

**I**  
**INTRODUCCIÓN**  
**y OBJETIVOS**

## I. 1. INTRODUCCIÓN

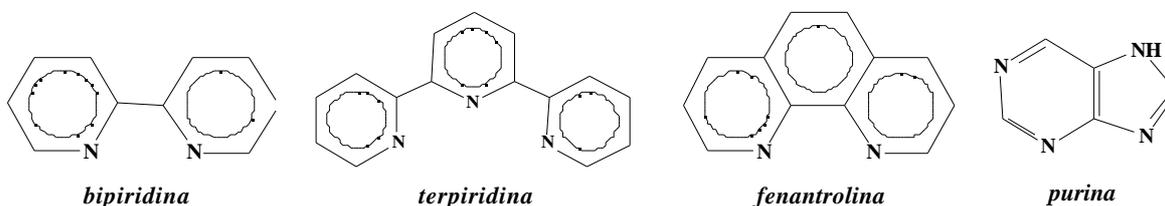
Los ligandos heterocíclicos N-donadores se están estudiando desde hace bastante tiempo y son conocidos por su facilidad a coordinarse con los metales. De estos ligandos los hay formados por anillos de 3, 4, 5, 6 y hasta 7 átomos.

En este trabajo merecen especial interés los ligandos que contienen anillos de 5 y 6 miembros. De los primeros son de destacar los pirroles y los azoles (pirazoles <sup>[1]</sup>, imidazoles <sup>[2]</sup>, triazoles <sup>[3]</sup>, tetrazoles <sup>[4]</sup>), en particular los pirazoles, y como anillos de 6 miembros los que contienen 1 o 2 nitrógenos (piridina, pirazina, piridazina...). Estos ligandos pueden actuar como monodentados, bidentados o incluso tridentados.

Si estos ligandos contienen otros átomos donadores, la posibilidad de formación de quelatos aumenta y por tanto aumenta la reactividad del conjunto, pudiéndose obtener complejos mono, bi, tri, tetra y en general polinucleares, aunque a veces existen equilibrios tautoméricos que dificultan la formación de éstos.

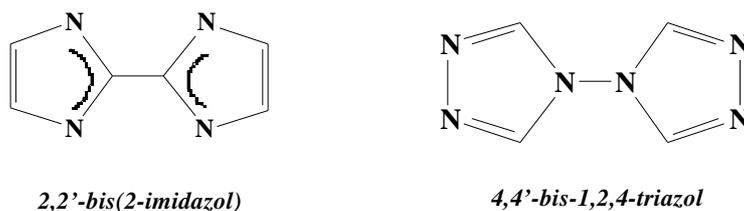
De todos estos ligandos merecen especial interés los ligandos quelatantes heterocíclicos conjugados o condensados.

Estos anillos pueden estar unidos mediante un enlace simple y conjugado como la 2,2'-bipiridina y 2,2',2''-terpiridina, o vía fusión de sistemas de anillos como la 1,10-fenantrolina y la purina.



Estos ligandos han sido ampliamente estudiados en particular la bipiridina y la fenantrolina <sup>[5]</sup>. Entre otras muchas causas han merecido el interés de los investigadores debido a sus propiedades <sup>[6]</sup> redox y fotoquímicas. En la actualidad el interés por la formación de complejos con presencia de estos ligandos no ha decaído siendo prueba de este hecho los numerosos artículos que se publican con ellos <sup>[7,8]</sup>.

Hay también otras familias de ligandos, como por ejemplo los azoles: 2,2'-bis(2-imidazol) y el 4,4'-bis-1,2,4-triazol. Los dos pueden formar compuestos mononucleares, dinucleares y en general polinucleares.



La (Fig. 1) muestra un ejemplo de uno de los complejos obtenidos con el ligando 2,2'-bis(2-imidazol), donde puede observarse que el ligando actúa como quelato.

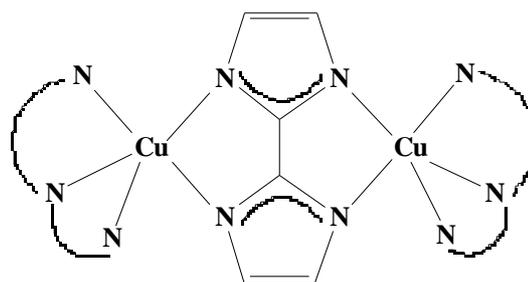
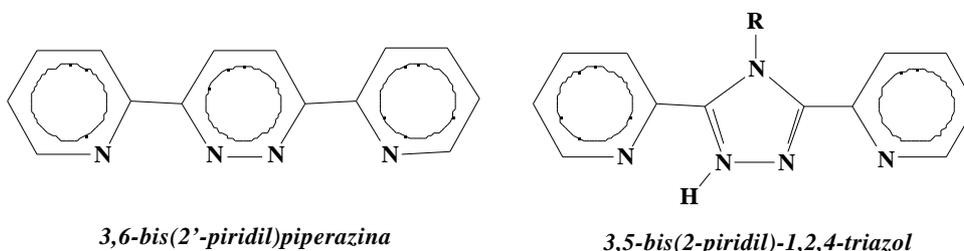


Fig. 1. Esquema del complejo dinuclear de  $Cu^{2+}$  con el ligando 2,2'-bis(2-imidazol) <sup>[1]</sup>

91

Existen también unos ligandos derivados de la combinación de 3 anillos. En este apartado son de destacar los ligandos 3,6-bis(2'-piridil)piperazina <sup>[10]</sup> y 3,5-bis(2-piridil)-1,2,4-triazol y sus derivados <sup>[11 - 13]</sup>.



3,6-bis(2'-piridil)piperazina

3,5-bis(2-piridil)-1,2,4-triazol

El 3,6-bis(2'-piridil)piperazina (dppn) ha sido ampliamente estudiado. Forma complejos mononucleares con el Pd(II) o Mn(II), complejos dinucleares homometálicos Cu/Cu con puentes halógeno <sup>[14]</sup> y complejos heterometálicos Pd/Cu, Pd/Co, Pd/Ni, Ir/Cu <sup>[15]</sup>.

Últimamente se ha trabajado desde el punto de vista fotoquímico con este ligando y los metales Ru(II) <sup>[16]</sup> o Cu(I) <sup>[17]</sup>, este último como modelo de proteínas.

