ppm for the trifluoromethyl groups, chemical shifts consistent with those reported for other trifluoromethylpyrazoles[35]. In these spectra, the signal corresponding to BF₄ (-151.9 to -152.4 ppm) is also observed, confirming the presence of the anion.

The reaction of the complex $[\text{PdCl}_2(\text{L}^4)]$ with one equivalent of AgBF_4 in CH_2Cl_2 yields $[\text{PdCl}(\text{L}^4)](\text{BF}_4)$ [**11**](BF_4) (Scheme 2). The relative instability of late-transition-metal alkoxides provokes the decomposition of this complex at room temperature. This instability has been explained in terms of a mismatch between the “hard” oxygen donor and the “soft” metal acceptor, suggesting an intrinsically lower thermodynamic stability of the Pd-O [46]. The positive ionisation spectrum of complex [**11**](BF_4) gave one peak at 417.8 (100%) $[\text{PdCl}(\text{L}^4)]^+$. The conductivity value in acetone is in agreement with a 1:1 electrolyte nature ($103.9 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). The range of conductivity values for 10^{-3} M solutions for 1:1 electrolyte is between $100\text{-}140 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [42,43].

The IR spectrum of [**11**](BF_4) shows an increase in the frequency of the bands ($\text{C}=\text{C}$), ($\text{C}=\text{N}$)_{ar} with respect to the free ligands [31, 36]. The IR spectrum of [**11**](BF_4) presents bands that were assigned to B-F at 1059 cm^{-1} and to C-F at 1272 cm^{-1} . The IR spectrum of the complex between $600\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$ was also studied [44] and it shows bands attributable to Pd-N at 522 cm^{-1} and to Pd-O at 429 cm^{-1} [44].

The ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra for complex [**11**](BF_4) was recorded in acetone- d_6 . The ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra corroborate the obtaining of this complex. The HMQC spectra were used to assign signals of most of the H and C atoms in the ^1H and ^{13}C spectra of complexes. NMR data are reported in section 2.

The ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of [**11**](BF_4) present similar spectra to those found for the neutral complex (**4**) but a shift of the aromatic pyrazole H-5 to lower fields is observed (7.51 ppm for [**11**](BF_4) with respect to 7.23 ppm for (**4**)). The shift of H_1 to 9.17 ppm for [**11**](BF_4) with respect to 9.33 for [**4**] is also observed.

Finally, the $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum shows a signal at -60.4 ppm for the trifluoromethyl group, comparable to those found for the other complexes in this paper and in the literature [35].

3.2 Crystal and molecular structures of $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ ($\text{L}=\text{L}^2$ (**2**), L^3 (**3**), L^4 (**4**))

Complexes **2**, **3** and **4** appear to be structurally similar, consisting of monomeric *cis*-[PdCl₂(**L**)] (**L**=**L**² (**2**), **L**³ (**3**), **L**⁴ (**4**)) molecules linked by van der Waals forces (Figure 4, Figure 5 and Figure 6, respectively).

The metal atom of each structure is surrounded by an identical *core* composed of one **L** coordinated via one pyrazole nitrogen and one pyridine nitrogen, finishing the coordination of the metal with two chlorine ligands in a *cis* disposition. **L** behaves as a bidentate ligand forming a five-membered metalocycle.

The palladium centre has typical square planar geometry (with slight tetrahedral distortion) in which the largest deviation from the mean coordination plane is - 0.002(4) for **2**, -0.017(5) for **3**, and 0.006(3) Å for **4**. These distortions are lower than in [PdCl₂(**L**⁵)] (**L**⁵ = 2-(1-octyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine) (0.017 Å) [34]

The [PdCl₂(N_{py})(N_{pz})] *core* (containing pyrazole and pyridine nitrogen atoms and terminal chlorine ions in a *cis* disposition) is found in five complexes described in the literature [34, 47-50]. The bond distance Pd-N_{py} is of the same order as Pd-N_{pz} for **2**. However, the bond distances Pd-N_{pz} are clearly longer than those of Pd-N_{py} for **3** and **4**. The Pd-N_{py}, Pd-N_{pz} and Pd-Cl bond lengths in **2**, **3** and **4** are in the range of bond distances found in the literature for similar complexes [34, 47-50]. Selected bond distances and angles for these complexes are gathered on Table 2

The N(1)-Pd-N(2) bite angles are 79.67(17)° for **2**, 80.2(2)° for **3** and 79.17(12)° for **4**. This angle for **4** is comparable to those found in the structure with the ligand 3-phenyl-5-(2-pyridyl)pyrazole (**pz1**), [PdCl₂(**pz1**)], 79.16 (14)° [47] and the ligand 2-(1-octyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (**L**⁵) [PdCl₂(**L**⁵)], 79.39(13)° [34]. In contrast, complexes **2** and **3** have slightly longer angle than those found in the literature for complexes with same core [34, 47]. The **L** ligands are not planar. The pyridyl groups are twisted with respect to the pyrazole ring. The py-pz dihedral angle is 2.5(3)° in **2** and **3** and 3.78(18)° for **4**. The py-pz dihedral angles

are higher than in complexes [PdCl₂(**pz1**)] (py-pz 1.43(4)°) [47] and [PdCl₂(**L**⁵)] (py-pz 1.5(2)°)[34].

The n-alkyl group, which is bonded to the N(3) atom, moves away from the chelating plane giving a torsion angle N(pz)-N(3)-C(10)-C(11) of 94.6(7)° for **2**, -79.2(7)° for **3** and -88.8(4)° for **4**.

4. Conclusion

We report the synthesis and characterisation of a new family of Pd(II) complexes with *N*-alkyl-3-pyridine-5-trifluoromethylpyrazole ligands. The study of the coordination of (**L**) ligands to Pd(II) has revealed the formation of *cis*-[PdCl₂(**L**)] (**L** = **L**¹ - **L**⁴) compounds.

Due to the low solubility the [PdCl₂(**L**¹)] complex in organic solvents, other ligands with one more alkylic group were synthesised. These alkyl chains led to an increase in the solubility, which could improve their use as catalysts. Synthetic considerations directed us towards the *N*-alkylpyridylpyrazole system, the donor properties of which can easily be optimised.

The [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ complex, with an excess of ligand (**L**², **L**⁴), forms ionic Pd(II) complexes with the formula [Pd(**L**)₂](BF₄)₂. Treatment of [PdCl₂(**L**)] (**L** = **L**², **L**⁴) with NaBF₄ and pyridine (py) and treatment of the same complexes with AgBF₄ and triphenylphosphine (PPh₃) yielded [Pd(**L**)(py)₂](BF₄)₂ (**L** = **L**² [**7**](BF₄)₂, **L**⁴ [**8**](BF₄)₂) and [Pd(**L**)(PPh₃)₂](BF₄)₂ (**L** = **L**² [**9**](BF₄)₂, **L**⁴ [**10**](BF₄)₂), respectively. The reaction of the complex [PdCl₂(**L**⁴)] with one equivalent of AgBF₄ in CH₂Cl₂ yields [PdCl(**L**⁴)](BF₄) [**11**](BF₄). In this complex the ligand **L** act as tridentate via one Npyridine, one Npyrazole and the oxygen atom of the alcohol group, finishing the coordination of the metal with one chlorine ligand.

5. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analyses have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC reference number 29366, 29367, and 29368 for **2**, **3**, and

4, respectively. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ. UK (fax: +44 1223336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or [www.http://ccdc.cam.ac.uk](http://ccdc.cam.ac.uk)).

Acknowledgements

Support by the Spanish *Ministerio de Educación y Cultura* (Project BQU2003-03582) is gratefully acknowledged.

References

- [1] M. Witt, H. W. Roesky, *Prog. Inorg. Chem.* 40 (1992) 353.
- [2] J. S. Thrasher, S. H. Strauss, *Inorganic fluorine chemistry: toward the 21 st century*, American Chemical Society, Washington, DC, 1994, 451
- [3] H. V. R. Dias, H. J. Kim, H. L. Lu, K. Rajeshwar, N. R. de Tacconi, A. Derecskei-Kovacs, D. S. Marynick, *Organometallics* 15 (1996) 2994
- [4] U. Fekl, R. van Eldik, S. Lovell, K. I. Goldberg, *Organometallics* 19 (2000) 3535.
- [5] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 197.
- [6] R. Filler, Y. Kobayashi, *Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry*, Kodansha Ltd, Tokyo, Japan, 1982, 246
- [7] K. Tanaka, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* 48 (1990) 16.
- [8] J. T. Welch, *Tetrahedron* 43 (1987) 3123.
- [9] A. E. Paviath, *Pestic. Sci.* 17 (1986) 412.
- [10] R. P. J. Braden, E. Klauke, *Pestic. Sci.* 17 (1986) 418.
- [11] C. Heidelberger, N. K. Chaudhuri, P. Danneberg. D. Mooren, L. Giesbachl, R. Duschinsky, R. J. Schnitzer, E. Plevan, J. Scheiner, *Nature* 179 (1957) 663.
- [12] A. V. Fokin, A. F. Kolomiyets, *J. Fluorine Chem.* 40 (1988) 247.
- [13] T. Okano, T. Uekawa, N. Morishima, S. Eguchi, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 5259.
- [14] A. Umada, T. Okano, S. Eguchi, *Synthesis* 12 (1994) 1457.
- [15] I. I. Gerus, M. G. Gorbunova, S. I. Vdovenko, Y. L. Yagupol'skii, V. P. Kukhar, *Zh. Org. Khim.* 26 (1990) 1877.
- [16] M. A. Plancquaert, M. Redon, Z. Janousek, H. Viehe, *Tetrahedron* 52 (1996) 4383.
- [17] K. Tanaka, S. Maeno, K. Mitsuhashi, *J. Heterocycl. Chem.* 22 (1985) 565.
- [18] K. Tanaka, S. Maeno, K. Mitsuhashi, *Chem. Lett.* 4 (1982) 543.
- [19] F. Jin, Y. Xu, Y. Ma, *Tetrahedron Lett.* 33 (1992) 6161.

- [20] Y. Kamitori, M. Hojo, R. Masuda, Y. Kawamura, K. Kawasaki, J. Ida, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 1183.
- [21] B. C. Hamper, M. L. Kutweil, J. P. Beck, *J. Org. Chem.* 57 (1992) 5680.
- [22] R. J. Linderman, K. S. Kirolos, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 2049.
- [23] M. Hojo, R. Masuda, E. Okada, *Synthesis* 6 (1990) 481.
- [24] G. Meazza, L. Capuzzi, P. Piccardi, *Synthesis* 4 (1989) 331.
- [25] K. Tanaka, H. Masuda, K. Mitsuhashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 2184.
- [26] M. E. F. Braibante, G. Clar, M. A. P. Martins, *J. Heterocycl. Chem.* 30 (1993) 1159.
- [27] X. Q. Tang, C. M. Hu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 15 (1994) 2161.
- [28] D. V. Sevenard, O. G. Khomutov, M. I. Kodess, K. I. Pashkevich, I. Loop, E. Lork, G. V. Rösenthaller, *Can. J. Chem.* 79 (2001) 183.
- [29] S. R. Bertenshaw, J. T. Talley, D. J. Rogier, M. J. Graneto, C. M. Koboldt, Y. Zhang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 6 (1996) 2827.
- [30] T. D Penning, J. J. Talley, S. R. Bertenshaw, J. S. Carter, P. W. Collins, S. Docter, M. J. Graneto, L. F. Lee, J. W. Malecha, J. M. Miyashiro, R. S. Rogers, D. J. Rogier, S. S. Yu, G. D. Anderson, E. G. Burton, J. N. Cogburn, S. A. Gregory, C. M. Koboldt, W. E. Perkins, K. Seibert, A. W. Veenhuizen, Y. Y. Zhang, P. C. Isakson, *J. Med. Chem.* 40 (1997) 1347.
- [31] V. Montoya, J. Pons, V. Branchadell, J. Ros, *Tetrahedron*, 61 (2005) 12377.
- [32] V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 2312.
- [33] V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 2763.
- [34] V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 25.
- [35] S. P. Singh, D. Kumar, B. G. Jones, M. D. Threadgill, *J. Fluorine Chem.* 94 (1999) 199

- [36] W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 696.
- [37] S. Komiya, *Synthesis of Organometallic Compounds: a Practice Guide*. Ed. Board, New York, USA, 1997.
- [38] G. M. Sheldrick, SHELXS97. Program for Crystal Structure Determination University of Göttingen, Germany, 1997.
- [39] G. M. Sheldrick, SHELXL97. Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [40] H. Hennig, *J. Prakt. Chem.* 306 (1966) 64.
- [41] 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.
- [42] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [43] L. K. Thompson, F. L. Lee, E. J. Gabe, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 39.
- [44] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, fourth ed., Wiley, New York, USA, 1986.
- [45] E. W. Ainscough, A. M. Brodie, A. K. Burrell, A. Derwahl, G. B. Jameson, S. K. Taylor, *Polyhedron* 23 (2004) 1159
- [46] P. L. Alsters, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* 12 (1993) 1639
- [47] J. A. Perez, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 617
- [48] M. D. Ward, J. S. Fleming, E. Psillakis, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, *Acta Cryst.* C54 (1998) 609.
- [49] D. A. House, P. J. Steel, A. A. Watson, *Aust. J. Chem.* 39 (1986) 1595
- [50] P. J. Steel, *Acta Cryst.* C39 (1983) 1623

Figure captions

Fig 1. N-alkyl-3-piridine-5-trifluoromethylpyrazole derived ligands and numbering scheme.

Fig 2. The 250 MHz 2D NOESY spectrum of the ligand (**L**⁴)

Fig 3. The 250 MHz 2D NOESY spectrum of [Pd(**L**²)₂]BF₄ (**2**)

Fig 4. ORTEP drawing of the complex [PdCl₂(**L**²)] (**2**), showing all non-hydrogen atoms (ellipsoids shown at the 50% probability level)

Fig 5. ORTEP drawing of the complex [PdCl₂(**L**³)] (**3**), showing all non-hydrogen atoms (ellipsoids shown at the 50% probability level)

Fig 6. ORTEP drawing of the complex [PdCl₂(**L**⁴)] (**4**), showing all non-hydrogen atoms (ellipsoids shown at the 50% probability level)

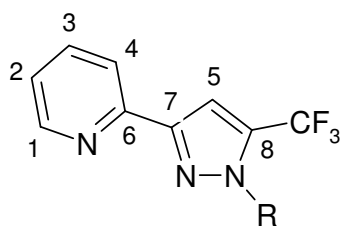
Table 1 Crystallographic data for *cis*-[PdCl₂(L²)] (**2**), *cis*-[PdCl₂(L³)] (**3**) and *cis*-[PdCl₂(L⁴)] (**4**)

	<i>cis</i> -[PdCl ₂ (L ²)] (2)	<i>cis</i> -[PdCl ₂ (L ³)] (3)	<i>cis</i> -[PdCl ₂ (L ⁴)] (4)
Formula	C ₁₁ H ₁₀ Cl ₂ F ₃ N ₃ Pd	C ₁₇ H ₂₂ Cl ₂ F ₃ N ₃ Pd	C ₁₁ H ₁₀ Cl ₂ F ₃ N ₃ OPd
M	418.52	557.67	434.52
Temperature (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Crystal System	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P(-1)	P(-1)	P(-1)
Unit cell dimensions			
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.209(5), 8.975(3), 11.402(3)	7.080(4), 8.942(4), 16.660(6)	7.282(5), 9.068(5), 11.379(5)
α (°)	76.71(3)	95.91(3)	72.64(4)
β (°)	84.20(3)	90.63(3)	83.12(3)
γ (°)	86.74(4)	103.75(4)	86.23(4)
U (Å ³)	713.9(6)	1018.4(8)	711.6(7)
Z	2	2	2
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.947	1.639	2.028
μ (mm ⁻¹)	1.698	1.206	1.713
<i>F</i> (000)	408	504	424
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.2	0.1 x 0.1 x 0.2	0.2 x 0.1 x 0.1
θ range (°)	2.33 to 29.97	3.49 to 30.82	3.42 to 29.99
Index range	-10< <i>h</i> <10, -12< <i>k</i> <12, 0< <i>l</i> <16	-9< <i>h</i> <9, -10< <i>k</i> <10, 0< <i>l</i> <22	-9< <i>h</i> <10, -11< <i>k</i> <11, 0< <i>l</i> <16
Reflexions collected/ unique	4178 / 4149 [R(int) = 0.0129]	4745 / 4745 [R(int) = 0.0566]	7245 / 3693 [R(int) = 0.0520]
Data/restraints/parameters	4149 / 0 / 209	4745 / 0 / 236	3693 / 6 / 190
Goodness-of-fit	1.037	1.104	1.165
Final <i>R</i> ₁ , ωR ₂	0.0543, 0.1216	0.0680, 0.1560	0.0401, 0.1102
<i>R</i> ₁ (all data), ωR ₂	0.1269, 0.1442	0.0866, 0.1670	0.0431, 0.1188
<i>a</i> , <i>b</i> ^a	0.0745, 0	0.0547, 1.7903	0.0651, 0.2014
Residual electron density (e Å ⁻³)	0.689 and -0.615	0.632 and -0.693	0.980 and -0.809

