

**Síntesis y caracterización de compuestos de  
coordinación con ligandos híbridos *N,O*-pirazol.  
Aplicaciones en Catálisis y Síntesis de  
Nanopartículas.**

**Miguel Guerrero Hernández**

**TESIS DOCTORAL**

**Doctorado en Química**

**Directores**

**Josefina Pons Picart y Josep Ros Badosa**

**Departamento de Química**

**Facultad de Ciencias**

**Universidad Autónoma de Barcelona**

**2010**







Memòria presentada para aspirar al Grado de Doctor por Miguel Guerrero Hernández

Miguel Guerrero Hernandez

Conformidad,

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

Bellaterra , 31 de mayo de 2010



*A todos los que han compartido un momento en este sueño tan particular...*





## *Agradecimientos*

---

Bastantes. Bueno no, muchas. No, no, muchísimas. Tantas que cuesta enumerarlas. Cuando uno se sienta y, mirando hacia atrás, reflexiona sobre el camino recorrido a lo largo de su vida, la primera reflexión que se presenta es, cuanto menos, abrumadora, aquellas que por momentos te dejan sin aliento. Cuando decidí hacer Química, no tenía ni la más remota idea de lo que ello realmente significaba. Es sorprendente, lo sé, pero es verdad. Ahora que han pasado unos cuantos años, me cuesta mucho describir lo que ha supuesto y supone hoy en día la Química para mí; gracias a ella he crecido personalmente y me ha permitido ver y entender el mundo que me rodea desde otro punto de vista. Además me ha permitido conocer a mucha gente y lo más importante, le ha dado y le da sentido a mi vida.

A veces dudo del volumen total de información recopilada, de las habilidades aprendidas, de las experiencias personales vividas, y así un largo etcétera. De lo que no me cabe la menor duda es de que este increíble camino solo no lo podría haber recorrido. Ni pensarlo. Ni mucho menos. Son tantas las personas que es muy difícil que, con unas simples líneas, pueda hacerles justicia. Sin embargo, no por ello voy a dejar de intentarlo, a pesar de que se trate realmente de un burdo intento.

En primer lugar me gustaría dar mi agradecimiento al profesor Enric Bargalló; él fue mi profesor de Química de Bachillerato y quién abrió mi caja de Pandora; a pesar de que él hoy no esté entre nosotros quiero darle las gracias por abrirme los ojos. Además me gustaría agradecer muy especialmente a la Dra. Fina Pons su dedicación y apoyo constante durante la realización de esta Tesis, al Dr. Josep Ros por aceptarme en su grupo y por sus múltiples consejos e ideas. Al Dr. Xavier Solans, que ya no está entre nosotros, la Dra. Mercè Font-Bardía y la Dra. Teresa Calvet por la resolución de las estructuras cristalinas en el presente trabajo. Al Dr. Teodor Parella, al Dr. Vicenç Branchadell y a la Dra. Karine Philippot por su paciencia y colaborar en esta Tesis; sin ellos hubiera sido difícil llevar a cabo este trabajo.

De entre todos mis compañeros de laboratorio es de obligado cumplimiento hacer una primera parada en Gemma. Sinceramente, esta Tesis sin ella no hubiera sido lo mismo. Su pasión por el trabajo, su alegría en el día a día, la cantidad de risas, buenos

momentos (y de trabajo) que hemos pasado no los cambio por nada en el mundo. No señor. Es algo que me quedará para siempre. Como no, agradecer también la colaboración del Dr. Jordi García-Antón, a Jordi para los amigos, por prestarme su experiencia; creo que he sido muy afortunado teniéndolo a mi lado y estoy en deuda con él. También quiero agradecerse a Mónica, a Tony, Sergi, Joan, Lourdes, Dani, Laia y al resto de compañeros de planta por los buenos ratos pasados y por hacer que me sintiera como en casa.

Otra pieza imprescindible de este puzzle son mis amigos de toda la vida. He compartido prácticamente todo con ellos (por no decir todo). En verdad, son hermanos, y cuando hablo de ellos se me llena la boca de orgullo. Éstos son mis amigos. Y los más importante, son los mejores. Javi (y Jordi), Eli, Lidia, Sole, Irene... y una larga lista. Gracias por vuestro apoyo incondicional y por darme las fuerzas necesarias para sobrellevar esta “locura” tan particular. Yo soy lo que soy, por vosotros, que nadie lo dude. Y si es cierto lo que dicen de “quien tiene un amigo tiene un tesoro”, que sepáis que me habéis convertido en el individuo más afortunado del universo.

Por último, pero no por ello menos importante, queda la familia. ¿Qué sería de mí sin ellos? Muy especialmente a mi “mamá”, mi confidente, no estaría aquí sino fuera por ella; siempre me ha apoyado y me ha tratado como un rey, mil gracias no son suficientes. También a mi abuela July que, a pesar de no entender nada de lo que hago, está muy ilusionada y me anima a continuar en *el colegio*, me tiene enamorado; a mi hermano (el *Illuminatti*) que con su forma de ser es capaz de arrancarnos una sonrisa en cualquier momento, a mi padre por sus sabios consejos y por nuestros debates sobre política, a mi tía Conchi por considerarme como el mejor sobrino del planeta y a todos en general. Un abrazo muy fuerte.

“*Yo soy yo y mis circunstancias*” (José Ortega y Gasset). Todos vosotros sois mis circunstancias. Gracias. Pero gracias de verdad. Gracias por permitirme el lujo de teneros a mi lado y permitirme soñar estando despierto. Gracias por permitirme soñar este sueño tan particular...

“*Si ví más allá, fue porque me subí a los hombros de un gigante*” (Isaac Newton)

## *Abreviaturas*

---

Me: metilo

Ph: fenilo

Npz: nitrógeno pirazólico

CHCl<sub>3</sub>: cloroformo

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: diclorometano

CH<sub>3</sub>CN: acetonitrilo

THF: tetrahidrofurano

Et<sub>2</sub>O: éter dietílico

MeOH: metanol

IR: infrarrojo

RMN: resonancia magnética nuclear

M: metal

L: ligando

### *Abreviaturas de espectroscopia de IR*

v: vibración de tensión

δ: vibración de deformación

al: alifática, ar: aromática, as: asimétrica

ip: dentro del plano, oop: fuera del plano

d: intensidad débil, m: intensidad media, f: intensidad fuerte

### *Abreviaturas de espectroscopia de RMN*

δ: desplazamiento químico; J: constante de acoplamiento

s: singlete, d: doblete, t: triplete, m: multiplete

DEPT: *Distorsion-less Enhancement by Polarization Transfer*

COSY: *CORrelated SpectroscopY*

NOESY: *Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY*

HSQC: *Heteronuclear Single Quantum Coherence*

### *Abreviaturas de espectrometría de masas*

m/z: relación masa/carga



## *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 28 de abril de 2010, 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 cinco publicaciones más (artículos 5-9). El material incluido en las nueve publicaciones constituyen la totalidad de los resultados de la Tesis Doctoral que aquí se presenta. De los nueve artículos que este trabajo recoge, tres están publicados (artículos 1-3), uno en prensa (artículo 4), uno aceptado (artículo 5), dos están enviados (artículo 6 y 7) y otros dos en proceso de preparación (artículos 8 y 9). Estos se presentan en el mismo formato e idioma de la revista a la cual serán enviados.

### *Trabajos presentados en la Comisión de Doctorado del 28 de abril de 2010*

**Artículo 1:** “*Synthesis and Characterization of Metallomacrocyclic Palladium(II) Complexes with New Hybrid Pyrazole Ligands. Diffusion NMR Studies and Theoretical Calculations*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Vicenc Branchadell, Teodor Parella, Xavier Solans, Merce Font-Bardia, Josep Ros

Inorg. Chem. **2008**, 47, 11084-11094

**Artículo 2:** “*Variable Coordination Behavior of New Hybrid Pyrazole Ligand: Synthesis and Characterization of Several Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Pt(II), and Ni(II) Complexes*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Teodor Parella, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros

Inorg. Chem. **2009**, 48, 8736–8750

**Artículo 3:** “*Synthesis, characterization and crystal structure of a novel two dimensional network formed by the reaction of a pyrazole ligand with nickel(II) ions*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros  
Polyhedron **2010**, 29, 1083–1087

**Artículo 4:** “*Synthesis, Characterization and Photoluminescent properties of ZnII, CdII and HgII complexes with N,O hybrid pyrazole ligand.*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros  
Australian Journal of Chemistry, **En prensa**. DOI:10.1071/CH10040

**Trabajos presentados en el anexo**

**Artículo 5:** “*Effect of NI-substituted Pyrazolic Hybrid Ligands on Palladium Catalysts for the Heck Reaction*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Josep Ros  
Journal of Organometallic Chemistry. **En prensa**. 10.1016/j.jorganchem.2010.05.012

**Artículo 6:** “*N,O-hybrid pyrazolic ligand: X-ray Crystallographic Analysis and study of the Framework Structure*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros.  
Journal Chemical Crystallography. **Enviado**. JOCC-S-10-00131

**Artículo 7:** “*Design of new N,O hybrid pyrazole derived ligands and their use as stabilizers for the synthesis of Pd nanoparticles*”

Miguel Guerrero, Jordi García-Antón, Mar Tristany, Josefina Pons, Josep Ros, Karine Philippot, Bruno Chaudret, Pierre Lecante.  
Langmuir. **Enviado**. la-2010-016802

**Artículo 8:** “*Synthesis and Characterization of ionic complexes by reaction of N,O hybrid pyrazole ligand with Zinc, Cadmium and Mercury (II) ions*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros.  
En preparación

**Artículo 9:** “*Variable coordination behaviour of N,O-mixed pyrazol ligand towards Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions.*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros.

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 y, por último, un compendio de todas las referencias bibliográficas consultadas para la elaboración de este trabajo.

El grupo de investigación al que pertenezco comenzó los estudios de ligandos derivados del pirazol a principios de los años 90. Desde entonces, no se han parado las investigaciones, dando lugar a la síntesis de nuevos ligandos pirazólicos 3,5-disustituidos potencialmente di-, tri- y tetradentados. En un principio se ensayó la reactividad de estos ligandos con metales de la primera serie de transición [Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II)], obteniendo una gran diversidad estructural. En los últimos años se ha ampliado el número de ligandos y el número de complejos, utilizando metales de la segunda y tercera serie de transición [Pd(II) y Pt(II)]. Siguiendo con el estudio de ligandos derivados del pirazol, se abre una nueva línea de investigación dentro del grupo, basada en la síntesis y estudio de la química de coordinación de los ligandos pirazólicos sustituidos en la posición 1 por grupos amina, fosfina, fosfinito, alcohol, éter, tiol, tioéter y tioéter-alcohol. Los metales utilizados son básicamente de la segunda y tercera serie de transición [Ru(II), Rh(I), Pd(II) y Pt(II)]. Dentro de esta línea de investigación es donde está enmarcada esta Tesis que lleva por título:

“*Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con ligandos híbridos N,O-pirazol. Aplicaciones en Catálisis y Síntesis de Nanopartículas.*”





<b>1. Introducción</b> .....	1
1.1 Introducción a la Química de Coordinación .....	3
1.2 Ligandos Heterocíclicos: El caso concreto del Pirazol ( <i>pz</i> ).....	5
1.2.1 Aplicaciones de los pirazoles y sus compuestos de coordinación .....	7
1.3 Funcionalización de los ligandos pirazólicos: antecedentes en el grupo .....	9
1.3.1 Ligandos <i>N</i> -Pirazol, <i>O</i> -Alcohol .....	13
1.3.2 Ligandos <i>N</i> -Pirazol, <i>O</i> -Éter .....	20
1.4 Química Supramolecular: el Rol de los Enlaces Intermoleculares....	25
1.5 Complejos de Pd(II) como catalizadores. La Reacción de Heck .....	28
1.6 Nuevo reto para el Siglo XXI: La Nanotecnología .....	31
1.6.1 Uso de Ligandos como agentes estabilizantes. Síntesis de Nanopartículas .....	32
<b>2. Objetivos</b> .....	35
<b>3. Resultados y Discusión</b>	
3.1 Ligandos .....	41

3.1.1	Presentación de los ligandos L0 – L6.....	45
3.1.2	Caracterización de los ligandos L0 – L6.....	47
3.1.3	Resumen .....	56
3.2	Complejos .....	59
3.2.1	Complejos de Pd(II) con L1–L6.....	61
	3.2.1.1 Síntesis.....	65
	3.2.1.2 Caracterización.....	67
	3.2.1.3 Resumen.....	87
3.2.2	Complejos moleculares de Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pt(II) y Ni(II) con L1.....	89
	3.2.2.1 Síntesis.....	93
	3.2.2.2 Caracterización.....	94
	3.2.2.3 Complejo de Ni(II) con el ligando Hdmpz .....	112
	3.2.2.4 Resumen.....	120
3.2.3	Complejos iónicos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con L1 .....	121
	3.2.3.1 Síntesis.....	125
	3.2.3.2 Caracterización.....	126
	3.2.3.3 Resumen.....	138
3.2.4	Complejos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con L0 ...	141
	• Proporción 1 Metal / 2 Ligandos	
	3.2.4.A.1 Síntesis.....	145
	3.2.4.A.2 Caracterización.....	146
	• Proporción 1 Metal / 1 Ligando	
	3.2.4.B.1 Síntesis.....	158
	3.2.4.B.2 Caracterización.....	159

3.2.4.2 Resumen.....	168
3.3 Catálisis. La Reacción de Heck .....	171
3.3.1 Introducción.....	175
3.3.2 Estudios catalíticos.....	177
3.3.3 Resumen .....	182
3.4 Síntesis de Nanopartículas de Pd .....	183
3.4.1 Introducción .....	187
3.4.2 Estudio de la Estabilización de las Nanopartículas .....	190
3.4.3 Resumen .....	201
<b>4. Conclusiones .....</b>	<b>203</b>
<b>5. Bibliografía .....</b>	<b>209</b>
<b>6. Artículos .....</b>	<b>223</b>
<b>7. Anexo .....</b>	<b>276</b>



# **1. Introducción**



### 1.1 Introducción a la Química de Coordinación

La capacidad que poseen algunos iones y moléculas, que por sí solos pueden tener existencia independiente y cuya valencia está aparentemente saturada, para combinarse en proporción estequiométrica y permitiendo así, obtener nuevas y más complejas especies, es bien conocida desde antes de 1800. Los productos de adición resultantes, conocidos comúnmente como compuestos de coordinación, presentan una gran variedad en sus propiedades físicas y químicas. Dado que inicialmente parecían poco comunes se les denominó "Complejos de Coordinación" puesto que aparentemente contravenían las leyes de valencia comunes establecidas. Éstos han representado (y hoy en día aún continúan representando) un reto para el químico inorgánico.

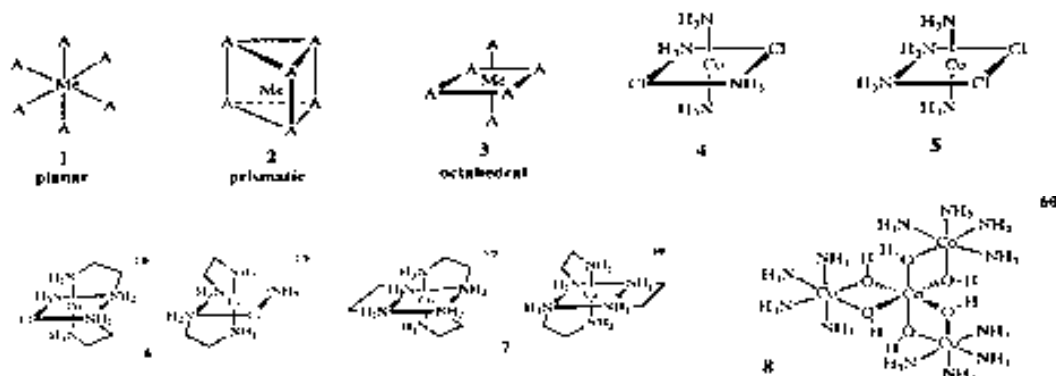
La química de coordinación es la rama de la química inorgánica que se encarga, entre otros, del estudio de la formación, propiedades y reactividad de los complejos de coordinación. En la actualidad es difícil dar una definición precisa de compuesto de coordinación puesto que la frontera a delimitar es muy difusa. Según las recomendaciones de la IUPAC<sup>1</sup>, ésta denomina a los compuestos de coordinación como "entidad de coordinación". En el contexto de la química de los elementos del bloque d o metales de transición, el término *entidad de coordinación* se emplea para indicar a un compuesto en el que un átomo o ion metálico está rodeado por un conjunto de otros átomos, moléculas o iones denominados ligandos (del latín *ligare*, unir)<sup>2</sup>.

Resulta difícil establecer el origen de esta parte de la química con absoluta certeza. Puede remontarse a la descripción que, en el año 1597, hizo A. Libavius sobre la formación en disolución acuosa de la especie azul que hoy se representa por  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Por otro lado, el azul de Prusia, cuya fórmula aceptada es  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , fue obtenido accidentalmente por primera vez, en 1704, por Diesbach. Sin embargo, la química moderna de coordinación tiene su origen en los trabajos de Alfred Werner.

El profesor Werner fue el primer químico inorgánico ganador del Premio Nobel de Química en 1913 (de hecho el único antes de 1973) por proponer la configuración en octaedro de los complejos de los metales de transición. En 1893 enunció la Teoría de la Coordinación también llamada de las valencias residuales según la cual los componentes moleculares inorgánicos actúan como un núcleo central alrededor del cual se ubican un número definido de otros átomos, radicales u otras moléculas, según un

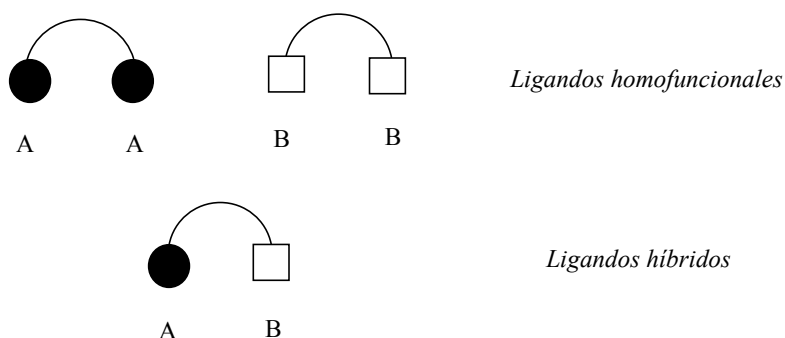
## 1. Introducción

patrón geométrico sencillo, y gracias a la cual llegaron a descubrirse los isómeros de muchas combinaciones metálicas (Figura 1.1).



**Figura 1.1** Propuesta de Adolf Werner sobre la configuración octaédrica de algunos complejos con metales de transición

Una de las vertientes más interesantes de la química de coordinación es el diseño y la síntesis de ligandos funcionalizados que forman complejos metálicos con propiedades específicas. Estas propiedades están muy relacionadas con los átomos dadores que se coordinan al centro metálico. Si los átomos dadores de un ligando son iguales, se llaman ligandos homofuncionales, mientras que si éstos son diferentes se les denomina ligandos híbridos (Figura 1.2). Una de las propiedades más importantes que se deriva de los ligandos híbridos es su capacidad de discriminar entre diferentes metales debido a su diferente afinidad por éstos (Teoría de Ácidos/Bases Duras y Blandas de Pearson<sup>3</sup>).



**Figura 1.2** Ligandos homofuncionales y ligandos híbridos

En los últimos años, la química inorgánica se ha enriquecido por el continuo desarrollo de la química de coordinación tanto en el campo de la bioquímica<sup>4,5</sup>, catálisis<sup>6-8</sup>, medicina<sup>9</sup>, química del estado sólido<sup>10</sup>, dispositivos moleculares<sup>11</sup>, como en



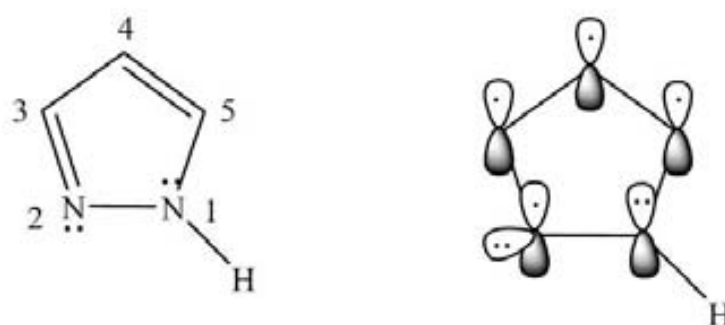
## 1. Introducción

el de la síntesis de nuevos materiales<sup>12-15</sup>, entre otros. La existencia de una gran cantidad de ligandos orgánicos e inorgánicos origina que la química de coordinación sea extremadamente extensa. Como ya se ha comentado previamente, un ligando es una molécula orgánica o inorgánica formada por uno o más átomos dadores mediante los cuales puede coordinarse al centro metálico. Los átomos dadores más comunes son: nitrógeno, fósforo, azufre y oxígeno. Dependiendo de la presencia de un átomo u otro, las propiedades y aplicaciones del complejo de coordinación son diferentes<sup>16,17</sup>.

### 1.2 Ligandos heterocíclicos: El caso concreto del Pirazol (*pz*)

Los compuestos heterocíclicos son aquellos que poseen en el ciclo heteroátomos. Se considera un heteroátomo cualquier elemento distinto al carbono, los más usuales son el nitrógeno, el oxígeno y el azufre. Los compuestos heterocíclicos se encuentran comúnmente en la naturaleza y los de mayor interés son los heterocíclicos aromáticos. En especial, los compuestos heterocíclicos *N*-dadores se estudian desde hace décadas, conociéndose su facilidad para coordinarse a metales<sup>18-20</sup>.

Los ligandos estudiados en nuestro grupo de investigación tienen como unidad principal uno o varios heterociclos, en particular, el pirazol (*pz*). Éste es un compuesto heterocíclico aromático que consiste en un anillo plano de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno en las posiciones relativas 1 y 2 (Figura 1.3). Su aromaticidad se debe al hecho de contener un sistema  $\pi$ -electrónico ininterrumpido derivado de los cinco orbitales *p* que contienen seis electrones en total.



**Figura 1.3** Estructura electrónica del ligando pirazol

Químicamente, los dos nitrógenos del pirazol se consideran diferentes. Así, el nitrógeno en posición 1 es de tipo azol ya que aporta un par de electrones no enlazante

## 1. Introducción

al anillo aromático y forma un enlace N-H con un protón relativamente ácido. Sin embargo, el nitrógeno inmediatamente adyacente situado en posición relativa 2 es de tipo azina teniendo el par de electrones fuera del sistema aromático; de esta manera, permite actuar al pirazol como base y como nucleófilo.

El pKa del pirazol (ecuación 1) en agua es de 14.2, y el pKa de su ácido conjugado (ecuación 2) es de 2.5<sup>21</sup>. En consecuencia, el *pz* es un ácido débil comparable a alcoholes alifáticos y a su vez es una base débil (más básica que la piridina o las aminas aromáticas simples). La alquilación o arilación del anillo pirazólico puede hacer variar estos valores, pero no mucho más de ±2 unidades en el pKa.



El estudio de la Química de Coordinación de todos estos ligandos pirazólicos se remonta al año 1889, cuando el científico E. Büchner estudió los complejos de pirazol con Ag(I) y Cu(I)<sup>22</sup>. Observó que el ligando pirazol actuaba como ligando bidentado, formando puentes entre dos metales de transición. En la misma época, L. Balbiano sintetizó complejos de pirazol con Pt(II) y Hg(I)<sup>23</sup>. Hoy en día existen en la bibliografía una gran variedad de pirazoles sustituidos en las posiciones 1, 3, 4 y/o 5 que modulan la nucleofilidad del nitrógeno en posición 2 y el carácter ácido en posición 1, así como también la accesibilidad estérica<sup>24,25</sup>.

En las tres últimas décadas este campo de la Química ha recibido un especial interés; prueba de ello son los diferentes artículos de revisión publicados recientemente. Por ejemplo, el publicado por Meyer y col.<sup>26</sup> sobre complejos con ligandos pirazolatos, en el año 2009, así como el publicado por Halcrow<sup>27</sup> sobre la química de coordinación de los ligandos derivados del pirazol. Anteriormente, en el año 2005, Pettinari y col.<sup>25,28</sup> publicaron dos reviews sobre los diferentes modos de coordinación de los ligandos pirazólicos funcionalizados. Además, Mukherjee publicó otro extenso review en el 2000<sup>29</sup>, el cual complementaba y ampliaba los publicados previamente por La Monica y Ardizzoia en 1997<sup>30</sup> y por Trofimenko entre los años 1972 y 1993<sup>31-34</sup>. Actualmente, en la base de datos *SciFinder Scholar* se encuentran más de 27.000 referencias de la molécula pirazol.

## 1.2.1 Aplicaciones de los pirazoles y sus compuestos de coordinación.

El pirazol generalmente coordina a través del nitrógeno azina N2 (Figura 1.3), en consecuencia, el grupo N-H queda libre y puede interaccionar con aniones u otros aceptores de enlaces de hidrógeno (incluido otros grupos pirazol). Esto ha permitido que recientemente varios complejos pirazólicos sean investigados como receptores en el campo de la química supramolecular (*host-guest*)<sup>35,36</sup> (Figura 1.4). Además, en las estructuras cristalinas de este tipo de compuestos se suelen observar redes mono, bi y tridimensionales provocadas por los enlaces de hidrógeno<sup>37,38</sup>. En consecuencia, la naturaleza ditópica del *pz* junto con su flexibilidad coordinativa y su capacidad para formar enlaces intermoleculares hacen que el anillo pirazólico pueda ser considerado como uno de los ligandos más versátiles que se usan hoy en día en la química de coordinación.