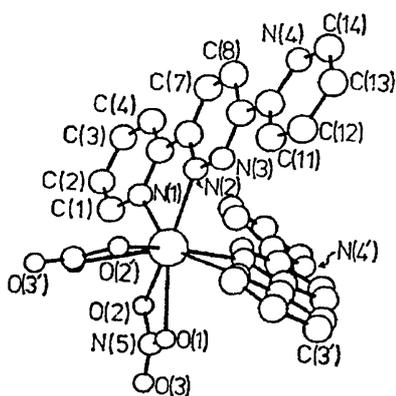


Fig. 2. Estructura de  $Mn(dppn)_2(NO_3)_2$  <sup>[10]</sup>

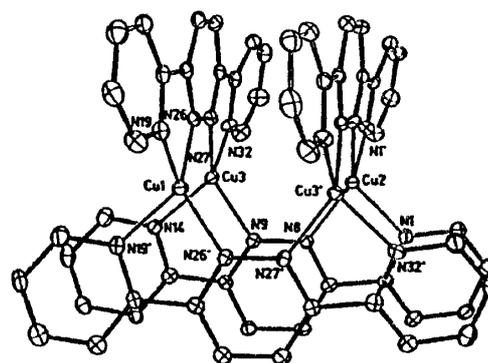


Fig. 3. Estructura de  $[Cu_4(dppn)_4](SO_3CF_3)_4$  <sup>[17]</sup>

Los estudios de reactividad con el ligando 3,5-bis(2-piridil)-1,2,4-triazol (abpt) y sus derivados han sido básicamente con metales divalentes como Cu(II) <sup>[11]</sup>, Ni(II), Co(II), Fe(II) <sup>[12]</sup> y Ru(II) <sup>[13]</sup>, obteniéndose compuestos mononucleares <sup>[12]</sup> y dinucleares <sup>[11]</sup>.

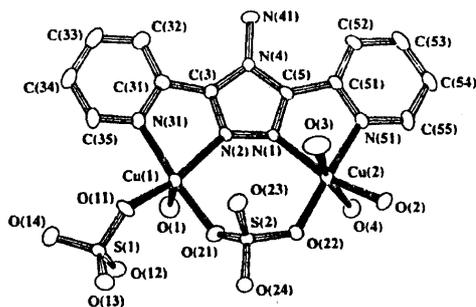


Fig. 4. Estructura de  $[Cu_2(abpt)(SO_4)_2(H_2O)_4] \cdot H_2O$  <sup>[11]</sup>

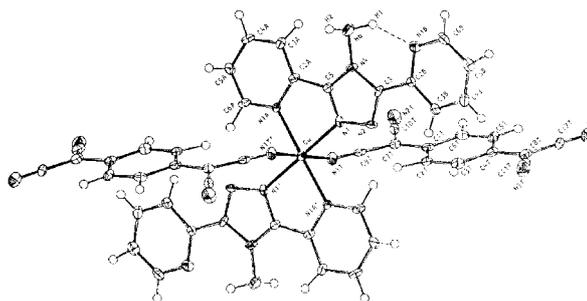


Fig. 5. Estructura de  $Cu(abpt)_2(TCNQ)_2$  <sup>[12]</sup>  
TCNQ=7,7',8,8'-tetracyanoquinodimetano

Los ligandos estudiados en el grupo de investigación, en el cual se enmarca este trabajo, tienen como unidad el **grupo pirazol**. Este grupo por sí solo, ha sido la base de un gran volumen de publicaciones que reflejan la gran investigación de que ha sido objeto.

- El grupo pirazol es un grupo muy reactivo, tiene la capacidad de coordinarse con metales de transición y metaloides <sup>[1, 2, 18]</sup>. Es un ligando potencialmente bidentado mediante coordinación por sus dos nitrógenos. Su mayor o menor nucleofilidad depende de sus sustituyentes <sup>[2]</sup>. Este grupo puede actuar como ligando neutro o aniónico.

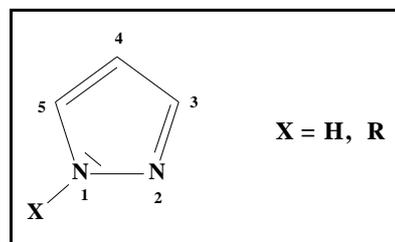


Fig. 6. Esquema del grupo pirazol

- Su estudio se remonta al año **1889** con Buchner <sup>[19]</sup>, el cual estudió los complejos con el pirazol, que actúa como un ligando bidentado formando puentes (diapirazol) entre dos metales de transición como Ag(I) y Cu(I).

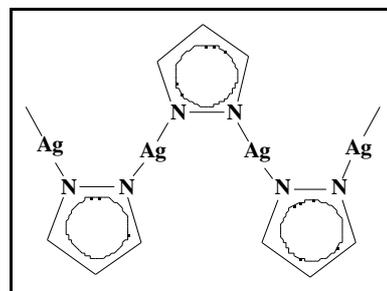


Fig. 7. Esquema estructural de  $[Ag(pz)]_n$

En la misma época aparecieron también otros estudios, como los de Balbiano <sup>[20]</sup>, el cual sintetizó complejos de pirazol con Pt(II) y Hg(II).

- Ya más reciente, entre **1972 y 1984** han aparecido estudios del pirazol dando complejos poliméricos de forma  $M(Rpz)_nX_m$  (M = metal de transición, Rpz = 2-monohaptopirazol, R = H, Me, NO<sub>2</sub>, ph, Et, i-Bu, X = haluro, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> y m = 2 en la mayoría de los casos) <sup>[2]</sup>.

Estos estudios han demostrado que la reactividad de este grupo depende de muchos factores, algunos de ellos son:

- La capacidad de coordinación del pirazol como anión.

Este hecho ha llevado a la síntesis de otros ligandos derivados del mismo, mediante sustitución en las posiciones 1 o 3(5), sintetizándose ligandos tales como 3,5-dimetilpirazol, 3-metil-5-fenilpirazol, 1,3,5-trimetilpirazol y se ha ensayado la reactividad con metales de transición tales como Co(II), Ni(II) y Cu(II)<sup>[2]</sup>.

- La naturaleza del ion metálico.

Por ejemplo, los complejos pirazólicos de Ag(I) y Cu(I) han sido utilizados como modelos para purificar y caracterizar compuestos orgánicos de gran importancia práctica<sup>[2]</sup>.

- La posición de la sustitución en el anillo pirazólico; 3 y 5 inducen generalmente un impedimento estérico que se minimiza con el efecto tautomérico debido al intercambio entre una y otra posición.

- S.Trofimenko (1972)<sup>[2]</sup> en un extensivo y bien documentado "review" divide los complejos de los ligandos derivados del pirazol en:

1). Los complejos en los que el metal está coordinado directamente al pirazol, o a un pirazol con sustituyentes en el N2 (monoaptopirazol).

2). Los compuestos donde el pirazol actúa como anión formando puente entre metales o metaloides iguales (diaptopirazol).

3). Los compuestos en los que el ligando actúa como quelato. Estando el metal unido al N del pirazol y a un sustituyente del anillo pirazólico que contiene átomos dadores. Estos ligandos pueden ser neutros o aniónicos.

4). Compuestos que contienen ligandos poli(1-pirazolil) neutros o iónicos, pudiéndose coordinar de forma bidentada o tetradentada.

5). Compuestos que no contienen enlace M-pirazol.

El estudio sobre pirazoles ha sido ampliado en otro "review" del mismo autor(1986)<sup>[1]</sup>, en él se destacan las aplicaciones de los sistemas pirazólicos. En particular usados en la extracción de metales y como modelos de sistemas biológicos.

La afinidad de este grupo por un gran número de iones metálicos, se ha puesto en evidencia en la utilización del 3,4,5-trialquilpirazol y 1,3,4,5-tetraalquilpirazol para la **extracción de varios iones metálicos** en solución acuosa, frecuentemente trabajando en medio ácido y con diferentes disolventes orgánicos. Los estudios en esta área han incluido la extracción de metales como Co(II), Cu(II), Fe(II), Zn(II), Cd(II)<sup>[1]</sup>, además de otros metales como Nb(V), Zr(IV) y Hf(IV)<sup>[1]</sup>. El grupo 1,3,4,5-tetraalquilpirazol se ha utilizado para la extracción de Th(IV)<sup>[1]</sup>, Pd(II) y Rh(III), se han extraído mediante una solución de HCl con el 1-alquilpirazol<sup>[1]</sup>.