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

Table 2. Selected Bond lengths (Å) and bond angles (°) for **2-4** with estimated standard deviations (e.s.d.s) in parantheses

<i>cis</i> -[PdCl ₂ (L ²)] (2)		<i>cis</i> -[PdCl ₂ (L ³)] (3)		<i>cis</i> -[PdCl ₂ (L ⁴)] (4)	
Pd-N(2)	2.050(4)	Pd-N(1)	2.022(5)	Pd-N(1)	2.020(3)
Pd-N(1)	2.059(5)	Pd-N(2)	2.060(5)	Pd-N(2)	2.062(3)
Pd-Cl(1)	2.2770(17)	Pd-Cl(2)	2.269(2)	Pd-Cl(1)	2.2855(14)
Pd-Cl(2)	2.2836(17)	Pd-Cl(1)	2.278(2)	Pd-Cl(2)	2.2866(17)
N(2)-Pd-N(1)	79.67(17)	N(1)-Pd-N(2)	80.2(2)	N(1)-Pd-N(2)	79.17(12)
N(2)-Pd-Cl(1)	92.60(13)	N(1)-Pd-Cl(2)	92.67(15)	N(1)-Pd-Cl(1)	93.26(10)
N(1)-Pd-Cl(1)	172.24(12)	N(2)-Pd-Cl(2)	172.74(14)	N(2)-Pd-Cl(1)	172.41(8)
N(2)-Pd-Cl(2)	179.42(13)	N(1)-Pd-Cl(1)	179.40(15)	N(1)-Pd-Cl(2)	179.47(8)
N(1)-Pd-Cl(2)	99.88(13)	N(2)-Pd-Cl(1)	99.19(15)	N(2)-Pd-Cl(2)	100.30(9)
Cl(1)-Pd-Cl(2)	87.86 (7)	Cl(2)-Pd-Cl(1)	87.92 (8)	Cl(1)-Pd-Cl(2)	87.26(6)