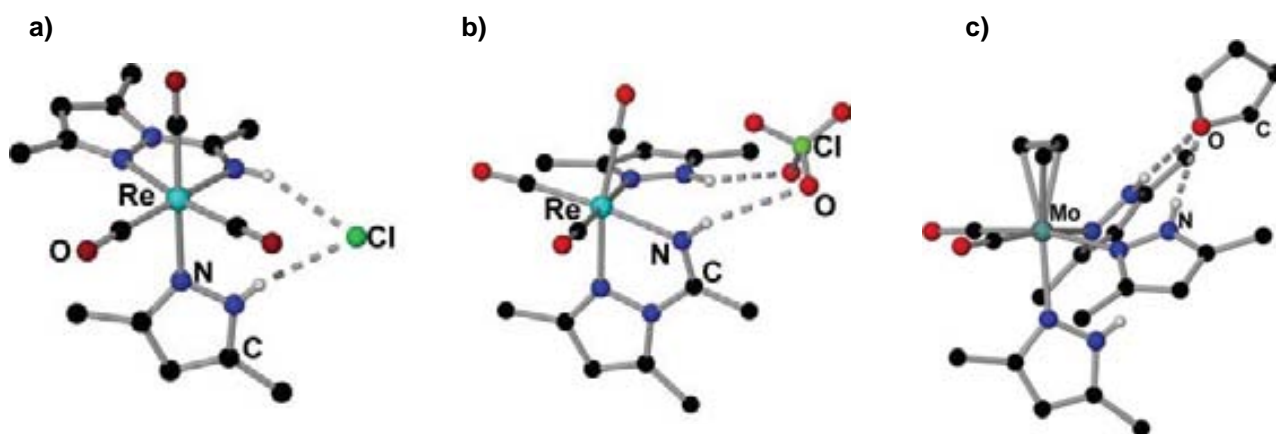


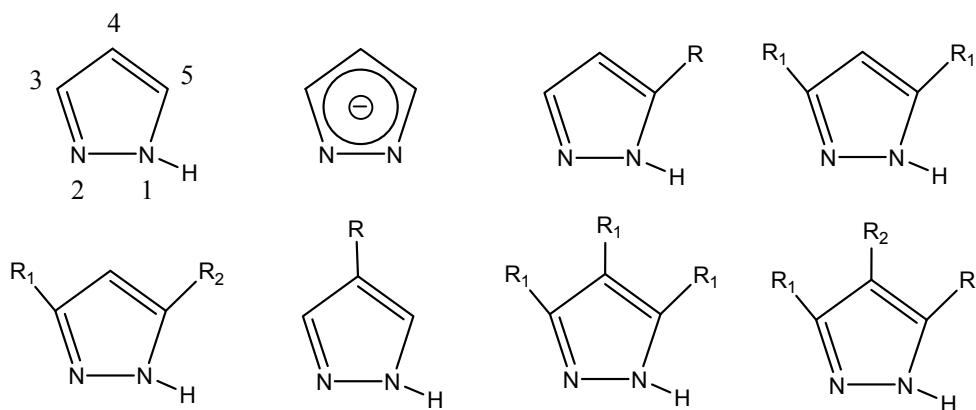
Figura 1.4 Ejemplos de compuestos pirazólicos que actúan como receptores:

- a)  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Hdmpz})(\text{HN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{dmpz}-\kappa^2\text{N},\text{N})]\text{Cl}$ ,  
 b)  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Hdmpz})(\text{HN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{dmpz}-\kappa^2\text{N},\text{N})](\text{ClO}_4)$ ,  
 c)  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{Hdmpz})_3](\text{BAr}_4)\cdot\text{THF}$ .

Además de todo esto cabe destacar que existen diversos factores que hacen que el pirazol sea uno de los *N*-heterociclos más útiles para incorporar en la estructura de ligandos polidentados<sup>39-41</sup>. Por ejemplo, el pirazol en sí (y algunos de sus derivados) están disponibles comercialmente. Por otro lado, el anillo pirazólico puede ser sintetizado con una gran variedad de sustituyentes alquilo y/o arilo en los átomos de carbono. La sustitución en los átomos C3 y C5, adyacentes a los átomos de nitrógeno, es relativamente sencilla de conseguir y puede afectar intensamente al entorno estérico de los nitrógenos dadores y de cualquier metal enlazado a ellos<sup>24,42,43</sup>. Por lo tanto, es posible modular a su vez la intensidad de estos enlaces.

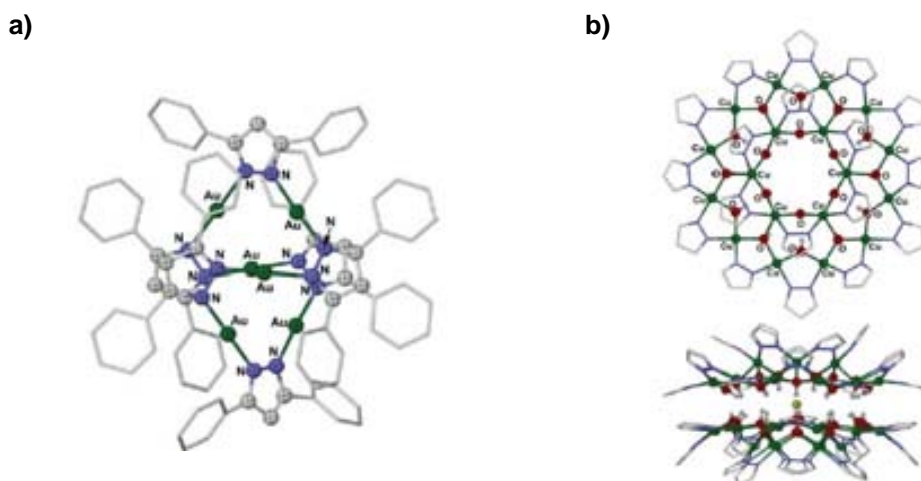
## 1. Introducción

Es importante no dejar de lado que los 1*H*-pirazoles pueden ser desprotonados con bases como NaH generando aniones nucleófilos útiles en la síntesis orgánica. La regioselectividad de las adiciones electrofílicas suele ser predecible y generalmente está controlada por la influencia estérica de los sustituyentes en los carbonos 3, 4 y/o 5<sup>44,45</sup> (Figura 1.5).



**Figura 1.5** Estructura del Pirazol y sus derivados por sustitución en los átomos de carbono 3, 4, y/o 5

Otra interesante aplicación de los ligandos pirazólicos es su uso en la síntesis de clusters metálicos con diversos metales tales como Cu, Ag o Au (Figura 1.6). Éstos, que son robustos y predecibles bajo las correctas condiciones de síntesis, están siendo utilizados como componentes principales en redes cristalinas<sup>46,47</sup>, geles<sup>48</sup>, cristales líquidos<sup>49</sup> y dispositivos luminiscentes<sup>50</sup>.

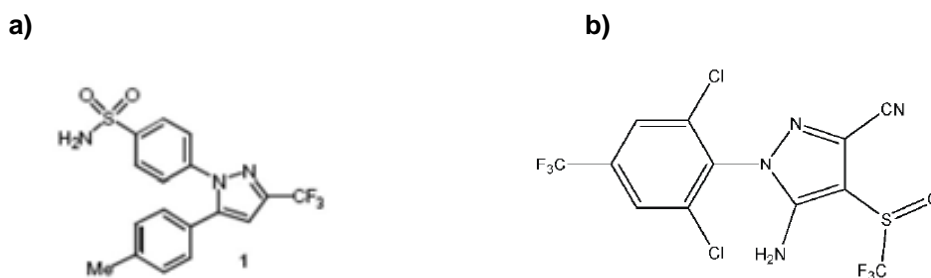


**Figura 1.6** Algunos ejemplos de clusters metálicos:  
a)  $[\text{Au}_6(\text{pzPh}_2)_6]^{51}$  y b)  $[\text{Cu}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-pz})_6][\text{Cu}_{12}(\mu\text{-OH})_{12}(\mu\text{-pz})_{12}]^{52}$

## 1. Introducción

La capacidad coordinante de estos ligandos se utiliza en la captación y extracción de iones metálicos en soluciones acuosas<sup>53</sup>. Esta propiedad se hace extensiva a la producción de materiales porosos con centros activos para coordinar centros metálicos específicos<sup>54-57</sup>. Estos avances, han abierto una nueva línea de investigación en el estudio de materiales híbridos orgánicos e inorgánicos. Y a la vez, el aglutinamiento de estos estudios deja entrever la futura repercusión que puede tener en el ámbito de la nanociencia<sup>58</sup>.

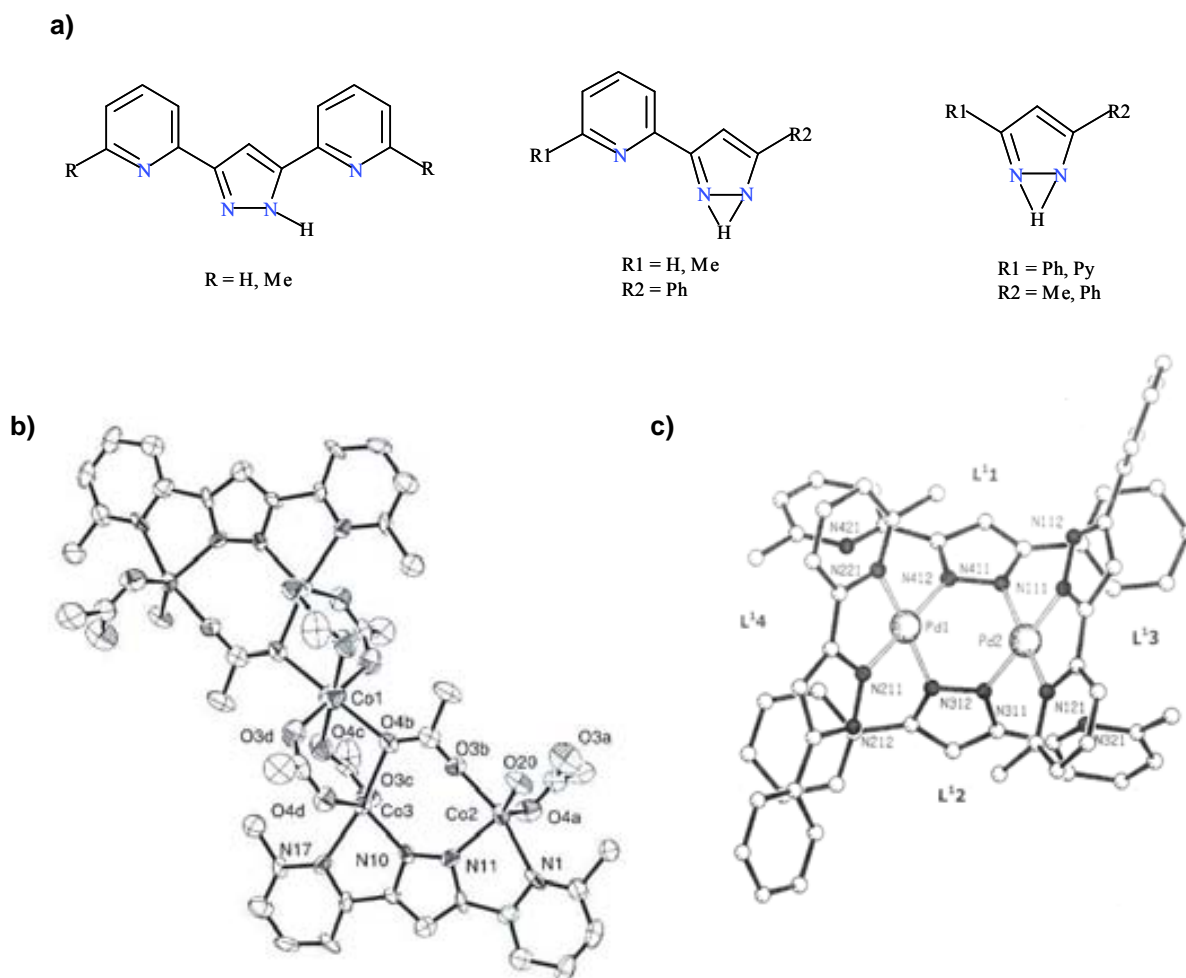
Por último, los ligandos derivados del pirazol, se utilizan en agroquímica, como pesticidas, herbicidas y fertilizantes<sup>59</sup>. En la industria textil, los ligandos derivados del pirazol se utilizan como colorantes<sup>60</sup> y en el sector farmacéutico, como bactericidas<sup>61,62</sup>, principios activos o moléculas, con propiedades antitumorales, antioxidantes o antiinflamatorias<sup>63-69</sup> o bien para el tratamiento de enfermedades mentales como la esquizofrenia<sup>70</sup> o el Alzheimer<sup>71</sup> (Figura 1.7)



**Figura 1.7** Ligandos pirazólicos con aplicaciones industriales. a) Potente inhibidor del enzima COX-2 para el tratamiento de enfermedades inflamatorias crónicas como el reuma o la osteoartritis<sup>72</sup>. b) Fipronil®, nombre comercial de este ligando que se utiliza como pesticida en animales<sup>73</sup>

### 1.3 Funcionalización de los ligandos pirazólicos: antecedentes en el grupo

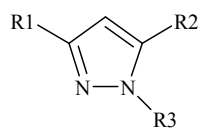
A principios de los años 90, nuestro grupo de investigación inició una vía de investigación basada en la síntesis y en el estudio de la coordinación de ligandos derivados del pirazol. Inicialmente, el trabajo investigador se centró en la síntesis de nuevos ligandos pirazólicos 3,5-disustituidos por grupos metilo, fenilo, piridina y metilpiridina (Figura 1.8). El estudio de su coordinación frente a metales de la primera serie de transición: Co(II)<sup>74-77</sup>, Cu(II)<sup>78-82</sup>, Mn(II)<sup>74</sup>, Ni(II)<sup>83</sup> y Zn(II)<sup>75</sup>, de la segunda serie de transición: Cd(II)<sup>74</sup> y Pd(II)<sup>84,85</sup> y de la tercera serie de transición: Pt(II)<sup>85</sup>. Se obtuvieron complejos con una gran diversidad estructural que incluía desde complejos mononucleares a pentanucleares.



**Figura 1.8** a) Esquema de Ligandos 3,5-disustituidos. b) Compuesto pentanuclear de Co(II). El complejo presenta una estructura romboide con un Co(II) en el centro de la figura y el resto en los vértices<sup>86</sup>. c) Compuesto dinuclear de Pd(II). El Pd(II) presenta una estructura plano-cuadrada. Dos de los ligandos pirazólicos actúan de forma exodidentada y los otros dos como bidentados quelato<sup>84</sup>

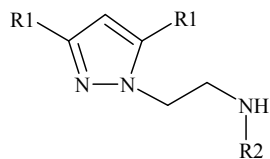
A partir del año 1997, el grupo de investigación amplía el estudio a la síntesis y caracterización de ligandos 1,3,5-trisustituidos y su coordinación a metales de transición. En las posiciones 3 y 5, se introducen grupos metilo, fenilo, piridilo y trifluorometilo y en la posición 1 se incorporan cadenas alquílicas (ligandos *N*-pirazol, *N*-alquilo) y cadenas alquílicas que contienen grupos dadores *N*-amina, *S*-tiol, *S*-tioéter, *P*-fosfina y *OP*-fosfinito (Figuras 1.9 y 1.10). De esta manera se sintetizan ligandos híbridos 1,3,5-trisustituidos que se pueden coordinar a los metales de transición por más de un centro activo.

## 1. Introducción

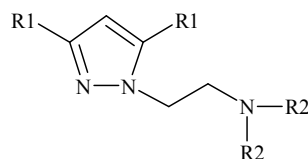


R1 = Ph, Py  
R2 = Me, Ph, Py, CF<sub>3</sub>  
R3 = Et, Oct

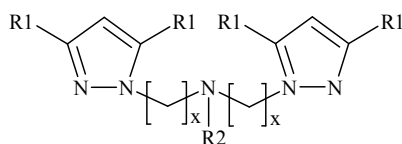
*Ligandos N-pirazol, N-alquilo*



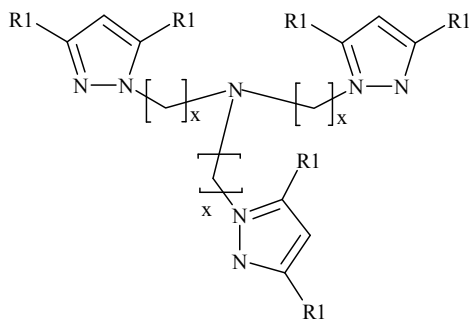
R1 = Me  
R2 = Et, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu



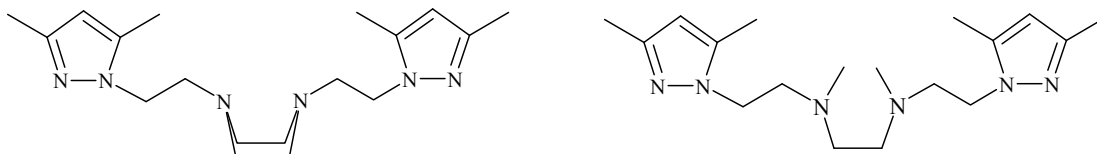
R1 = Ph  
R2 = Et, Oct



R1 = Me  
R2 = H, Et, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu  
x = 1 y 2



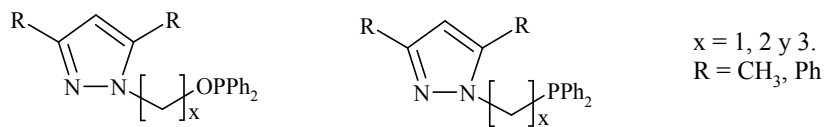
R1 = Me  
x = 1 y 2



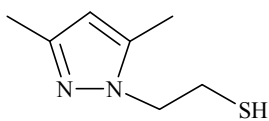
*Ligandos N-pirazol, N-amina*

**Figura 1.9** Ligandos *N*-pirazol, *N*-alquilo y *N*-pirazol, *N*-amina

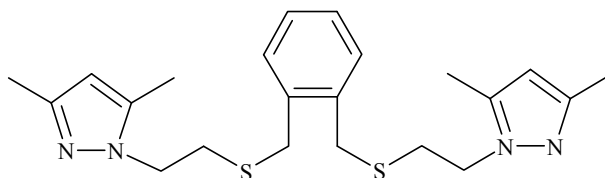
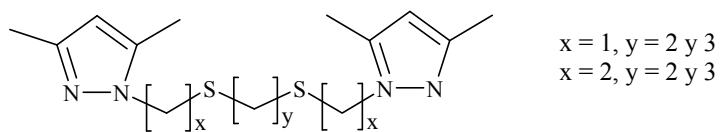
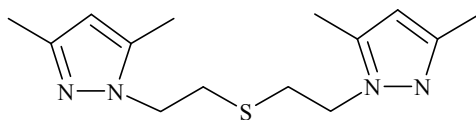
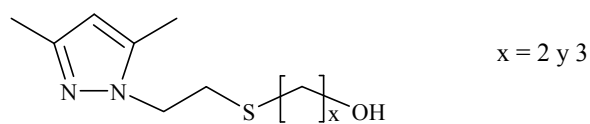
## 1. Introducción



*Ligandos N-pirazol, P-fosfina y OP-fosfinito*



*Ligando N-pirazol, S-tiol*



*Ligandos N-pirazol, S-tioéter*

**Figura 1.10** Ligandos *N*-pirazol, *P*-fosfina, *N*-pirazol, *OP*-fosfinito, *N*-pirazol, *S*-tiol y *N*-pirazol, *S*-tioéter



Se han estudiado las propiedades coordinativas de los ligandos *N*-pirazol, *N*-alquilo con Pd(II)<sup>87-91</sup> y Pt(II)<sup>87-89</sup>, los ligandos *N*-pirazol, *N*-amina con Pd(II)<sup>92-97</sup>, Pt(II)<sup>98</sup>, Rh(I)<sup>99-103</sup>, Zn(II)<sup>104</sup> y Cd(II)<sup>105</sup>, los ligandos *N*-pirazol, *P*-fosfina con Fe(II), Ru(II) y Pd(II)<sup>106-107</sup>, los ligandos *N*-pirazol, *S*-tiol y *N*-pirazol, *S*-tioéter con Ni(II)<sup>109,110</sup>, Pd(II)<sup>111-115</sup> y Pt(II)<sup>116-118</sup> y Además recientemente se han llevado a cabo varios estudios de reactividad de los complejos que contienen como átomo metálico Pd(II)<sup>119,120</sup>.

Otro de los grupos de ligandos estudiados hasta el momento, en nuestro grupo de investigación, son los derivados pirazólicos *N*-pirazol,*O*-dadores (pudiendo ser *N*-pirazol,*O*-alcohol o *N*-pirazol,*O*-éter). Este tipo de ligandos son objeto de estudio en esta Tesis Doctoral.

### 1.3.1 Ligandos *N*-Pirazol, *O*-Alcohol

Entre los años 2002 y 2008, nuestro grupo de investigación ha desarrollado una línea de investigación basada en la síntesis y caracterización de ligandos *N*-pirazol, *O*-alcohol Dentro de este grupo se han sintetizado y caracterizado los ligandos 1-hidroxiálquilpirazol (**hl**<sup>1</sup>-**hl**<sup>3</sup>)<sup>121, 122</sup> y los 1-hidroxiálquil-3,5-dimetilpirazol (**HL**<sup>1</sup>-**HL**<sup>3</sup>)<sup>123,124</sup>. Otro grupo de ligandos son los que tienen en las posiciones 3 y/o 5 grupos aromáticos, en particular los ligandos **HL**<sup>4</sup><sup>125</sup>, **HL**<sup>5</sup> y **HL**<sup>6</sup><sup>90</sup>(Figura 1.11).

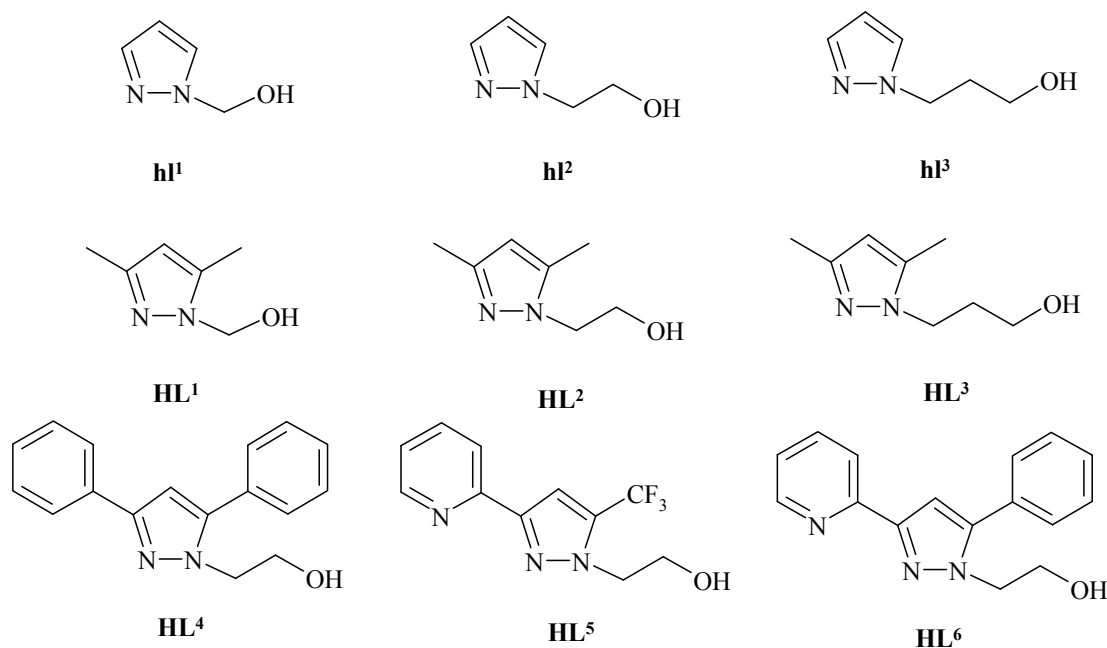
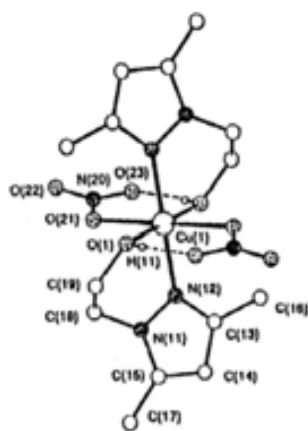


Figura 1.11 Ligandos *N*-pirazol, *O*-Alcohol.