Otro centro de interés del grupo pirazol se encuentra en la **Química Bioinorgánica**, por la facilidad que tiene este grupo de coordinarse con centros metálicos de varias moléculas de gran actividad biológica <sup>[1]</sup>. El mayor interés se encuentra en la coordinación del Hpz a centros metálicos en alcoholes enzimáticos de la hidrogenasa (ADH). Por ejemplo su coordinación con Zn(II) como centro activo constituye un potente inhibidor del ADH en los animales <sup>[1]</sup>.

Se han encontrado también coordinaciones de Hpz con centros activos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) <sup>[1]</sup>. Ampliándose en la actualidad todos estos estudios al campo de los vegetales <sup>[1]</sup>.

También, se han estudiado compuestos con ligandos derivados del pirazol relativamente sencillos, por ejemplo el 3-metilpirazol y el 3,5-dimetilpirazol con Cu(I) <sup>[21, 22]</sup>, Cu(II) y Ag(I) <sup>[23]</sup> formando monómeros, dímeros y trímeros. Los compuestos binucleares se utilizan como modelos de sustancias biológicamente activas (Fig. 8) <sup>[1, 24 - 28]</sup>. En la mayoría de estos compuestos, el entorno del metal no es plano.

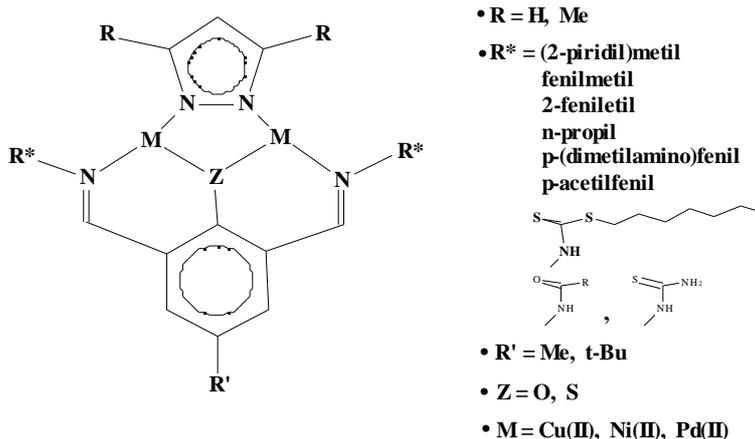
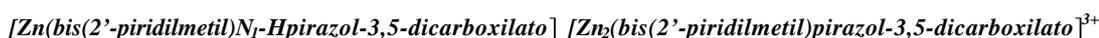
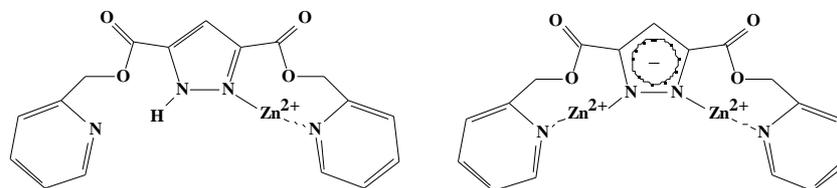


Fig. 8. Estructura general de complejos que se utilizan como modelos bioinorgánicos

Actualmente, están en franca evolución los sistemas:



Debido a su gran parecido con los centros activos de las metaloproteínas y de las metaloenzimas <sup>[29]</sup>.

También se continua dando mucha importancia a la familia de los 3,5-pirazol, siendo prueba de este hecho los últimos artículos publicados [30]. Estos ligandos dan una distancia de enlace entre los metales de 3,5 a 4,5 Å, distancia que se encuentra en muchos compuestos binucleares bioinorgánicos, con metales como el Cu(II) en la hemocianina o bien el Mn(II) en las catalasas.

A este tipo de problemas se les está dedicando actualmente números esfuerzos sintéticos y teóricos en todo el mundo, intentando la simulación de estos complejos sistemas mediante moléculas mucho más simples.

Los ligandos polidentados que adoptan estructuras planas también son interesantes para el estudio de **problemas magnetoquímicos**, en especial los de intercambio de espín entre dos o más centros paramagnéticos, y no puede olvidarse tampoco el importante papel que los complejos polinucleares, conformacionalmente planos y capaces de apilarse en estado sólido, pueden aportar al campo de la química de coordinación teórica de los sólidos conductores monodimensionales. En el plano teórico, numerosas reacciones de transferencia electrónica han sido estudiadas con complejos dinucleares. El interés en este campo continua hoy en día y puede afirmarse que la electroquímica de los complejos polinucleares está en franca evolución [31 - 37].

El grupo pirazol se ha encontrado en muchos otros compuestos. Muchos de ellos son del tipo  $ML_2(-dicetonas)_2$  (L = pirazoles, M = metal de transición), utilizados como **catalizadores** en la oxidación de oligodienos que tienen grupos epóxidos terminales [38, 39].

Uno de los problemas encontrados, es que la mayoría de los ligandos no son rígidos, hecho que provoca la no rigidez de los complejos pirazólicos o piridazínicos y en consecuencia adoptan estructuras no planas que dificultan la obtención de compuestos con interesantes propiedades tanto físicas como catalíticas [1, 2].

Uno de los grupos de investigación que ha dado un gran impulso a la química de los pirazoles es el dirigido por el Dr. L.Oro [40 - 44] ya que trabaja en este tema desde el principio de los años **ochenta**, publicando numerosos artículos. El conjunto de complejos obtenidos hacen de puente entre la denominada **química de coordinación clásica** y la denominada **química organometálica** [44, 45]. Como ejemplo, en la (Fig. 9) se presentan algunos de los complejos obtenidos:

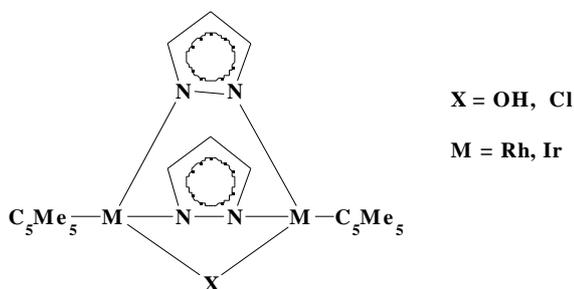


Fig. 9. Ejemplo de compuestos con puente mixto: pirazol, X = Cl,

OH

- Recientemente, el interés por los metalociclos ha ido creciendo ante la posibilidad de sintetizar compuestos con puentes mixtos,  $\mu$ -OH,  $\mu$ -pz y  $\mu$ -halógenos entre dos metales potencialmente activos, como Rh(II) [40, 42], Ni(II) [46, 47], Pd(II) y Pt(II) [48] siempre con finalidades catalíticas.