- L¹:** R = H
- L²:** R = CH₂-CH₃
- L³:** R = (CH₂)₇CH₃
- L⁴:** R = CH₂-CH₂OH

Figure 1

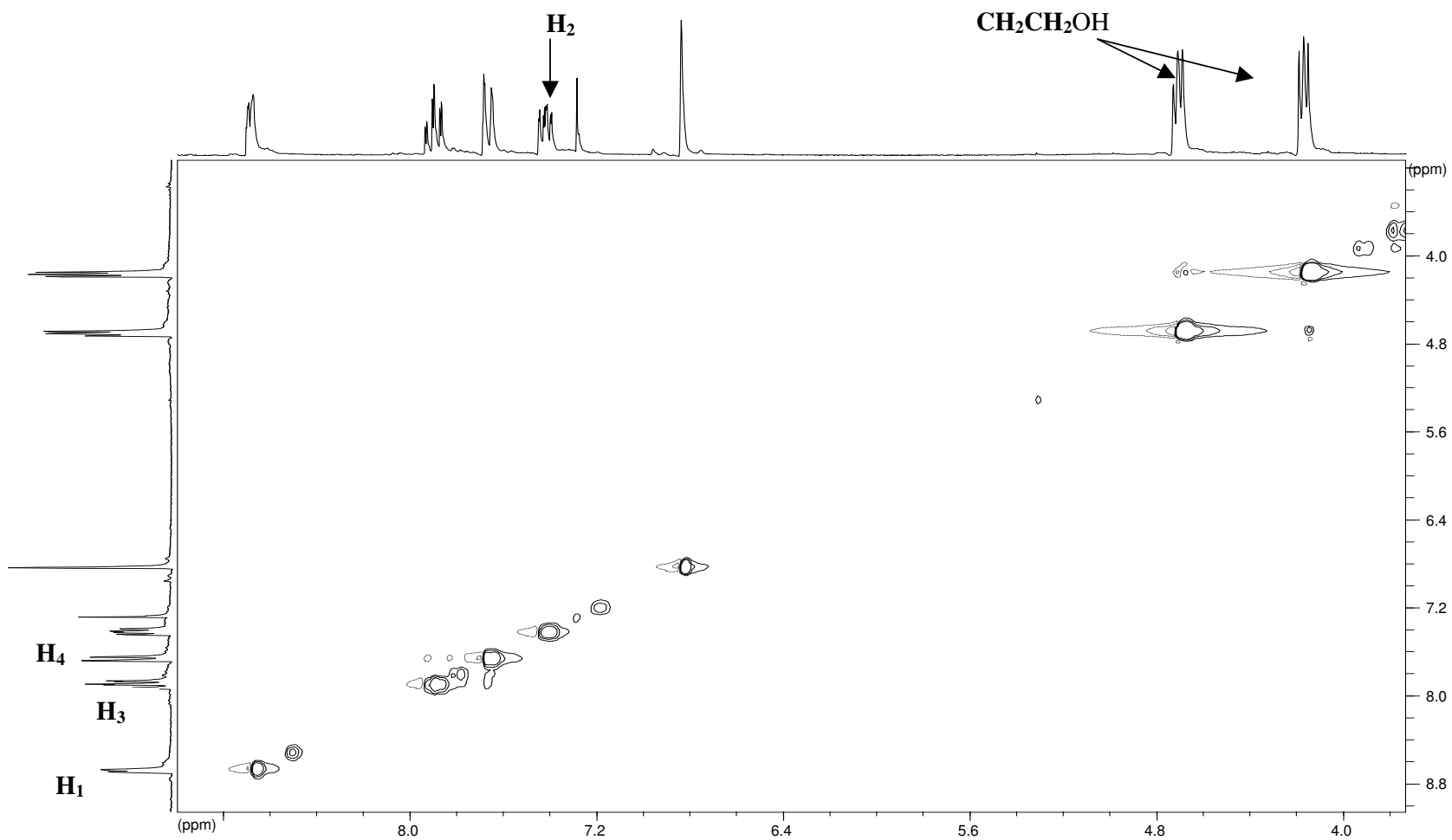


Figure 2

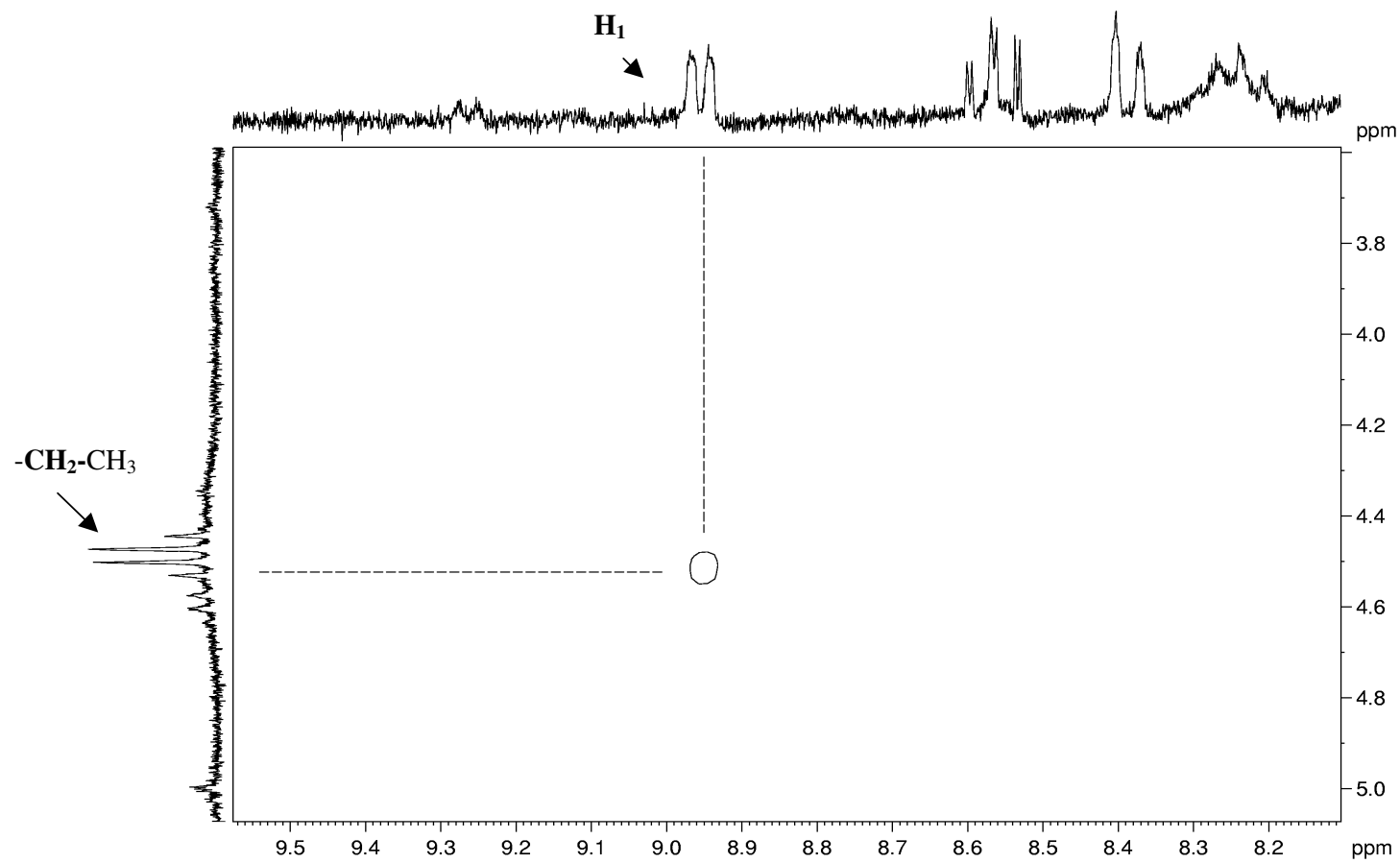


Figure 3

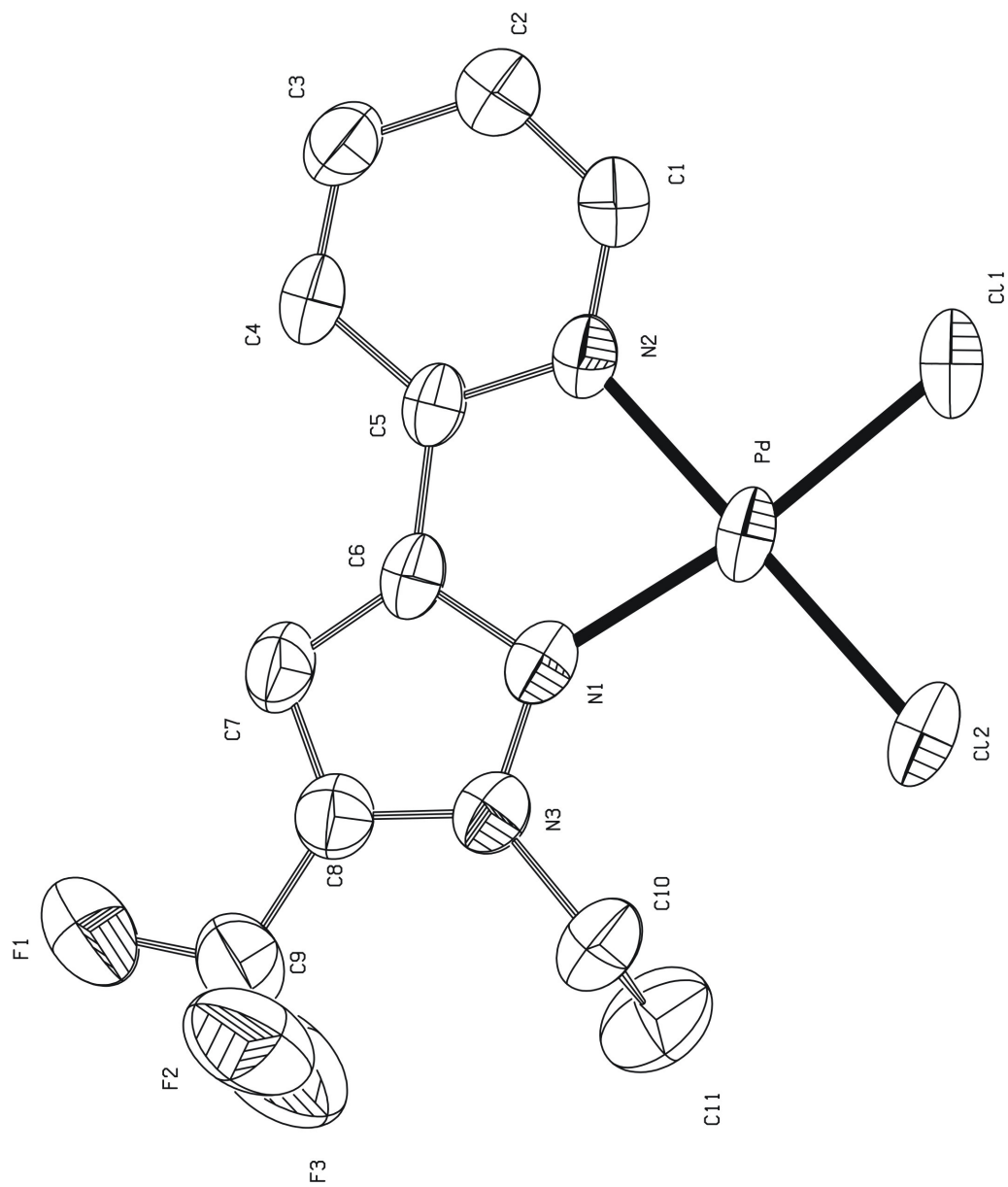


Figure 4

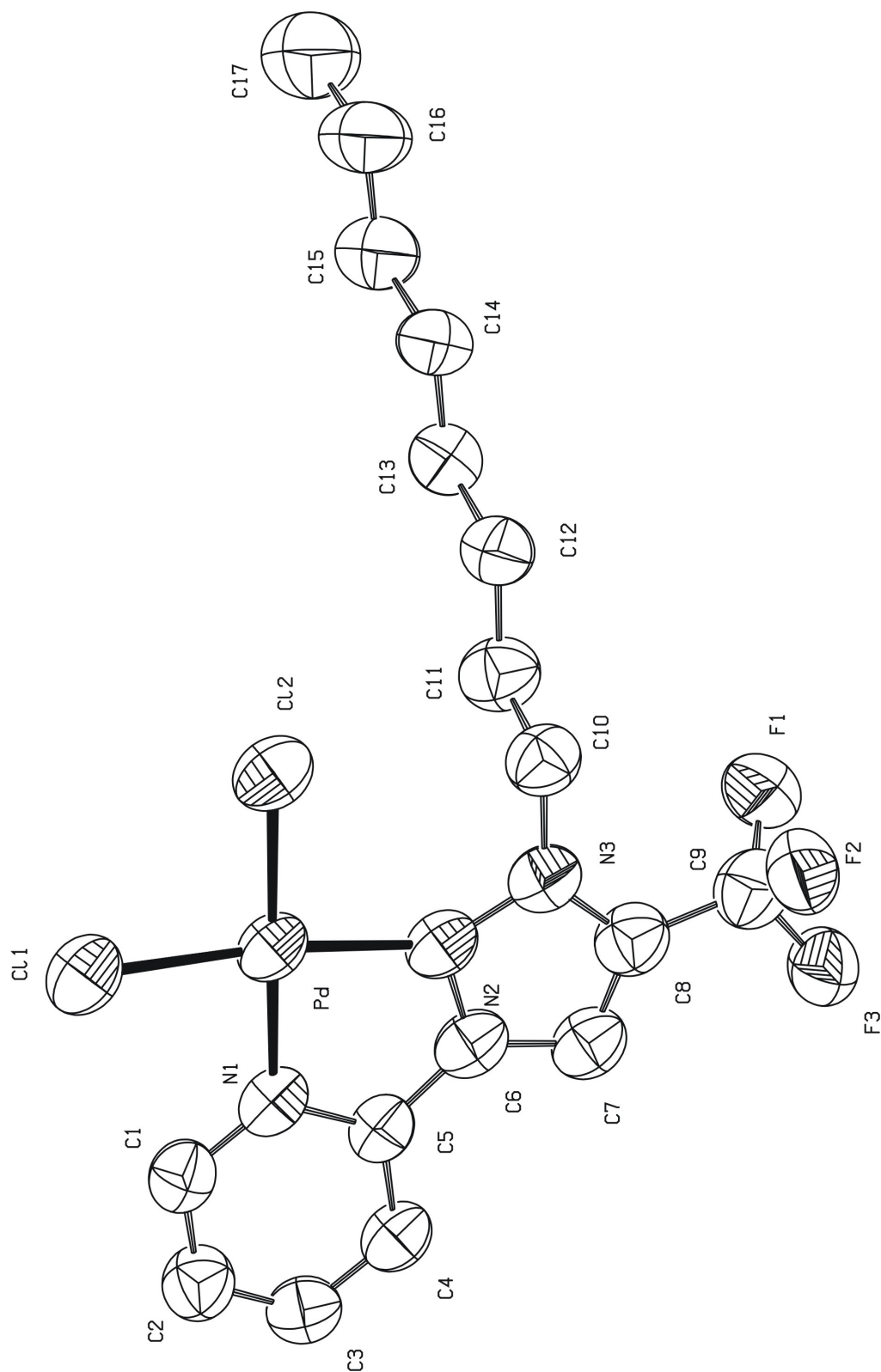


Figure 5

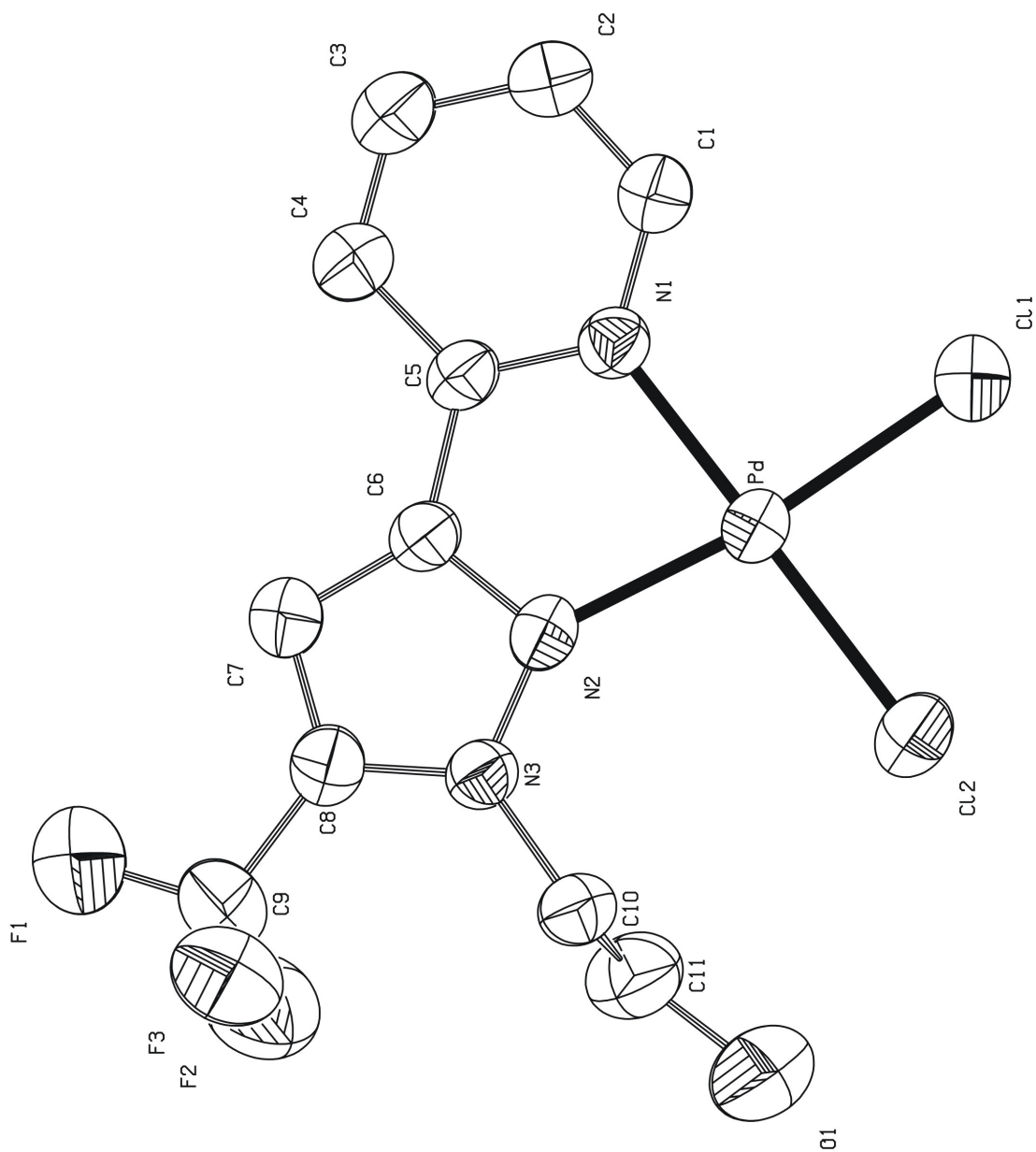
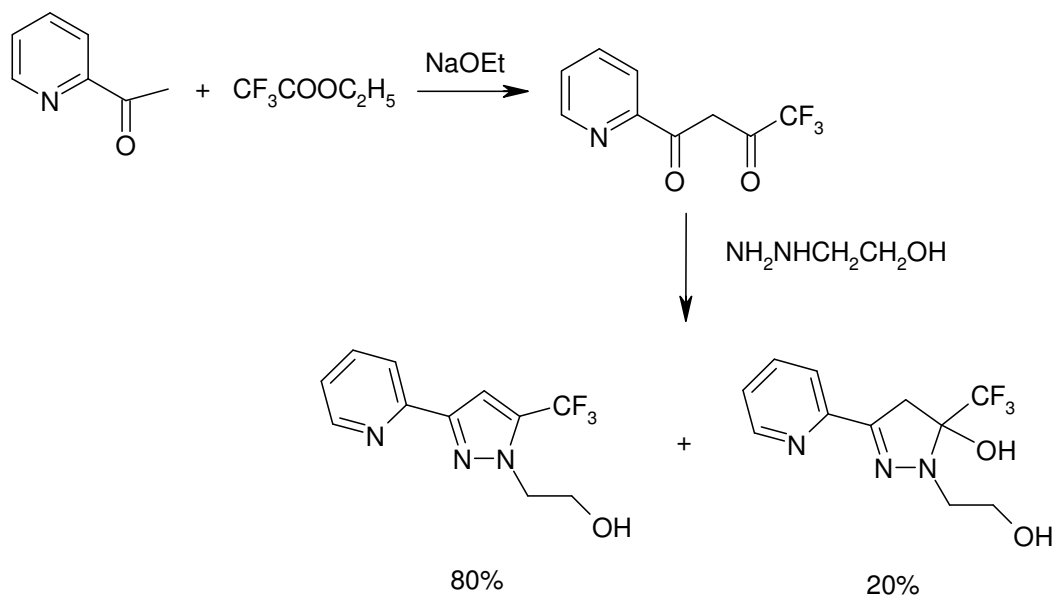
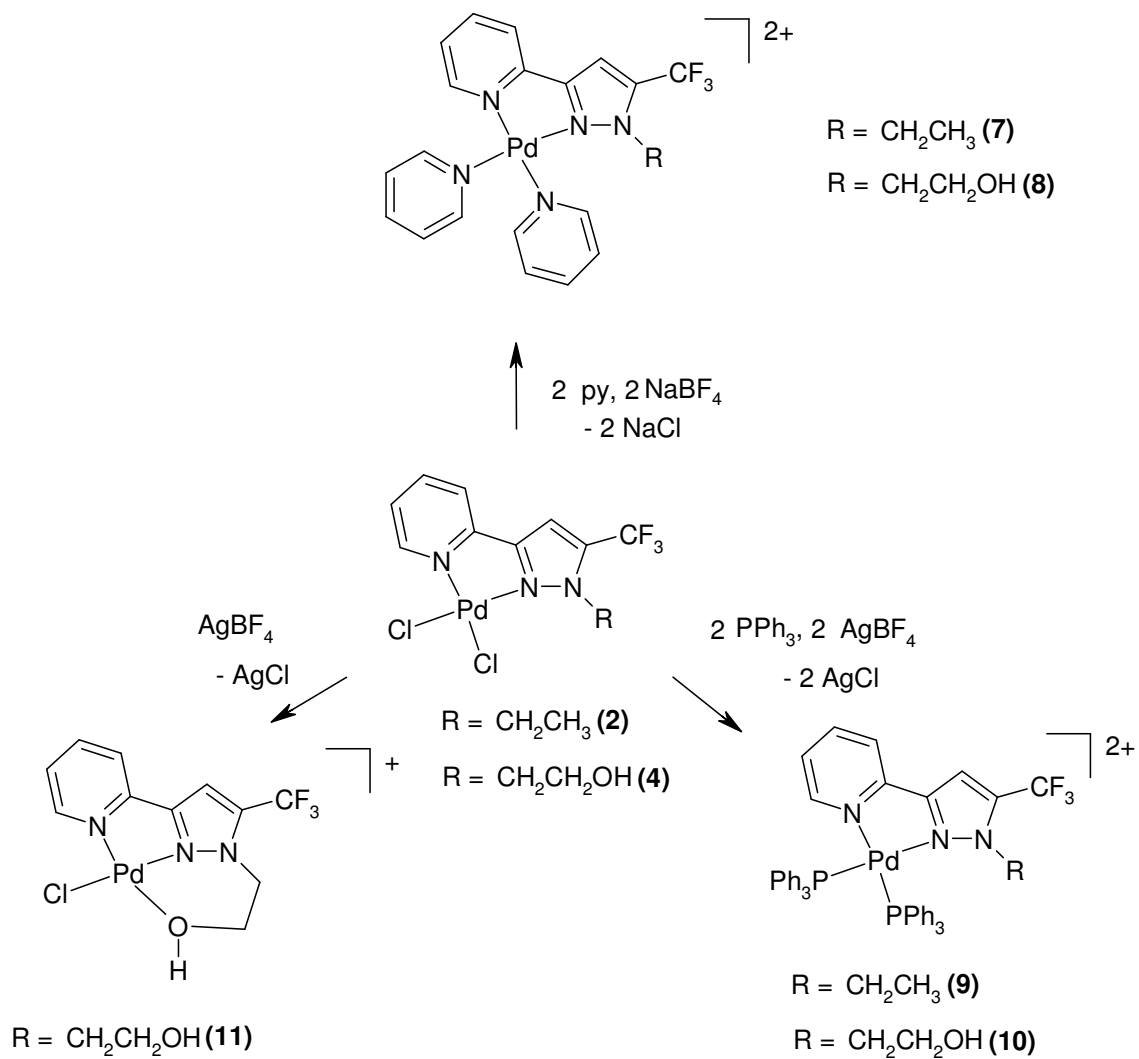


Figure 6



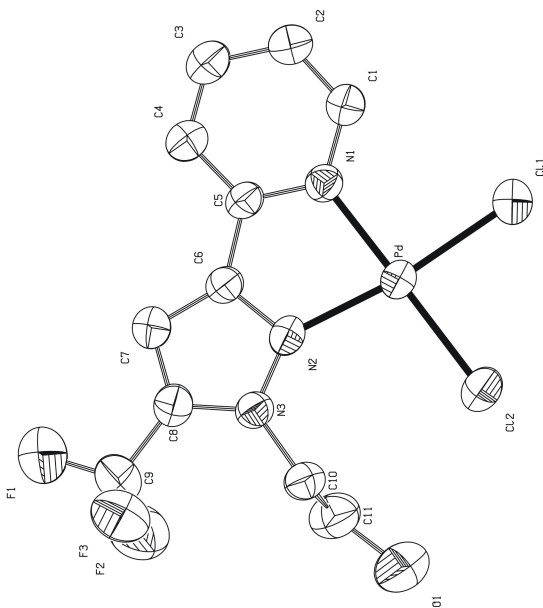
Scheme 1



Scheme 2

Graphical Abstract:

[PdCl₂(L)] complexes with N-alkylaminopyrazole derived ligands, [2-(5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L¹), [2-(1-ethyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L²), [2-(1-octyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (L³), and 2-(3-pyridin-2-yl-5-trifluoromethyl-pyrazol-1-yl)ethanol (L⁴) were synthesised. The crystal and molecular structures of [PdCl₂(L)] (L = L², L³, L⁴) were resolved by X-ray diffraction, and consists of monomeric *cis*-[PdCl₂(L)] molecules. Reaction of L (L², L⁴) with [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂, in the ratio 1M/2L, gave complexes [Pd(L)₂](BF₄)₂. Treatment of [PdCl₂(L)] (L = L², L⁴) with BaBF₄ and pyridine (py) and treatment of the same complexes with AgBF₄ and triphenylphosphine (PPh₃) yielded [Pd(L)(py)₂](BF₄)₂ and [Pd(L)(PPh₃)₂](BF₄)₂ complexes, respectively. Finally, reaction of [PdCl₂(L⁴)] with one equivalent of AgBF₄ yields [PdCl(L⁴)](BF₄).



Submitted to
Proof to Dra. J. Pons
Departament de Química
Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona
08193-Bellaterra-Cerdanyola, Barcelona
Spain
Fax: 34-93 581 31 01
e-mail: Josefina.Pons@uab.es

**New η^3 -allylpalladium complexes with pyridylpyrazole ligands:
Synthesis, characterisation and study of the apparent allyl rotation.**

Vanessa MONTOYA^a, Josefina PONS^{a*}, Jordi GARCÍA-ANTÓN^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

Keywords: pyridylpyrazole; allyl rotation; allylpalladium complexes; Crystal structure.

Abstract

Allylpalladium $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L})](\text{BF}_4)$ ($\text{L} = \text{L}^1$ (**1**), L^2 (**2**), L^3 (**3**), L^4 (**4**)) complexes with pyridylpyrazole ligands 2-(5-phenyl-*1H*-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^1), 2-(1-ethyl-5-phenyl-*1H*-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^2), 2-(1-octyl-5-phenyl)-*1H*-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^3) and 2-(5-phenyl-3-pyridin-2-yl-pyrazol-1-yl)ethanol (L^4) were synthesized from the appropriate pyridylpyrazole ligand and $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ in the presence of AgBF_4 . The cationic complex (**1**) was converted into neutral complex (**5**) under basic conditions. These complexes were characterised and the crystal and molecular structure of $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L}^2)](\text{BF}_4)$ (**2**) was resolved by X-ray diffraction. Also, we have studied the apparent allyl rotation observed as $\text{H}_{\text{syn}}\text{-H}_{\text{syn}}$ and $\text{H}_{\text{anti}}\text{-H}_{\text{anti}}$ interconversions. The influence of the solvent, the traces of water and the N1-substituent have also been studied.

1. Introduction

In recent years, nitrogen binding ligands have received a great deal of attention due to their promising properties in applied sciences, mostly due to their high efficiency in homogenous catalysis [1,2,3]. Although, to date, a number of N-ligand derivatives have found practical applications, the search for new, more effective and/or selective species is still in progress. Such chelating bi- or tridentate N-coordinating ligands as diazabutanes, bis(oxazoliny)pyrrole, dipyridylamides and their prospective applications have been recently reported [4]. The relevance of N-donors in organometallic chemistry has been exhaustively discussed. In these complexes, ligands attached to the metal centre affect electronically and sterically.

Allylpalladium chemistry is one of the most successful and innovative areas of organometallic catalysis [5,6]. The most general coordination for allyl-ligands is the η^3 bonding mode. The fluxional behaviour of these systems directly related to the allyl group or to the ancillary ligands has also attracted much attention [7]. One process frequently encountered in allylpalladium complexes is a mutual exchange of *syn* and *anti* groups. This process is believed to occur through an η^3 - η^1 - η^3 isomerization in (η^3 -allyl)palladium complexes [8]. A second dynamic process that is frequently observed in complexes with N-donor ligands is the apparent rotation of the allyl group. The apparent rotation is observed as a *syn-syn*, *anti-anti* exchange and/or isomerisation process, depending on the molecular symmetry. Two main mechanisms have been proposed for the apparent allyl rotation: a) associative mechanism that involve five-coordinate intermediates (coordination of the solvent, the anion or other molecules) that can undergo allyl pseudorotation [9,10] and b) dissociative mechanisms with formation of T-shape three-coordinate intermediates after dissociation of monodentate or didentate (partial dissociation) ligands [11,12]. Consequently, one question that is open to debate is whether the apparent allyl rotation in derivatives with N-donor ligands involves Pd-N bond breaking or not.

Pyrazoles are known as both monodentate and exodidentate ligands, and their nitrogen atoms can coordinate the metal centre as anionic or neutral donor groups. Pyrazole ligands having a 2-pyridyl group [13] could be good candidates for the production of

both cationic and neutral η^3 -allylpalladium complexes. They could also be helpful to study the apparent allyl rotation in the complexes.

2. Results and discussion

2.1. Synthesis and spectroscopic properties

Allylpalladium complexes with four different pyridylpyrazole ligands have been prepared: 2-(5-phenyl-*1H*-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^1) [14], 2-(1-ethyl-5-phenyl-*1H*-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^2) [15], 2-(1-octyl-5-phenyl-*1H*-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^3) [15] and 2-(5-phenyl-3-pyridin-2-yl-pyrazol-1-yl)ethanol (L^4) [16]. The differences in the four ligands are the substituent in the N_1 position, in order to observe the influence of the alkylic chain. These ligands were prepared following an efficient method published in the literature [14,15,16]. The reaction of $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ with these ligands in the presence of AgBF_4 in dichloromethane and at room temperature gave the new allylpalladium complexes $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L})](\text{BF}_4)$ ($L = L^1$ (**1**), L^2 (**2**), L^3 (**3**), L^4 (**4**)) as pale yellow powders in quantitative yield. Treatment of **1** in a mixture of $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{OD}$ (1:1) with sodium methoxide produced the neutral η^3 -allylpalladium complex **5** (Figure 1).

The complexes are soluble in acetone, dichloromethane, methanol, acetonitrile but are insoluble in diethyl ether and hexane.

The complexes have been fully characterized by elemental analysis, conductivity measurements, IR, ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy, and mass spectrometry. For the majority of the derivatives, HMQC experiments were also performed and in some cases NOESY experiments were carried out.