Los ligandos **hl**<sup>1</sup>, **HL**<sup>1</sup> y **HL**<sup>2</sup> se han utilizado para el estudio de su coordinación con diversos centros metálicos, especialmente de la primera serie de transición. Sin embargo, **hl**<sup>2</sup>, **hl**<sup>3</sup> y **HL**<sup>3</sup> sólo se encuentran descritos en la bibliografía como productos intermedios en la síntesis de otros compuestos orgánicos. En nuestro grupo de investigación, se ha estudiado la reactividad de estos ligandos con diferentes metales de transición. En particular, con los ligandos **hl**<sup>1</sup> y **HL**<sup>1</sup> se ha estudiado su reactividad con Pd(II) y Pt(II)<sup>126</sup>, con el ligando **HL**<sup>4</sup> con Zn(II), Cu(II) y Pd(II)<sup>125</sup>, y con los ligandos **HL**<sup>5</sup> y **HL**<sup>6</sup> con Pd(II)<sup>90</sup>. Los ligandos **HL**<sup>4</sup>, **HL**<sup>5</sup> y **HL**<sup>6</sup> también se han utilizado como precursores y, a su vez, han demostrado ser ligandos de coordinación interesantes por sus aplicaciones, en especial el ligando **HL**<sup>5</sup> en catálisis homogénea<sup>91</sup>.

### • Complejos monoméricos

Los complejos descritos en la bibliografía con los ligandos 1-hidroxiálquilpirazol (**hl**<sup>1</sup>-**hl**<sup>3</sup>) y 1-hidroxiálquil-3,5-dimetilpirazol (**HL**<sup>1</sup>-**HL**<sup>3</sup>) son compuestos monoméricos y el ligando es neutro.



El ligando 1-(2-hidroxietil)-3,5-dimetilpirazol (**HL**<sup>2</sup>) forma parte de compuestos con estequiometría [MX<sub>2</sub>(**HL**<sup>2</sup>)<sub>2</sub>] (M = Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II), X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup>)<sup>127</sup>. En la Figura. 1.12 se muestra la estructura cristalina del complejo [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(**HL**<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]. Los dos ligandos **HL**<sup>2</sup> coordinan de forma bidentada vía *N,O*. La geometría alrededor del átomo de Cu(II) es octaédrica.

Figura 1.12 Estructura cristalina del complejo [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(**HL**<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]

El mismo ligando actuando también como bidentado (*N,O*) se encuentra formando parte del compuesto [Co(NO<sub>3</sub>)(**HL**<sup>2</sup>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sup>128</sup> (figura 1.13). El Co(II) tiene un entorno octaédrico N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fuertemente distorsionado.

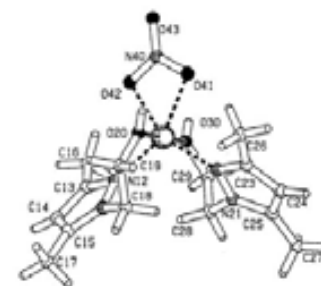
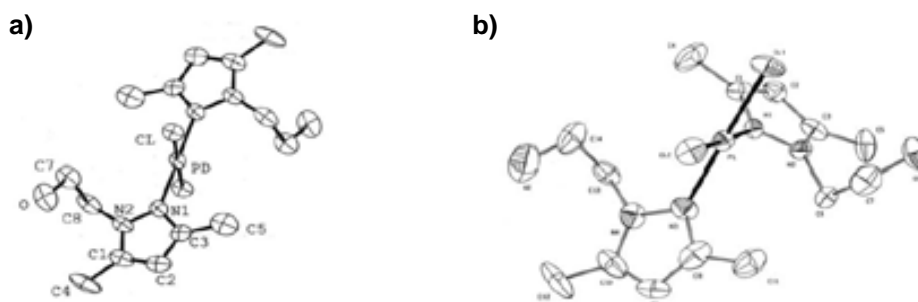


Figura 1.13 Estructura cristalina del catión [Co(NO<sub>3</sub>)(**HL**<sup>2</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

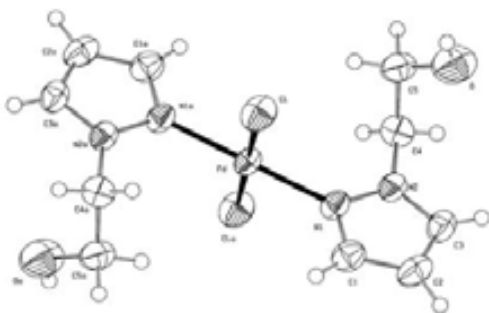
## 1. Introducción

El ligando  $\mathbf{HL}^2$  también puede actuar de forma monodentada vía nitrógeno pirazólico como se ha podido comprobar cuando coordina a centros metálicos como Pd(II) o Pt(II). Se han podido obtener las estructuras cristalinas de los complejos  $[\text{MCl}_2(\mathbf{HL}^2)_2]$ <sup>129,130</sup> (M= Pd(II) y Pt(II)) (Figura 1.14) donde en ambos casos, los ligandos se colocan en disposición *anti*. Como se puede observar, la principal diferencia entre el compuesto de Pd(II) y de Pt(II) reside en la disposición *cis/trans* de los cloros.



**Figura 1.14** Estructura cristalina de los compuestos a)  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\mathbf{HL}^2)_2]$  y b)  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\mathbf{HL}^2)_2]$

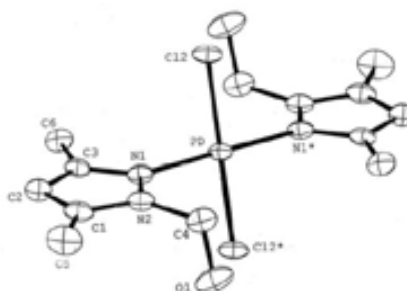
Con el ligando  $\mathbf{hl}^2$ , se ha resuelto la estructura cristalina del compuesto  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\mathbf{hl}^2)_2]$ <sup>131</sup>. En este compuesto el ligando se comporta de forma análoga al  $\mathbf{HL}^2$  (Figura 1.15).



**Figura 1.15** Estructura cristalina del compuesto  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\mathbf{hl}^2)_2]$

Si se sustituye la cadena etilénica en el ligando  $\mathbf{HL}^2$  por una metilénica se obtiene el ligando  $\mathbf{HL}^1$ . Con este ligando también se ha ensayado su reactividad frente a Pd(II) obteniéndose el compuesto  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\mathbf{HL}^1)_2]$ <sup>130</sup> (Figura 1.16).

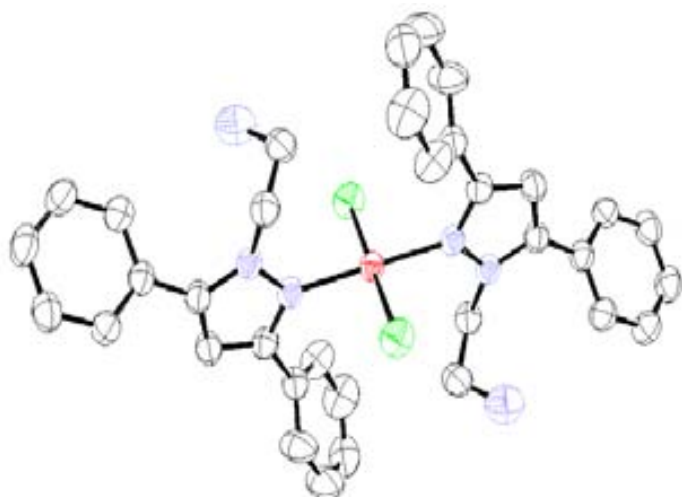
**Figura 1.16** Estructura cristalina del compuesto  $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\mathbf{HL}^1)_2]$



## 1. Introducción

El ligando **HL**<sup>4</sup> fue descrito por primera vez por F. Bondavalli y col. el año 1988<sup>132</sup>. F. Bondavalli sintetizó y estudió las propiedades depresoras, antiarrítmicas y analgésicas de éste y otros ligandos de la misma familia. Además, utilizó el ligando **HL**<sup>4</sup> como precursor de otros ligandos más complejos con el fin de estudiar las mismas propiedades<sup>133</sup>.

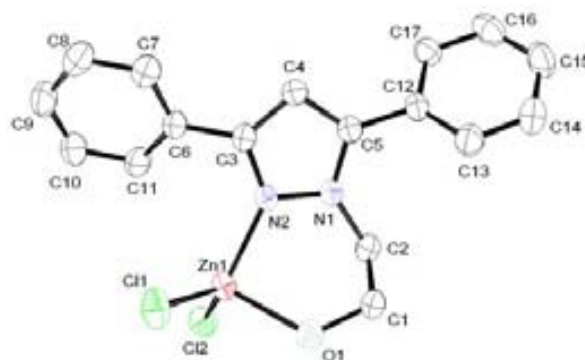
En nuestro grupo de investigación se han llevado a cabo estudios de coordinación del ligando **HL**<sup>4</sup> con Pd(II), Zn(II) y Cu(II) y se han obtenido los complejos [PdCl<sub>2</sub>(**HL**<sup>4</sup>)<sub>2</sub>], [ZnCl<sub>2</sub>(**HL**<sup>4</sup>)] y [CuCl(**HL**<sup>4</sup>)<sub>2</sub>]<sup>83</sup>. A continuación se presentan las estructuras cristalinas de los complejos de Pd(II) y de Zn(II) (Figura 1.17 y 1.18). El ligando puede actuar como monodentado o bidentado.



En la Figura. 1.17 se muestra la estructura cristalina del complejo [PdCl<sub>2</sub>(**HL**<sup>4</sup>)<sub>2</sub>]. Se puede observar como los dos ligandos **HL**<sup>4</sup> se coordinan como ligandos monodentados vía *N*-pirazol. Es importante destacar que la disposición de ambos ligandos es *anti*. La geometría alrededor del átomo metálico de Pd(II) es planocuadrada con los dos cloros en disposición *trans*.

**Figura 1.17** Estructura cristalina del compuesto *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(**HL**<sup>4</sup>)<sub>2</sub>].

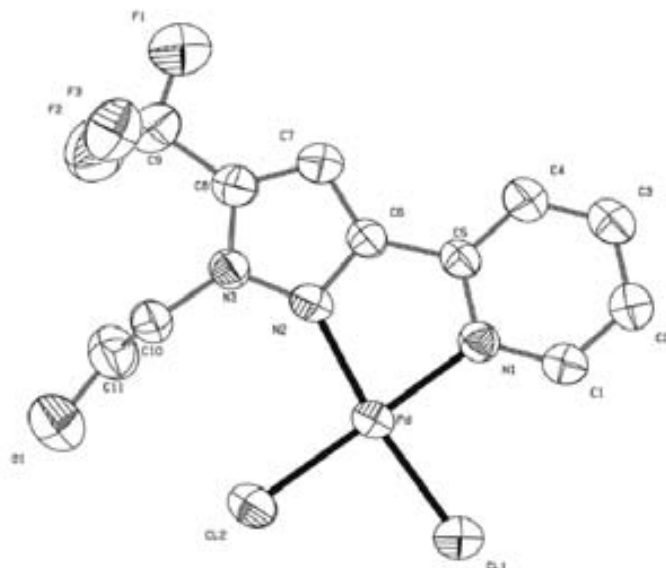
En la a Figura. 1.18 se muestra la estructura cristalina del complejo [ZnCl<sub>2</sub>(**HL**<sup>4</sup>)]. En este caso un único ligando **HL**<sup>4</sup> se coordina al centro metálico de forma bidentada vía *N*-pirazol y *O*-alcohol. La geometría alrededor del Zn(II) es tetraédrica ligeramente distorsionada.



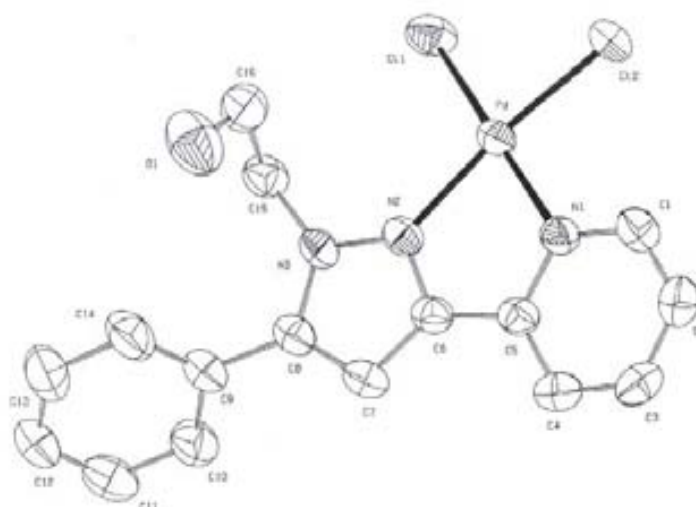
**Figura 1.18** Estructura cristalina del compuesto [ZnCl<sub>2</sub>(**HL**<sup>4</sup>)].

## 1. Introducción

Por otro lado, con los ligandos **HL**<sup>5</sup> y **HL**<sup>6</sup> se ha ensayado su reactividad frente a Pd(II) obteniéndose los compuestos *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(**HL**<sup>5</sup>)] (Figura 1.19) y *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(**HL**<sup>6</sup>)] (Figura 1.20), respectivamente. En los dos compuestos el ligando actúa como quelato, coordinando al metal por el nitrógeno de la piridina y el nitrógeno del pirazol, formando un metalociclo de 5 miembros. Debido a las restricciones impuestas por el ligando los cloros están en disposición *cis*<sup>91</sup>. Esta familia de compuestos ha demostrado tener una elevada actividad catalítica en la reacción de Heck.



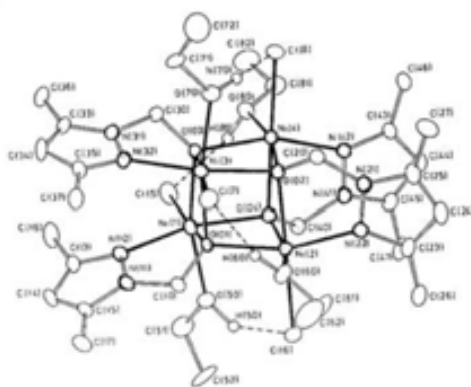
**Figura 1.19** Estructura cristalina del compuesto *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(**HL**<sup>5</sup>)]



**Figura 1.20** Estructura cristalina del compuesto *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(**HL**<sup>6</sup>)]

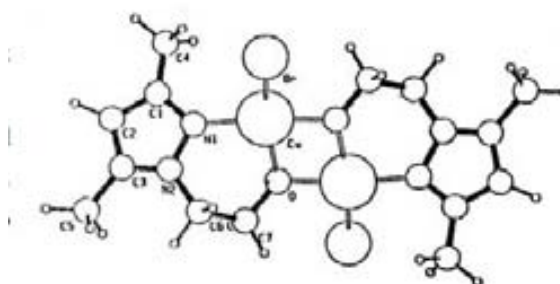
- **Complejos poliméricos**

Con los ligandos *N*-pirazol, *O*-alcohol, los complejos diméricos y tetraméricos se han obtenido cuando los ligandos actúan como aniones (desprotonación del grupo alcohol). Por ejemplo, la serie de complejos con el ligando 3,5-dimetil-1-oximetilpirazolato ( $L^1$ ),  $[\{MX(L^1)(EtOH)\}_4]^{134}$  ( $M = Co(II), Ni(II)$ ;  $X = Cl^-, Br^-$ ). El único complejo del cual se encuentra descrita la estructura cristalina es el  $[\{NiCl(L^1)(EtOH)\}_4]$  (Figura 1.21). En este compuesto el ligando coordina al átomo metálico de forma bidentada a través del *N*-pirazol y del *O*-alcohol. El oxígeno del alcóxido forma puente entre tres iones metálicos llegando a formar un clúster con *core*  $Ni_4O_4$ .



**Figura 1.21.** Estructura cristalina del complejo  $[\{NiCl(L^1)(EtOH)\}_4]$ .

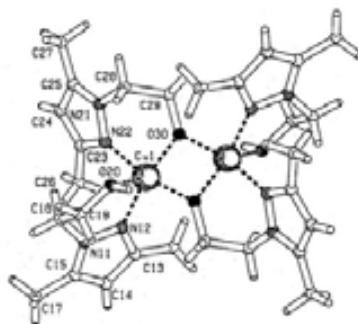
El ligando  $HL^2$  forma dímeros del tipo  $[CuX(L^2)]_2$  ( $X = Cl^-, Br^-, NO_3^-$ )<sup>127</sup> ( $L^2$  es el ligando  $HL^2$  desprotonado). Se ha resuelto por difracción de rayos X la estructura cristalina del compuesto  $[CuBr(L^2)]_2$  (figura 1.22). En este compuesto el ligando actúa como bidentado *N,O*. El átomo de oxígeno del grupo alcóxido actúa como puente entre los dos átomos de  $Cu(II)$ . Cada átomo de  $Cu(II)$  tiene un entorno  $O_2NBr$  con una geometría entorno a cada uno de los metales planocuadrada ligeramente distorsionada.



**Figura 1.22** Estructura cristalina del complejo  $[CuBr(L^2)]_2$

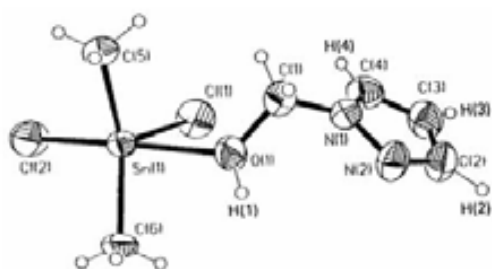
## 1. Introducción

Este mismo ligando forma el complejo  $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{HL}^2)]_2(\text{ClO}_4)_2$ <sup>128</sup>. El catión  $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{HL}^2)]_2^{2+}$  es dinuclear, donde se combina la presencia del mismo ligando pero bajo dos formas, neutra y aniónica (figura 1.23). Todos los ligandos (neutro y aniónico) actúan una vez más como bidentados. Los oxígenos con carga negativa son los que forman puente entre los átomos de Cu(II). La geometría alrededor de los metales es de pirámide de base cuadrada distorsionada.



**Figura 1.23** Estructura cristalina del catión  $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{HL}^2)]_2^{2+}$

Otro caso, un poco más alejado de lo que sería la química de coordinación de los metales de transición, es el compuesto  $[\text{SnCl}_2\text{Me}_2(\text{hl}^1)]$ <sup>135</sup> (Figura 1.24). En este caso, y a diferencia de los complejos descritos anteriormente, el ligando pirazólico actúa como monodentado a través del oxígeno del grupo alcohol, de manera que el N del anillo pirazólico no participa en la coordinación. El átomo metálico es pentacoordinado con geometría de bipirámide trigonal. En las posiciones apicales se encuentran un ligando cloruro y el oxígeno del  $\text{hl}^1$ . La coordinación se completa con otro ligando cloruro y dos metilos en posición ecuatorial.



**Figura 1.24** Estructura cristalina del complejo  $[\text{SnCl}_2\text{Me}_2(\text{hl}^1)]$

En la bibliografía se encuentran descritos otros complejos con ligandos que contienen a la vez anillos pirazólicos y grupos alcohol. Sin embargo, son de fórmula más compleja debido a que también aparecen otras funciones tipo amina, éter o tioéter<sup>136,137</sup>, los cuales no son objeto de estudio en este trabajo.

1.3.2 Ligandos *N*-pirazol, *O*-éter

En nuestro grupo de investigación se han sintetizado y caracterizado ligandos pirazólicos *NI*-sustituídos con cadenas poliéter (Figura 1.25). Estos ligandos son el 1-(2-metoxietoximetil)-3,5-dimetilpirazol (**LE<sup>1</sup>**), 1-[2-(2 metoxietoximetoxi)etil]-3,5-dimetilpirazol (**LE<sup>2</sup>**) y 1-[2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil]-3,5 dimetilpirazol (**LE<sup>3</sup>**)<sup>138</sup>.

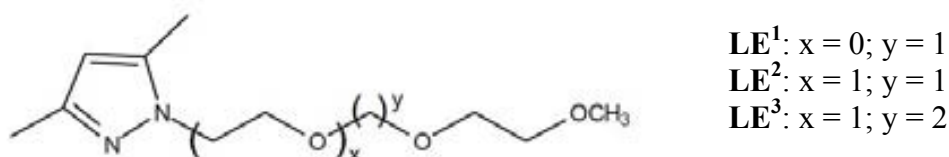


Figura 1.25 Esquema de los ligandos **LE<sup>1</sup>**, **LE<sup>2</sup>** y **LE<sup>3</sup>**.

Se ha ensayado la reactividad de los ligandos **LE<sup>1</sup>**-**LE<sup>3</sup>** frente a Pd(II), obteniéndose los complejos *trans* [PdCl<sub>2</sub>(**LE<sup>1</sup>**)<sub>2</sub>], [PdCl<sub>2</sub>(**LE<sup>2</sup>**)<sub>2</sub>] y [PdCl<sub>2</sub>(**LE<sup>3</sup>**)<sub>2</sub>]<sup>138</sup>. A continuación se muestran a modo de ejemplo las estructuras cristalinas de los complejos [PdCl<sub>2</sub>(**LE<sup>1</sup>**)<sub>2</sub>] y [PdCl<sub>2</sub>(**LE<sup>3</sup>**)<sub>2</sub>] (Figura 1.26 y 1.27).

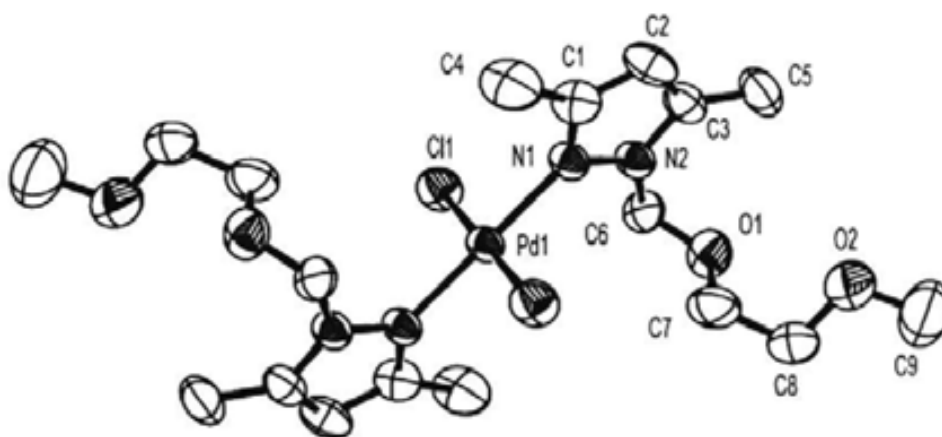
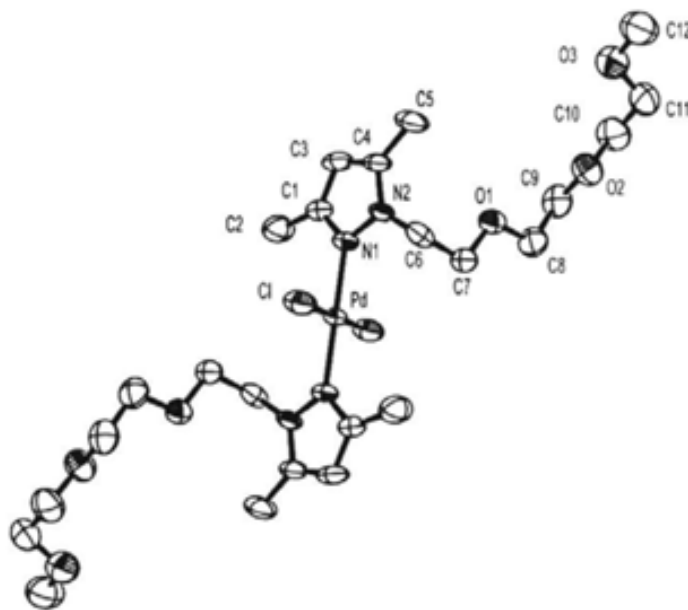


Figura 1.26 Estructura cristalina del complejo *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(**LE<sup>1</sup>**)<sub>2</sub>]

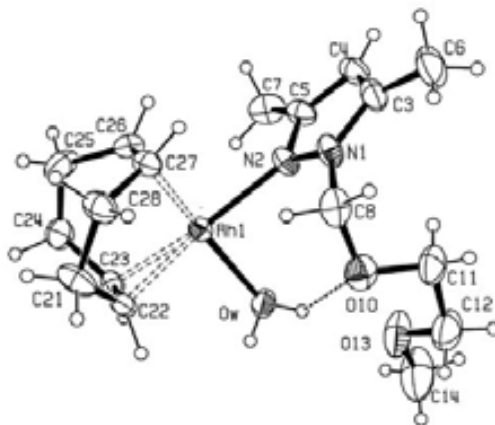




**Figura 1.27** Estructura cristalina del complejo *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(LE<sup>3</sup>)<sub>2</sub>]

Como se puede observar, en ambos complejos, el ligando coordina únicamente de manera monodentada por el nitrógeno pirazólico formando un entorno planocuadrado con los cloros en disposición *trans*. Las cadenas poliéter se encuentran en disposición *anti*.

Además, con el ligando LE<sup>1</sup> también se ha ensayado su reactividad con Rh(I), obteniéndose aislado el complejo [Rh(LE<sup>1</sup>)(cod)(H<sub>2</sub>O)](BF<sub>4</sub>)<sup>139</sup>. En este caso el centro metálico presenta una geometría planocuadrada pero con diferente entorno de coordinación; un nitrógeno pirazólico, una molécula de ciclooctadiendo (cod) y una molécula de agua (Figura 1.28).