Un ejemplo de puentes halógeno y su interés magnético, es el encontrado en nuestro grupo de investigación [Cu<sub>2</sub>LX<sub>3</sub>] (HL = HL<sup>4</sup>, HL<sup>5</sup>, HL<sup>6</sup> y X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>) [34].

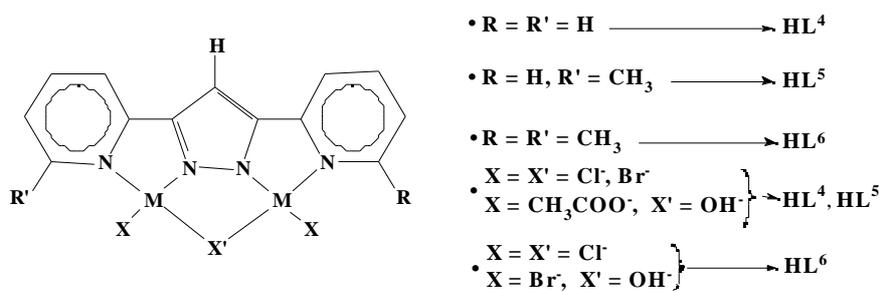
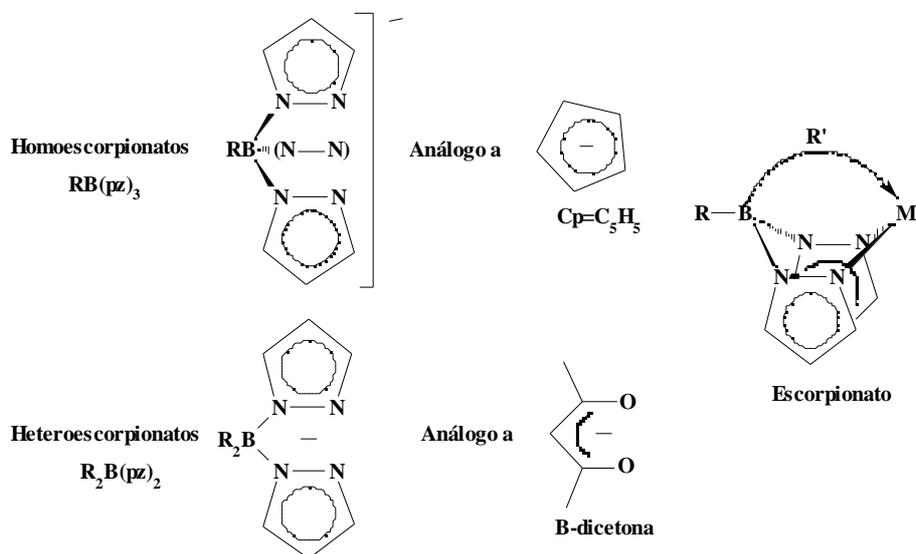


Fig. 10. Estructura general de complejos dinucleares que tienen como puente X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>

- En 1993, Trofimenko [18] publica otro “review” en el que recoge los trabajos aparecidos con los ligandos poli(pirazolil)boratos, que son los llamados “ligandos de la segunda generación” (homoescorpionatos y heteroescorpionatos).

Entre 1984 y 1993 sólo un 5 % de los 400 ligandos poli(pirazolil)borato publicados eran heteroescorpionatos, siendo el resto homoescorpionatos.

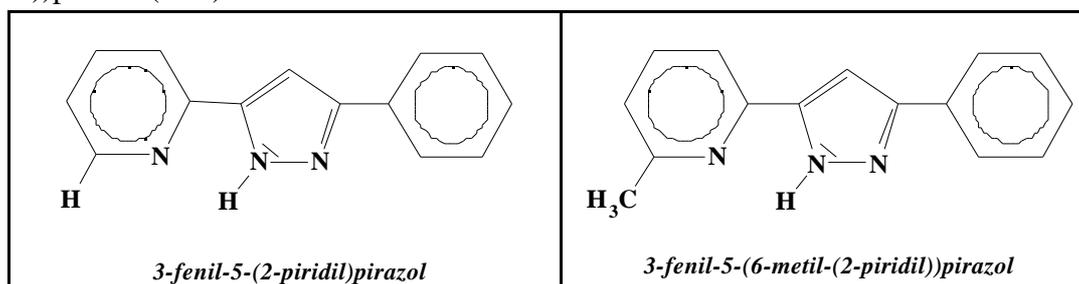


En este “review”, Trofimenko recoge la química de todos estos ligandos y sus complejos en particular la de los ligandos HB(pz)<sub>3</sub> y HB(3,5-Me<sub>2</sub>(pz)<sub>3</sub>).

La investigación de los poli(pirazolil)boratos sigue desarrollándose actualmente en diferentes grupos de investigación de todo el mundo [43, 49 - 55], con especial énfasis en el estudio de los polipirazoles bimetálicos [43 - 45].

Al principio de los 90, el grupo de investigación en el que se enmarca este trabajo se incorporó al estudio de los ligandos pirazólicos, 3,5 disustituidos, y ha diseñado diferentes caminos de síntesis de los ligandos 3,5-bis(2-piridil)pirazol ( $HL^4$ )<sup>[35]</sup> y sus derivados 3,5-(6-metil-(2-piridil)-2-piridil)pirazol ( $HL^5$ )<sup>[35]</sup> y 3,5-bis(6-metil-(2-piridil))pirazol ( $HL^6$ )<sup>[36]</sup>, estudiándose la reactividad de éstos con los metales Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III) y Mn(II)<sup>[31-34]</sup>.

En este trabajo en concreto se ensayará la síntesis y se estudiará la caracterización de complejos con los ligandos 3-fenil-5-(2-piridil)pirazol ( $HL^0$ ) y 3-fenil-5-(6-metil-(2-piridil))pirazol ( $HL^1$ ).



Estos ligandos son potencialmente tridentados vía (N N N), siendo posible la reacción de "**carbometalación**" mediante un carbono orto-fenilo y por tanto con posibilidades de ser tetradentados vía (N N N C), hecho que permitiría sintetizar compuestos mononucleares y dinucleares, esperando encontrar diferencias importantes si el estudio se lleva a cabo con metales como Co, Ni y Cu en los que se esperaba que el ligando actuara como bidentado vía (N N) o tridentado vía (N N N). Mientras que si los metales son Pd, Pt, Rh e Ir el ligando podría ser bidentado vía (N N), tridentado vía (N N N) o incluso tetradentado vía (N N N C), éste último caso por carbometalación, a la vista de los estudios que se han llevado a cabo con los ligandos 2,2':6,2''-terpiridina y el 6-fenil-2,2'-bipiridina<sup>[56, 57]</sup>.

La palabra "**ciclometalación**" fue introducida por Trofimenko en el año **1973**<sup>[58]</sup>, describiendo reacciones de complejación de metales de transición con ligandos que pueden someterse a una metalación intramolecular (o muy raramente intermolecular).

La mayoría de ejemplos de sistemas que presentan ciclometalación son ligandos que tienen anillos aromáticos insaturados, como las piridinas, obteniéndose compuestos tipo (N-M-C).

La formación del enlace (M-C) mediante reacciones de "**ciclometalación**", induce importantes propiedades potencialmente **catalíticas**. Estos compuestos tienen gran interés debido a sus propiedades físicas y electroquímicas y también por su participación como modelos en el desarrollo de la metodología de síntesis de complejos metálicos específicos<sup>[56, 59]</sup>.