Elemental analysis and conductivity measurements confirm the stoichiometries proposed for the compounds. To confirm the existence of **1-5** complexes, electrospray mass spectra were recorded. The positive ionisation spectra of **1-4** when measured gave peaks with m/z values of 368, 396, 480, and 412, respectively (molecular peak of the cation), for complex **5** m/z value is 368 corresponding to $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(L^1)+\text{H}]^+$. Conductivity measurements of 10^{-3} M samples in acetone (between $104\text{-}134 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) are in agreement with 1:1 electrolytes for complexes **1-4**, whereas for the complex **5**

the value is $29 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, in agreement with the non-electrolytic nature of the complex [17,18].

The IR spectra in the range $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ of **1-5** exhibit bands of the pyridine and pyrazole groups ($\nu(\text{C}=\text{C}), (\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}, (\delta(\text{C}=\text{C}), (\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$ and $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$. It can be observed that the ligands are coordinated to the Pd(II) because the stretching vibration bands increase their frequency when they are part of the complexes [14,15,16]. Also, the IR spectrum of the complex **1** shows a moderated shift of the $\nu(\text{N}-\text{H})$ band to 3416 cm^{-1} , and complex **4** shows an important shift of the $\nu(\text{O}-\text{H})$ band to 3467 cm^{-1} [19]. The IR spectra of the complexes **1-4** present bands that were assigned to $\nu(\text{B}-\text{F})$ between 1057 and 1084 cm^{-1} [19]

The ^1H NMR spectroscopic data for the complexes are collected in Table 1 (acetonitrile) and Table 2 (dichloromethane). For the spectra recorded in acetonitrile the assignment of each proton was made on the basis of a previous publication of the free ligands [15]. In these complexes, the H_1 chemical shift of the pyridyl group and the signal of the pyrazolyl proton are consistent with the coordination of both nitrogens to Pd(II). The chemical shifts are observed towards higher frequencies for all the complexes with respect to the free ligands [15]. The same behaviour is observed in other Pd(II) complexes with the same ligands ($[\text{PdCl}_2(\text{L})]$) ($\text{L} = \text{L}^1\text{-L}^4$) [14,20,21]. However, it is observed that the H_{ph} protons normally appear as a multiplet probably due to the rotation of the phenyl group in solution. This was not observed in complex **5**. In this case, the protons are clearly differentiated, probably due to the hindrance to rotation provoked by the repulsions of the free-electron pair of the deprotonated ligand. The same phenomenon is observed in other molecules described in the bibliography [22]. A single doublet resonance is observed at room temperature for the H_{syn} and also for the H_{anti} protons for complexes **1-4**. This observation is not in accordance with a static behaviour of the complexes, where two different terminal allylic carbons would be expected due to the asymmetry of the nitrogen ligands. This constitutes a clear indication of a dynamic situation that involves a *syn-syn*, *anti-anti* interconversion, such as an apparent allyl rotation process. This apparent allyl rotation is not observed in complex **5**, which shows a doublet for each H_{syn} and also for each H_{anti} .

The $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded in acetonitrile for **1** and **4** and in CD_2Cl_2 for **2**, **3** and **5**, due to the low solubility of **1** and **4** in CD_2Cl_2 . Spectroscopic data are gathered in the Experimental Section. The assignment for the each carbon was made on the basis of the literature data and HMQC experiments. In a similar way to the ^1H NMR spectra a single broad signal was observed for the terminal carbons of the allyl moieties in complexes **1** and **4** when the solvent used was acetonitrile. This reflects again the apparent allyl rotation. On the other hand, two different signals for each terminal carbon were observed for the spectra recorded in CD_2Cl_2 (complexes **2**, **3**, and **5**). This observation indicates that the apparent allyl rotation probably depends of the solvent, and was further studied with a NMR study in different solvents.

2.2. NMR studies in different solvents

In order to analyse the dynamic behaviour of the complexes, we performed ^1H NMR spectra of **1-5** in different coordinating (acetonitrile, and DMSO) and non-coordinating solvents (CD_2Cl_2 , acetone and $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ (90:10)) at room temperature. As an example, Figure 2 shows the ^1H NMR spectra in different solvents for complex **2**. In this study, the most significant variations in the spectra are found for the allylic signals (see Table 3). It can be observed that in acetonitrile, a coordinating solvent, for complexes **1-4**, only one signal for the *anti* hydrogens and only one signal for *syn* hydrogens are observed. This does not occur for complex **5**. However, when a non-coordinating solvent is used (for example, CD_2Cl_2), different spectra depending on the complex were obtained. For complexes **2**, **3** and **5**, two H_{anti} signals are observed, whereas, for H_{syn} , two signals are observed for each proton for **3** and **5** and only one signal is observed for **2**. On the other hand, complex **4** presents broad signals for both H_{syn} and H_{anti} . It was not possible to perform a ^1H NMR of complex **1** in CD_2Cl_2 due to the low solubility in this solvent.

As an example of the other solvents used, the ^1H NMR spectrum of **4** recorded in DMSO presents a spectrum very similar to that found for acetonitrile (only one signal for H_{syn} and only one signal for H_{anti}). When the spectra were recorded in acetone for **1-4**, only one doublet was observed for all the H_{syn} signals and a broad singlet was observed for the H_{anti} signals. These experiments would indicate that the apparent allyl

rotation and the ΔG^\ddagger associated to the process depend on the solvent [23]. Higher ΔG^\ddagger values are obtained with non-coordinating solvents like CD_2Cl_2 , whereas for coordinating solvents like CD_3CN and DMSO the ΔG^\ddagger are smaller (Table 4). Consequently, this process would involve an associative mechanism with the coordination of a molecule of solvent (coordination $4 \rightarrow 5 \rightarrow 4$ on Pd(II)).

In order to know if there is any kind of interaction with a solvent like acetone, NOESY experiments were recorded and they show NOE interaction between the H_{syn} and H_2O molecules on the solvent. (Commercial grade deuterated solvents were used). This observation would indicate that, in this case, the apparent allyl rotation involves the coordination of a water molecule. Scheme 1 shows the proposed mechanism for this process: a five-coordinated Pd(II) intermediate is obtained by the coordination of X (X = water or coordinating solvent), followed by a pseudo rotation of the allylic group, which interchanges the two allylic terminal hydrogen, The decoordination of the X group leads to the final product in which the observed $\text{H}_{\text{syn}}\text{-H}_{\text{syn}}$ $\text{H}_{\text{anti}}\text{-H}_{\text{anti}}$ interchange has taken place.

2.3. Variable temperature NMR studies

Variable temperature ^1H NMR studies under different solvents were performed in order to obtain more information about the dynamic behaviour of complexes **1-4** and the influence of the N1-sustituent in the apparent allyl rotation. Figure 3 shows, as an example, the variable temperature ^1H NMR spectra of **2** in acetone

Coalescence temperature (T_c) of the interconversion processes $\text{H}_{\text{syn}}\text{-H}_{\text{syn}}$ and $\text{H}_{\text{anti}}\text{-H}_{\text{anti}}$ were obtained (see table 4).

At low temperatures, two H_{anti} signals were observed for all complexes, as it would be expected for a static situation. Posterior increase of the temperature allowed the determination of the corresponding coalescence temperatures. However, in some cases it was not possible to determine the ΔG^\ddagger values because either the signals were not fully split at the minimum experimental temperature or the coalescence was not reached at the maximum temperature allowed by the solvent. Table 4 shows that the ΔG^\ddagger of the different complexes in the same solvent depends on the N1-sustituent: Minimum ΔG^\ddagger value was obtained for **1** (complex without sustituent) and the higher ΔG^\ddagger value was

found for **3** (the complex with the largest alkylic chain). Surprisingly, low ΔG^\ddagger value was obtained for complex **4** (alcohol substituent). This would indicate that the hydroxiethyl group interacts with the palladium, forming an intermediate similar to that found with H₂O or a molecule of solvent (Scheme 2). The study of the apparent allyl rotation was not performed at different temperatures with complex **5** because this complex presents in all the solvents a static situation. This is probably due to the fact that the free pair of electrons produces a high hindrance in the rotation of the allylic group.

2.4. Crystal and molecular structures of $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(L^2)](BF_4)$ (**2**)

The crystal structure of complex **2** consists of $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(L^2)]^+$ cations and BF_4^- anions held by coulomb forces. The cation $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(L^2)]^+$ is shown in Figure 4.

The metal atom is surrounded by a *core* composed of one L^2 ligand coordinated via one pyrazole nitrogen, one pyridine nitrogen and one allyl ligand in a η^3 -coordination. L^2 behaves as a bidentate ligand forming a five-membered metalocycle.

The palladium centre has typical square planar geometry (with tetrahedral distortion) in which the largest deviation from the mean coordination plane is 0.013(1) Å. This distortion is smaller than in $[PtCl_2(L^2)]$ (0.04 Å) and bigger than $[PdCl_2(L^3)]$ (0.017 Å) [21].

The $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(N_{py})(N_{pz})]$ *core* (containing pyrazole and pyridine nitrogen atoms and a η^3 -bonded allyl ligand) is found in one complex described in the literature [24]. The bond distance Pd-N_{py} is almost identical to Pd-N_{pz} (2.115(3) Å and 2.117(3) Å, respectively). The Pd-C bond lengths of the allyl group are in the range expected for these types of complexes [25]. The distance measured for the Pd-C(terminal) in *trans* disposition to N_{py} (2.114(3) Å) is the same order than the distance found for the other Pd-C(terminal) and Pd-C(central) bonds (2.101(4) Å and 2.108(3) Å, respectively). The Pd-N_{py}, Pd-N_{pz} and Pd-C bond lengths in **2** are in the range of bond distances found in the literature for complexes containing N-N'-ligands *trans* to an allyl-palladium fragment [26,27,28]. Selected bond distances and angles for this complex are gathered on Table 5.

The allyl group is deviated from the ideal geometry (C-C distances of 1.36 Å and C-C-C angles of 120°): it presents two types of C-C distances 1.373(8) Å and 1.402(6) Å and a C-C-C angle of 118.3(4). Similar distorted allyl groups have also been described in other complexes containing the $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$ fragment [29,30,31]. The dihedral angle between the allylic plane and the palladium coordination plane is 66.90°

The N(1)-Pd-N(2) bite angle is 77.68(10)°. This angle is smaller than those found in the literature, with the ligand 3-phenyl-5-(2-pyridil)pyrazole (L^1), $[\text{PdCl}_2(\text{L}^1)]$ [14], 79.16 (14)°, the ligand 2-(1-octyl-5-phenyl-*IH*-pyrazol-3-yl)pyridine (L^3) $[\text{PdCl}_2(\text{L}^3)]$ [21], 79.39(13)° and the ligand L^2 in $[\text{PtCl}_2(\text{L}^2)]$ [21], 78.83(9).

The L^2 ligand is not planar. The pyridyl and phenyl groups are twisted with respect to the pyrazole ring. The py-pz dihedral angle is 7.05(17)° and the ph-pz is 18.09(18)°. The py-pz dihedral angles are bigger than those found in complexes $[\text{PdCl}_2(\text{L}^1)]$ (py-pz 1.43(4)°) [14], $[\text{PdCl}_2(\text{L}^3)]$ [21] (py-pz 1.5(2)°) and $[\text{PtCl}_2(\text{L}^2)]$ [21] (py-pz 3.4(4)°), whereas the ph-pz angle is smaller than those found in the complexes $[\text{PdCl}_2(\text{L}^3)]$ (69.2(3)°), $[\text{PtCl}_2(\text{L}^2)]$ [21] (54.0(4)°) but bigger than that found for $[\text{PdCl}_2(\text{L}^1)]$ [14] (0.48(3)°).

The n-alkyl group, which is bonded to the N(3) atom, moves away from the chelating plane giving a torsion angle N(2)-N(3)-C(15)-C(16) of 89.5(3)°.

3. Conclusions

New allylpalladium derivatives with N-donor ligands have been obtained and their fluxional behaviour studied. One process is observed as an apparent allyl rotation. It has been concluded that the apparent allyl rotation process has a low free energy of activation. Consequently, this allyl rotation would not involve Pd-N rupture. It has been studied the influence of the solvent, and it showed that the coordinating solvents and the traces of water in solvent clearly favour the process. Also, the influence of the ligand is observed as the free-electron pair of the deprotonated ligand hindrance the rotation of the allylic group whereas the ligand with hydroxialkyl group allows the process. The proposed mechanism is associative with the coordination of water or the solvent.

4. Experimental

4.1. General Methods

Standard Schlenk techniques were employed throughout the synthesis using a double manifold vacuum line with high purity dry nitrogen. All reagents were commercial grade materials and were used without further purification. All solvents were dried and distilled by standard methods. The elemental analyses (C, H, N) 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 acetone samples employing a Crison, micro CM 2200 conductimeter. Infrared spectra were run on a Perkin-Elmer FT spectrophotometer series 2000 cm^{-1} as KBr pellets in the range 4000-400 cm^{-1} under a nitrogen atmosphere. The ^1H NMR, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR, HMQC, and NOESY spectra were run on a NMR-FT Bruker 250 MHz instrument. ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR chemical shifts (δ) were determined relative to internal TMS and are given in ppm. Mass spectra were obtained with an Esquire 3000 ion trap mass spectrometer from Bruker Daltonics.

The synthesis of 2-(5-phenyl-*1H*-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^1) [14], 2-(1-ethyl-5-phenyl-*1H*-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^2) [15], 2-(1-octyl-5-phenyl)-*1H*-pyrazol-3-yl)-pyridine (L^3) [15] and 2-(5-phenyl-3-pyridin-2-yl-pyrazol-1-yl)ethanol (L^4) [16], were prepared according to the published methods (Figure 1). Samples of $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ were prepared as described in the literature [32].

4.2 Synthesis of the complexes

3.2.1 Complexes $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(L)]\text{BF}_4$ ($L = L^1$ (1), L^2 (2), L^3 (3), L^4 (4))

0.37 mmol of the corresponding ligand (L^1 , 0.083 g; L^2 , 0.092 g; L^3 , 0.123 g; L^4 , 0.098 g) were added to a mixture of AgBF_4 (0.37 mmol, 0.070 g) and the $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ (0.18 mmol, 0.066 g) dissolved in dichlorometane (40 ml) at 0°C . After stirring the mixture, light protected and at room temperature for 1.5 h, methanol (40 mL) was added. A white precipitate was filtered off with a Celite pad and the filtrate was concentrated until precipitation of a yellow solid. This yellow solid was washed with diethyl ether and dried under reduced pressure.

1: Yield: 87 % (0.147 g). $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BF}_4\text{N}_3\text{Pd}$ (455.6). *Anal. Calc.* C, 44.82, H, 3.54, N, 9.22. Found: C, 44.90, H, 3.62, N, 8.99 %. **Conductivity** ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 9.1×10^{-4} M in acetone): 132. **IR:** (KBr, cm^{-1}) 3416 $\nu(\text{N-H})$, 3020 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2960 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1616 $\nu((\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$, 1454 $\delta((\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$, 1084 $\nu(\text{B-F})$, 768 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$. **^1H NMR** (CD_3CN solution, 250 MHz) δ : 13.21 (1H, br, *NH*), 8.75 (1H, ddd, $^3J = 5.4$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, H_1), 8.21 (1H, td, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, H_3), 8.09 (1H, ddd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, H_4), 7.85-7.81 (2H, m, H_{ph}), 7.63-7.54 (4H, m, H_2 , H_{ph} , H_2), 7.41 (1H, s, H_5), 5.92 (1H, m, H_6), 4.56 (2H, d, $^3J = 7.0$ Hz, H_7 or H_8 (syn)), 3.51 (2H, d, $^3J = 12.4$ Hz, H_7 or H_8 (anti)) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (CD_3CN solution, 63 MHz) δ : 154.4 (C_1), 153.8 (C_{15}), 150.6 (C_{14}), 147.8 (C_{16}), 141.4 (C_3), 130.7 (C_{11}), 130.0 (C_{10} , C_{12}), 127.4 (C_{17}), 126.6 (C_9 , C_{13}), 126.6 (C_2), 122.7 (C_4), 118.7 (C_6), 102.01 (C_5), 62.06 (C_7 or C_8), 62.0 (C_7 or C_8) ppm. **MS (%)** = 368.1 (100%) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L}^1)]^+$, 222.0 (3%) $[\text{L}^1+\text{H}]^+$