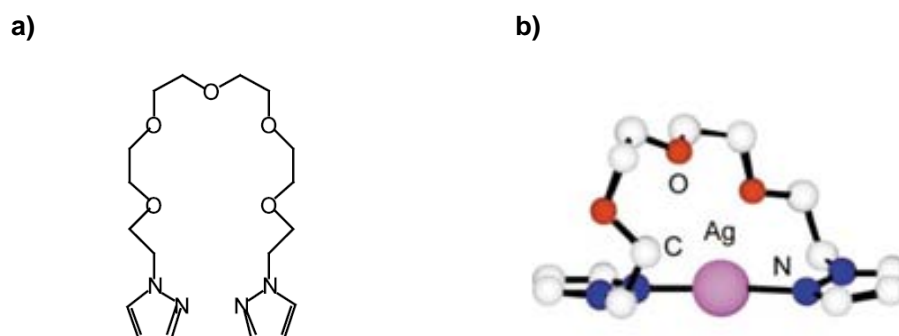


**Figura 1.28** Estructura cristalina del catión [Rh(LE<sup>1</sup>)(cod)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup>.

## 1. Introducción

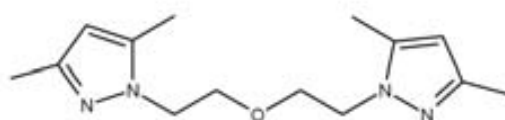
Por otro lado, la mayoría de los ligandos descritos en la literatura, que contienen a la vez anillos pirazólicos y uno (o varios) grupos éter, son aquellos que constan de dos *pz* en su estructura unidos a través del N1 mediante una cadena orgánica con grupos éter o poliéter<sup>140,141</sup>. Otra posibilidad, pero mucho menos frecuente, es encontrar grupos éteres en las posiciones relativas 3 y/o 5 del anillo pirazólico<sup>142</sup>. Este tipo de ligandos no son objeto de estudio en este trabajo.

Los ligandos *N*-pirazol, *O*-éter pueden comportarse como ligandos macrocíclicos (gran similitud con los éteres-corona) y recientemente han sido destinados, principalmente, al secuestro de cationes alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), alcalinotérreos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), amonio, metales de transición ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ), etc. En la Figura 1.29 se muestra un ligando bispirazol poliéter recientemente utilizado en el secuestro de iones  $\text{Ag(I)}$ <sup>143</sup>.



**Figura 1.29** a) Ejemplo de ligando *N*-pirazol, *O*-éter y b) Estructura en estado sólido del compuesto de  $\text{Ag(I)}$ . El metal adopta una geometría lineal.

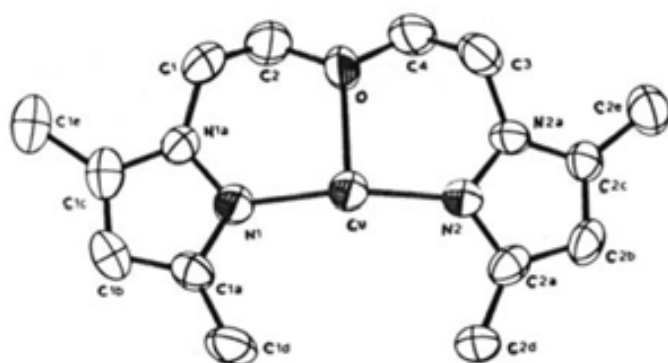
Dentro de esta familia de ligandos *N*-pirazol, *O*-éter, uno de los ligandos más estudiado es el bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]éter (**Lpz**)<sup>144</sup> (Figura 1.30).



**Figura 1.30** Esquema del ligando **Lpz**.

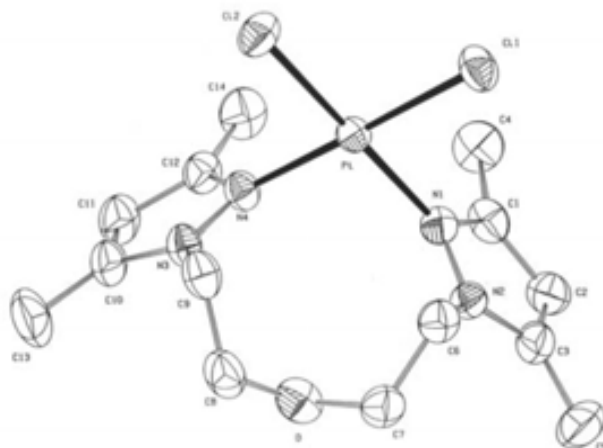
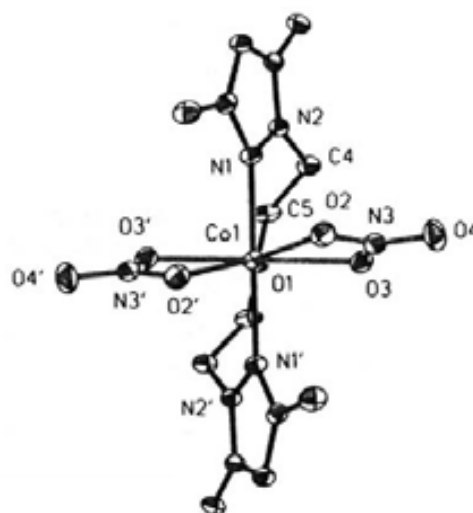
Este ligando ha sido utilizado en la formación de complejos de  $\text{Cu(I)}$ <sup>144,145</sup> (Figura 1.31),  $\text{Co(II)}$ <sup>146</sup> (Figura 1.32),  $\text{Zn(II)}$ <sup>146</sup>,  $\text{Cd(II)}$ <sup>147</sup>,  $\text{Pt(II)}$ <sup>148</sup> (Figura 1.33) y  $\text{Rh(I)}$ <sup>149</sup> (Figura 1.34).

## 1. Introducción

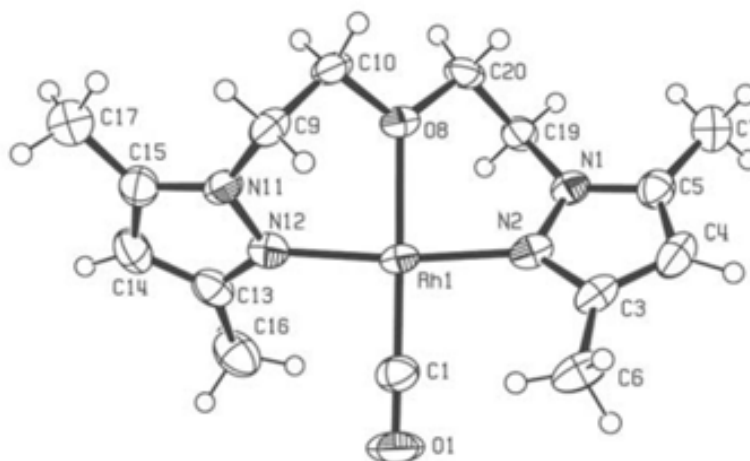


**Figura 1.31** Estructura cristalina del catión  $[\text{Cu}(\text{Lpz})]^+$ . El metal presenta una geometría en forma de T donde el ligando actúa como tridentado vía  $N,O,N$ . La distancia Cu-O indica que se trata de un enlace débil (2.197 Å) en comparación con el enlace Cu-N (1.874 Å).

**Figura 1.32** Estructura cristalina del complejo  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{Lpz})]$ . La geometría alrededor del Co(II) es de bipirámide trigonal distorsionada. El ligando pirazólico adopta una geometría en “forma de T” o en una disposición meridional, en la cual los dos nitrógenos están en disposición *trans* uno del otro. El anión nitrato actúa de modo monodentado.

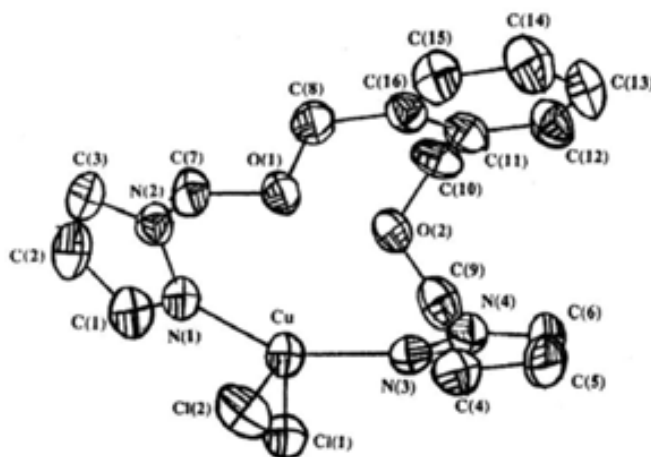


**Figura 1.33** Estructura cristalina del complejo *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{Lpz})]$ . La geometría alrededor del átomo metálico es planocuadrada ligeramente distorsionada. El ligando es potencialmente tridentado, sin embargo actúa como bidentado  $N,N$ .



**Figura 1.34** Estructura cristalina del catión  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{Lpz})]^+$ . El Rh(I) presenta una geometría planocuadrada. El plano queda definido por los dos nitrógenos pirazólicos, el oxígeno del grupo éter y el átomo de C del CO.

Otro ligando importante de la familia pirazol-éter es el 1,2-bis[3-(1-pirazolil)-2-oxapropil]benceno (**bpobp**)<sup>150</sup> sintetizado por primera vez en por 1995 Y.-C. Lin y col. Con este ligando se encuentran descritos complejos monoméricos con estequiometría  $[\text{MCl}_2(\text{bpobp})]$  ( $\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$ )<sup>150</sup>. A continuación se muestra, como ejemplo, la estructura cristalina del complejo  $[\text{CuCl}_2(\text{bpobp})]$  (Figura 1.35).



**Figura 1.35** Estructura cristalina del complejo  $[\text{CuCl}_2(\text{bpobp})]$ . La geometría alrededor del centro metálico es tetraédrica distorsionada. El metal está unido a dos nitrógenos pirazólicos y a dos cloruros en disposición *cis*. Como se puede observar, los grupos éter no participan en la coordinación.

### 1.4 Química Supramolecular: el rol de los enlaces intermoleculares

La química supramolecular es un campo emergente de la química que se define como “la química más allá de la molécula”, debido a que estudia la formación de agregados organizados resultantes de la asociación de dos o más moléculas por medio de fuerzas intermoleculares (fuerzas electrostáticas, enlaces de hidrógeno, interacciones de van der Waals, interacciones dador-aceptor, etc.).

Se caracteriza por ser sumamente interdisciplinaria, encontrándose en la frontera entre la química, la física y la biología, ya que las interacciones se pueden explicar desde un punto de vista químico o físico, y tienen un alto interés en las investigaciones biológicas<sup>151</sup>.

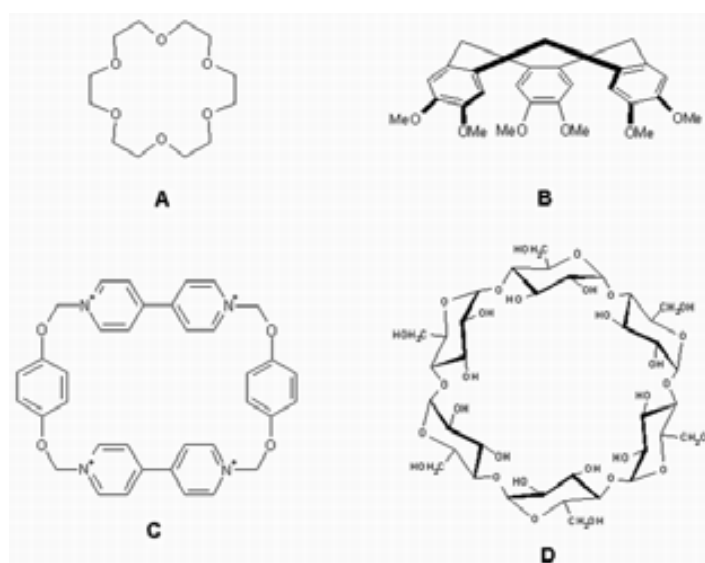
En consecuencia, su influencia se extiende desde la química orgánica a través de la síntesis y caracterización de nuevas moléculas capaces de formar estructuras supramoleculares, hasta los estudios bioquímicos del reconocimiento y transporte de una molécula a través de las membranas celulares, pasando por el estudio de los materiales poliméricos supramoleculares (plásticos, geles, proteínas, etc.). Gracias al estudio de la química supramolecular es posible entender como ligan y reconocen las enzimas a sus sustratos, o como logran que un medicamento sea asimilado más fácilmente.<sup>152</sup>

Los primeros antecedentes de la química supramolecular se remontan a los estudios de Emil Fischer, quien en 1894 postuló el principio de la “llave y la cerradura”, que relaciona la actividad de las enzimas con el acoplamiento del sustrato en el centro activo de la enzima, sentando las bases del reconocimiento molecular. Paul Ehrlich introdujo, en 1906, el concepto de receptor, al determinar que las moléculas no actúan si no se asocian “*Corpora non agunt nisi fixata*”<sup>153</sup>.

Desde mediados de 1930 se han llevado a cabo estudios sobre las asociaciones de moléculas en disolución para formar entidades de mayor organización (como los dímeros de ácido acético) llamadas supermoléculas, “Übermoleküle”. Sin embargo, no es hasta 1978 cuando se introduce el término de *Química Supramolecular* para estudiar todos estos procesos de interacciones intermoleculares<sup>154</sup>.

## 1. Introducción

Las especies químicas constituyentes de un agregado o entidad supramolecular no se enlazan covalentemente entre sí, es decir, se asocian por su afinidad geométrica y/o electrónica, por reconocerse molecularmente. Ello tiene una gran importancia ya que significa que las interacciones entre las moléculas, para formar el compuesto supramolecular, son dinámicas y reversibles, lo cual implica múltiples aplicaciones en diversos campos como el reconocimiento molecular, autoensamblaje o efecto macrocíclico<sup>155</sup> (Figura 1.36).



**Figura 1.36** Ejemplos de receptores moleculares. A) 18-corona-6. B) ciclotriveratrileno. C) ciclofano D)  $\alpha$ -ciclodextrina

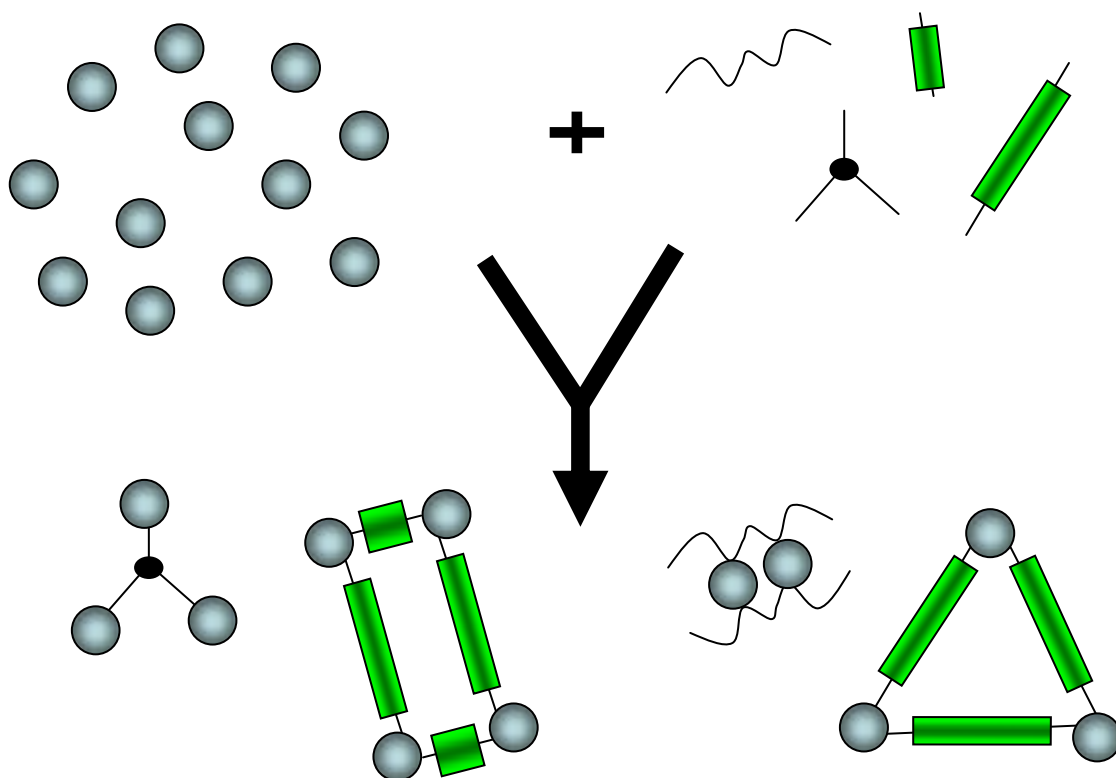
En los últimos 25 años, la química supramolecular se ha desarrollado a un ritmo trepidante. Esta rápida evolución ha sido impulsada, en parte, por el creciente conocimiento y desarrollo de métodos sintéticos y de caracterización de estructuras cada vez más complejas<sup>156,157</sup>.

Otro tipo de interacción, que también se ha utilizado en la química supramolecular y actualmente está siendo ampliamente investigada, es la interacción relacionada con los metales de transición<sup>158-161</sup>. Generalmente estas nuevas interacciones implican el uso de iones metálicos con una geometría y número de coordinación preferente. Con la ayuda de estas interacciones y de los enlaces de coordinación clásicos se pueden construir redes bi- y tridimensionales usando reactivos adecuados y ligandos orgánicos específicamente diseñados<sup>162,163</sup>.

## 1. Introducción

La ventaja de utilizar iones metálicos es que, la combinación de la química de coordinación clásica con las nuevas interacciones intermoleculares, como son los enlaces de hidrógeno, proporciona un método útil para la obtención de arquitecturas supramoleculares a partir de bloques de construcción simples (unidad de coordinación)<sup>164,165</sup>.

En 1990, Fujita y col. presentaron el primer ejemplo de metalomacrociclo, un tetrámero de Pd(II) sintetizado por auto-ensamblaje<sup>166</sup>. Recientemente, esta estrategia ha sido aplicada con éxito en la construcción de numerosos complejos supramoleculares con interesantes funciones<sup>167-169</sup>. De esta manera, se ha descrito la formación de numerosos metalociclos con nuevas estructuras topológicas, tales como cuadrados, jaulas y/o escaleras entre otros<sup>170-172</sup> (Figura 1.37)



**Figura 1.37** Esquema de formación de diferentes estructuras supramoleculares.

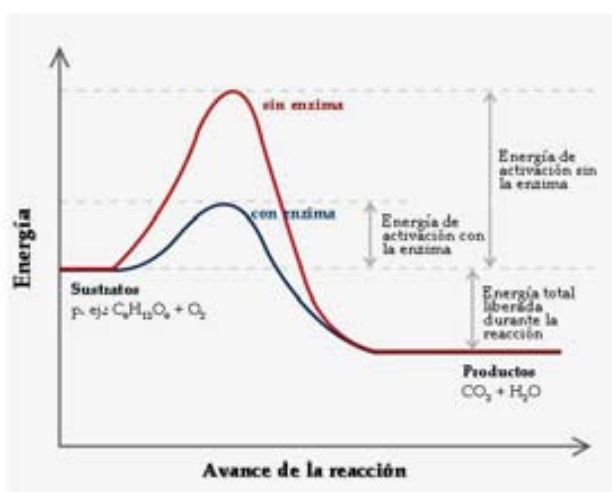
El diseño de nuevos ligandos macrocíclicos sigue siendo un área de la química supramolecular en constante expansión en el estudio del tamaño de los diferentes anillos y de las múltiples combinaciones de los heteroátomos dadores (conocidos como "ligandos mixtos" o "ligandos híbridos")<sup>173-176</sup>.

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

En los oscuros comienzos de la química, cuando ésta era tan sólo alquimia, existía la creencia de que las transformaciones de la materia se podían avivar por determinadas sustancias, incluida la piedra filosofal en sus diferentes acepciones. El término *catálisis* se atribuye al sueco Berzelius que en 1836 en el Edin. Phil. J. XXI, escribió: “*algunos cuerpos tienen la propiedad de ejercer sobre otros una acción, diferente a la causada por la afinidad química, por medio de la cual se produce su descomposición, formando nuevos compuestos, que no entraban en la composición de aquellos. A este poder desconocido, común en la naturaleza orgánica e inorgánica, llamo poder catalítico, siendo la catálisis la descomposición de cuerpos por esta fuerza*”

Sin embargo, la palabra catálisis ya aparece en la Alchymia de Libavius de 1595, verdadero compendio de química en aquellas fechas, porque en su estructura etimológica griega significa disolución<sup>A</sup>; destrucción de un compuesto, y la destrucción era una fase dentro de la Obra Alquímica. Precediendo a Berzelius, su amigo y colaborador, Mitscherlich, la denominó en 1834 “acción de contacto”. Sería Ostwald el que nos legó el concepto de *catálisis* y *catalizador*, tal como se conoce actualmente, gracias a sus trabajos en catálisis y sus investigaciones sobre los principios fundamentales que gobiernan el equilibrio y las reacciones químicas (ganador del Premio Nobel de Química en 1909).

El término *catálisis* define el proceso a través del cual se acelera una reacción química (rebajando su energía de activación) a través de una sustancia conocida como *catalizador*, que ni se crea ni se consume en la reacción global (Figura 1.38).



**Figura 1.38** Ejemplo de Evolución energética de un proceso de catálisis enzimática

<sup>A</sup> Catálisis del griego *κατάλυσις* (disolución), procede *κατά* (hacia abajo), que se empleaba con el mismo significado ya en el hittita, miles de años antes, y de *λύω*, desatar, de la raíz indoeuropea \*leu, que abarca dicho significado incluido el de dividir y partir.



## 1. Introducción

El desarrollo de la ciencia y la tecnología en las últimas décadas ha estado indudablemente ligado a la industria del petróleo, debido a la gran cantidad de materiales y productos que se obtienen de éste. Sin embargo, este desarrollo hubiera sido prácticamente imposible si no se hubiera tenido en cuenta la catálisis. Se considera que en la actualidad, el 90% de los procesos de transformación química del petróleo son catalíticos<sup>177</sup>.

Básicamente, la catálisis es un fenómeno donde intervienen unas sustancias, llamadas catalizadores, en las reacciones químicas donde, sin su presencia, dichas reacciones ocurrirían de una forma muy lenta o nunca ocurrirían, por razones de tipo cinético. Estos catalizadores intervienen dentro del ciclo de reacción, pero se regeneran en el último paso de la reacción, y por tal motivo no se consumen, permaneciendo idealmente inalterados durante el proceso neto (Figura 1.39)<sup>178</sup>.

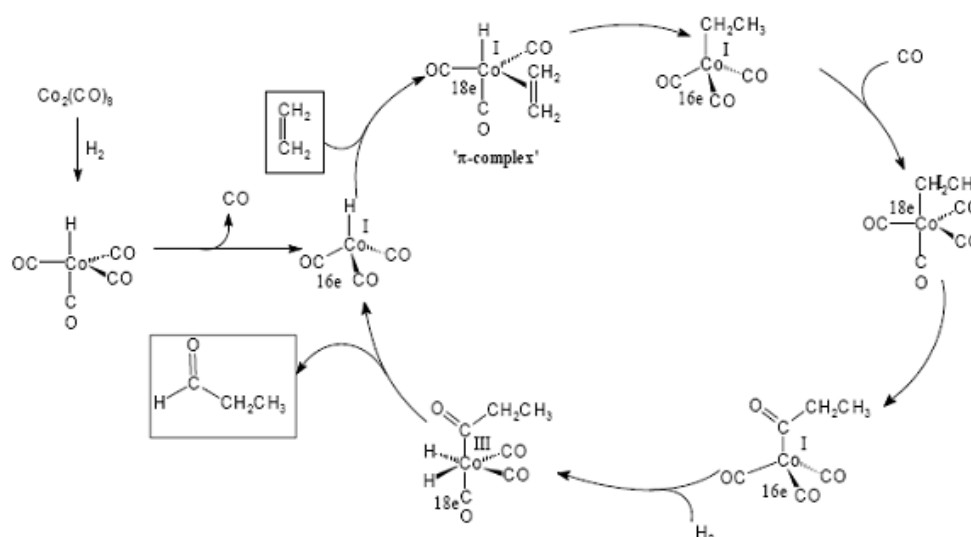


Figura 1.39 Ejemplo de ciclo catalítico de hidroformilación de alquenos

Detrás de esta primera aproximación tan sencilla, hay todo un cúmulo de conocimiento y trabajo desarrollado por muchas personas, que involucra la aplicación de muchas disciplinas: cinética química, fisicoquímica, física de superficies, ingeniería química, química orgánica e inorgánica, física del estado sólido, etc. Asimismo, la industria, las universidades y otras entidades públicas y privadas han invertido una cantidad enorme de tiempo y recursos en investigación y desarrollo en este campo del conocimiento.

## 1. Introducción

A nivel biológico y bioquímico, sería imposible concebir la vida sin las reacciones catalíticas. Una de las definiciones de metabolismo es el proceso de cambios químicos por los que las células producen energía y asimilan sustancias. La gran mayoría de estos cambios serían imposibles si no existiera un tipo especial de catalizadores proteínicos bioquímicos muy específicos, llamados enzimas, los cuales permiten sintetizar y producir sustancias indispensables para la supervivencia de cualquier organismo vivo en la Tierra.

La catálisis no se aplica únicamente a nivel biológico. Como se ha comentado anteriormente, su aplicación práctica más extensa se ha hecho en el campo de la industria petroquímica, a través de procesos tales como el cracking (la ruptura de hidrocarburos pesados en hidrocarburos más pequeños para su uso como gasolina, principalmente), el reformado de combustibles, los procesos de hidrodesulfuración, hidroformilación, hidrogenación y/o hidrodemetalización para reducir las impurezas del petróleo, entre otros<sup>179-181</sup>.