- Un ejemplo sobre orto-metalación son los complejos estudiados por W.Hübel y E.H.Brave<sup>[60]</sup> en el año 1959 "benzometalol" (Fig. 11).

- Otras reacciones de carbometalación, han aparecido esporádicamente en la literatura desde 1960, incluida la "ciclometalación" del complejo "azobenzen-níquel" (Fig. 12) estudiada por J.P.Kleiman y M.Dubeck en el año 1963<sup>[61]</sup>.

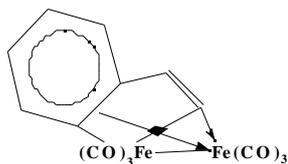


Fig. 11. Esquema del benzometalol con hierro

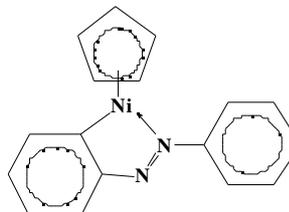


Fig. 12. Esquema del azobenzen-níquel

- Existe también otros ejemplos de complejos con metales como Paladio, Platino y otros compuestos que contienen como ligandos fenilfosfina y fenilfosfito<sup>[62]</sup>.

El reconocimiento del importante papel desempeñado por los compuestos sintetizados en los procesos catalíticos dió nuevo impulso al estudio de estos sistemas.

- En el año 1970, Parshall<sup>[63]</sup> se interesó por este campo y estudió extensamente el problema general de activación del enlace C-H mediante metales de transición.

La actividad **catalítica** de estos compuestos y la utilización como modelos de superficie han sido ampliamente explotados en los últimos años, tanto en el dominio de la **química organometálica** como en la denominada **química de coordinación** clásica.

Con el ligando 6-fenil-2,2'-bipiridina y metales como Pd(II) y Pt(II), se consiguió la carbometalación, obteniéndose los complejos [MLCl] y [ML(MeCN)]<sup>+</sup> (Fig. 13)<sup>[56, 59]</sup>. Por el contrario si se utiliza el mismo ligando, pero como metal Ru(II) no se consigue tal carbometalación [Ru(HL)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (Fig. 14).

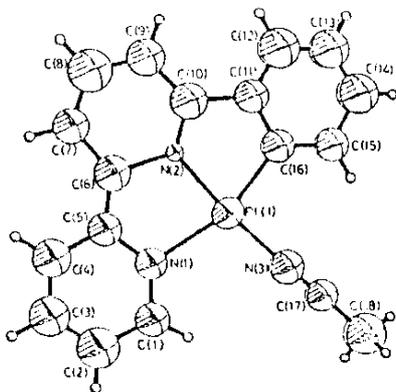


Fig. 13. Estructura de [ML(MeCN)]<sup>+</sup> (M = Pd(II), Pt(II))<sup>[56]</sup>

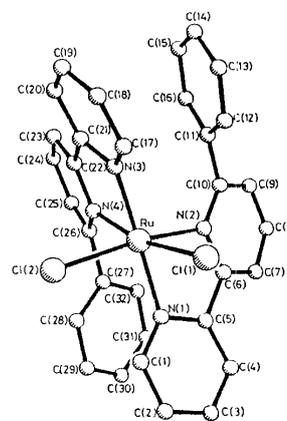


Fig. 14. Estructura de [Ru(HL)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>[59]</sup>

- **Los ligandos estudios en este trabajo ( $HL^0$ ,  $HL^1$ )** son intermedios entre los ligandos tetradentados vía (N N N N) (3,5-bis(2-piridil)pirazol ( $HL^4$ )) y sus derivados ( $HL^5$ ,  $HL^6$ ) sintetizados, caracterizados y estudiados en nuestro grupo de trabajo <sup>[31 - 36]</sup> y otro ligando bidentado (3,5- bisfenilpirazol) ( $ph_2pzH = HL^7$ ) vía (N N) <sup>[64]</sup>.

• **Con los ligandos ( $HL^4$ ,  $HL^5$ ,  $HL^6$ )** se ha estudiado la reactividad frente a los metales Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) y Fe(III) y diferentes aniones. Determinándose por Difracción de Rayos-X las estructuras cristalinas de:

Un dímero de Ni(II):  $[Ni_2(L^4)_2(MeOH)_4]Cl_2 \cdot 2H_2O$  <sup>[32]</sup> (Fig. 15).

Dos tetrámeros de Cu(II):

-  $[Cu_4(L^4)_4(H_2O)_4](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$  resultado de la interacción entre dos unidades diméricas <sup>[33]</sup> (Fig. 16).

-  $[Cu_4(L^5)_4(NO_3)_3](NO_3)$  <sup>[36]</sup> (Fig. 17).

Un tetrámero de Fe(III):  $[Fe_4(L^4)_4(NO_3)_2(\mu-O)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  <sup>[35]</sup> (Fig. 18).

Un complejo pentanuclear de Co(II):  $[Co_5(L^6)_2(CH_3COO)_8(H_2O)_2]$  <sup>[36]</sup> (Fig. 19).

Las estructuras de estos complejos se muestran en las (Fig. 15-19).

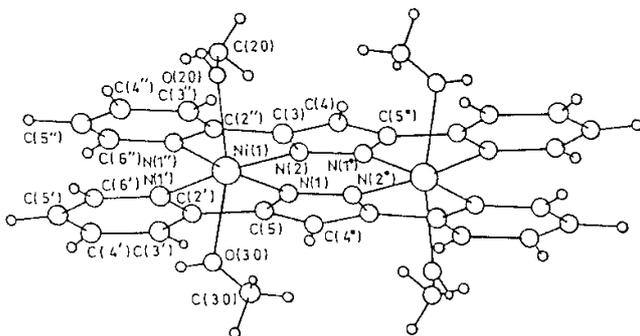


Fig. 15. Estructura cristalina de  $[Ni_2(L^4)_2(CH_3OH)_4]Cl_2 \cdot 2H_2O$  <sup>[32]</sup>

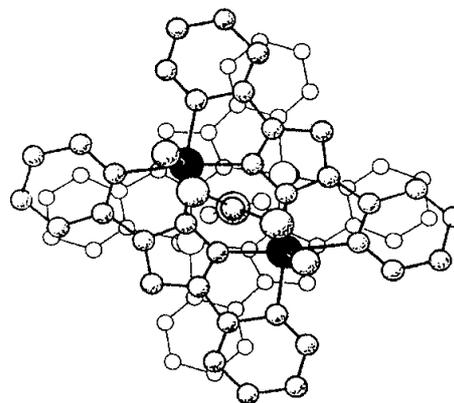


Fig. 16. Estructura cristalina de  $[Cu_4(L^4)_4(H_2O)_4](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$  <sup>[33]</sup>