2: Yield: 85 % (0.152 g). $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{N}_3\text{Pd}$ (483.6). *Anal. Calc.* C, 47.19, H, 4.17, N, 8.69. Found: C, 46.90, H, 4.05, N, 8.38 %. **Conductivity** ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 9.2×10^{-4} M in acetone): 113. **IR:** (KBr, cm^{-1}) 3066 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2924 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1610 $\nu((\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$, 1465 $\delta((\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$, 1083 $\nu(\text{B-F})$, 768 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$. **^1H NMR** (CD_2Cl_2 solution, 250 MHz) δ : 8.72 (1H, ddd, $^3J = 5.4$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, H_1), 8.18 (1H, td, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, H_3), 7.99 (1H, ddd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, H_4), 7.65-7.60 (4H, m, H_{ph}), 7.57-7.52 (2H, m, H_2 , H_{ph}), 7.00 (1H, s, H_5), 5.99 (1H, m, H_6), 4.48 (2H, d, $^3J = 7.2$ Hz, H_7 , H_8 (syn)), 4.34 (2H, q, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$), 3.76, (1H, d, $^3J = 11.7$ Hz, H_7 or H_8 (anti)), 3.68 (1H, d, $^3J = 12.2$ Hz, H_7 or H_8 (anti)), 1.47 (3H, t, $^3J = 7.3$ Hz, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 154.0 (C_1), 151.8 (C_{15}), 150.9 (C_{14}), 148.2 (C_{16}), 141.3 (C_3), 130.8 (C_{11}), 129.7 (C_{10} , C_{12}), 129.3 (C_9 , C_{13}), 128.4 (C_{17}), 126.6 (C_2), 122.4 (C_4), 118.4 (C_6), 105.7 (C_5), 65.8 (C_7 or C_8), 59.4 (C_7 or C_8), 46.9 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_3$), 16.4 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_3$) ppm. **MS (%)** = 396.1 (100%) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L}^2)]^+$, 250.1 (13%) $[\text{L}^2+\text{H}]^+$

3: Yield: 80 % (0.168 g). $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{BF}_4\text{N}_3\text{Pd}$ (567.8). *Anal. Calc.* C, 52.89, H, 5.68, N, 7.40. Found: C, 52.90, H, 5.62, N, 7.99 %. **Conductivity** ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 1.0×10^{-3} M in

acetone): 104. **IR:** (KBr, cm^{-1}) 3099 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2952 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1615 $\nu((\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$, 1465 $\delta((\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$, 1057 $\nu(\text{B-F})$, 765 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$. **$^1\text{H NMR}$** (CD_2Cl_2 solution, 250 MHz) δ : 8.73 (1H, ddd, $^3J = 5.4$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, H_1), 8.18 (1H, td, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, H_3), 8.00 (1H, ddd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, H_4), 7.63-7.60 (4H, m, H_{ph}), 7.55-7.51 (2H, m, H_{ph} , H_2), 7.00 (1H, s, H_5), 5.98 (1H, m, H_6), 4.50 (1H, d, $^3J = 7.0$ Hz, H_7 or H_8 (syn)), 4.45 (1H, d, $^3J = 7.0$ Hz, H_7 or H_8 (syn)), 4.29 (2H, t, $^3J = 7.9$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$), 3.76 (1H, d, $^3J = 12.5$ Hz, H_7 or H_8 (anti)), 3.38 (1H, d, $^3J = 12.5$ Hz, H_7 or H_8 (anti)), 1.81-1.71 (2H, m, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$), 1.32-1.16 (10H, m, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$), 0.89 (3H, t, $^3J = 6.4$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$) ppm. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 154.0 (C_1), 151.8 (C_{15}), 150.9 (C_{14}), 148.7 (C_{16}), 141.3 (C_3), 130.8 (C_{11}), 129.7 (C_{10} , C_{12}), 129.4 (C_9 , C_{13}), 128.5 (C_{17}), 126.6 (C_2), 122.4 (C_4), 118.4 (C_6), 105.7 (C_5), 65.9 (C_7 or C_8), 59.2 (C_7 or C_8), 51.7 (N- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$), 32.0-22.9 (N- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$), 14.2 (N- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$) ppm. **MS (%)** = 480.2 (100%) [$\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L}^3)^+$]

4: Yield: 78 % (0.144 g). **$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{N}_3\text{OPd}$** (499.6). *Anal. Calc.* C, 45.68, H, 4.03, N, 8.41. Found: C, 45.90, H, 3.96, N, 8.23 %. **Conductivity** ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 1.0×10^{-3} M in acetone): 134. **IR:** (KBr, cm^{-1}) 3467 $\nu(\text{O-H})$, 3050 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2924 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1616 $\nu((\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$, 1464 $\delta((\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$, 1060 $\nu(\text{B-F})$, 767 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$; **$^1\text{H NMR}$** (CD_3CN solution, 250 MHz) δ : 8.69 (1H, dd, $^3J = 5.4$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, H_1), 8.15 (1H, td, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, H_3), 7.98 (1H, d, $^3J = 7.7$ Hz, H_4), 7.65-7.52 (6H, m, H_{ph} , H_2), 7.00 (1H, s, H_5), 5.99 (1H, m, H_6), 4.47 (2H, d, $^3J = 7.2$ Hz, H_7 , H_8 (syn)), 4.39 (2H, t, $^3J = 5.4$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$), 3.87 (2H, m, $^3J = 7.9$ Hz, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$), 3.55 (2H, d, $^3J = 12.4$ Hz, H_7 , H_8 (anti)), **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR** (CD_3CN solution, 63 MHz) δ : 153.8 (C_1), 151.7 (C_{15}), 151.1 (C_{14}), 149.5 (C_{16}), 141.1 (C_3), 130.7 (C_{11}), 129.7 (C_{10} , C_{12}), 129.6 (C_9 , C_{13}), 128.5 (C_{17}), 126.3 (C_2), 122.4 (C_4), 118.5 (C_6), 105.7 (C_5), 61.4 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$), 59.2 (C_7, C_8), 51.7 (N- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$), 32.0-22.9 (N- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3$). **MS (%)** = 412.1 (100%) [$\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L}^4)$]

4.2.2 Complex [$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{L}^1)$] (**5**)

To a mixture of **1** (0.20 mmol, 0.091 g) and sodium methoxide (0.20 mmol, 0.011 g) were added dichloromethane-d₂ (0.25 ml) and methanol-d₄ (0.25 ml) at room temperature. The mixture was stirred under sonication for 5 min. The solvent was evaporated; the yellow solid was washed with diethyl ether and dried under vacuum.

5: Yield: 60 % (0.044 g). **C₁₇H₁₅N₃Pd** (367.7). *Anal. Calc.* C, 55.52, H, 4.11, N, 11.43. Found: C, 55.50, H, 3.98, N, 11.99 %. **Conductivity** ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, 1.1×10^{-3} M in acetone): 29. **IR**: (KBr, cm^{-1}) 3025 $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$, 2962 $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$, 1603 $\nu((\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$, 1450 $\delta((\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}$, 761 $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$. **¹H NMR** (CD_2Cl_2 solution, 250 MHz) δ : 8.53 (1H, dt, $^3J = 5.4$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, $^5J = 1.1$ Hz, H_1), 7.92-7.85 (3H, m, H_3, H_{ph}), 7.70 (1H, dt, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, $^5J = 1.1$ Hz, H_4), 7.40 (2H, m, H_{ph}), 7.25 (1H, tt, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz, H_{ph}), 7.16 (1H, ddd, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 5.4$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, H_2), 6.96 (1H, s, H_5), 5.74 (1H, m, H_6), 4.32 (1H, d, $^3J = 7.0$ Hz, H_7 or H_8 (syn)), 3.93 (1H, dd, $^3J = 7.2$ Hz, $^3J = 2.0$ Hz, H_7 or H_8 (syn)), 3.27 (1H, d, $^3J = 12.5$ Hz, H_7 or H_8 (anti)), 3.24 (1H, d, $^3J = 12.4$ Hz, H_7 or H_8 (anti)) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (CD_2Cl_2 solution, 63 MHz) δ : 163.0 (C_{14}), 157.6 (C_{15}), 155.2 (C_{16}), 153.1 (C_1), 139.7 (C_3), 135.9 (C_{17}), 128.7 (C_{10}, C_{12}), 126.5 (C_{11}), 125.4 (C_9, C_{13}), 121.9 (C_2), 119.2 (C_4), 116.4 (C_6), 99.3 (C_5), 60.2 (C_7 or C_8), 56.2 (C_7 or C_8) ppm. **MS (%)** = 368.1 (100%) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L}^1)+\text{H}]^+$, 390.1 (7%) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L}^1)+\text{Na}]^+$

3.3 X-ray crystal structure analyses of complex $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L}^2)](\text{BF}_4)$

Suitable crystals for X-ray diffraction of compounds $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L}^2)](\text{BF}_4)$ were obtained through crystallisation from dichloromethane. Data were collected on a MAR345 diffractometer with a image plate detector. Intensities were collected with graphite monochromatised Mo $K\alpha$ radiation. Unit-cell parameters were determined from 3888 reflections ($3 < \theta < 31$) and refined by least-squares method. 14739 reflections were assumed in the range $2.55 \leq \theta \leq 29.99$. 4418 of which were non-equivalent by symmetry ($R_{\text{int}}(\text{on } I) = 0.035$). 3902 reflections were assumed as observed applying the condition $I > 2\sigma(I)$. Lorentz-polarisation but no absorption corrections were made.

The structure was solved by Direct methods, using SHELXS97 computer program [33] and refined by full-matrix least-squares method by SHELXL97 computer program [34] using 14739 reflections (very negative intensities were not assumed). The function minimized was $\sum w || F_o|^2 - |F_c|^2|^2$, where $w = [\sigma^2(I) + (0.0623P)^2 + 0.6986P]^{-1}$ and $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) / 3$. 18 H atoms were located from a difference synthesis and refined with overall isotropic temperature factor and 2H atoms were computed and refined, using a riding model with an isotropic temperature factor equal to 1.2 times the equivalent temperature factor of the atom, which are linked. The final $R(F)$ factor and $R(F^2)$ values as well as the number of parameters and other details concerning the refinement of the crystal structures are gathered in Table 6.

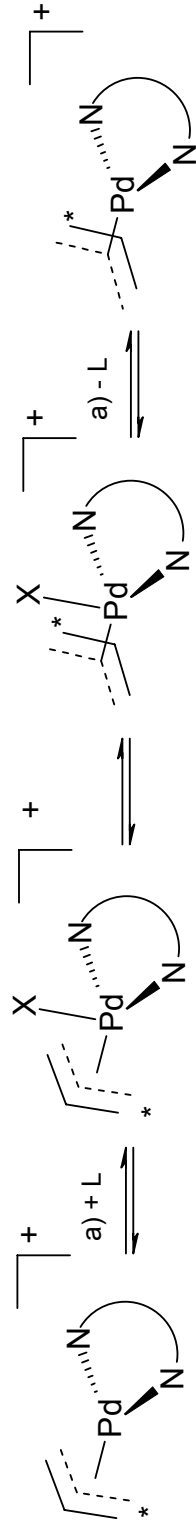
CCDC-.....contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

References

- [1] C. Bolm, D. Kaufmann, M. Zehnder, M. Neuburger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3985
- [2] S. A. Godleski, "Comprehensive Organic Synthesis", B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press, New York, USA, **1991**, vol 4
- [3] B. M Trost, C. Lee, "Catalytic Asymmetric Synthesis", 2nd ed, I. Ojima, Wiley-VCH, New York, USA, **2000**
- [4] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33,
- [5] J. Tsuji, "Palladium Reagents and Catalysts, Innovation in Organic Synthesis", J. Wiley & Sons, Chichester, **1996**
- [6] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395
- [7] P. S. Pregosin, R. Salzman, *Coord Chem. Rev.* **1996**, 155, 35
- [8] P. S. Pregosin, R. Salzman, A. Togni, *Organometallics* **1995**, 14, 842
- [9] B. Crociani, F. Di Bianca, A. Giovenco, T. Boschi, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 127, 169
- [10] F. A. Jalon, B. R. Manzano, B. Moreno-Lara, *Eur. J. Inorg. Chem* **2005**, 100
- [11] A. Albinati, R. W. Kunz, C. J. Ammann, P. S. Pregosin, *Organometallics* **1991**, 10, 1800
- [12] A. Gogoll, J. Örnebro, H. Grennberg, J-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3631
- [13] A. Satake, T. J. Nakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10391
- [14] J. A. Perez, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 617
- [15] V. Montoya, J. Pons, V. Branchadell, J. Ros, *Tetrahedron* **2005**, 61, 12377
- [16] J. A. Pérez, Thesis doctoral **2003**
- [17] W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81
- [18] L.K. Thompson, F.L. Lee, E.J. Gabe, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 39.
- [19] C. Presth, S. Seilbl, "Tables of determination of organic compounds ¹³C-NMR, ¹H-NMR, IR, MS, UV/VIS, chemical Laboratory Practice", 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin, Germany, **1989**

- [20] V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 2763
- [21] V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 25
- [22] C. Mealli, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 1040
- [23] H. Friebolin, "Basic one and two dimensional NMR spectroscopy", 3a Ed, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **1998**
- [24] C. Dubs, A. Inagaki, M. Akita, *Chem. Commun.* **2004**, 2760
- [25] F. A. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, 8, 31
- [26] G. De Munno, G. Bruno, E. Rotondo, G. Giordano, S. L. Schiavo, P. Piraino, G. Trisoldi. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 208, 67
- [27] J. M. Canal, M. Gomez, F. Jimenez, M. Rocamora, G. Muller, E. Dunach, D. Franco, A. Jimenez, F. H. Cano, *Organometallics*, **2000**, 19, 966
- [28] A. M. Guerrero, F. A. Jalon, B. R. Manzano, R. M. Claramunt, M. D. S. Maria, C. Escolastico, J. Elguero, A. M. Rodriguez, M. A. Maestro, J. Mahia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3178
- [29] N. Tukada, T. Sato, H. Mori, S. Sugawara, C. Kabuto, S. Miyano, Y. Inoue, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 1212
- [30] C. P. Butts, J. Crosby, G. C. Lloyd-Jones, S. C. Stephen, *Chem. Commun.* **1999**, 1707
- [31] P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2467
- [32] S. Ogoshi, W. Yoshiva, K. Ohe, S. Murai, *Organometallics*, **1993**, 12, 578
- [33] G. M. Sheldrick, SHELXS97. Program for Cristal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, **1997**
- [34] G. M. Sheldrick, SHELXL97. Program for Cristal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, **1997**

Scheme 1.



Scheme 2.

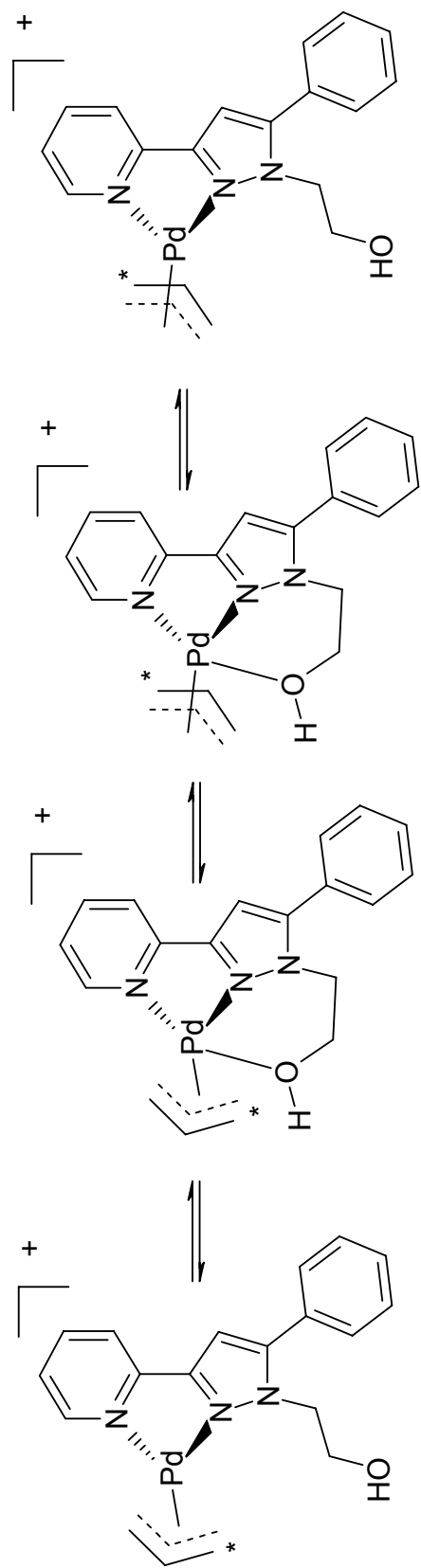


Table 1. ^1H NMR (250 MHz) spectroscopic data for complexes **1-5** in acetonitrile

chem. shifts in ppm (coupling constants in Hz)				
1	2	3	4	5
N-H	13.21 (br)			
H ₁	8.75 (ddd, 5.4, 1.6, 0.9)	8.74 (ddd, 5.7, 1.4, 0.6)	8.75 (dd, 5.4, 1.6)	8.59 (ddd, 5.4, 2.0, 0.9)
H ₃	8.21 (td, 8.1, 1.6)	8.19 (td, 8.5, 1.49)	8.20 (td, 7.7, 1.6)	7.96 (td, 7.5, 2.0)
H ₄	8.09 (ddd, 8.1, 1.4, 0.9)	8.04 (d, 8.5)	8.08 (d, 7.7)	7.78 (ddd, 7.2, 1.3, 0.9)
H _{ph}	7.85-7.81 (m)	7.63-7.56 (m)	7.63-7.55 (m)	7.86 (d, 7.2), 7.40 (t, 7.2), 7.29-7.30 (m)
H _{ph} , H ₂	7.63-7.54 (m)			
H ₅	7.41 (s)	7.15 (s)	7.17 (s)	7.04 (s)
H ₆	5.92 (m)	5.98 (m)	5.95 (m)	5.77 (m)
H ₇ , H ₈ syn	4.56 (d, 7.0)	4.50 (d, 7.0)	4.46 (d, 7.2)	4.17 (d, 7.0), 4.04 (d, 6.8)
H ₇ , H ₈ anti	3.51 (d, 12.4)	3.58 (d, 12.5)	3.54 (d, 12.2)	3.31 (d, 12.2), 3.16 (d, 12.6)
N-CH ₂		4.33 (q, 7.2)	4.29 (t, 7.2)	
N-(CH ₂) _x -CH ₃		1.41 (t, 7.2)	0.84 (t, 6.6)	
N-CH ₂ -CH ₂ -			1.78-1.74 (m)	
N-CH ₂ -CH ₂ - (CH ₂) _s -CH ₃			1.32-1.02 (m)	