Sin embargo, la catálisis también ha hecho que otros campos y aplicaciones del conocimiento hayan tenido grandes progresos, tales como la industria farmacéutica y la biotecnología (producción de etanol y otros tipos de fermentaciones enzimáticas, antibióticos), la industria de alimentos (hidrogenación de ácidos grasos), la ciencia de materiales (fibras sintéticas, plásticos, y otros, aunque gran parte de éstos forman parte de la industria petroquímica), control de la contaminación e ingeniería ambiental (reducción de óxidos de nitrógeno, convertidores catalíticos en automóviles, reducción de compuestos azufrados), la industria de fertilizantes (síntesis de amoníaco, producción de hidrógeno) y un largo etc<sup>182</sup>.

En resumen, la catálisis es una respuesta práctica y moderna a la antigua piedra filosofal que anteriormente se ha mencionado, donde los alquimistas de la Edad Media buscaban afanosamente para transformar metales baratos en oro, la sustancia más apreciada para ese entonces. Ahora, no se busca la transformación en oro, sino la transformación de materias primas baratas en materias primas con alto valor añadido, de una gran utilidad en el mundo de hoy.

### 1.6 Nuevo reto para el Siglo XXI: La Nanotecnología

El punto de partida de la Nanotecnología se considera el 29 de diciembre de 1959, cuando el físico estadounidense del Instituto Tecnológico de California (Caltech), Richard Feynman, dió una conferencia ante la American Physical Society titulada “Hay mucho sitio en el fondo” (*There's Plenty of Room at the Bottom*), esbozando las perspectivas para la ingeniería atómica<sup>183</sup>.

En aquella conferencia, Feynman planteó la posibilidad de manipulación directa de átomos individuales como la forma más potente de química sintética de las que había en la época. Trató sobre los beneficios que supondría para la sociedad el que fuéramos capaces de manipular las sustancias y fabricar artefactos con una precisión de unos pocos átomos, lo que corresponde a una dimensión del orden de nanómetros, aproximadamente. Posteriormente, Feynman sería galardonado con el Premio Nobel de Física en 1965<sup>184</sup>.

Sin embargo fue en 1974 cuando el especialista japonés Nomo Taniguchi acuñó el término “nanotecnología” en relación con la fabricación de productos mediante métodos de mecanizado<sup>185</sup>. Taniguchi mostró cómo la tendencia a aumentar la precisión de fabricación estaba llevando inexorablemente al punto en que, en el año 2000, las piezas fabricadas con un mecanizado “normal” tendrían una precisión de 1 mm, mientras que el mecanizado “de precisión” supondría una precisión de 10 nm y el “ultrapreciso” de hasta 1 nm.

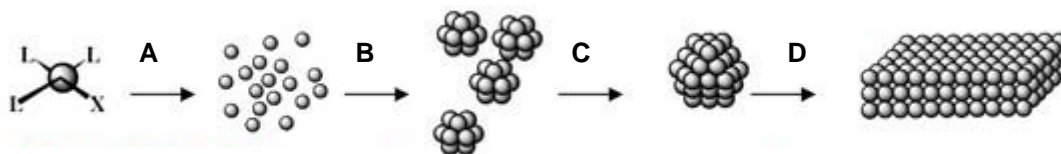
A nivel internacional, las inversiones públicas millonarias en Nanotecnología realizadas por EE.UU, Japón, China y Europa muestran que la investigación del nanomundo es considerada una área estratégica por las potencias mundiales. Como ejemplo, el presupuesto del Gobierno Federal de EE.UU para el periodo 2005-2010 asciende a 2.500 millones de euros y la dotación presupuestaria de la UE para 2007-2013 se eleva a 3.300 millones de euros<sup>186</sup>.

### 1.6.1 Uso de ligandos como agentes estabilizantes. Síntesis de nanopartículas

Las nanopartículas metálicas, cuyo tamaño se encuentra generalmente entre 1 y 100 nanómetros de diámetro, se encuentran en un estado de la materia intermedio entre el estado sólido y molecular. Esta particularidad les confiere propiedades diferentes de las observadas en el estado sólido o de los complejos organometálicos correspondientes. Debido a sus propiedades nuevas y atractivas, las nanopartículas suscitan un gran interés por parte de la comunidad científica internacional para aplicaciones tan diversas en dominios como el magnetismo, la conducción, la óptica, la catálisis, etc<sup>187</sup>.

Todas estas propiedades requieren de nanopartículas reproducibles en tamaño, morfología y composición. Por tanto, la síntesis de las nanopartículas es una etapa primordial. Hoy en día existen diversos métodos químicos. La mayoría de estos métodos se basan en la reducción de una sal metálica en medio acuoso, y la estabilización de las nanopartículas se obtiene con la adición de un agente estabilizante (polímero, surfactante,...)<sup>188,189</sup>.

Otros métodos han sido desarrollados en medio orgánico, a partir de complejos metálicos y de ligandos. En este trabajo el método que se ha seguido para la obtención de nanopartículas es el descrito por Bruno Chuadret y col.<sup>190</sup>. Este método de síntesis se basa en la utilización de precursores organometálicos como fuente de metal. Estos precursores se descomponen en solución orgánica en condiciones suaves de temperatura y/o la presencia de un gas reactivo (CO o H<sub>2</sub>, presión de 1 a 3 bares) según la figura 1.40:



**Figura 1.40** Típico proceso de formación de Nanopartículas. A) Descomposición del precursor metálico B) Nucleación. C) Correcta estabilización en presencia de agentes estabilizantes. D) Agregación por falta de agentes estabilizantes.

## 1. Introducción

Dentro del extenso mundo de los agentes estabilizantes, los más utilizados son los polímeros o ligandos. Este método de síntesis produce buenos rendimientos, es reproducible y se puede aplicar a la síntesis de nanopartículas de numerosos metales (Pd, Pt, Rh, Ru, Co, Ni, Au, Ag) así como a la preparación de aleaciones bimetálicas Pt/Ru, Pd/Cu o Pt/Co<sup>191-193</sup>.

La principal ventaja de este método es que permite controlar el tamaño, la dispersión y la composición de las nanopartículas. Así, se ha demostrado que los ligandos orgánicos simples (tioles, aminas, fosfinas,...) o más sofisticados (oxazolinas, difosfitos,...) pueden estabilizar las nanopartículas y, que en función de su naturaleza, pueden tener influencia en sus características (tamaño, forma, estado de la superficie, organización, etc.)<sup>194-196</sup>.



## **2. Objetivos**





## 2. Objetivos

La presente Tesis Doctoral se ha realizado dentro del grupo de investigación “*Química de coordinació de lligands funcionalitzats*”. La principal tarea del grupo, hasta el momento, ha sido sintetizar y caracterizar ligandos derivados del pirazol, sustituidos en las posiciones 1, 3 y 5, así como estudiar las propiedades de estos ligandos con metales de transición. A continuación, se detallan los principales objetivos:

- Sintetizar ligandos derivados del pirazol, sustituidos en las posiciones 3 y 5 por grupos metil y en la posición *NI* por una cadena alquílica que, además, contengan un grupo alcohol (ligandos *N*-pirazol, *O*-alcohol) o un grupo éter (ligandos *N*-pirazol, *O*-éter).
- Caracterizar todos los ligandos obtenidos con las técnicas: punto de fusión, análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear monodimensional y bidimensional, espectrometría de masas y difracción de rayos X, siempre que ha sido posible.
- Estudiar la reactividad de los ligandos *N*-pirazol, *O*-éter con metales de los grupos 10 y 12, utilizando diferentes sales metálicas así como diferentes proporciones M/L.
- Estudiar la reactividad de los ligandos *N*-pirazol, *O*-alcohol con los metales del grupo 12, utilizando diferentes proporciones M/L.
- Caracterizar todos los complejos obtenidos por análisis elemental, conductividad, espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear monodimensional y bidimensional y espectrometría de masas. Además, siempre que sea posible, los complejos se caracterizarán mediante la resolución de estructuras cristalinas por difracción de rayos X en monocristal.
- Ensayar los complejos de Pd(II) obtenidos como catalizadores en la reacción de Heck y estudiar la eficiencia catalítica de éstos según sea el ligando pirazólico.
- Ensayar la capacidad estabilizante de los diferentes ligandos en la síntesis y estabilización de nanopartículas de Paladio.



### **3. Resultados y Discusión**



## **3.1 Ligandos**



### 3. Resultados y Discusión

En este capítulo, se presenta la síntesis y caracterización de los ligandos pirazólicos *N,O*-híbridos. En particular, en este apartado se discuten los resultados publicados en los artículos 1 y 6 aunque también incluye la parte correspondiente a la síntesis del ligando de los artículos 2 y 7.

**Artículo 1:** “*Synthesis and Characterization of Metallomacrocyclic Palladium(II) Complexes with New Hybrid Pyrazole Ligands. Diffusion NMR Studies and Theoretical Calculations*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Vicenc Branchadell, Teodor Parella, Xavier Solans, Merce Font-Bardia, Josep Ros

Inorg. Chem. **2008**, 47, 11084-11094

**Artículo 2:** “*Variable Coordination Behavior of New Hybrid Pyrazole Ligand: Synthesis and Characterization of Several Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Pt(II), and Ni(II) Complexes*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Teodor Parella, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros

Inorg. Chem. **2009**, 48, 8736–8750

**Artículo 6:** “*N,O-hybrid pyrazolic ligand: X-ray Crystallographic Analysis and study of the Framework Structure*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros.

Journal Chemical Crystallography. **Enviado**. JOCC-S-10-00131

**Artículo 7:** “*Design of new N,O hybrid pyrazole derived ligands and their use as stabilizers for the synthesis of Pd nanoparticles*”

Miguel Guerrero, Jordi García-Antón, Mar Tristany, Josefina Pons, Josep Ros, Karine Philippot, Bruno Chaudret, Pierre Lecante.

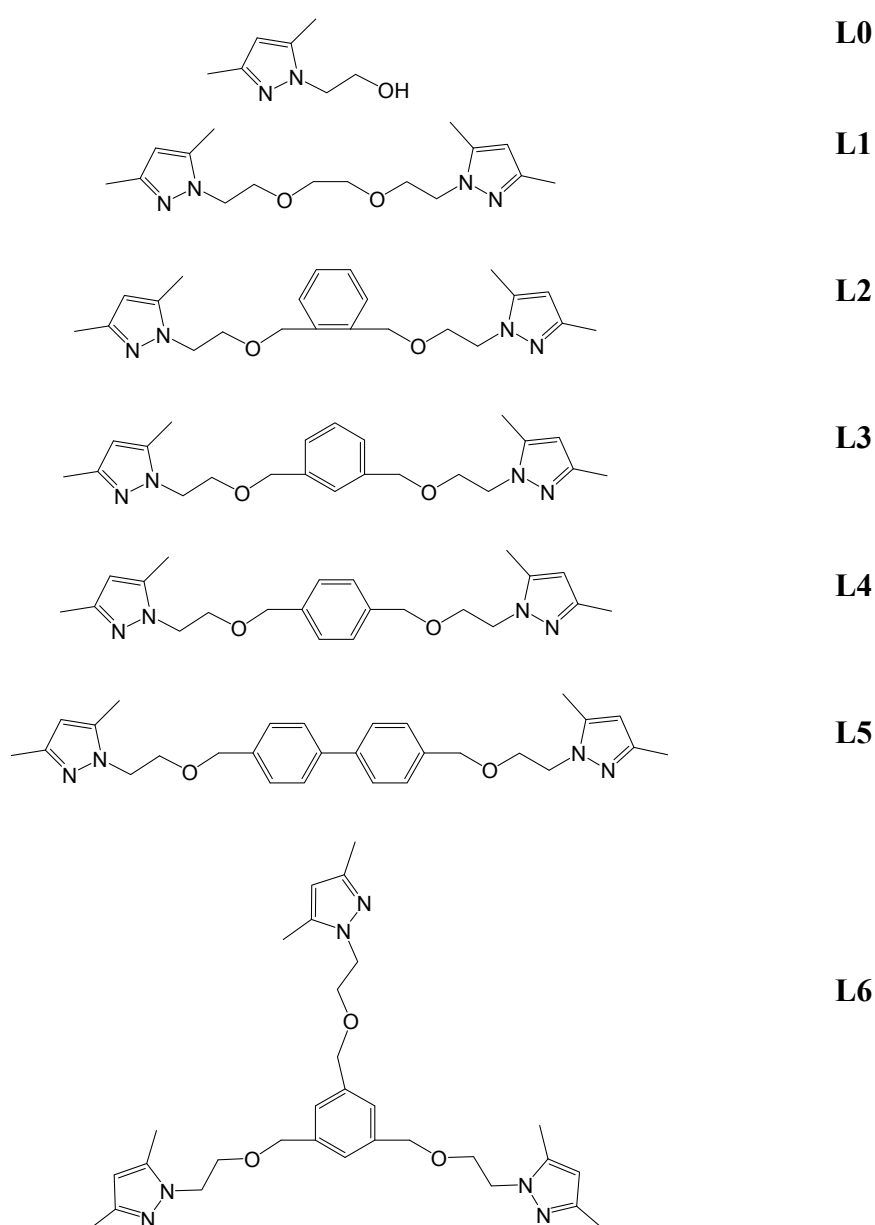
Langmuir. **Enviado**. la-2010-016802





## 3.1.1 Presentación de los ligandos

En este trabajo se han sintetizado un total de 7 ligandos *N,O*-híbridos. Todos ellos, a excepción de **L0**, han sido descritos por primera vez en este trabajo. Estos siete ligandos se pueden clasificar en 3 grupos, según el número de anillos pirazólicos (1, 2 o 3): un ligando mono *N*-pirazol, *O*-alcohol (**L0**), cinco ligandos bis *N*-pirazol, *O*-éter (**L1-L5**) y un ligando tris *N*-pirazol, *O*-éter (**L6**). Además, estos ligandos presentan diferente número de átomos dadores (2, 4 o 6). En la figura 3.1.1 se presenta un esquema general de los ligandos:



**Figura 3.1.1** Esquema general de los ligandos *N*-pirazol, *O*-alcohol y *N*-pirazol, *O*-éter

3.1.1.1. Ligando *N*-pirazol, *O*-alcohol (L0)

En este apartado se presenta la síntesis y caracterización del ligando 1-(2-hidroxiethyl)-3,5-dimetilpirazol (L0). Este ligando había sido descrito previamente en la bibliografía y en este trabajo el método sintético utilizado se ha basado en el descrito por Haanstra y col.<sup>197</sup>

Sin embargo, en la ruta sintética utilizada se ha modificado el disolvente. Se ha sustituido el etanol absoluto por tolueno seco y se ha acoplado un sistema Dean-Stark para eliminar el agua del medio y así obtener el alcohol lo menos hidratado posible (Figura 3.1.2)

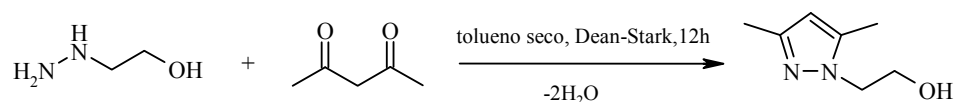


Figura 3.1.2 Ruta sintética utilizada en la síntesis del ligando L0

Además es importante destacar que este ligando se ha utilizado como precursor en la síntesis de los ligandos L2-L6 que, posteriormente, se explicarán con detalle.

El ligando L0 se ha caracterizado por análisis elemental, espectrometría de masas por ionización de electrospray con detección de cationes [ESI(+)], espectroscopia de IR, RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y experimentos de RMN bidimensionales homonucleares y heteronucleares utilizando CDCl<sub>3</sub> como disolvente. Los datos experimentales obtenidos concuerdan con los datos presentados en la literatura<sup>197</sup>.

En el espectro de IR se puede observar que la banda más intensa aparece a 3259 cm<sup>-1</sup> y es la correspondiente a la vibración de tensión del grupo alcohol (ν(O-H)). La posición, forma e intensidad de esta banda será importante para seguir las reacciones posteriores en las que se utiliza este ligando como reactivo.

3.1.1.2. Ligandos *N*-pirazol, *O*-éter (L1-L6)

## 3.1.1.2.1. Síntesis de los ligandos L1-L6

Se han sintetizado seis ligandos *N*-pirazol, *O*-éter, cinco de ellos son bispirazoles: 1,8-bis(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-1-il)-3,6-dioxaoctano (**L1**), 1,2-bis[4-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-1-il)-2-oxabutil]benceno (**L2**), 1,3-bis[4-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-1-il)-2-oxabutil]benceno (**L3**), 1,4-bis[4-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-1-il)-2-oxabutil]benceno (**L4**) y 4,4'-bis[4-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-1-il)-2-oxabutil]bifenilo (**L5**). El sexto ligando, sin embargo, es trispirazol, el 1,3,5-tris[4-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-1-il)-2-oxabutil]benceno (**L6**).

Todos los ligandos han sido sintetizados por primera vez en este trabajo, siguiendo las rutas sintéticas descritas en las figuras 3.1.3 y 3.1.4. Los ligandos **L2-L6** se han preparado a partir de la desprotonación del ligando **L0** con NaH en THF seco a reflujo durante 2h. Con respecto al ligando **L1**, después de varios intentos fallidos se optó por modificar la ruta sintética cambiando de precursor, en este caso, sustituyendo el ligando **L0** por el 3,5-dimetilpirazol y utilizando el 1,2-bis(2-cloroetoxi)etano como derivado halogenado (Figura 3.1.3).

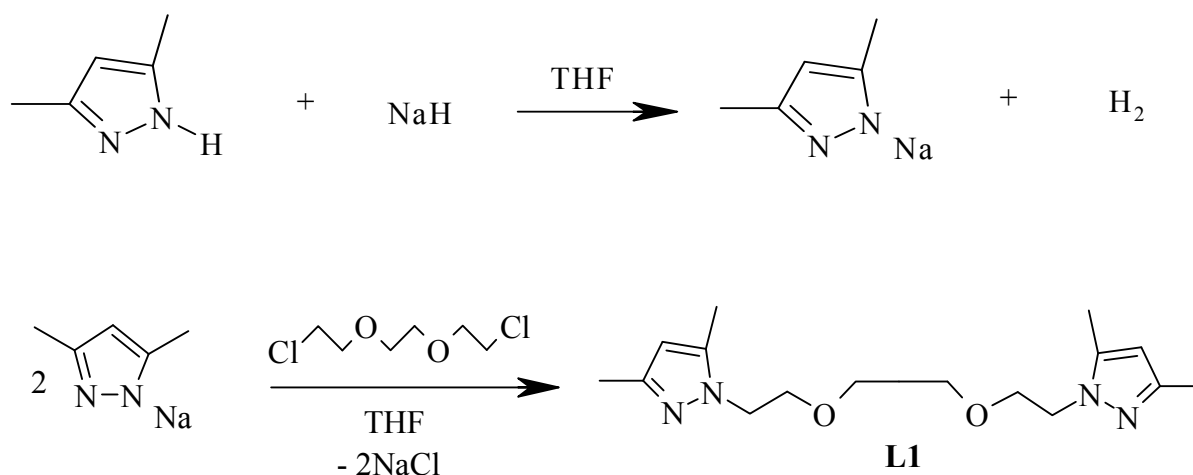


Figura 3.1.3 Ruta sintética del ligando **L1**

### 3. Resultados y Discusión

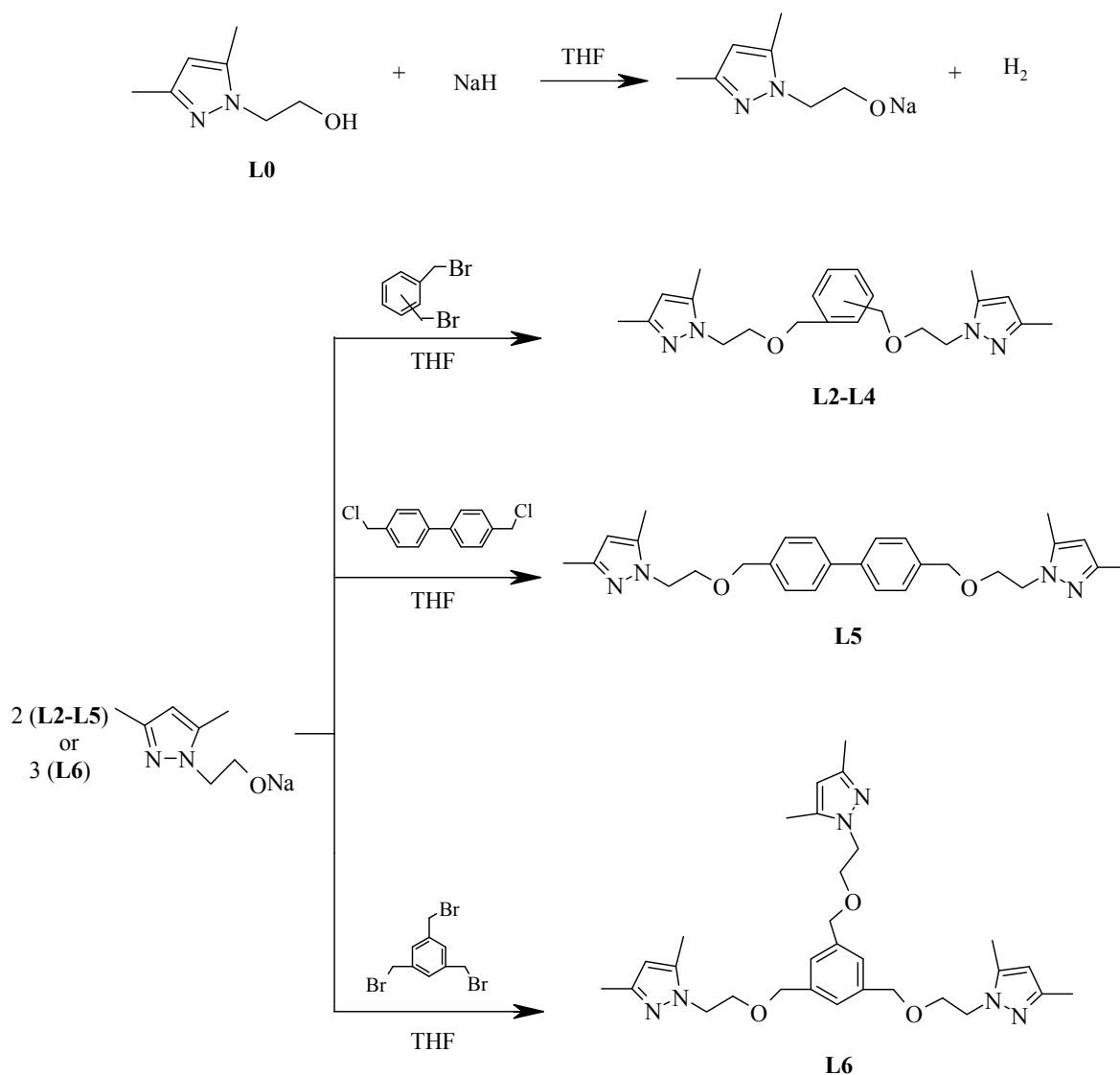


Figura 3.1.4 Ruta sintética de los ligandos L2-L6

La síntesis general de los ligandos L2-L6 (Figura 3.1.4) consiste en dos etapas bien diferenciadas: en la primera tiene lugar la desprotonación del ligando L0 con NaH en THF seco para dar la correspondiente sal sódica. Al realizar esta reacción se observa un burbujeo lento debido a la formación de H<sub>2</sub>. En la siguiente etapa ocurre la reacción de *O*-alquilación entre el 1-(2-hidroxietil)-3,5-dimetilpirazolato sódico previamente sintetizado y el correspondiente derivado halogenado:  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*x*-xileno ( $x=o$  (L2),  $x=m$  (L3),  $x=p$  (L4)), 4,4'-bis (clorometil)-1,1'-bifenilo (L5) o 1,3,5-tris(bromometil) benceno (L6). Después de la adición (15 min.) se mantiene a reflujo de THF durante 12 h. Posteriormente, se añade agua destilada para destruir el NaH que no ha reaccionado y se evapora la solución a sequedad. El sólido obtenido se disuelve en H<sub>2</sub>O y se realizan 3 extracciones con CHCl<sub>3</sub>. La síntesis de todos los ligandos se ha llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, con técnicas Schlenk convencionales.

#### 3.1.2. Caracterización de los ligandos L1-L6

Los ligandos **L1-L6** se han caracterizado por punto de fusión (Tabla 3.1.1), análisis elemental, espectrometría de masas ESI(+), espectroscopia IR, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y experimentos de RMN bidimensionales homonucleares y heteronucleares utilizando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. Además, para el ligando **L2**, ha sido posible resolver su estructura cristalina por difracción de rayos X en monocristal.

	<b>L1</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>	<b>L4</b>	<b>L5</b>	<b>L6</b>
Rendimiento (%)	86	62	74	65	83	78
Punto de Fusión (°C)	57.3-58.2	64.8-65.3	68.1-69.3	69.2-71.1	55.2-56.4	44.3-45.3

**Tabla 3.1.1** Rendimientos y puntos de fusión de **L1-L6**

- *Análisis elemental*

Los análisis elementales de los ligandos **L1-L6** concuerdan con los valores calculados a partir de sus fórmulas empíricas (tabla 3.1.2).