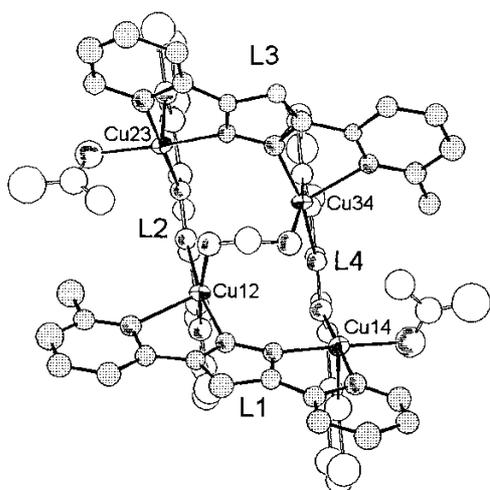


Fig. 17. Estructura cristalina de  $[Cu_4(L^5)_4(NO_3)_3](NO_3)$  [36]

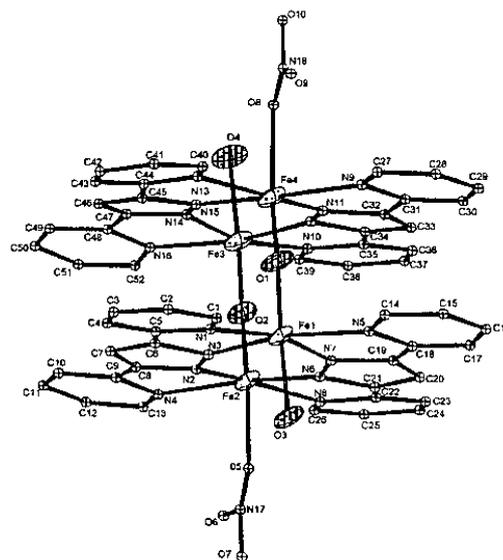


Fig. 18. Estructura cristalina de  $[Fe_4(L^4)_4(NO_3)_2(\mu-O)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  [35]

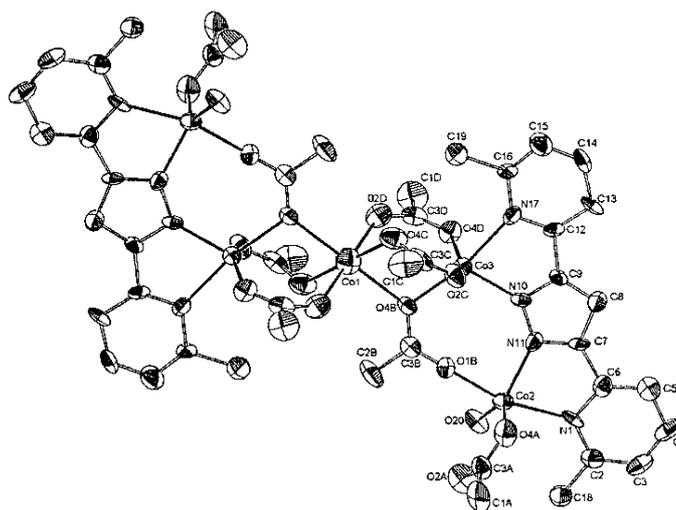


Fig. 19. Estructura cristalina de  $[Co_5(L^6)_2(CH_3COO)_8(H_2O)_2]$  [36]

Últimamente (1995) Munakata y sus colaboradores [37] han trabajado con el ligando (HL<sup>4</sup>), obteniendo tres estructuras cristalinas: dos con Ag(I) y otra con Cu(II):

-  $[Ag_2(HL^4)_4][ClO_4]_2 \cdot 2Me_2CO$  (Fig. 20): Dos unidades monoméricas unidas por puentes de hidrógeno intramoleculares entre N-Hpirazol y Npiridina.

- Un polímero de Ag(I):  $\{[Ag(HL^4)]ClO_4\}$  (Fig. 21).

- Un tetrámero de Cu(II):  $[Cu_4(L^4)_4(ClO_4)_4] \cdot 2H_2O$  (Fig. 22).

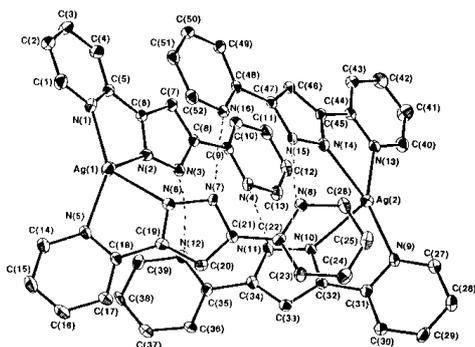


Fig. 20. Estructura cristalina de  $[Ag_2(HL^4)]_2^{2+}$  [37]

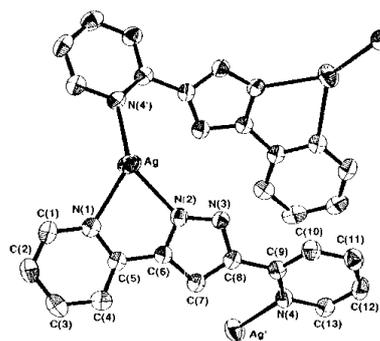


Fig. 21. Estructura cristalina de  $[Ag(HL^4)]^+$  [37]

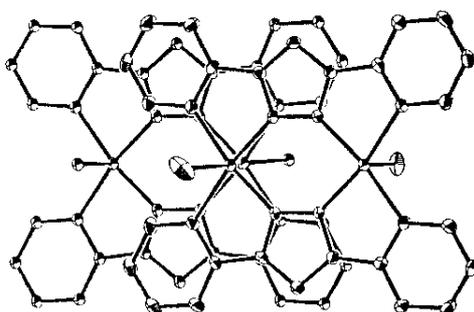


Fig. 22. Estructura cristalina de  $[Cu_4(L^4)_4(ClO_4)_4]$  [37]

• Con el ligando ( $ph_2pzH = HL^7$ ) se han hallado en la bibliografía las estructuras cristalinas de un complejo mononuclear de Cu(II)  $[Cu(HL^7)_2Br_2]$  (Fig. 23) y dos trímeros: uno con Ag(I)  $[Ag(\mu-L^7)]_3$  y el otro con Au(I)  $[Au(\mu-L^7)]_3$  (Fig. 24) [64].

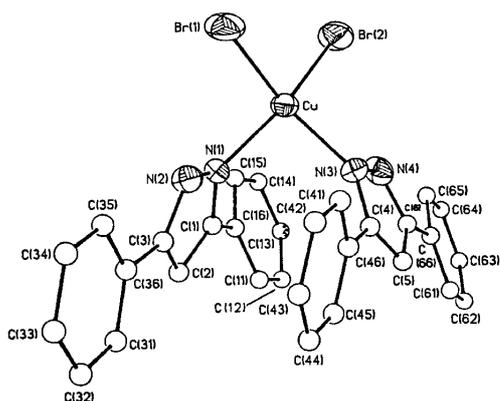


Fig. 23. Estructura de  $Cu(HL^7)_2Br_2$  [64]

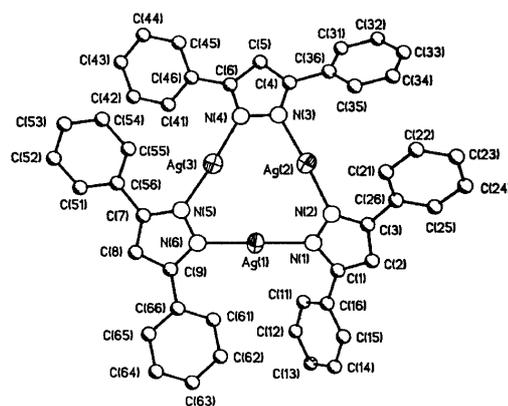


Fig. 24. Estructura de  $[M(\mu-L^7)]_3$  [64] ( $M=Ag(I), Au(I)$ )

Por reacción del ligando (3,5-bisfenilpirazol = HL<sup>7</sup>) y KBH<sub>4</sub> se ha obtenido un ligando poli(pirazolil)borato (homoescorpionato) el Hidrotris(3,5-bisfenilpirazol-1-il)borato [HB(HL<sup>7</sup>)<sub>3</sub> = Tp<sup>ph2</sup>] con el cual se obtienen complejos como el que se muestra en la (Fig. 25) [18].