Table 2. ¹H NMR (250 MHz) spectroscopic data for complexes **2-5** in dichloromethane

chem. shifts in ppm (coupling constants in Hz)				
	2	3	4	5
H ₁	8.72 (ddd, 5.4, 1.4, 0.9)	8.73 (ddd, 5.4, 1.4, 0.7)	8.69 (dd, 5.4, 1.6)	8.53 (dt, 5.4, 1.1, 1.1)
H ₄	7.99 (ddd, 7.9, 1.2, 0.9)	8.00 (ddd, 7.8, 1.2, 0.7)	7.98 (d, 7.7)	7.70 (dt, 8.0, 0.9)
H ₃	8.18 (td, 7.9, 1.4)	8.18 (td, 7.9, 1.6)	8.15 (td, 7.7, 1.6)	7.92-7.85 (m), 7.40 (m),
H _{ph}	7.65-7.60 (m)	7.63-7.60 (m)	7.65-7.52 (m)	7.25 (tt, 7.7, 1.1)
H ₂	7.57-7.52 (m)	7.55-7.51 (m)		7.16 (ddd, 7.4, 5.4, 1.4)
H ₅	7.00 (s)	7.00 (s)	7.00 (s)	6.96 (s)
H ₆	5.99 (m)	5.98(m)	5.99 (m)	5.74 (m)
H ₇ , H ₈ syn	4.48 (d, 7.2)	4.50, 4.45 (d, 7.0)	4.50 (d, br)	4.32 (d, 7.0), 3.93 (dd, 2.0)
H ₇ , H ₈ anti	3.76 (d, 11.7), 3.68 (d, 12.2)	3.76, 3.38 (d, 12.5)	3.69 (br)	3.27 (d, 12.5), 3.24 (d, 12.4)
N-CH ₂	4.34 (q, 7.3)	4.29 (t, 7.9)	4.44 (t, 5.4)	
N-(CH ₂) _x -CH ₃	1.47 (t, 7.3)	0.89 (t, 6.4)		
N-CH ₂ -CH ₂ -		1.81-1.71 (m)	3.98 (m)	
N-CH ₂ -CH ₂ - (CH ₂) ₅ -CH ₃		1.32-1.16 (m)		

Table 3. ^1H NMR spectroscopic data for complexes 1-5

Complex	Solvent	H_7/H_8 <i>syn</i>	H_7/H_8 <i>anti</i>
1	CD_3CN	4.56 (d, 7.0 Hz)	3.51 (d, 12.4 Hz)
1	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	4.65 (d, 6.8 Hz)	3.62 (br)
2	CD_3CN	4.50 (d, 7.0 Hz)	3.58 (d, 12.5 Hz)
2	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	4.72 (d, 7.2 Hz)	3.76 (br)
2	$\text{CDCl}_3/\text{MeOH}$	4.41 (d, 7.0 Hz)	overlapping with MeOH
2	CD_2Cl_2	4.48 (d, 7.2 Hz)	3.76 (d, 11.7 Hz), 3.68 (d, 12.2 Hz)
3	CD_3CN	4.46 (d, 7.2 Hz)	3.54 (d, 12.2 Hz)
3	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	4.69 (d, 6.8 Hz)	3.76 (br)
3	CD_2Cl_2	4.50, 4.45 (d, 7.0 Hz)	3.76, 3.38 (d, 12.5 Hz)
4	CD_3CN	4.47 (d, 7.2 Hz)	3.55 (d, 12.4 Hz)
4	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	4.69 (d, 7.0 Hz)	3.72 (br)
4	DMSO	4.57 (d, 7.0 Hz)	3.61 (d, 12.5 Hz)
4	CD_2Cl_2	4.50 (br),	3.69 (br)
5	CD_3CN	4.18 (d, 7.0 Hz), 4.04 (d, 6.8 Hz)	3.31 (12.2 Hz), 3.16 (12.5 Hz)
5	CD_2Cl_2	4.32 (d, 7.0 Hz), 3.93 (dd, 2.00 Hz)	3.27 (d, 12.5 Hz), 3.24 (d, 12.4 Hz)

Table 4. ν_c (Hz), Tc and AG_c^\ddagger data for complexes 1-4

Complex	Solvent	Interchaging groups	Tc (K)	ν_c (Hz)	AG_c^\ddagger (KJ mol ⁻¹)
1	acetonitrile	H _{syn} -H _{syn}	248	-----	-----
		H _{anti} -H _{anti}	298	18.2	52.7
	acetone	H _{syn} -H _{syn}	233	11.6	50.3
		H _{anti} -H _{anti}	298	69.8	60.5
2	acetonitrile	H _{syn} -H _{syn}	--		
		H _{anti} -H _{anti}	--		
	acetone	H _{syn} -H _{syn}	--		
		H _{anti} -H _{anti}	298	64.5	60.7
3	acetonitrile	H _{syn} -H _{syn}	--		
		H _{anti} -H _{anti}	--		
	acetone	H _{syn} -H _{syn}	213	10.6	50.4
		H _{anti} -H _{anti}	298	61	60.8
4	acetone	H _{syn} -H _{syn}	233	15.6	49.7
		H _{anti} -H _{anti}	--		

Table 5 Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for [Pd(η^3 -C₃H₅)(L²)](BF₄) (**2**) with estimated standard deviations (e.s.d.s) in parentheses

Pd-N(1)	2.115(3)	Pd-C(19)	2.144(3)
Pd-N(2)	2.117(3)	C(17)-C(18)	1.373(8)
Pd-C(17)	2.101(4)	C(18)-C(19)	1.402(6)
Pd-C(18)	2.108(3)		
N(1)-Pd-N(2)	77.68(10)	N(2)-Pd-C(19)	110.82(13)
N(1)-Pd-C(17)	102.78(18)	C(17)-Pd-C(19)	68.23(19)
N(1)-Pd-C(18)	134.61(18)	C(17)-Pd-C(18)	38.1(2)
N(1)-Pd-C(19)	170.71 (14)	C(18)-Pd-C(19)	38.48(18)
N(2)-Pd-C(17)	171.11(17)	C(17)-C(18)-C(19)	118.3(4)
N(2)-Pd-C(18)	145.13(18)		

Table 6. Crystallographic data for $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L}^2)](\text{BF}_4)$ (**2**)

Formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{N}_3\text{Pd}$
M	483.59
Temperature (K)	293(2)
Crystal System	monoclinic
Space group	$\text{P2}_1/\text{c}$
Unit cell dimensions	
a (Å)	8.028(5)
b (Å)	10.519(4)
c (Å)	23.157(10)
α (°)	90
β (°)	95.14(2)
γ (°)	90
U (Å ³)	1947.7(17)
Z	4
D_{calc} (g.cm ⁻³)	1.649
μ (mm ⁻¹)	0.999
$F(000)$	968
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.1
θ range (°)	2.55 to 29.99
Index range	$-9 < h < 10, 0 < k < 14, 0 < l < 32$
Reflexions collected/ unique	14739 / 4418 [R(int) = 0.0351]
Data/restraints/parameters	4418 / 20 / 295
Goodness-of-fit	1.134
Final $R_1, \omega R_2$	0.0384, 0.1104
R_1 (all data), ωR_2	0.0449, 0.1171
Residual electron density (e Å ⁻³)	0.468 and -0.647

Figure captions

Figure 1. Numbering Scheme and reaction the obtaining of complex **5**

Figure 2. ^1H RMN spectra (250 MHz) of complex **2** in acetone (a), acetonitrile (b), and dichlorometane(c)

Figure 3. ^1H RMN spectra (250 MHz) of complex **2** in acetone at variable temperatures (253-298 K)

Figure 4. ORTEP drawing of the cation $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L}^2)]^+$ (ellipsoids are shown at the 50% probability level)

Figure 1.

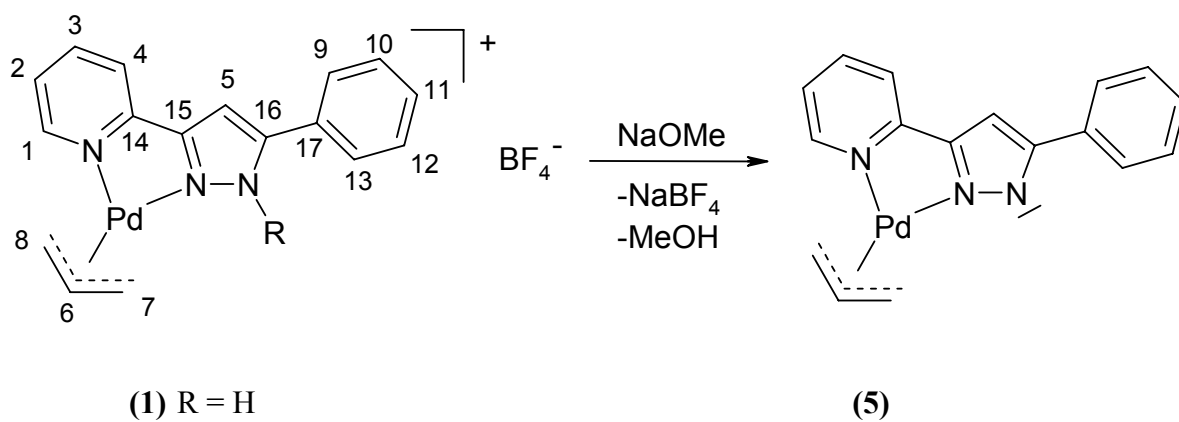


Figure 2.

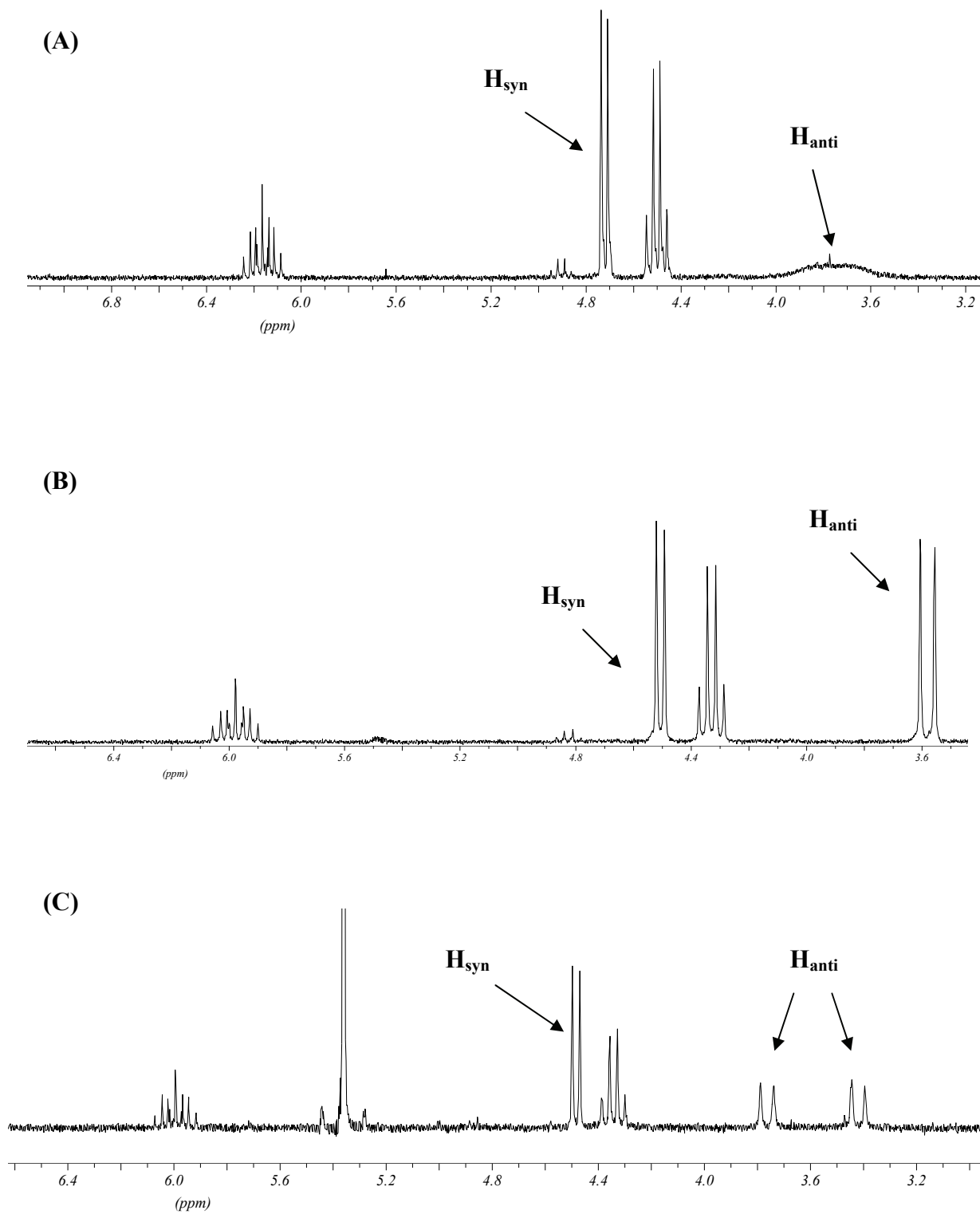


Figure 3.

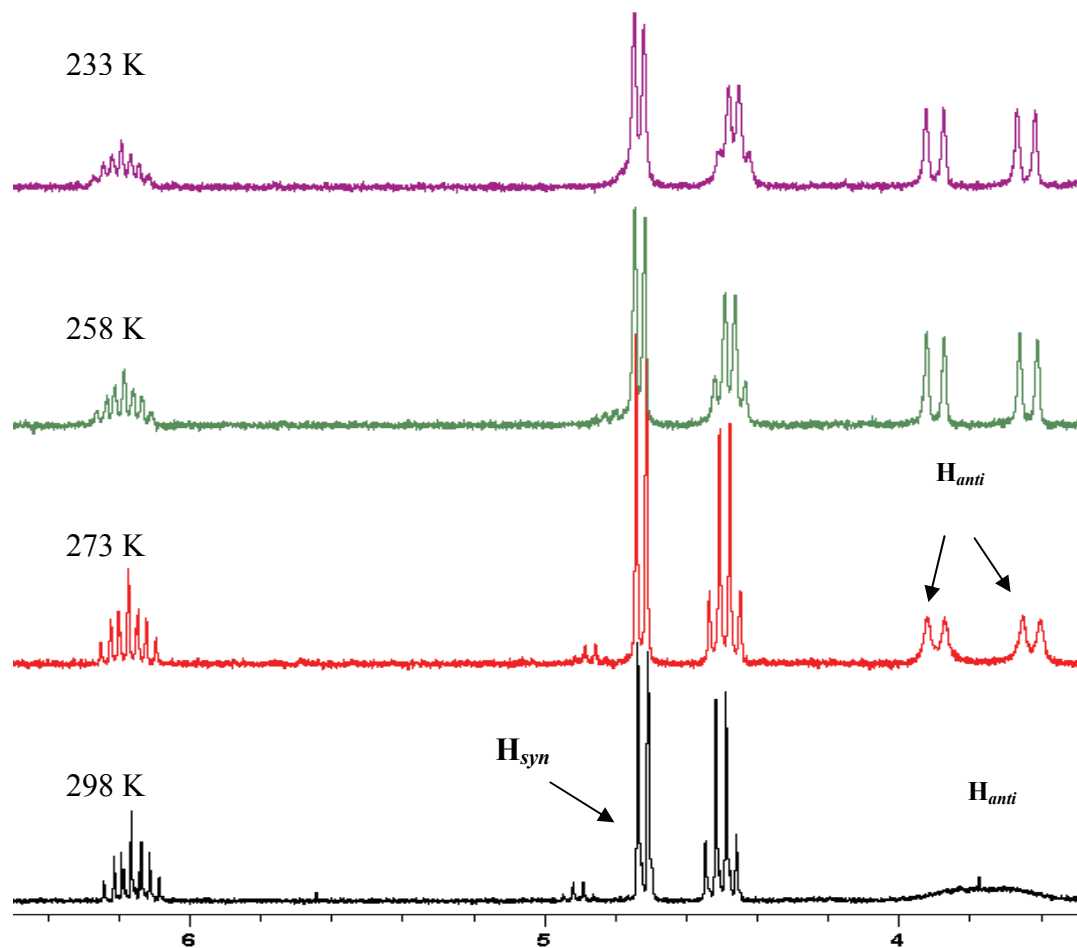
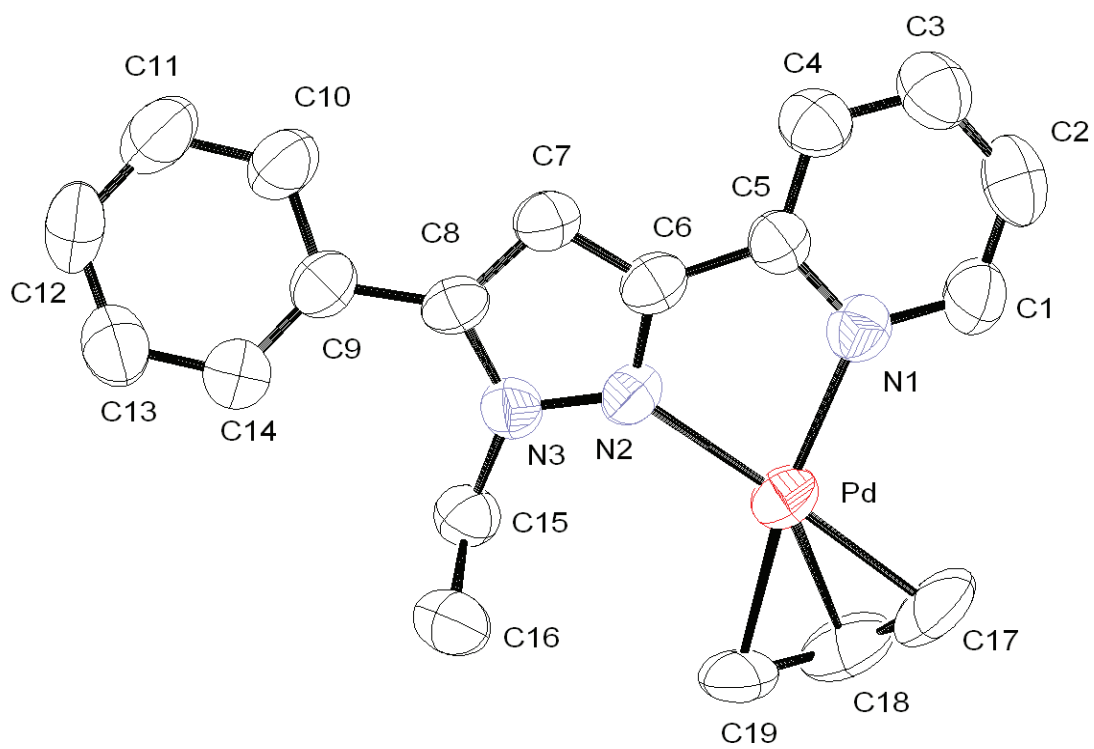