		%C	%H	%N
<b>L1</b> $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$	teórico	62.72	8.55	18.29
	experimental	62.92	8.28	18.14
<b>L2</b> $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$	teórico	69.08	7.91	14.65
	experimental	69.29	8.02	14.67
<b>L3</b> $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$	teórico	69.08	7.91	14.65
	experimental	68.89	7.64	14.48
<b>L4</b> $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$	teórico	69.08	7.91	14.65
	experimental	69.18	7.99	14.72
<b>L5</b> $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$	teórico	73.33	7.47	12.22
	experimental	73.15	7.57	12.01
<b>L6</b> $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_3$	teórico	67.39	7.92	15.72
	experimental	67.45	8.18	15.70

**Tabla 3.1.2** Análisis elementales de **L1-L6**

### 3. Resultados y Discusión

- *Espectrometría de masas*

Los espectros de masas ESI(+) de los ligandos **L1-L6** se han registrado utilizando como disolvente metanol. Para los ligandos **L2-L4** se observa, el pico atribuible a  $[L+H]^+$  mientras que, para los ligandos **L1**, **L5** y **L6** el pico observado es  $[L+Na]^+$  (tabla 3.1.3).

	(m/z)	Abundancia (%)	Asignación
<b>L1</b>	329.1	100	$[L+Na]^+$
<b>L2</b>	383.2	100	$[L+H]^+$
<b>L3</b>	383.2	100	$[L+H]^+$
<b>L4</b>	383.2	100	$[L+H]^+$
<b>L5</b>	481.3	100	$[L+Na]^+$
<b>L6</b>	557.3	100	$[L+Na]^+$

**Tabla 3.1.3** Asignación de las señales de los espectros ESI(+) de los ligandos **L1-L6**

- *Espectroscopia IR*

Los espectros de IR registrados en KBr entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  presentan las bandas características de los ligandos pirazol (tabla 3.1.4). Se observan las bandas  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ ,  $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ ,  $\delta(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ , y  $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$ <sup>198</sup>. En estos espectros también se observa una señal intensa correspondiente a la banda  $\nu(\text{C-O-C})$  del grupo éter así como la desaparición de la banda  $\nu(\text{O-H})$  propia del ligando precursor **L0** para **L2-L6**.

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) / Intensidad*					
	L1	L2	L3	L4	L5	L6
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3121 m	3052 m	3016 m	3026 m	3070 m	3101 m
$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	2960 m	2929 m	2920 m	2981 m	2950 m	2923 m
	2880 m	2869 m	2863 m	2863 m	2865 m	2856 m
$\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$	1551 f	1553 f	1553 f	1552 f	1548 f	1552 f
$\delta(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$	1430 m	1423 m	1425 f	1427 m	1454 f	1459 m
$\nu(\text{C-O-C})_{\text{as}}$	1087 f	1104 f	1111 f	1101 f	1107 f	1108 f
$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$	781 m	736 m	778 m	774 f	808 f	774 m
	769 m	703 m	702 m			

**Tabla 3.1.4** Señales de los espectros de IR de los ligandos **L1-L6**. \* m=mediana y f=fuerte

### 3. Resultados y Discusión

A modo de ejemplo, se muestra el espectro de IR del ligando **L2** con la correspondiente asignación de bandas (Figura 3.1.5)

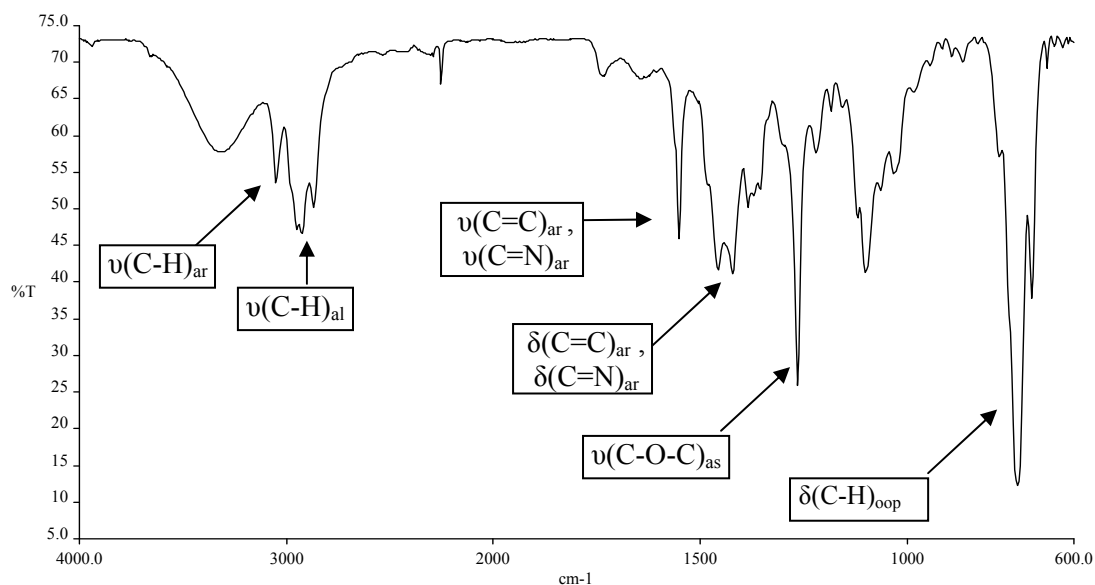


Figura 3.1.5 Espectro de IR del ligando **L2**.

#### • Espectroscopia RMN

Todos los espectros de RMN se han registrado en CDCl<sub>3</sub>. El espectro de RMN <sup>1</sup>H de los ligandos **L1-L6** se puede dividir en tres áreas (Tabla 3.1.5). La zona de los protones aromáticos, donde aparecen las señales atribuibles a los protones de los fenilos (**L2-L6**), su multiplicidad puede variar debido a las diferentes posiciones de sustitución del anillo aromático (*orto*, *meta* o *para*) o a la presencia de más de un anillo aromático ( $\delta = 7.53 - 6.96$  ppm)<sup>198</sup>. Además, los protones pirazólicos presentes en todos los ligandos, también aparecen en esta región ( $\delta = 5.81 - 5.73$  ppm).

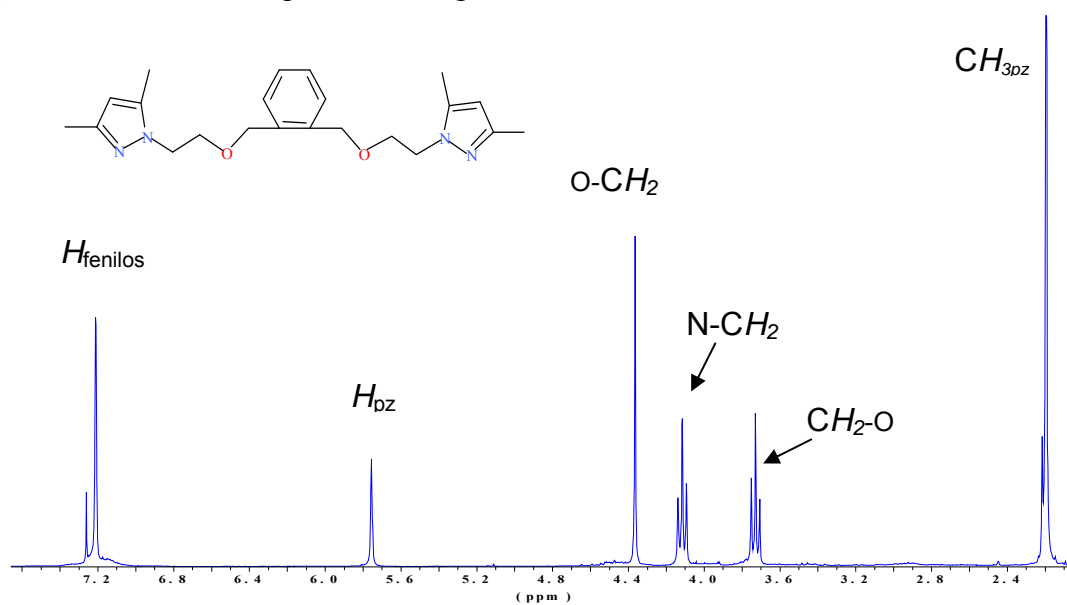
A campos magnéticos más altos, aparecen los protones correspondientes a la cadena alquílica N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>. Los más desapantallados corresponden al fragmento OCH<sub>2</sub> y en todos los ligandos aparecen como singuletes. Sin embargo, los protones del fragmento N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O suelen aparecer a desplazamientos químicos inferiores (excepto el ligando **L1**), como tripletes y con unos valores de las constantes de acoplamiento que oscilan entre <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.9 – 5.7 Hz. Por último, a campos magnéticos más altos aparecen los metilos del pirazol, que a veces aparecen como dos señales diferentes y en otros casos como una única señal (**L2**), siempre en forma de singuletes.

### 3. Resultados y Discusión

RMN <sup>1</sup> H	δ (ppm) / multiplicidad* / J (Hz)					
	L1	L2	L3	L4	L5	L6
<b>H<sub>fenilos</sub></b>	---	7.19s (4H)	7.31m (1H) 7.19s (2H) 7.15m (1H)	7.16s (4H)	7.53d (4H) 7.29d (4H)	6.96s (3H)
<b>H<sub>pz</sub></b>	5.73s (2H)	5.80s (2H)	5.81s (2H)	5.78s (2H)	5.79s (2H)	5.75s (3H)
<b>N-CH<sub>2</sub></b>	4.08t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.7	4.12t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.6	4.16t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.2	4.14t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.2	4.17t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.6	4.13t(6H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 4.9
<b>CH<sub>2</sub>-O</b>	3.73t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.7	3.71t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.6	3.81t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.2	3.78t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.2	3.83t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.6	3.76t(6H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 4.9
<b>O-CH<sub>2</sub></b>	3.44s (4H)	4.44s (4H)	4.47s (4H)	4.42s (4H)	4.48s (4H)	4.37s (6H)
<b>CH<sub>3</sub><sub>pz</sub></b>	2.21s (6H) 2.19s (6H)	2.22s (12H)	2.27s (6H) 2.22s (6H)	2.23s (6H) 2.21s (6H)	2.26s (6H) 2.23s (6H)	2.21s (9H) 2.19s (9H)

**Tabla 3.1.5** Señales de los espectros de RMN <sup>1</sup>H de los ligandos L1-L6.  
s=singulete, d=doblete t=triplete, m=multiplete

A modo de ejemplo, en la figura 3.1.6 se presenta el espectro de RMN <sup>1</sup>H del ligando L2 con la correspondiente asignación de las señales:



**Figura 3.1.6** Espectro de RMN <sup>1</sup>H de L2



### 3. Resultados y Discusión

En los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (tabla 3.1.6) también se observan tres regiones bien diferenciadas.

	L1	L2	L3	L4	L5	L6
$\text{C}_{\text{Pz}}$	147.6 139.9	147.9 140.2	147.1 139.5	147.6 139.9	147.7 139.9	147.5 139.7
$\text{C}_{\text{fenilos}}$	---	137.9- 127.7	138.5- 126.6	136.1-128.0	137.5-127.1	139.4-125.6
$\text{CH}_{\text{pz}}$	104.8	105.1	104.4	104.9	104.9	104.7
$\text{O-CH}_2$	70.7	73.2	72.8	70.7	72.9	72.8
$\text{CH}_2\text{-O}$	70.4	69.7	69.3	69.4	69.4	69.3
$\text{N-CH}_2$	48.5	48.8	48.5	48.6	48.7	48.4
$\text{CH}_{3\text{pz}}$	13.5 11.1	13.9 11.4	13.1 10.7	13.5 11.2	13.6 11.2	14.0 11.0

**Tabla 3.1.6** Señales de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los ligandos L1-L6.

Entre  $\delta = 148$  y  $126$  ppm, se observan las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios de los fenilos y del pirazol. Alrededor de  $\delta = 105$  ppm se encuentra la señal correspondiente al carbono del  $\text{CH}_{\text{pirazol}}$ . En la zona media, entre  $\delta = 73$  y  $48$  ppm, aparecen las señales correspondientes a la cadena  $\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-O-CH}_2$ , y, por último, entre  $\delta = 15$  y  $10$  ppm las señales de los carbonos  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ .

### 3. Resultados y Discusión

A modo de ejemplo, en la figura 3.1.7, se presenta el espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del ligando **L2** con la correspondiente asignación de las señales:

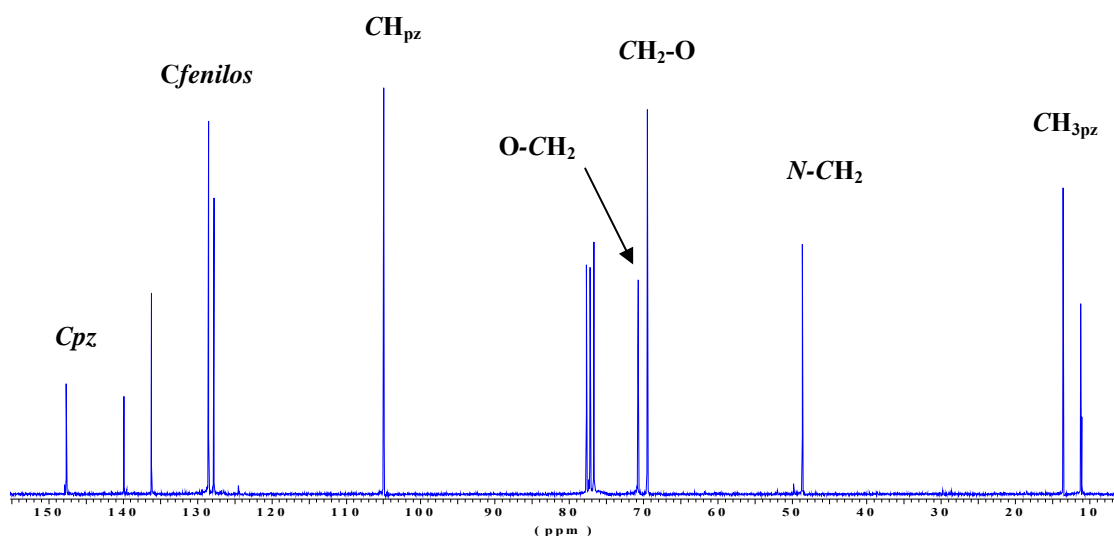


Figura 3.1.7 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del ligando **L2**

- **Estructura cristalina del ligando L2**

Se han obtenido monocristales aptos para la difracción de rayos X, por la evaporación lenta de una solución del ligando **L2** en diclorometano. La estructura está constituida por una molécula de ligando **L2** y una molécula de agua (Figura 3.1.8).

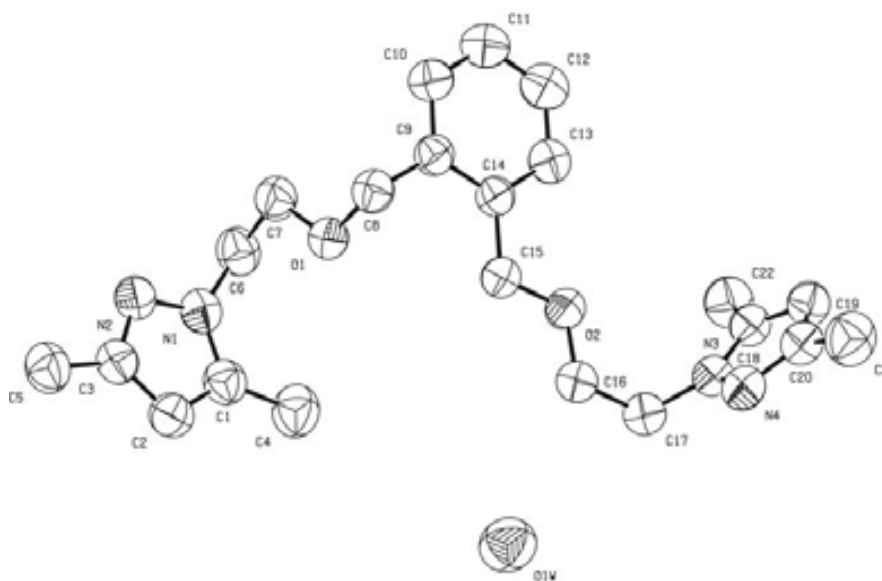
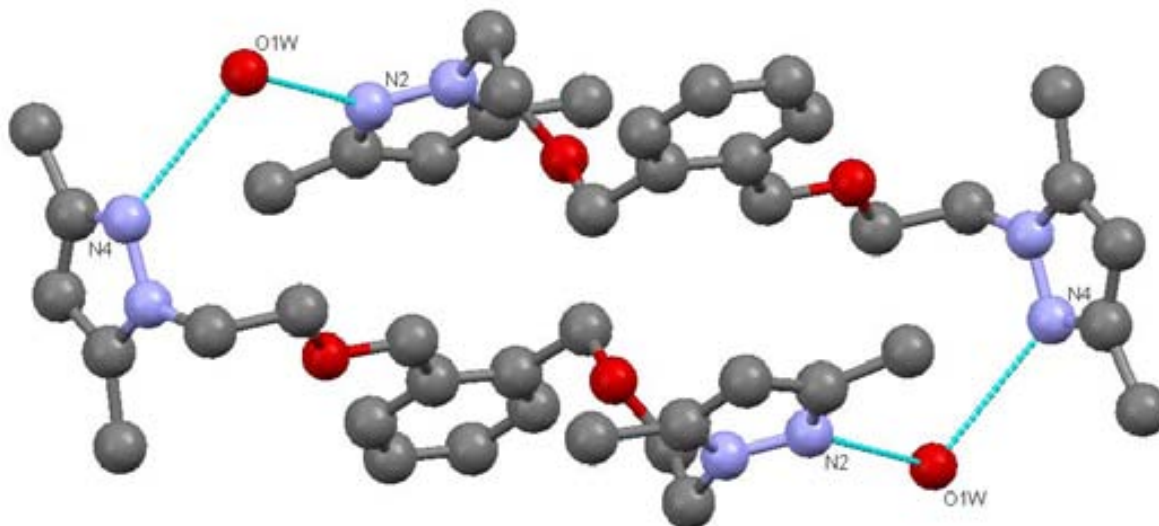


Figura 3.1.8 Estructura cristalina del ligando **L2**

### 3. Resultados y Discusión

Además, en la estructura extendida de **L2**, se puede observar que el ligando forma un dímero debido a las interacciones intermoleculares entre los protones de las moléculas del agua y el nitrógeno con el par de electrones libres del pirazol (O1-H $\cdots$ N2 y O1-H $\cdots$ N4) (figura 3.1.9).

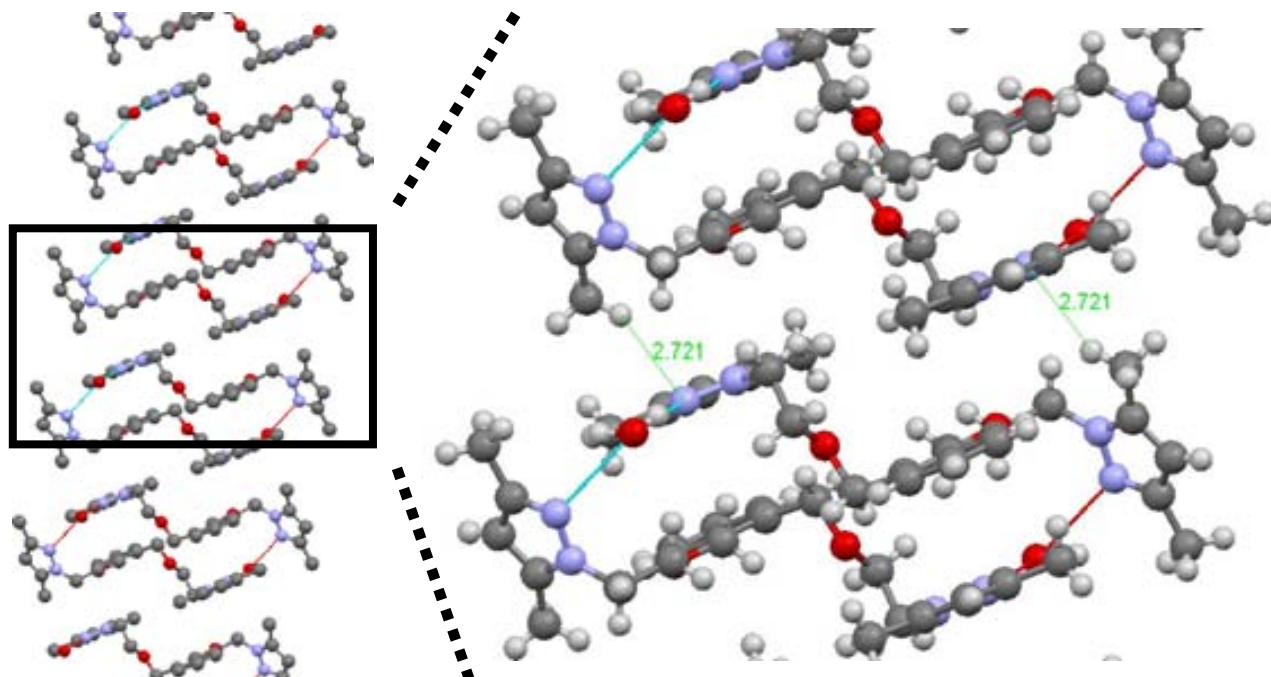


**Figura 3.1.9** Estructura supramolecular formada por los enlaces de hidrógeno presentes en **L2**.

Estos enlaces permiten a la molécula formar una dímero espacial, generando una estructura supramolecular (tabla 3.1.7). Además es importante destacar que estos dímeros están interconectados entre si por 4 enlaces intermoleculares entre los átomos C-H $\cdots$ N formando una cadena infinita (Figura 3.1.10).

	d (D-H)	d (H $\cdots$ A)	d (D $\cdots$ A)	$\angle$ (D $\cdots$ A)	Código
O (1W)–H (1W) $\cdots$ N (2)	0.901 (15)	2.199 (14)	2.998 (3)	148 (2)	x, 1+y, z
O (1W)–H (2W) $\cdots$ N (4)	0.900 (12)	2.41(2)	3.008 (3)	124 (18)	2-x, 1-y, 1-z
C (22)–H (22A) $\cdots$ N (2)	0.959 (12)	2.72(3)	3.527 (3)	142 (18)	1+x, y, z

**Tabla 3.1.7** Distancias y ángulos de enlace de las interacciones intermoleculares en la estructura cristalina de **L2**.



**Figura 3.1.10** Estructura supramolecular formada por los enlaces de hidrógeno presentes en la estructura cristalina de **L2**.

#### 3.1.3. Resumen

- En este trabajo se han sintetizado un total de 7 ligandos, seis de los cuales **L1-L6** se han descrito por primera vez en este trabajo.
- Se ha sintetizado el ligando mono *N*-pirazol, *O*-alcohol: 1-(2-hidroxi-etil)-3,5-dimetilpirazol (**L0**). Este ligando había sido descrito previamente en la literatura<sup>197</sup>. Sin embargo, en la ruta sintética utilizada se han realizado algunas modificaciones que han permitido obtener el ligando con un rendimiento parecido al descrito en la bibliografía, pero menos hidratado.
- Se han sintetizado por primera vez los ligandos bis *N*-pirazol, *O*-éter (**L1-L5**):
  - 1,8-bis(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-1-il)-3,6-dioxaoctano (**L1**)
  - 1,2-bis[4-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-1-il)-2-oxabutil]benceno (**L2**)

### 3. Resultados y Discusión

- 1,3-bis[4-(3,5-dimetil-*1H*-pirazol-1-il)-2-oxabutil]benceno (**L3**)
- 1,4-bis[4-(3,5-dimetil-*1H*-pirazol-1-il)-2-oxabutil]benceno (**L4**)
- 4,4'-bis[4-(3,5-dimetil-*1H*-pirazol-1-il)-2-oxabutil]bifenilo (**L5**)
  
- También se ha sintetizado el ligando tris *N*-pirazol, *O*-éter: 1,3,5-tris[4-(3,5-dimetil-*1H*-pirazol-1-il)-2-oxabutil]benceno (**L6**) por primera vez en este trabajo.
  
- Todos los ligandos (**L0-L6**) han sido caracterizados por punto de fusión, análisis elemental, espectrometría de masas (ESI(+)), espectroscopia de IR, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y experimentos de RMN bidimensionales homonucleares y heteronucleares. Para el ligando **L2**, además, ha sido posible resolver su estructura cristalina por difracción de rayos X en monocristal.
  - Los análisis elementales han permitido determinar las fórmulas empíricas propuestas.
  - Los espectros de masas han confirmado el peso molecular.
  - Los espectros de IR han permitido identificar los grupos funcionales característicos de cada ligando.
  - Los espectros de RMN han permitido asignar las señales de los protones y carbonos.
  - La estructura cristalina de **L2** ha permitido estudiar las interacciones intermoleculares presentes en este ligando.



## **3.2 Complejos**





### **3.2.1 Complejos de Pd(II) con L1-L6**



### 3. Resultados y Discusión

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de complejos de Paladio(II) con los ligandos **L1-L6**. En este apartado se discuten los resultados publicados en los artículos 1 y 2 y la parte de síntesis y caracterización de complejos del artículo 7.