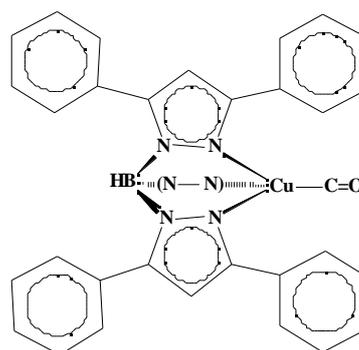


Fig. 25. Esquema estructural de

[Cu(Tp<sup>ph2</sup>)(CO)]

Se observa que desde el punto de vista estructural, los complejos obtenidos con la familia del ligando 3,5-bis(2-piridil)pirazol (HL<sup>4</sup>) y sus derivados son totalmente diferentes a los hallados con el ligando 3,5-bisfenilpirazol (HL<sup>7</sup>). Y por tanto, y a priori parece de un gran interés estudiar y caracterizar los complejos obtenidos a partir de los ligandos objeto de estudio en este trabajo (HL<sup>0</sup>, HL<sup>1</sup>), por la gran diversidad estructural que pueden presentar frente a diferentes sales metálicas.

Con la intención de contribuir a conocer mejor el comportamiento de estos ligandos, en este trabajo se ensayará la formación de complejos utilizando diferentes sales metálicas, básicamente sales de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Pd(II), con diferentes aniones con el fin de ver la influencia de éstos en la estructura final. Por tanto y en este contexto, los objetivos básicos del trabajo son lo que se enumeran a continuación:

## I. 2. Objetivos del trabajo

Los objetivos generales del presente trabajo de investigación se pueden resumir de la siguiente manera:

1). Síntesis de los ligandos 3-fenil-5-(2-piridil)pirazol (HL<sup>0</sup>) y 3-fenil-5-(6-metil-(2-piridil))pirazol (HL<sup>1</sup>) y su caracterización por las técnicas: análisis elemental, IR, <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, espectrometría de masas.

2). Estudiar la coordinación de los mismos, los cuales pueden actuar como bidentados vía(N N), tridentados vía(N N N) o tetradentados por carbometalación(N N N C). Evaluar como afectan las modificaciones de los ligandos a la coordinación.

3). Ensayar la coordinación de estos ligandos con sales metálicas tales como haluros, nitratos y acetatos de Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>. La caracterización de estos compuestos se hará

mediante análisis elemental, medidas de conductividad y técnicas espectroscópicas y siempre que sea posible, mediante difracción de Rayos-X en monocristal.

4). El estudio de la coordinación de estos ligandos se hará extensivo a otros iones metálicos como Pd(II) utilizando Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> como producto de partida, para ver las similitudes y diferencias con los antes mencionados.

5). Estudio comparativo de las eventuales estructuras obtenidas, con las previamente halladas en el propio grupo de investigación, así como con las descritas en la bibliografía.

6). Ampliar el estudio a la síntesis de nuevos ligandos orgánicos: bis(3-fenil)-5-(2,6-piridil)dipirazol (H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>) y 3-(2,6-piridil)-bis(5-(2-piridil)dipirazol (H<sub>2</sub>L<sup>3</sup>). Los cuales tendrían un mayor número de centros activos y serían útiles en la obtención de complejos polinucleares.

La forma concreta de llevar a cabo estos objetivos queda resumida en los siguientes puntos:

a). Sintetizar los ligandos orgánicos con un alto grado de pureza, para poder llevar a cabo posteriormente las reacciones de complejación con la mayor garantía.

b). Ensayar diferentes relaciones estequiométricas metal : ligando, en medios de reacción tanto acuosos como anhidros (H<sub>2</sub>O, etanol, THF...).

c). Estudiar las posibles modificaciones experimentales en la síntesis de algunos complejos, en el intento de obtener fases sólidas de mejor cristalización, que puedan conducir, gracias a la difracción de Rayos-X en monocristal al mejor conocimiento de este tipo de sistemas.

### I. 3. Bibliografía

- [1]- Trofimenko,S.; *Prog. Inorg. Chem.*; **1986**, 34, 115.
- [2]- Trofimenko,S.; *Chem. Rev.*; **1972**, 72, 5, 497.
- [3]- Vos,G.; *Tesis Doctoral*; State University Leiden, **1983**.
- [4]- Popov,A.I.; *Coord. Chem. Rev.*; **1969**, 4, 463.
- [5]- Forsberg,J.H.; *Coord. Chem. Rev.*; **1973**, 10, 195.
- [6]- Elfring,W.H., and Crosby,G.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1981**, 103, 2683.
- [7]- Chen,X.; Tong,Y.; Xu,Z., and Mak,T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1995**, 4001.
- [8]- Barigelletti,F.; De Cola, L.; Balzani,V.; Hage,R.; Haasnoot,J.G.; Reedijk,J., and Vos,J.G.; *Inorg. Chem.*; **1989**, 28, 4344.
- [9]- Koloks,G.; Lippard,S.J.; Waszczak,J.V., and Lilienthal,H.R.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1982**, 104, 717.
- [10]- Andrew,J.E.; Blake,A.B., and Fraser,L.R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1975**, 800.
- [11]- van Koningsbruggen,P.J.; Gatteschi,D.; de Graaff,R.A.J.; Haasnoot,J.G.; Reedijk,J., and Zanchini,C.; *Inorg. Chem.*; **1995**, 34, 5175.
- [12]- Cornelissen,J.P.; van Diemen,J.H.; Groeneveld,L.R.; Haasnoot,J.G.; Spek,A.L., and Reedijk,J.; *Inorg. Chem.*; **1992**, 31, 198.