Figure 4.



Submitted to xxxxx
Proof to Dr. J. Pons
Departament de Química
Facultat de Ciències
Universitat Autònoma de Barcelona
08193-Bellaterra-Cerdanyola, Barcelona
Spain
Fax: 34-93 581 31 01
e-mail: Josefina.Pons@uab.es

Highly active Pd(II) Catalysts with pyridilpirazole ligands for the Heck Reaction. Mechanistic studies

Vanessa MONTOYA^a, Josefina PONS^{a*}, Vicenç Branchadell^{b*}, Josep ROS^a

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

^bDepartament de Química, Unitat de Química Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain

Keywords: pyrazole; Palladium complexes; Heck.

1. Introduction

The Heck reaction is one of the most widely used palladium-catalyzed carbon-carbon bond-forming reactions in organic synthesis¹⁻³. For this, there are a big number of reviews covering different aspects of this reaction⁴⁻⁶. This reaction consists in the vinylation of aryl halides and it was first reported by Mizoroki and Heck in the early 1970s (Scheme 1). In the next decades, the chemical community searches an active and stable palladium catalysts, witch should be versatile and efficient system. For several years aryl bromides and iodides preferably were used as substrates in such reactions because aryl chlorides are transformed very sluggishly by standard palladium catalysts. The problem with aryl chlorides is the strength of the C-Cl bond. There has had a growing interest to find catalytic systems that can successfully catalyze cross-coupling reactions with these last substrates⁷ because aryl chlorides are widely available, industrially important and generally less expensive than their bromide and iodide counterparts. The past few years have seen important advances in this direction, with part of this success owed to the development of new palladium complexes which contain electron-rich and bulky ligands (namely phosphines, carbenes and N-heterocyclic) that improve their catalytic activity in coupling reactions.

The reaction most studied is normally carried out in the presence of phosphine ligands and a base under an inert atmosphere but N,N-ligands, although much less studied than the above P-based species, have also been shown to yield high-TON palladium catalysts in simple Heck reactions⁸. The search for new phosphine-free Pd catalysts is driven by both economic and academic reasons: phosphine ligands are expensive, toxic and unrecoverable.

Recently, the synthesis and characterization of many pyridylpyrazole derived ligands which have 3,5- position, pyridyl⁹, phenyl¹⁰, methyl¹¹ and trifluoromethyl¹² has been reported in the literature and the reactivity of some of these ligands with Pd(II) has been studied in our laboratory^{11,13}. A common problem in the coordination chemistry of pyridyl-pyrazole ligands to metal ions is the low solubility of ligands and complexes in organic solvents, mainly caused by π - π stacking interactions. This solubility can be increased by incorporating an alkyl or hydroxyalkyl group at the N1-position of the pyrazole ring. In a recent papers we report the synthesis and characterization of the several N-alkyl-3,5-pyrazole derived ligands with N1-position ethyl, octyl¹⁴ and

hydroxyethyl group¹³. We also studied the reactivity towards Pd(II)^{13,15}. In continuation of our investigations, we describe in this paper the preparation and characterisation of a new 1,3,5-substituted pyrazole derived ligand, 2-(5-phenyl-3-pyridin-2-yl-pyrazol-1-yl)-ethanol (**L**) (Fig 1). Also, we describe here the synthesis and structure of a new 1,3,5-substituted pyrazole derivative of Pd(II). However, we present the investigation of the reactivity of this resulting palladium(II) complex for the Heck reaction observing a high activity. Furthermore, we observed and compared the results with similar complexes synthesized in our group. It was proved not only in organic solvents but also in aqueous media.

2. Experimental

2.1. General Methods

Standard Schlenk techniques were employed throughout the synthesis using a double manifold vacuum line with high purity dry nitrogen. All reagents were commercial grade materials and were used without further purification. All solvents were dried and distilled by standard methods. The elemental analyses (C, H, N) 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 acetone employing a Crison, micro CM 2200 conductimeter. Infrared spectra were run on a Perkin-Elmer FT spectrophotometer series 2000 cm⁻¹ as NaCl, KBr pellets or polyethylene films in the range 4000-100 cm⁻¹ under a nitrogen atmosphere. The ¹H NMR, ¹³C{¹H} NMR, HMQC and NOESY spectra were run on a NMR-FT Bruker 250 MHz instrument. ¹H NMR and ¹³C{¹H} NMR chemical shifts (δ) were determined relative to internal TMS and are given in ppm. Electronic impact mass spectra were measured on a Hewlett-Packard HP-5989. The synthesis of 2-(5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (**L**¹)¹², 2-(5-phenyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (**L**²)¹⁰, 2-(1-ethyl-5-trifluoromethyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (**L**³)¹⁴, 2-(1-ethyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (**L**⁴)¹⁴, 2-(3-pyridin-2-yl-5-trifluoromethyl-pyrazol-1-yl)-ethanol (**L**⁵)¹³, 2-(1-octyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (**L**⁷)^{12,14}, were prepared according to the published methods (Fig. 1). Samples of [PdCl₂(CH₃CN)₂]¹⁶ were prepared as described in the literature. The

reaction progress was analysed by GLC (HP5480) and the % conversion was measured relative to internal standard decane.

2.2 Synthesis of the ligand: 2-(5-phenyl-3-pyridin-2-yl-pyrazol-1-yl)-ethanol (L)

1-phenyl-3-pyridin-2-yl-propane-1,3-dione (6.6 mmol; 1.50 g) was dissolved in ethanol (50 ml). To this solution 2-hydroxyethylhydrazine (6.6 mmol; 0.50 g) was added and the mixture was stirred and heated for 6 h at room temperature. After removing the solvent in vacuum, the product was extracted from the oily residue with H₂O/CHCl₃. The collected organic layers were dried with anhydrous sodium sulphate and removed in *vacuum*. The separation of regioisomers was done by silica column chromatography using ethyl acetate. The ligand is obtained as yellow oil.

L: Yield: 95 %. C₁₆H₁₅N₂O (265.0). *Anal. Calc.* C, 72.45, H, 5.67, N, 15.85. Found: C, 72.33, H, 5.64, N, 15.84 %. **IR:** (NaCl, cm⁻¹) 3400-3225 ν(O-H), 3055 ν(C-H)_{ar}, 2936 ν(C-H)_{al}, 1572 ν((C=C), ν(C=N))_{ar}, 1450 δ((C=C), δ(C=N))_{ar}, 764, 678 δ(C-H)_{oop}. **MS (EI):** m/z (%) 265 [M]⁺ (17%), 234 [M-CH₂OH]⁺ (100%), 221 [M-CH₂CH₂OH]⁺ (50%), 192 [M-N₂CH₂CH₂OH]⁺ (18%), 78 [py]⁺ (28%), 51 [py-HCN]⁺ (10%). **¹H NMR** (CDCl₃ solution, 250 MHz) δ: 8.58 (1H, d, ³J = 4.0 Hz, H₁), 7.78 (3H, m, H₃, H₆, H₇), 7.62 (1H, d, ³J = 8.0 Hz, H₄), 7.39-7.20 (4H, m, H₂, H₈, H₉, H₁₀), 6.80 (1H, s, H₅), 5.87 (1H, br, OH), 4.64 (2H, t, ³J = 4.0 Hz, pz-CH₂-CH₂-OH), 4.0 (2H, t, ³J = 4.0 Hz, pz-CH₂-CH₂-OH) ppm. **¹³C{¹H} NMR** (CDCl₃ solution, 63 MHz) δ: 148.5 (C₁), 142.9 (C₁₂), 137.7 (C₃), 133.0 (C₁₁), 132.4 (C₁₃), 130.8 (C₁₄), 128.6 (C₇, C₉), 127.8 (C₈), 125.7 (C₆, C₇), 123.1 (C₂), 123.6 (C₄), 104.0 (C₅), 62.9 (pz-CH₂-CH₂-OH), 52.8 (pz-CH₂-CH₂-OH) ppm.

2.3 Synthesis of the complex (6)

The ligand **L** (0.40 mmol; 0.10 g) dissolved in dry acetonitrile (20 ml) was added to a solution of [PdCl₂(CH₃CN)₂] (0.40; 0.10 g) in dry acetonitrile (20 ml). The resulting solution was stirred at room temperature for 12 h. The solution was concentrated until a orange crystalline precipitated appeared. The solid was filtered off, washed with diethyl ether (5 ml) and dried under *vacuum*.

6: Yield: 70 %. $C_{16}H_{15}N_3OCl_2Pd$ (465.64). *Anal. Calc.* C, 43.44, H, 3.39, N, 9.50. Found: C, 43.22, H, 3.28, N, 9.37 %. **Conductivity** ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$, 9.8×10^{-4} M in DMSO): 25.6. **IR:** (KBr, cm^{-1}) 3475 $\nu(O-H)$, 3105 $\nu(C-H)_{ar}$, 2924 $\nu(C-H)_{al}$, 1615 $\nu((C=C), \nu(C=N))_{ar}$, 1465, 1444 $\delta((C=C), \delta(C=N))_{ar}$, 781, 701 $\delta(C-H)_{oop}$; (polyethylene, cm^{-1}): 462 $\nu(Pd-N)$, 345, 327 $\nu(Pd-Cl)$. **1H NMR** (DMSO solution, 250 MHz) δ : 9.01 (1H, d, $^3J = 5.9$ Hz, H_1), 8.30 (1H, t, $^3J = 7.4$ Hz, H_3), 8.22 (1H, d, $^3J = 6.4$ Hz, H_4), 7.69-7.65 (6H, m, H_2, H_{ph}), 7.49 (1H, s, H_5), 4.85 (2H, t, $^3J = 5.2$ Hz, pz- CH_2-CH_2-OH), 4.73 (1H, t, $^3J = 4.8$ Hz, OH), 3.79 (2H, dd, $^3J = 5.2$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz pz- CH_2-CH_2-OH) ppm. **$^{13}C\{^1H\}$ NMR** (DMSO solution, 63 MHz) δ : 152.2 (C_{12}), 151.3 (C_{11}), 149.1 (C_1), 148.6 (C_{13}) 141.1 (C_3), 130.8 (C_{14}), 129.7 (C_8), 129.4 (C_6, C_{10}), 128.7 (C_7, C_9), 124.9 (C_2), 122.2 (C_4), 105.5 (C_5), 60.3 (pz- CH_2-CH_2-OH), 51.2 (pz- CH_2-CH_2-OH) ppm.

2.4 X-ray crystal structure analyses of complex $[PdCl_2(L)]$ (6)

Suitable crystals for X-ray diffraction of compounds *cis*- $[PdCl_2(L)]$ was obtained through crystallisation from ethanol. Data were collected on a MAR345 diffractometer with an image plate detector. Intensities were collected with graphite monochromatised Mo $K\alpha$ radiation. Unit-cell parameters were determined from automatic centering of 7542 reflections ($3 < \theta < 31$) and refined by least-squares method. 10035 reflections were measured in the range $3.53 < \theta < 24.91$. 3123 of which were non-equivalent by symmetry ($R_{int}(\text{on } I) = 0.028$). 2551 reflections were assumed as observed applying the condition $I > 2\sigma(I)$. Lorentz-polarisation but no absorption corrections were made. The structure was solved by Direct methods, using SHELXS computer program¹⁷ and refined by full-matrix least-squares method with SHELXL97 computer program¹⁸, using 3123 reflections (very negative intensities were not assumed). The function minimized was $\sum w ||F_o|^2 - |F_c|^2|^2$, where $w = [\sigma^2(I) + (0.0583P)^2 + 3.0855P]^{-1}$ and $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2) / 3$. 7 H atoms were located from a difference synthesis and refined with overall isotropic temperature factor and 8 H atoms were computed and refined, using a riding model, with an isotropic temperature factor equal to 1.2 times the equivalent temperature factor of the atom, which are linked. The final $R(F)$ factor and $R(F^2)$ values as well as the number of parameters and other details concerning the refinement of the crystal structures are gathered in Table 1.

2.4 General procedure for the Heck-type coupling reactions

Prescribed amount of catalyst, base (1.4 equiv), alkene (1.5 equiv), aryl halide (1.0 equiv) and decane were placed in a round bottom flask. Solvent (2ml) was added and the mixture was heated to the prescribed temperature and time.

3. Results and discussion

3.1 Synthesis and characterisation of ligand L and complex 6

The ligand (**L**) was prepared in good yields like an efficient method published in the literature¹³. First, 1-phenyl-3-pyridin-2-yl-propane-1,3-dione was prepared by Claisen condensation of methyl-2-pyridinecarboxylate with 1-phenyl-ethanone¹⁹. Treatment of 1-phenyl-3-pyridin-2-yl-propane-1,3-dione with 2-hydroxyethylhydrazine in ethanol at room temperature gave a mixture (1:1) of the 2-(5-phenyl-3-pyridin-2-yl-pyrazol-1-yl)-ethanol ligand (**L**) and its regioisomer derived from initial at the diketone. It was separated by silica column chromatography using ethyl acetate. The reaction of $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN}_2)]$ with **L** in acetonitrile at room temperature gives the new palladium(II) complex (**1**) as orange crystals in quantitative yield. Complex **6** have been fully characterized by elemental analysis, conductivity measurements, IR and by spectroscopy ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR. Moreover, the structure of **6** was confirmed by X-ray crystallography. The crystal structure of complex **6** is similar than complexes found in the literature^{11,13,15} and there are presented in Figure 1.

3.2. Catalytic studies

For the purpose of comparing the reactivity of the complex synthesized in this paper with other catalyst containing pyridilpyrazol ligands, the Heck reaction was chosen to demonstrate the catalytic activities of the compounds showed in Figure 1. These complexes were found to be thermally stable, and no degradation was observed at temperatures up to at least 140°C as a result of the stabilizing chelate effect. In addition, these complexes were not sensitive to oxygen or moisture. No change in their efficiencies was observed even if the Heck coupling reactions were carried out under aerobic conditions. In this study the reaction progress was analysed by GLC. The use of every complex for the Heck olefination of aryl halides gives rise to the formation of trans-compound exclusively (^1H -NMR).

The results of the catalytic coupling of aryl iodides, bromides and chlorides with styrene or with an electron-poor olefin like tert-butyl acrylate using palladium (II) complexes are summarized in Table 2. Preliminary catalytic studies of complex **1** (0.1%) in a Heck reaction between bromobenzene and tert-butyl acrylate at 100°C with NEt₃ as base and solvent showed that the reaction did not take place (entry 2) so we decided to change the conditions using the same reagents but DMF as solvent at 140°C. Also, in this case is used an additive NBu₄Cl. In this conditions a black solid, presumably Pd(0) precipitated from the reaction mixture. Observing at last a yield of 66% in 78 h., with a turnover number (TON) of 671 (entry 1).