**Artículo 1:** *“Synthesis and Characterization of Metallomacrocyclic Palladium(II) Complexes with New Hybrid Pyrazole Ligands. Diffusion NMR Studies and Theoretical Calculations”*

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Vicenc Branchadell, Teodor Parella, Xavier Solans, Merce Font-Bardia, Josep Ros

Inorg. Chem. **2008**, 47, 11084-11094

**Artículo 2:** *“Variable Coordination Behavior of New Hybrid Pyrazole Ligand: Synthesis and Characterization of Several Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Pt(II), and Ni(II) Complexes”*

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Teodor Parella, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros

Inorg. Chem. **2009**, 48, 8736–8750

**Artículo 7:** *“Design of new N,O hybrid pyrazole derived ligands and their use as stabilizers for the synthesis of Pd nanoparticles”*

Miguel Guerrero, Jordi García-Antón, Mar Tristany, Josefina Pons, Josep Ros, Karine Philippot, Bruno Chaudret, Pierre Lecante.

Langmuir. **Enviado**. la-2010-016802



## 3.2.1 Complejos de Pd(II) con los ligandos L1-L6

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de los 12 complejos obtenidos con los ligandos *N*-pirazol, *O*-éter (**L1-L6**) y  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ <sup>199</sup>. A partir de estas reacciones se obtienen dos tipos de complejos, monómeros (**1A-6A**) o dímeros (**1B-6B**), dependiendo del disolvente de síntesis. Los complejos monoméricos se obtienen cuando el disolvente de la reacción es acetonitrilo, en estos complejos el ligando actúa como quelato (*N,N*), mientras que cuando el disolvente utilizado es tetrahidrofurano se obtienen complejos diméricos donde los ligandos actúan como puente (*N,N*). Para una mayor caracterización de estos compuestos, se han llevado a cabo estudios de RMN de difusión (DOSY) con la finalidad de conocer sus radios hidrodinámicos. También se han desarrollado estudios computacionales que permiten explicar los complicados espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los compuestos diméricos. Finalmente, se han realizado estudios de estabilidad que han permitido estudiar las conversiones de los complejos diméricos a monoméricos.

## 3.2.1.1 Síntesis de los complejos de Pd(II)

La reacción de los ligandos **L1-L6** con Pd(II) en diclorometano como disolvente en una proporción M/L 1:1, da una mezcla de dos compuestos. Esta mezcla ha sido caracterizada por técnicas 1D y 2D de RMN. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H indican la presencia de dos tipos de compuestos: una especie con señales de multiplicidad definida (**A**) y otra especie con una mayor complejidad en la multiplicidad (**B**) (figura 3.2.1.1).

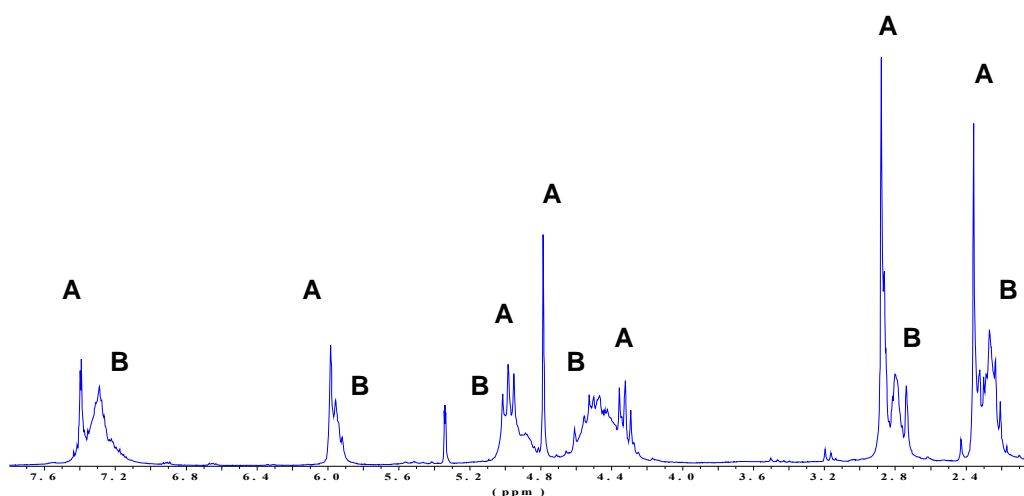


Figura 3.2.1.1 Espectro de RMN <sup>1</sup>H de la mezcla de los compuestos A y B.

### 3. Resultados y Discusión

Con el objetivo de separar los compuestos A y B, se han llevado a cabo varios procedimientos tales como recristalización, cromatografía y extracciones entre otras. También se ha intentado modificar el método sintético (variando la temperatura, modificando el tiempo de reacción y/o la proporción M/L, etc...). Finalmente, los mejores resultados se obtuvieron cambiando el disolvente de la reacción.

Para la síntesis de estos complejos, se prepara una disolución del compuesto precursor  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  en el disolvente seco adecuado (acetonitrilo para monómeros, tetrahidrofurano para dímeros). A esta solución se le añade otra preparada con el ligando **L1-L6** correspondiente, en una proporción M/L 1:1 (Figura 3.2.1.2). La solución resultante se deja bajo agitación y a temperatura ambiente durante 24 h (para los dímeros) o a reflujo (en el caso de monómeros).

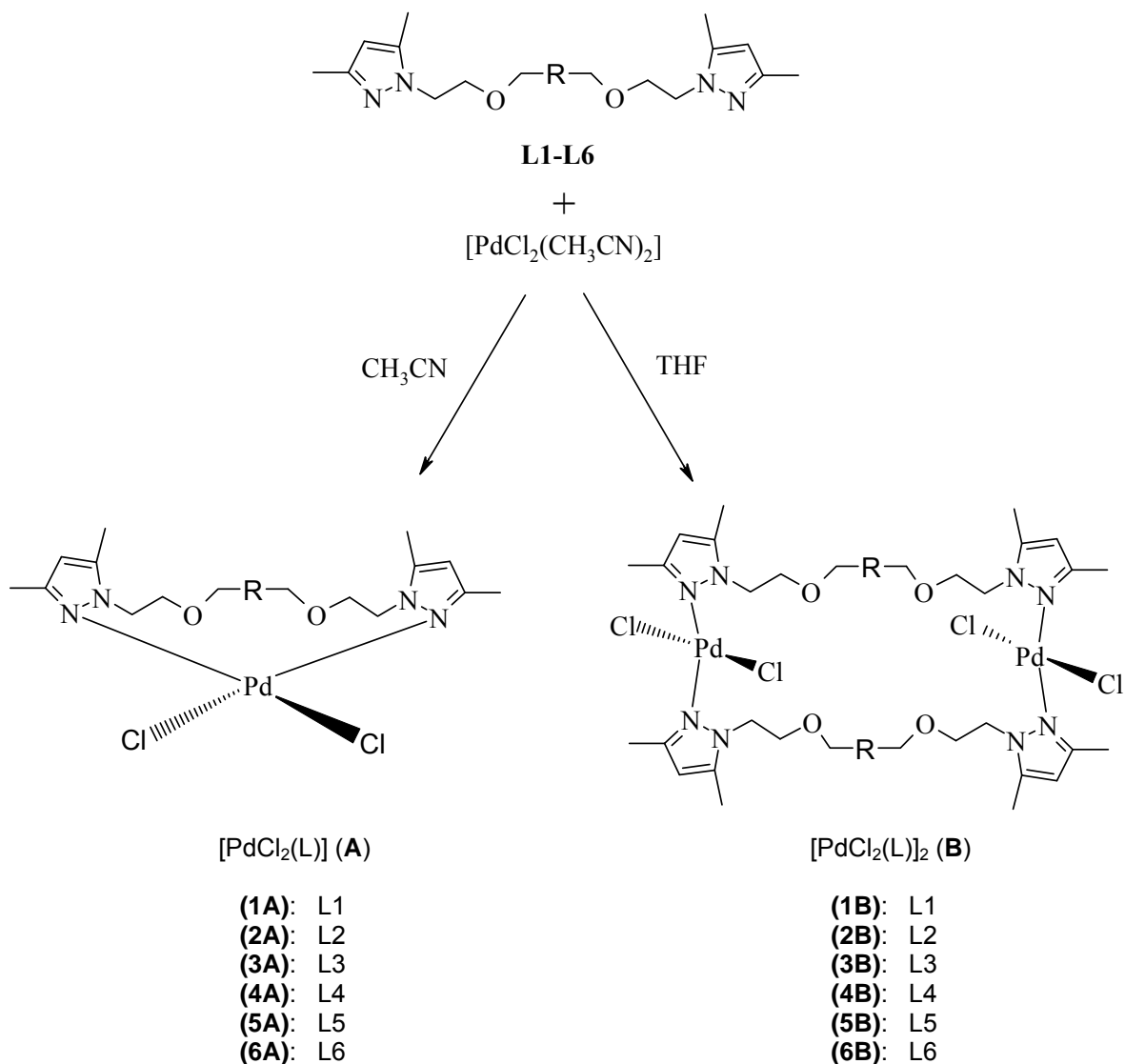


Figura 3.2.1.2 Esquema sintético de los complejos 1-6.

#### 3.2.1.2 Caracterización de los complejos

Los complejos **1-6** se han caracterizado por análisis elemental, conductividad, espectrometría de masas ESI(+), espectroscopia IR, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y experimentos de RMN bidimensionales homonucleares y heteronucleares utilizando metanol deuterado como disolvente (Tabla 3.2.1.1). Siempre que ha sido posible se ha resuelto la estructura cristalina por difracción de rayos X en monocristal. Es importante destacar que, en todos los casos, los rendimientos de los compuestos diméricos son superiores a los monoméricos.

Rendimiento (%)	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Monómeros ( <b>A</b> )	75	61	58	49	41	56
Dímeros ( <b>B</b> )	79	68	71	75	77	89

**Tabla 3.2.1.1** Rendimiento de los complejos **1-6**

- *Análisis elemental*

Los análisis elementales de los compuestos **1-6** (monómeros y dímeros) concuerdan con las fórmulas estequiométricas propuestas a partir de sus fórmulas empíricas (tabla 3.2.1.2).

		%C	%H	%N
<b>1</b> <b>C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd</b>	teórico	39.73	5.42	11.58
	experimental <b>1A</b>	39.72	5.31	11.29
	experimental <b>1B</b>	39.59	5.57	11.45
<b>2, 3 y 4</b> <b>C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd</b>	teórico	47.20	5.40	10.00
	experimental <b>2A</b>	46.99	5.39	9.78
	experimental <b>2B</b>	47.00	5.58	9.72
	experimental <b>3A</b>	47.24	5.55	9.79
	experimental <b>3B</b>	47.11	5.23	9.88
	experimental <b>4A</b>	47.36	5.19	10.21
	experimental <b>4B</b>	47.45	5.19	10.22

### 3. Resultados y Discusión

<b>5</b> <b>C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd</b>	teórico	52.88	5.39	8.81
	experimental <b>5A</b>	52.65	5.31	8.92
	experimental <b>5B</b>	53.01	5.23	8.89
<b>6</b> <b>C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Pd</b>	teórico	50.61	5.95	11.80
	experimental <b>6A</b>	50.32	5.76	11.75
	experimental <b>6B</b>	50.85	5.96	11.97

Tabla 3.2.1.2 Análisis elementales de los compuestos 1-6

- *Conductividad*

Los valores de conductividad molar de los complejos **1-6** en soluciones aproximadamente  $10^{-3}$  M en acetonitrilo oscilan entre 8.4 y  $43.2 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  (Tabla 3.2.1.3). Estos valores indican que se trata claramente de compuestos no electrolitos, al ser inferiores a  $120 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ <sup>200</sup>. Tanto para los monómeros (**A**) como para los dímeros (**B**), los átomos de cloro están unidos directamente al centro metálico.

Conductividad ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Monómero ( <b>A</b> )	11.9	9.2	8.5	10.6	31.8	18.1
Dímero ( <b>B</b> )	8.4	10.1	13.2	12.7	43.2	21.2

Tabla 3.2.1.3 Conductividad de los complejos 1-6

- *Espectrometría de masas*

Los espectros de masas ESI(+) de los compuestos **1-6**, registrados en metanol, presentan los picos correspondientes a la pérdida de un cloro  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  o al catión  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (**1B** y **5A**) (tabla 3.2.1.4).

	( <i>m/z</i> )	Abundancia (%)	Asignación
<b>1A</b>	447.0	100	$[\text{PdCl}(\text{L1})]^+$
<b>1B</b>	988.9	62	$[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{L1})_2+\text{Na}]^+$
	933.0	100	$[\text{Pd}_2\text{Cl}_3(\text{L1})_2]^+$
<b>2A</b>	525.3	100	$[\text{PdCl}(\text{L2})]^+$



### 3. Resultados y Discusión

<b>2B</b>	1083.2	100	$[\text{Pd}_2\text{Cl}_3(\text{L2})_2]^+$
<b>3A</b>	525.3	100	$[\text{PdCl}(\text{L3})]^+$
<b>3B</b>	1083.2	100	$[\text{Pd}_2\text{Cl}_3(\text{L3})_2]^+$
<b>4A</b>	525.3	100	$[\text{PdCl}(\text{L4})]^+$
<b>4B</b>	1083.2	100	$[\text{Pd}_2\text{Cl}_3(\text{L4})_2]^+$
<b>5A</b>	658.9	100	$[\text{PdCl}_2(\text{L5})+\text{Na}]^+$
<b>5B</b>	1237.1	100	$[\text{Pd}_2\text{Cl}_3(\text{L5})_2]^+$
<b>6A</b>	672.2	100	$[\text{PdCl}(\text{L6})]^+$
<b>6B</b>	1378.6	100	$[\text{Pd}_2\text{Cl}_3(\text{L6})_2]^+$

Tabla 3.2.1.4 Asignación de los espectros ESI(+) de los compuestos 1-6

A modo de ejemplo se muestra el espectro de masas del compuesto dimérico **2B**. Se puede observar el fragmento (a)  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_3(\text{L2})_2]^+$  correspondiente a la pérdida de un cloro junto con (b) su distribución teórica prevista. La correlación entre el espectro teórico y el registrado es muy elevada (Figura 3.2.1.3)

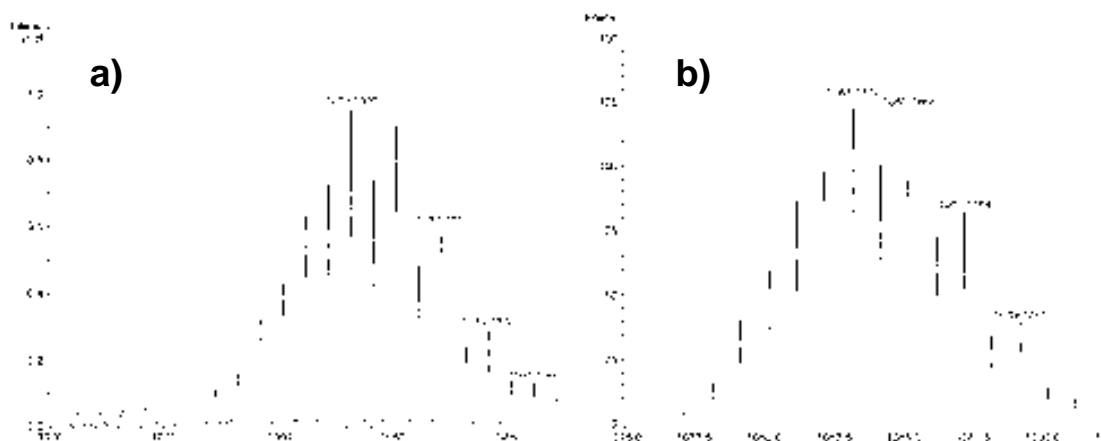


Figura 3.2.1.3 Espectros de masas ESI(+) del compuesto diméricos **2B**

- **Espectroscopia IR**

Los espectros de IR de los compuestos **1-6** se han registrado en KBr entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  y presentan las bandas características de los ligandos pirazólicos. Se observan las bandas  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ ,  $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ ,  $\delta(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ , y  $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$  en los compuestos monoméricos **1A-6A** (tabla 3.2.1.5) y también en los compuestos diméricos **1B-6B** (tabla 3.2.1.6). En todos estos compuestos la señal más intensa corresponde a la

### 3. Resultados y Discusión

banda  $\nu(\text{C-O-C})$  del grupo éter<sup>198</sup>. A modo de ejemplo se presenta el espectro de IR del compuesto **2A** (figura 3.2.1.4).

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) / Intensidad*					
	1A	2A	3A	4A	5A	6A
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3129 m	3131 m	3121 f	3129 f	3120 f	3104 m
$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	2954 f	2952 m	2919 m	2941 m	2919 m	2921 m
	2855 m	2868 m	2863 m	2856 m	2856 m	2856 m
$\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$	1556 f	1557 f	1556 f	1556 f	1557 m	1555 f
$\delta(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$	1423 m	1422 m	1423 m	1423 m	1422 m	1422 m
$\nu(\text{C-O-C})$	1117 f	1105 f	1108 m	1103 f	1102 f	1110 m
$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$	794 f	793 m	793 m	808 f	799 m	783 m

Tabla 3.2.1.5 Señales de los espectros de IR de los compuestos monoméricos **1A-6A**.  
\* m=mediana y f=fuerte

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) / Intensidad*					
	1B	2B	3B	4B	5B	6B
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3130 m	3130 m	3129 m	3128 m	3120 m	3118 m
$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	2919 f	2986 m	2914 m	2919 m	2921 m	2924 m
	2868 m	2865 m	2863 m	2861 m	2859 m	2859 m
$\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$	1556 f	1556 f	1556 f	1556 f	1556 m	1555 f
$\delta(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$	1423 m	1423 m	1423 m	1422 m	1400 m	1450 m
$\nu(\text{C-O-C})$	1111 f	1104 m	1108 f	1103 f	1104 m	1108 f
$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$	800 f	755 m	791 m	793 m	804 m	824 m

Tabla 3.2.1.6 Señales de los espectros de IR de los compuestos diméricos **1B-6B**.  
\* m=mediana y f=fuerte

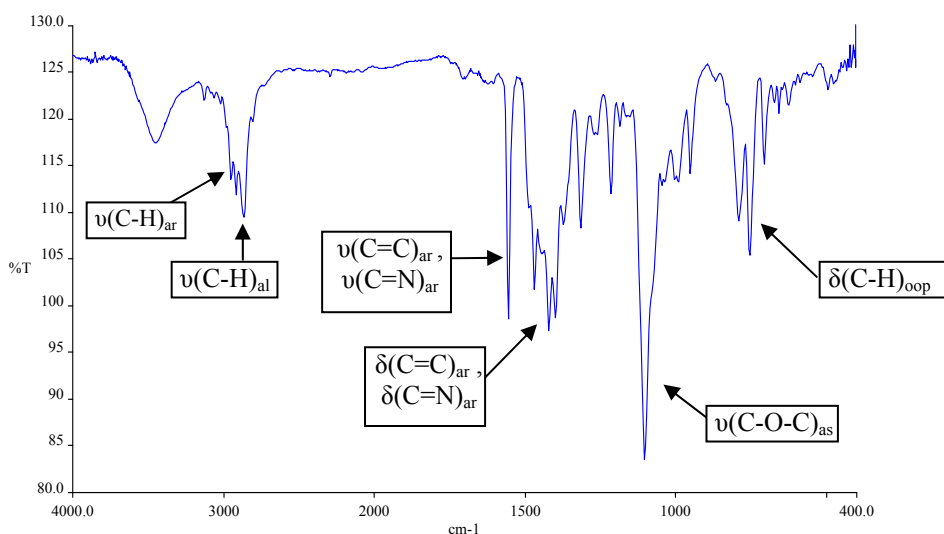


Figura 3.2.1.4 Espectro de IR del compuesto **2A**

### 3. Resultados y Discusión

Además, los espectros IR entre 600-100  $\text{cm}^{-1}$  también han sido registrados. La presencia de bandas entre 496 y 471  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{Pd-N})$  confirman la coordinación del  $\text{N}_{\text{pz}}$  del ligando al centro metálico (Tabla 3.2.1.7). Por otro lado también se pueden observar las bandas asignadas a la vibración  $\nu(\text{Pd-Cl})$  entre 365 y 335  $\text{cm}^{-1}$ <sup>201</sup>. Como se puede ver, tanto en los compuestos monoméricos (**A**) como en los diméricos (**B**) la presencia de una única banda atribuible a la vibración  $\nu(\text{Pd-Cl})$  indica que los ligandos cloro se encuentran en disposición *trans*<sup>201</sup>.

Asignación		Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )					
		1	2	3	4	5	6
A	$\nu(\text{Pd-N})$	491	494	490	486	495	481
	$\nu(\text{Pd-Cl})$	347	335	341	342	349	346
B	$\nu(\text{Pd-N})$	496	471	488	491	479	492
	$\nu(\text{Pd-Cl})$	352	352	355	355	362	365

Tabla 3.2.1.7 Señales de los espectros de IR entre 600-100  $\text{cm}^{-1}$  de los compuestos 1-6

- **Espectroscopia RMN de difusión (DOSY)**

Como se ha mencionado anteriormente, la reacción entre los ligandos **L1-L6** y el  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  en diclorometano da una mezcla de productos, monoméricos (**A**) y diméricos (**B**). Es importante destacar que estas especies no se encuentran en equilibrio, puesto que se han realizado experimentos de RMN a temperatura variable y en diferentes disolventes, no observándose diferencias significativas entre los espectros. Por otro lado, en los espectros NOESY no se observan los picos de intercambio, indicativos del mismo protón pero en diferentes estados. Además, finalmente, fue posible obtener estas especies por separado. La caracterización de esta mezcla se llevó inicialmente a cabo con estudios de RMN de difusión (DOSY). Todos los espectros de RMN de difusión se han registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

En los últimos años, se ha podido observar en la bibliografía un creciente interés por el PFG (Pulsed Field Gradient) RMN<sup>202</sup>, puesto que se ha convertido en una valiosa herramienta para medir el transporte molecular y la difusión<sup>203</sup>. En este trabajo se ha aplicado la técnica DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) también conocida como “cromatografía de RMN”<sup>204</sup>.

### 3. Resultados y Discusión

En 1992 K. F. Morris y C. S. Johnson publicaron por primera vez un artículo donde explicaban las bases de esta técnica y las ventajas que presenta frente a los experimentos convencionales de RMN de  $^1\text{H}$ <sup>205</sup>. De manera breve se podría resumir que los experimentos de resonancia DOSY consisten en la aplicación de un gradiente de campo magnético pulsado<sup>206</sup>, el cual es capaz de codificar y a la vez descifrar el movimiento de difusión traslacional de todos los componentes de una mezcla. Posteriormente, se registra/detecta la atenuación de la señal que depende de (a) la intensidad del campo aplicado y (b) del coeficiente de difusión de las moléculas.

De entre todas las múltiples ventajas que presenta el RMN de difusión, se pueden destacar, en comparación con las técnicas habituales de caracterización, su carácter no invasivo (contrariamente a la espectrometría de masas), relativa rapidez, aporta gran cantidad de información (coeficiente de difusión, radio hidrodinámico, constante de asociación, etc.), precisa de soluciones a bajas concentraciones (del orden de 1-2 mM) y permite detectar diferentes especies simultáneamente (inconveniente en RMN 1D)<sup>207,208</sup>.

Además, permite calcular, entre otros, el coeficiente de difusión ( $D$ ) de las diferentes especies (con un error inferior al 2%)<sup>209</sup> y, en consecuencia, el radio hidrodinámico de éstas a través de la ecuación de Stokes-Einstein<sup>210,♦</sup>:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}$$

donde  $D$  es el Coeficiente de Difusión ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $k$  es la constante de Boltzmann ( $1.38065\cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ )<sup>211</sup>,  $T$  es la temperatura (K),  $\eta$  es el coeficiente de viscosidad de la solución ( $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y  $R$  es el radio hidrodinámico (m). Gracias a esta técnica en el presente estudio se puede asegurar la presencia de dos especies diferentes (monómeros (**A**) y dímeros (**B**)) (Figura 3.2.1.5). En la tabla 3.2.1.8 se presenta el peso molecular, coeficiente de difusión, radio hidrodinámico y el radio de la estructura cristalina (siempre que ha sido posible) de las especies **1-6** a  $T = 298 \text{ K}$  y  $\eta = 3.03\cdot 10^{-4} \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

---

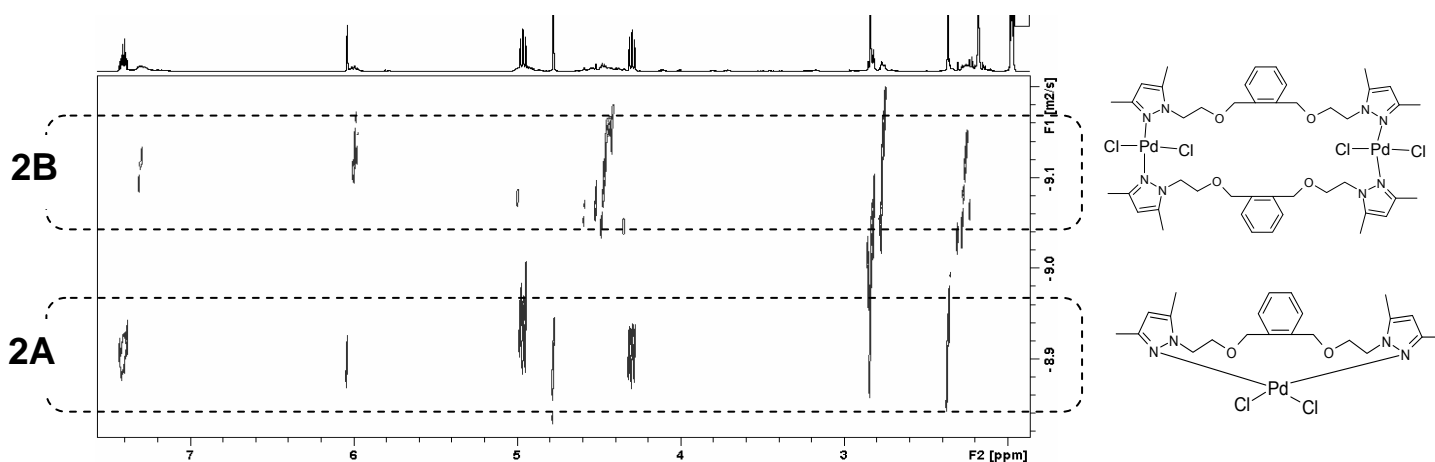
♦ A pesar de que el uso de esta ecuación ha sido ampliamente discutido en la bibliografía continua siendo hoy en día la más utilizada para realizar los cálculos de coeficiente de difusión y radio hidrodinámico.