- [13]- Hage,R.; Stufkens,d.J.; Snoeck,T.L.; Haasnoot,J.G; Reedijk,J., and Vos,J.G.; *Inorg. Chem.*; **1989**, 28, 1413.
- [14]- Ghedini,M.; de Munno,G.; Denti,G.; Manotti,A.M., and Tiripicchio,A.; *Inorg. Chim. Acta*; **1982**, 57, 87.
- [15]- Ghedini,M.; Neve,F.; Morazzoni,F., and Oliva,C.; *Polyhedron*; **1985**, 4, 497.
- [16]- Denti,G.; Sabatino,L.; de Rosa,G.; Bartolotta,A.; Di Marco,G.; Ricevuto,V., and Campagna,S.; *Inorg. Chem.*; **1989**, 28, 3309.
- [17]- Youinou,M-T.; Ralimouni,N.; Fischer,J., and Osborn,J.A.; *Angew. Chem. Int. Engl.*; **1992**, 31, 773.
- [18]- Trofimenko,S.; *Chem. Rev.*; **1993**, 93, 943.
- [19]- Buchner,E.; *Ber*; **1889**, 22, 842.
- [20]- Balbiano,L.; *Ber*; **1890**, 23, 1103.
- [21]- Singh,C.B.; Satpathy,S., and Sahoo,B.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*; **1973**, 35, 3947.
- [22]- Arakelyan,N.M.; Papyan,S.A., and Isabekyan,S.E.; *Arm. Khim. Zh.*; **1982**, 35, 202.
- [23]- Okkersen,H.; Groeneveld,W.L., and Reedijk,J.; *Recl. Trav. Chim. Pays Bas*; **1973**, 92, 945.
- [24]- Drago,R.S.; Desmond,M.J.; Corden,B.B., and Miller,K.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1983**, 105, 2287.
- [25]- Gagne,R.G.; Krech,R.P., and Dodge,J.A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1979**, 101, 6917.
- [26]- Hughes,G., and Robson,R.; *Inorg. Chim. Acta*; **1979**, 35, 87.
- [27]- Krautil,P., and Robson,R.; *J. Coord. Chem.*; **1980**, 10, 7.
- [28]- McFadyen,W.D.; Robson,R., and Shaap,H.A.; *J. Coord. Chem.*; **1978**, 8, 59.
- [29]- Bueno,J.M.; Campayo,L.; Navarro,P., and Acerete,C.; *Anales de Química*; **1995**, 267.
- [30]- Itoh,M.; Motoda,K.; Shindo,K.; Kamiyusuku,T.; Sakiyama,H.; Matsumoto,N., and Okawa,H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1995**, 3635.
- [31]- Pons,J.; Lopez,X.; Benet,E.; Casabó,J.; Teixidor,F., and Sanchez,F.J.; *Polyhedron*; **1990**, 9, 23, 2839.
- [32]- Casabó,J.; Pons,J.; Siddiqui,K.S.; Teixidor,F.; Molins,E., and Miravittles,S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1989**, 1401.
- [33]- Pons,J.; Lopez,X.; Casabó,J.; Teixidor,F.; Caubet,A.; Rius,J., and Miravittles,C.; *Inorg. Chim. Acta*; **1992**, 195, 61.
- [34]- Pons,J.; Sanchez,F.J.; Labarta,A.; Casabó,J.; Teixidor,F., and Caubet,A.; *Inorg. Chim. Acta*; **1993**, 208, 167.
- [35]- Benet,E.; *Tesis Doctoral*; **1996**.
- [36]- Sánchez,F.J.; *Trabajo de Licenciatura*; Diciembre de **1995**.
- [37]- Munakata,M.; PingWu,L.; Yamamoto,M.; Kuroda-Sowa,T.; Maekawa,M.; Kawata,S., and Kitagawa,S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1995**, 4099.
- [38]- Batyr,D.G.; Ershova,G.I.; Safonov,G.A.; Marchenko,G.N.; Garnovskii,A.D.; Sheinker,V.N., and Zubareva.; *Ko-ord. Khim.*; **1980**, 6, 231.
- [39]- Jezierska,J.; Jezierski,A.; Jezowska,B.; Trzebiatawska., and Ozarowski,A.; *Inorg. Chim. Acta*; **1983**, 68, 7.
- [40]- Oro,L.A.; Carmona,D.; Reyes,J.; Foces-Foces,C., and Cano,F.H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1986**, 31.
- [41]- Oro,L.A.; Carmona,D.; Reyes,J.; Foces-Foces,C., and Cano,F.H.; *Inorg. Chim. Acta*; **1986**, 112, 35.
- [42]- Carmona,D.; Oro,L.A.; Lamata,M.P.; Puebla,M.P.; Ruiz,J., and Maitlis,P.M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1987**, 639.
- [43]- Carmona,D.; Ferrer,J.; Lahoz,F.J., and Oro,L.A.; *Organometallics*; **1996**, 15, 5175.
- [44]- Carmona,D.; Ferrer,J.; Atencio,R.; Lahoz,F.J., and Oro,L.A.; *Organometallics*; **1995**, 14, 2057.
- [45]- Cámpora,J.; López,J.A.; Palma,P.; Ruíz,C., and Carmona,E.; *Organometallics*; **1997**, 16, 2709.
- [46]- Carmona,D.; Martin,J.M; Panque,M., and Poveda,M.L.; *Organometallics*; **1987**, 6, 1757.

- [47]- López,G.; Garcia,G.; Ruis,J.; Sanchez,G.; Garcia,J., and Vicente,C.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun*; **1989**, 1045.
- [48]- Bandini,A.L.; Banditelli,G.; Cinellu,M.A.; Sanna,G.; Minghetti,G.; Demartin,F., and Manassero,M.; *Inorg. Chem.*; **1989**, 28, 404.
- [49]- Rasika Dias,H.V.; Kim,H-J.; Lu,H-L.; Rajeshwar,K.; de Tacconi,N.R.; Derecskei-Kovacs,A., and Marynick,D.s.; *Organometallics*; **1996**, 15, 2994.
- [50]- Etienne,M.; Donnadiou,B.; Mathiu,R.; Baeza,J.F.; Jalón,F.; Otero,A., and Rodrego-Blanco,M.E.; *Organometallics*; **1996**, 15, 4597.
- [51]- Oldham,Jr.W.J., and Heinekey,D.M.; *Organometallics*; **1997**, 16, 467.
- [52]- Chen,Y-Z.; Chan,W.C.; Lau,C.P.; Chu,H.S.; Lee,H.L., andJia,G.; *Organometallics*; **1997**, 16, 1241.
- [53]- Mashima,K.; Oshiki,T., and Tani,K.; *Organometallics*; **1997**, 16, 2760.
- [54]- Slugovc,C.; Wiede,P.; Mereiter,K.; Schmid,R., and Kirchner,K.; *Organometallics*; **1997**, 16, 2768.
- [55]- Bohann,C.; Esteruelas,M.A.; Gómez,A.V.; López,A.M., and Martínez,M.P.; *Organometallics*; **1997**, 16, 4464.
- [56]- Constable,E.C.; Roland,P.G.H.; Troy,A.L., and Derek,A.T.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun*; **1990**, 513.
- [57]- Constable,E.C.; *Polyhedron*; **1984**, 3, 9, 1037.
- [58]- Trofimenko,S.; *Inorg. Chem*; **1973**, 12, 1215.
- [59]- Constable,E.C.; Henney,R.P.G., and Leese,T.A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1990**, 443.
- [60]- Hübel,W., and Braye,E.H.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*; **1959**, 10, 250.
- [61]- Kleiman,J.P., and Dubeck,M.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1963**, 85, 1544.
- [62]- Bruce,M.I.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engh.*; **1977**, 16, 73.
- [63]- Parshell,G.W.; *Acc. Chem. Res.*; **1970**, 3, 139.
- [64]- Murray,H.H.; Raptis,R.G., and Fackler,Jr.J.P.; *Inorg. Chem.*; **1988**, 27, 26.