In order to know the influence of the alkylic chain in N₁ we performed the same reaction with complex **2**, which contain a shorter chain, observing that this was more effective than **1** (entry 4). In the same order we decided to use a ligand without N₁-substitution (**3**) observing that this complex had major conversion in a minor time (entry 6). Moreover, we decided to use the same complex **3** but change the solvent DMF to H₂O observing the efficiency decreased probably because this complex are more insoluble in aqueous phase and the temperature of reaction is minor (entry 7).

To observe the influence of 5-position substituent we carried on the Heck reaction with complexes containing an electrowithdrawing substituent like CF₃ (complexes **4**, **5** and **6**) observing for complexes **5** and **6** that the conversion was similar or lower than its analogous complexes (**2** and **3**) in the same conditions (entry 11 and 13). In contrast for complex **4** it is observed a low conversion (entry 9) probably because this complex in solution it is not observed like a neutral complex as the base (NEt₃) can extract the N-H acidic proton producing an ionic complex with different properties.

Moreover, in order to know the influence of the N₁-substituted nature. We perform the reaction with complexes containing a N₁-hydroxyethyl substituent (complexes **7** and **8**). Surprisingly, we observed the best results, better than we had observed in the literature with similar catalyst (entry 14 and 19). In order to know if these good results were caused by a possible interaction as a hydrogen-bond between the hydroxyethyl substituent of the complexes and the tert-butylacrylate we perform the reaction with **7** and **8** using other olefine without an oxygen atom like styrene (entry 17 and 21). With this substrate a minor conversion was observed attributable to the different electrowithdrawing of the substituent (phenyl). This minor activity was not associated to

the not possibility of forming hydrogen bond because the decrease of conversion was very similar between entry 11 and 12 using complex **5** without oxygen atom.

Finally, in order to know if the hydroxyethyl substituent or only the oxygen atom influenced in the conversion we make the reaction with complex **8** which contain a N1-poliether exhibiting a similar conversion that **6** without oxygen atom and similar length chain (entry 24).

We can increase the efficiency of catalysts changed the aryl halide, (the iodides were most reactive that the analogous with bromides). Certainly, we obtained a better result using iodobenzene (entry 15, 20 and 23) in contrast; the reactivity of chlorobenzene are lower than iodobenzene and bromobenzene (entry 5, 18, 22 and 25) though it is observed a good conversion for complex **7** and **8** in a long time of reaction. With catalysts **7** and **8** and chlorobenzene we have very good results compared with bibliography²⁰.

Finally, to optimize the process we have utilized a lower proportion of catalysts to increase the TON concluding that with a minor concentration of catalyst (0.01%) it is observed a similar conversion when it is used 0.1% of catalyst (entry 8, 10, 11 and 16).

3.3. Crystal and molecular structure of [PdCl₂(L)] (6**)**

The crystal structure of complex **1** consist of monomeric *cis*-[PdCl₂(L)] molecules linked by van der Waals forces (Fig 2). The palladium centre has typical square planar geometry

The metal atom is coordinated to one L via one pyrazole nitrogen, one pyridine nitrogen and two chlorine ligands in a *cis* disposition. L behaves as a bidentate ligand forming a five-membered metallocycle.

The [PdCl₂(Npy)(Npz)] core (containing pyrazole and pyridine nitrogen atoms and terminal chlorine ions in a *cis* disposition) is found in eight complexes described in the literature^{11,13,15, 21-23}. The bond distance Pd-Npz is clearly longer than those Pd-Npy. The Pd-Npy, Pd-Npz and Pd-Cl bond lengths in **6** are in the range of bond distances found in the literature for similar complexes^{11,13,15,21-23}. Selected bond distances and angles for this complex is gathered on Table 3.

The N(1)-Pd-N(2) bite angle is 79.16(14)°. This angle is comparable to those found in the structure with the ligand 3-phenyl-5-(2-pyridil)pyrazole (**pz1**)¹¹, [PdCl₂(**pz1**)], 79.16

(14)°, the ligand 2-(1-octyl-5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (**L2**)¹⁵ [PdCl₂(**L2**)] 79.39 (13)° and the ligand 2-(3-pyridin-2-yl-5-trifluoromethyl-pyrazol-1-yl)ethanol (**L3**)¹³ [PdCl₂(**L3**)] 79.17 (12)°.

The **L** ligand are not planar. The pyridil and phenyl groups are twisted with respect to the pyrazole ring. The py-pz dihedral angle is 8.6 (2)° and the ph-pz is 59.2 (3)°. The py-pz dihedral angle is higher than in complexes [PdCl₂(**pz1**)] (py-pz 1.43 (4)°)¹¹, [PdCl₂(**L2**)] (py-pz 1.5 (2)°)¹⁵ and [PdCl₂(**L3**)] (py-pz 2.5 (3)°)¹³. Whereas the ph-pz angle is higher than in complex [PdCl₂(**pz1**)] (ph-pz 0.48 (3)°)¹¹ but lower than in complex [PdCl₂(**L2**)] (ph-pz 69.2 (3)°)¹⁵.

The complex contain intramolecular hydrogen bonds between C(1)-H(1)⋯Cl(2). The distances and angles are showed in Table 4.

Conclusions

We have found that complex **7** are more effective catalysts than classical palladium(II) salts because palladium (II) chloride alone is an active catalyst for the Heck reaction, when aryl halides are used.

Scheme 1

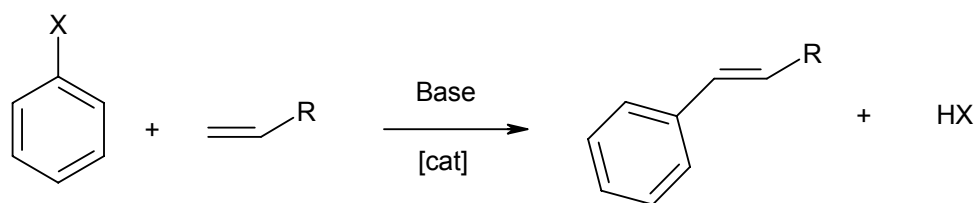
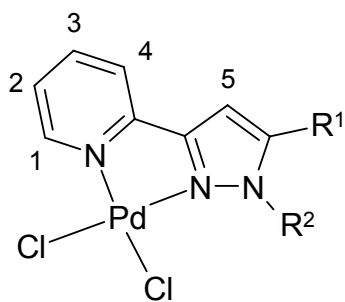


Figure captions

Figure 1. Pyrazole derived ligands and numbering scheme

Figure 2. ORTEP drawing of the complex PdCl₂(L) (**6**) (ellipsoids are shown at the 50% probability level)

Figure 1



1: R ¹ = ph	R ² = octil
2: R ¹ = ph	R ² = ethyl
3: R ¹ = ph	R ² = H
4: R ¹ = CF ₃	R ² = H
5: R ¹ = CF ₃	R ² = ethyl
6: R ¹ = CF ₃	R ² = octil
7: R ¹ = ph	R ² = hidroxiethyl
8: R ¹ = CF ₃	R ² = hidroxiethyl
9: R ¹ = CF ₃	R ² = (CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃

Figure 2

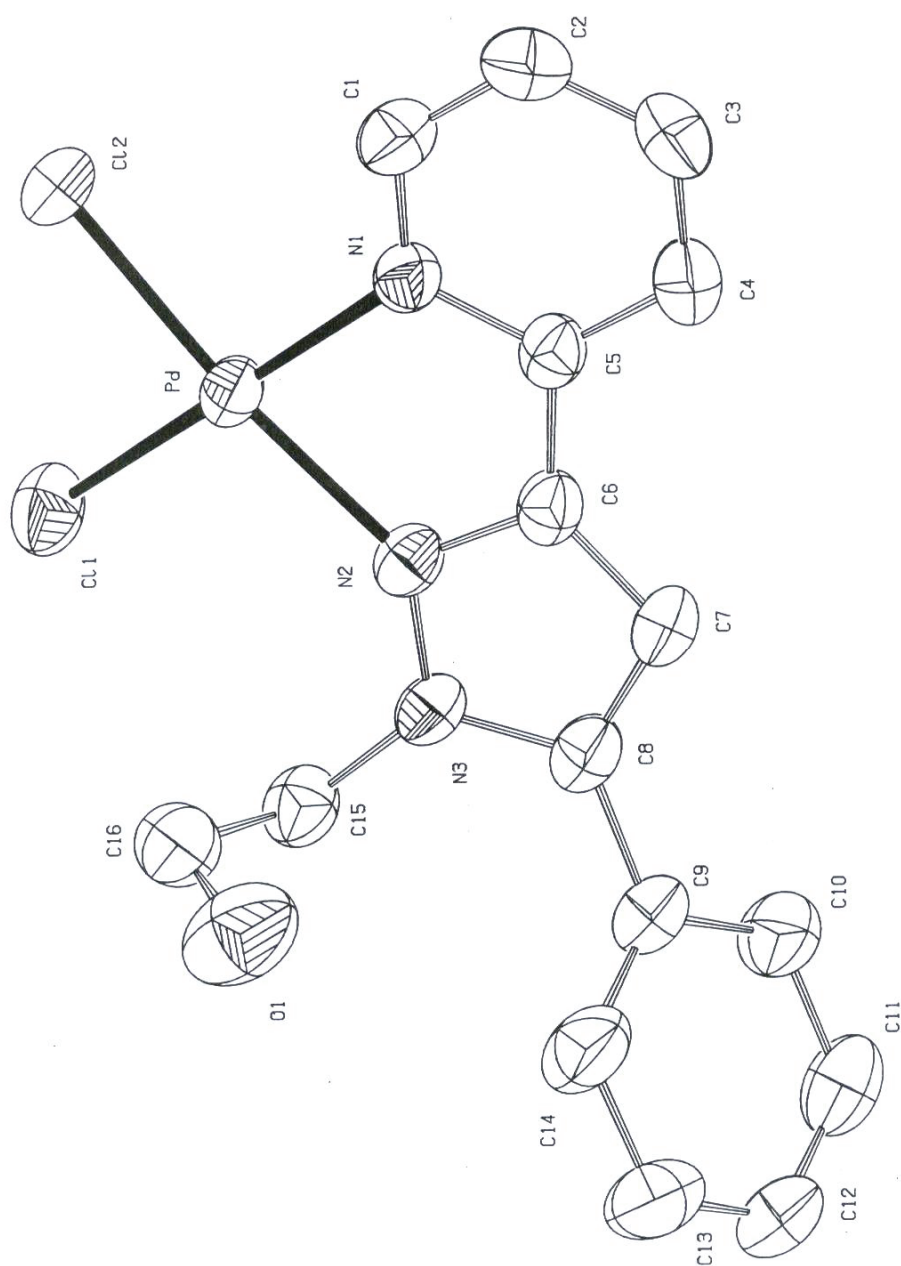


Table 1 Crystallographic data for *cis*-[PdCl₂(L)] (6)

Formula	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ OPd
M	465.64
Temperature (K)	293(2)
Crystal System	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	
<i>a</i> (Å)	13.992(10)
<i>b</i> (Å)	8.3066(10)
<i>c</i> (Å)	16.627(10)
β (°)	110.506
U (Å ³)	1809.9(3)
Z	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.709
μ (mm ⁻¹)	1.333
<i>F</i> (000)	932
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.2
θ range (°)	3.53 to 24.91
Index range	0<h<16, 0<k<9, -18<l<18
Reflexions collected/ unique	10035 / 3123 [R(int) = 0.0286]
Data/restraints/parameters	3123 / 0 / 248
Goodness-of-fit	1.085
Final <i>R</i> ₁ , ωR ₂	0.0394, 0.0992
<i>R</i> ₁ (all data), ωR ₂	0.0459, 0.1037
Residual electron density (e Å ⁻³)	0.751 and -0.689

Table 2. Heck coupling reaction catalysed by new palladium complexes^a

Entry	Halure	% cat Pd	solvent	base	aditive	T°C	T (h)	% yield ^c	TON	TOF
1	Br	1 (0.1)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	78	66	671	8.6
2	Br	1 (1)	--	Net ₃	--	100	168	0	--	--
3	Br	1 (0.01)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	72	67	6816	94.8
4	Br	2 (0.1)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	30	84	891	29.7
5	Cl	2 (0.1)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	44	11		
6	Br	3 (0.1)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	14	96	1056	75.4
7	Br	3 (0.1)	H ₂ O	Net ₃	NBu ₄ Br	100	30	5	54	1.8
8	Br	3 (0.01)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	100	20	90	991	49.5
9	Br	4 (0.1)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	23	63	627	27.3
10	Br	4 (0.01)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	27	51	496	18.4
11	Br	5 (0.1)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	4	87	874	218
12 ^b	Br	5 (0.01)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	10	78	8127	812
13	Br	6 (0.01)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	47	54	584	12.4
14	Br	7 (0.1)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	2	98	1080	540
15	I	7 (0.1)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	1	100	1101	1101
16	I	7 (0.01)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	1	100	11016	11016
17 ^b	I	7 (0.01)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	5	91		
18	Cl	7 (0.01)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	51	97	10687	209
19	Br	8 (0.1)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	1	93		
20	I	8 (0.1)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	1	96	1038	1038
21 ^b	I	8 (0.01)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	6	87	9407	1568
22	Cl	8 (0.01)	DMF	Net ₃	NBu ₄ Br	140	59	89	9407	1568
23	I	9 (0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	14	100	11300	807
24	Br	9(0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	36	52	5626	156
25	Cl	9(0.01)	DMF	NEt ₃	NBu ₄ Br	140	77	10		

^a Reactions conditions: 1.0 equiv aryl halide, 1.5 equiv of alkene, 1.4 equiv Net₃, 0.5 equiv NBu₄Br, 2ml solvent. ^b alkene = styrene ^c determined by GC, based on the aryl halide using decane as internal extandar

Table 3. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for [PdCl₂(L)] (6) with estimated standard deviations (e.s.d.s) in parentheses.

<i>cis</i> -[PdCl ₂ (L)] (6)	
Pd-N(1)	2.035 (3)
Pd-N(1)	2.050 (3)
Pd-Cl(2)	2.2716 (11)
Pd-Cl(2)	2.2788 (12)
N(1)-Pd-N(2)	79.67 (13)
N(1)-Pd-Cl(2)	93.18 (10)
N(2)-Pd-Cl(2)	172.79 (10)
N(1)-Pd-Cl(1)	173.84 (13)
N(2)-Pd-Cl(1)	99.42 (10)
Cl(2)-Pd-Cl(1)	87.79 (5)

Table 4. Distances and angles related to hydrogen bonding (Å, °)

D-H...A	d(D-H)	D(H...A)	d(D...A)	< DHA
C(1)-H(1)...Cl(2)	0.90(5) Å	2.62(4) Å	3.1978(5) Å	124(4)°

References

- ¹ Heck, R. F. *Palladium Reagents in Organic Synthesis*; Academic Press: London, **1985**
- ² Heck, R. F. *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 691
- ³ Heck, R. F. *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 146
- ⁴ Heck, R. F. *In comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M., Fleming, I., Eds; Pergamon Press: Oxford, New York, **1991**; Vol 4
- ⁵ De Meijere, A.; Braese, S. *In Transition Metal Catalyzed Reactions*; Davies, S. G., Murahashi, S. I., Eds; Blackwell Science: Oxford, **1999**
- ⁶ Shibasaki, M.; Boden, C. D. J.; Kojima, A. *Tetrahedron* **1997**, 53, 7371
- ⁷ Herrmann, W. A.; Ofele, K.; von Preysing, D.; Schneider, S. K. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 229
- ⁸ Farina, V. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1553
- ⁹ Casabó, J.; Pons, J.; Siddiqi, K. S.; Teixidor, F.; Molins, E.; Miravittles, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989** 1401.
- ¹⁰ Chadghan, A.; Pons, J.; Caubet, A.; Casabó, J.; Ros, J.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J. F. *Polyhedron* **2000**, 19, 855.
- ¹¹ Perez, J. A.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 617.
- ¹² Thiel, W. R.; Eppinger, J. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 696
- ¹³ Montoya, V.; Pons, J.; Garcia-Antón J.; Solans X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *submitted*
- ¹⁴ Montoya, V.; Pons, J.; Branchadell, V.; Ros, J. *Tetrahedron*, **2005**, 61, 12377
- ¹⁵ Montoya, V.; Pons, J.; Solans X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359,25
- ¹⁶ Komiya, S. *Synthesis of Organometallic Compounds: a Practice Guide*. Ed. Board, New York, USA, **1997**.
- ¹⁷ G. M. Sheldrick, SHELXS97. Program for Crystal Structure Determination University of Göttingen, Germany, **1997**
- ¹⁸ G. M. Sheldrick, SHELXL97. Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, **1997**
- ¹⁹ H. Hennig, *J. Prakt. Chem.* **1966**,306, 64.
- ²⁰ Najera C., Gil-Moltó J., Karlström S., Falvello L. R. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1451

²¹ Ward, M. D.; Fleming, J. S.; Psillakis, E.; Jeffery, J. C.; McCleverty, J. A. *Acta Cryst.* **1998**, C54, 609

²² House, D. A.; Steel, P. J.; Watson, A. A. *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1595

²³ Steel, P. J. *Acta Cryst.* **1983**, C39, 1623