### 3. Resultados y Discusión

	PM (g/mol)	D $\pm 0.08$ ( $\cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	R ( $\pm 0.60 \text{ \AA}$ )	Re* ( $\text{\AA}$ )	Proporción R(B)/R(A)
1A	483.7	12.3	5.87	5.83	1.29
1B	967.5	9.51	7.57	---	
2A	559.8	11.2	6.43	6.25	1.29
2B	1119.6	8.7	8.28	8.88	
3A	559.4	11.5	6.26	---	1.32
3B	1119.6	8.71	8.27	---	
4A	559.4	11.2	6.43	---	1.28
4B	1119.6	8.73	8.25	---	
5A	635.9	10.9	6.61	---	1.27
5B	1271.8	8.58	8.39	---	
6A	712.0	10.6	6.79	---	1.31
6B	1424.1	8.1	8.89	---	

**Tabla 3.2.1.8** Datos obtenidos a partir del espectro de difusión de los compuestos 1-6.  
\*Re = Radio de la estructura cristalina

Viendo estos valores es importante hacer un par de precisiones. Primero, el radio hidrodinámico (R), en ocasiones, es mayor que el radio calculado por cristalografía (Re) debido a que se asume que las especies son de forma esférica (aproximación cuestionable en determinados casos)<sup>212</sup>. En el presente estudio se observa que los radios calculados a partir de la estructura cristalina son ligeramente superiores a los radios hidrodinámicos, aunque no hay una diferencia significativa.



**Figura 3.2.1.5** Espectro DOSY de una mezcla de los compuestos 2A y 2B

### 3. Resultados y Discusión

Si tenemos en cuenta esta aproximación y suponiendo que el volumen del dímero representa el doble que el del monómero, la proporción entre los radios de dímeros y monómeros (de una misma especie) debería ser 1.26. Los valores experimentales encontrados para los compuestos **1-6** (R(B)/R(A)) son bastante próximos a este valor (tabla 3.2.1.8), oscilando entre 1.27 y 1.31.

Por otro lado, es interesante destacar la relación que existe entre las diferentes variables implicadas en el proceso de difusión: las especies diméricas (**B**), comparadas con las especies monoméricas (**A**), poseen un peso molecular superior (el doble), por lo tanto, le corresponde un coeficiente de difusión (*D*) inferior.

Es decir, dicho de otro modo, estas especies diméricas difunden con una velocidad menor debido a su mayor volumen (presentan mayor impedimento para desplazarse por el medio). Además, dentro de los complejos del mismo tipo, cuanto más grande es el ligando, se observa una lógica tendencia a la baja de sus coeficientes de difusión.

- *Espectroscopia RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$*

Todos los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  se han registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Uno de los aspectos más importantes a destacar en el RMN de  $^1\text{H}$  de estos complejos, es el diferente comportamiento que presentan los compuestos monoméricos (**A**) respecto los diméricos (**B**). En los primeros, la multiplicidad es bien definida (singuletes y tripletes) y su espectro se asemeja bastante al de los ligandos libres.

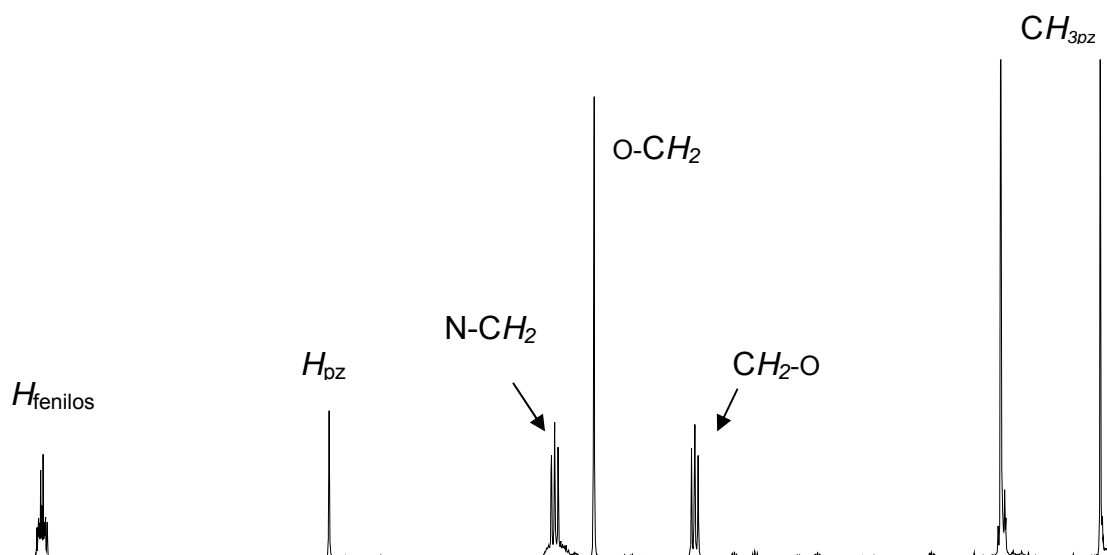
En general, las señales en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos **1A-6A** aparecen a desplazamientos químicos superiores que en el ligando libre debido a la coordinación de éste al centro metálico; además, el orden de aparición de los protones de la cadena  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$  está invertido respecto a los ligandos libres. (Tabla 3.2.1.9).

A modo de ejemplo, en la figura 3.2.1.6, se presenta el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **2A**

### 3. Resultados y Discusión

RMN $^1\text{H}$	$\delta$ (ppm) / multiplicidad* / J (Hz)					
	1A	2A	3A	4A	5A	6A
$\text{H}_{\text{fenilos}}$	---	7.38m (4H)	7.25m (4H)	7.25m (4H)	7.33dd (8H)	7.13s (3H)
$\text{H}_{\text{pz}}$	5.89s (2H)	6.03s (2H)	5.98s (2H)	6.00s (2H)	5.88s (2H)	5.91s (3H)
$\text{N-CH}_2$	5.16t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 8.1$	4.95t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 7.7$	4.8t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 7.3$	4.89t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 6.2$	4.92t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 6.9$	4.99t(6H) $^3J_{\text{HH}} = 5.9$
$\text{CH}_2\text{-O}$	4.20t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 8.1$	4.28t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 7.7$	3.93t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 7.3$	4.27t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 6.2$	4.30t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 6.9$	4.31t(6H) $^3J_{\text{HH}} = 5.9$
$\text{O-CH}_2$	3.92s (4H)	4.76s (4H)	4.62s (4H)	4.36s (4H)	4.40s (4H)	4.60s (6H)
$\text{CH}_{3\text{pz}}$	2.86s (6H)	2.83s (6H)	2.78s (6H)	2.81s (6H)	2.87s (6H)	2.91s (9H)
	2.28s (6H)	2.35s (6H)	2.34s (6H)	2.33s (6H)	2.30s (6H)	2.34s (9H)

**Tabla 3.2.1.9** Señales de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos **1A-6A**.  
s=singulete, t=tripleto, m=multiplete



**Figura 3.2.1.6** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **2A**

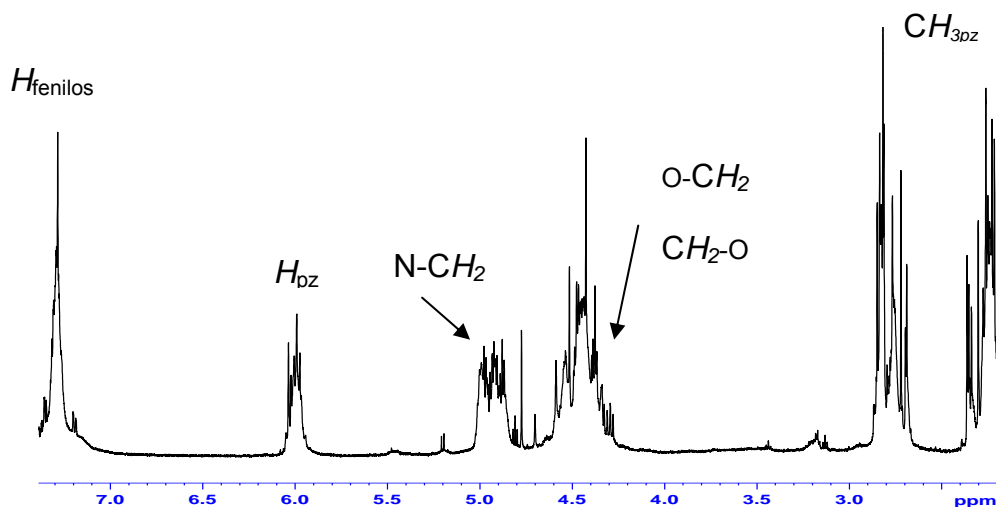
Los compuestos diméricos (**1B-6B**) presentan un espectro complicado y con una multiplicidad mayor, no bien definida y bandas anchas (Tabla 3.2.1.10).

### 3. Resultados y Discusión

RMN $^1\text{H}$	$\delta$ (ppm) / multiplicidad* / J (Hz)					
	1B	2B	3B	4B	5B	6B
$\text{H}_{\text{fenilos}}$	---	7.27m (4H)	7.18m (4H)	7.26m (4H)	7.53m (8H)	6.98m (3H)
$\text{H}_{\text{pz}}$	5.87b (2H)	6.01m (2H)	5.98m (2H)	5.99m (2H)	5.89m (2H)	5.97m (3H)
$\text{N-CH}_2$ $\text{O-CH}_2$	4.96m(4H) 3.52m(4H)	4.91m(4H) 4.47m(4H)	4.87m(4H) 4.45m(4H)	4.92m(4H) 4.49m(4H)	5.05m(4H) 4.48m(4H)	4.82m(6H) 4.42m(6H)
$\text{CH}_2\text{-O}$	4.42m(4H)	4.47m(4H)	4.36m(4H)	4.39m(4H)	4.41m(4H)	4.37m(6H)
$\text{CH}_{3\text{pz}}$	2.86m (6H) 2.25m (6H)	2.76m (6H) 2.29m (6H)	2.75m (6H) 2.28m (6H)	2.83m (6H) 2.31m (6H)	2.90m (6H) 2.31m (6H)	2.78m (9H) 2.33m (9H)

**Tabla 3.2.1.10** Señales de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos **1B-6B**.  
b= banda ancha, m=multiplete

En la figura 3.2.1.7 se presenta, a modo de ejemplo, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de una especie dimérica (**2B**) donde se puede observar la elevada y complicada multiplicidad de las señales.



**Figura 3.2.1.7** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **2B**



### 3. Resultados y Discusión

Además, en las tablas 3.2.1.11 3.2.1.12, se muestran los valores de los desplazamientos químicos de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **1A-6A** y de los compuestos **1B-6B**, respectivamente.

	<b>1A</b>	<b>2A</b>	<b>3A</b>	<b>4A</b>	<b>5A</b>	<b>6A</b>
$\text{C}_{\text{Pz}}$	150.6	150.9	150.6	151.0	150.3	150.6
	143.3	145.1	144.9	145.6	144.4	144.3
$\text{C}_{\text{fenilos}}$	---	138.0-129.4	138.4-128.4	135.6-129.2	140.1-127.1	138.6-126.2
$\text{CH}_{\text{pz}}$	108.0	108.2	108.2	107.8	107.7	107.9
<b>O-CH<sub>2</sub></b>	70.8	72.6	72.8	73.2	73.4	73.4
<b>CH<sub>2</sub>-O</b>	68.2	68.5	67.0	65.0	68.9	69.0
<b>N-CH<sub>2</sub></b>	49.3	49.5	49.8	50.0	49.9	49.8
$\text{CH}_{3\text{pz}}$	15.1	15.1	15.0	14.8	15.2	15.3
	11.9	11.8	11.6	11.9	12.3	12.4

**Tabla 3.2.1.11** Señales de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos monoméricos **1A-6A**.

	<b>1B</b>	<b>2B</b>	<b>3B</b>	<b>4B</b>	<b>5B</b>	<b>6B</b>
$\text{C}_{\text{Pz}}$	150.5	150.3	150.9	150.5	150.4	150.8
	145.0	145.0	146.3	145.0	144.4	146.1
$\text{C}_{\text{fenilos}}$	---	136.1-128.1	139.7-127.7	137.8-127.9	137.2-127.2	139.5-126.5
$\text{CH}_{\text{pz}}$	107.7	107.8	108.2	107.8	107.7	108.6
<b>O-CH<sub>2</sub></b>	70.9	71.2	73.2	73.4	73.3	73.6
<b>CH<sub>2</sub>-O</b>	69.6	69.3	69.8	69.4	68.9	69.5
<b>N-CH<sub>2</sub></b>	50.2	50.0	50.7	50.3	49.9	50.5
$\text{CH}_{3\text{pz}}$	15.2	15.1	15.4	15.3	15.2	15.1
	12.2	12.2	12.4	12.4	12.2	12.2

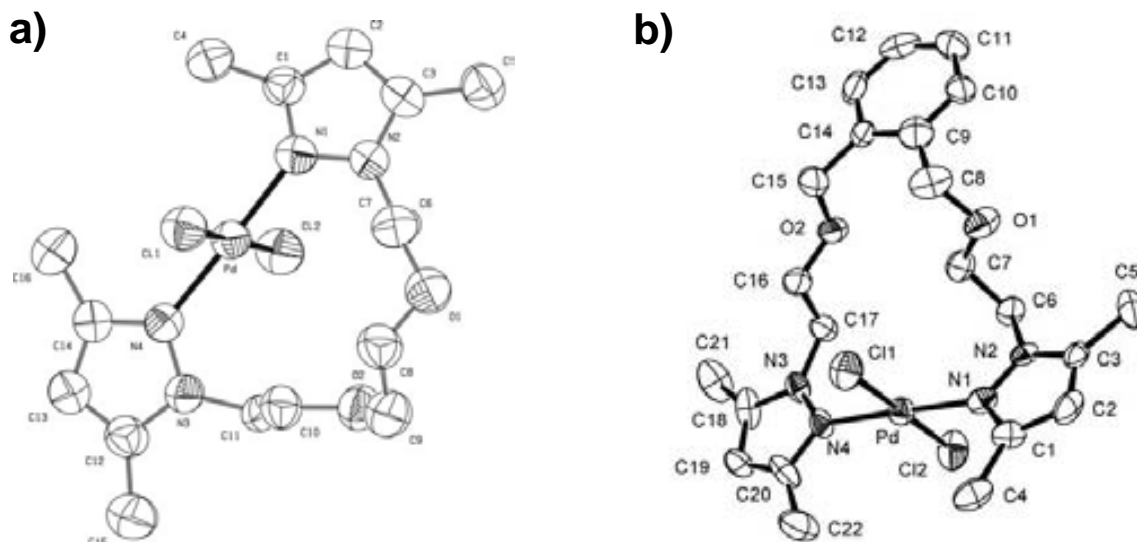
**Tabla 3.2.1.12** Señales de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos diméricos **1B-6B**.

Entre  $\delta = 151$  y  $144$  ppm, se observan las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios del pirazol. Alrededor de  $\delta = 108$  ppm se encuentra la señal correspondiente al carbono del  $\text{CH}_{\text{pirazol}}$ . En la zona media, entre  $\delta = 71$  y  $50$  ppm, aparecen las señales correspondientes a la cadena  $\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{-O-CH}_2$  y, por último, entre  $\delta = 15$  y  $11$  ppm las señales de los carbonos de los metilos.

- *Estructuras cristalinas de los compuestos 1A, 2A y 2B*

[A] *Estructuras cristalinas de los compuestos [PdCl<sub>2</sub>(L1)] (1A) y [PdCl<sub>2</sub>(L2)] (2A)*

Los monocristales amarillos de los respectivos compuestos se han obtenido de la lenta difusión en una mezcla diclorometano:éter dietílico (1:1). Las estructuras moleculares de los complejos monoméricos **1A** y **2A** (Figura 3.2.1.8), constan de moléculas discretas de Pd(II) con geometría plana cuadrada ligeramente distorsionada. Los entornos de los metales, en ambas moléculas, están formados por dos átomos de cloro en disposición *trans* y dos átomos de nitrógeno de los anillos pirazólicos de los ligandos en disposición *trans*. En los compuestos **1A** y **2A** el valor de los ángulos N(1)-Pd-N(4) y Cl(2)-Pd-Cl(1) son 177.77(7)° y 179.17(3)° (**1A**), 178.4(3)° y 178.62(9)° (**2A**), mostrando en ambos casos una ligera distorsión tetraédrica a pesar de que en **1A** ésta es inferior. Esta distorsión también puede ser observada en la desviación (0.009 Å (**1A**), 0.024 Å (**2A**)) del Pd (II) sobre el plano medio (N(1), N(4), Cl(1) y Cl(2)). En ambos compuestos, el ligando actúa como bidentado quelato, formando un anillo metalociclo de trece (**1A**) o quince (**2A**) miembros.



**Figura 3.2.1.8** Estructura cristalina de los compuestos monoméricos a) **1A** y b) **2A**

El entorno [PdCl<sub>2</sub>(Npz)<sub>2</sub>], con un ligando quelato bidentado, está presente en doce complejos descritos en el literatura<sup>213</sup>. Sólo en una de estas estructuras los átomos

### 3. Resultados y Discusión

de cloro están en disposición *trans*<sup>111</sup>. Los valores seleccionados de longitudes y ángulos de enlace para los complejos **1A** y **2A** se muestran en la Tabla 3.2.1.13. Las distancias de enlace Pd-Cl y Pd-Npz están de acuerdo con los valores encontrados en la literatura (2.220-1.979 Å y 2.361-2.141 Å, respectivamente) y los ángulos N-Pd-N y Cl-Pd-Cl están dentro del rango esperado para los compuestos de paladio(II) con una geometría planocuadrada<sup>213</sup>.

#### [B] Estructura cristalina del compuesto $[PdCl_2(L2)]_2$ (**2B**)

Los monocristales amarillos se han obtenido de la lenta difusión del compuesto **2B** en una mezcla diclorometano:éter dietílico (1:10). La estructura cristalina del compuesto **2B** (Figura 3.2.1.9) se compone de moléculas diméricas discretas de Pd(II) y dos moléculas de agua, una de ellas desordenada. Este complejo presenta un centro de inversión cristalográfico. Además, la geometría entorno al metal es planocuadrada distorsionada. El entorno de coordinación del metal se compone de dos átomos de cloro en disposición *trans* (uno de ellos desordenado) y de dos átomos de nitrógeno de los anillos pirazólicos del ligando **L2**. Los ángulos N(1)-Pd-N(4) y Cl(2)-Pd-Cl(1) son 173.9(2)° y 172.79(16)°, respectivamente, mostrando una mayor distorsión tetraédrica que los complejos anteriormente mencionados **1A** y **2A**. Esta distorsión también se puede observar en la mayor desviación (0.085(2) Å del Pd (II) sobre el plano (N(1), N(4), Cl(1) y Cl(2))).

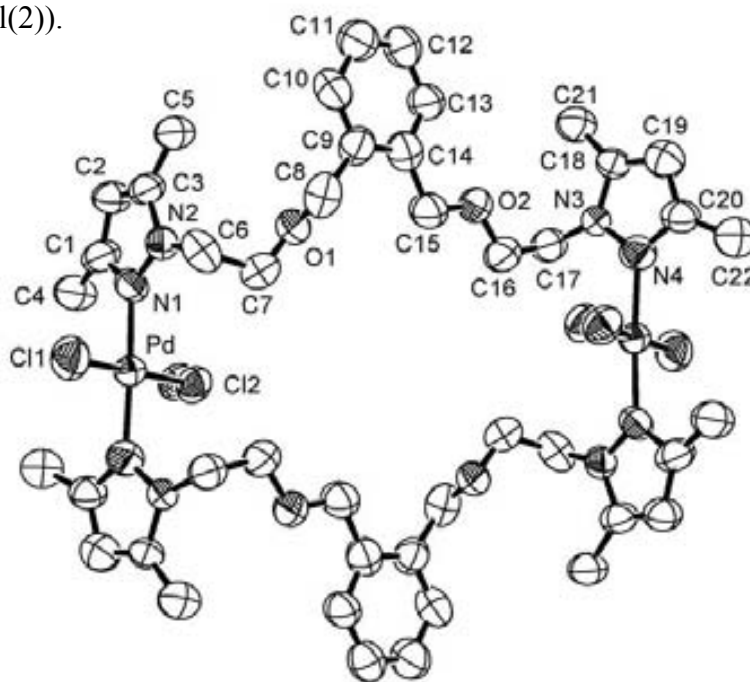


Figura 3.2.1.9 Estructura cristalina del compuesto dimérico **2B**.

### 3. Resultados y Discusión

Contrariamente a lo descrito en los anteriores complejos monoméricos (**1A** y **2A**), el ligando ahora actúa de manera bidentada puente, formando así un macrociclo homobimetálico de treinta miembros. El entorno  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{Npz})_4]$  (donde el ligando actúa como bidentado y puente) está presente en dos complejos en la literatura<sup>214,215</sup>. La estructura cristalina más parecida corresponde al complejo  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{L})_2]$  ( $\text{L} = 1,2$ -bis(3,5-dimetilpirazol-1-metil)benceno), el cual contiene un macrociclo de dieciocho miembros<sup>215</sup>. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados del complejo **2B** se muestran en la Tabla 3.2.1.13.

	<b>1A</b>	<b>2A</b>	<b>2B</b>
Pd – N (1)	2.006(2)	1.993(6)	1.985(5)
Pd – N (4)	2.022(2)	2.014(6)	1.988(5)
Pd – Cl (2)	2.3125(10)	2.303(2)	2.225(11)
Pd – Cl (1)	2.3130(10)	2.306(2)	2.286(3)
N (1) – Pd – N (4)	177.77(7)	178.4(3)	173.9(2)
N (1) – Pd – Cl (2)	88.28(6)	89.79(17)	90.2(3)
N (4) – Pd – Cl (2)	90.70(6)	90.91(19)	87.0(3)
N (1) – Pd – Cl (1)	91.60(6)	89.34(17)	91.65(17)
N (4) – Pd – Cl (1)	89.45(6)	89.94(19)	91.75(17)
Cl (2) – Pd – Cl (1)	179.17(3)	178.62(9)	172.79(16)

**Tabla 3.2.1.13** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para los compuestos **1A**, **2A** y **2B**.

Del mismo modo que en los complejos monoméricos **1A** y **2A**, las distancias de enlace Pd-Cl, Pd-Npz y los 4 ángulos N-Pd-N y Cl-Pd-Cl son típicos de complejos planocuadrados de paladio(II) y están, a su vez, de acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía<sup>213</sup>. Tanto las distancias Pd-Cl como las Pd-Npz son más grandes en **2A** que en **2B**. La separación intramolecular Pd...Pd en el macrociclo es de 11.499(2) Å. Este valor es significativamente mayor que los valores encontrados en la bibliografía para  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{Npz})_4]$  (7.691(3) Å). Los dos anillos de benceno son paralelos pero no se solapan (sus centroides están desplazados más de 11 Å), y por lo tanto, no presentan evidencia de interacción intramolecular  $\pi$ - $\pi$  en el estado sólido.

En este complejo, los átomos de oxígeno no están coordinados al Pd(II), por lo que estos complejos en un futuro podrían ser aplicados en la química de *host-guest* debido a su similitud con los éter-corona.<sup>216,217</sup>

- **Cálculos computacionales de los compuestos 2A y 2B**

Con el fin de poder entender los complicados espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los compuestos diméricos mencionados anteriormente, se han llevado a cabo estudios computacionales de los compuestos [PdCl<sub>2</sub>(L2)] (2A) y [PdCl<sub>2</sub>(L2)]<sub>2</sub> (2B).

Para el compuesto monomérico **2A** se han obtenido tres conformeros diferentes, que difieren entre sí en el ángulo diedro alrededor C8-O1, C7-C6, C15-O2, y C16-C17. Las estructuras de los dos conformeros más estables se muestran en la Figura 3.2.1.10. El conformero más estable (2A-I) es el que se corresponde con la estructura cristalográfica (Figura 3.2.1.8b). El segundo conformero más estable es el 2A-II y está a 1.2 kcal mol<sup>-1</sup> por encima de 2A-I y difiere de éste en los ángulos de torsión alrededor de C8-O1 y C7-C6, que presentan una disposición “*gauche*” (ángulos diedros -73.9° y 65.8°, respectivamente), en 2A-I, mientras que en 2A-II éstos son *trans* (ángulos diedros de 167.8° y 177.4°, respectivamente). La proporción estimada de la población entre conformeros 2A-I y 2A-II a 298 K es de 89:11.

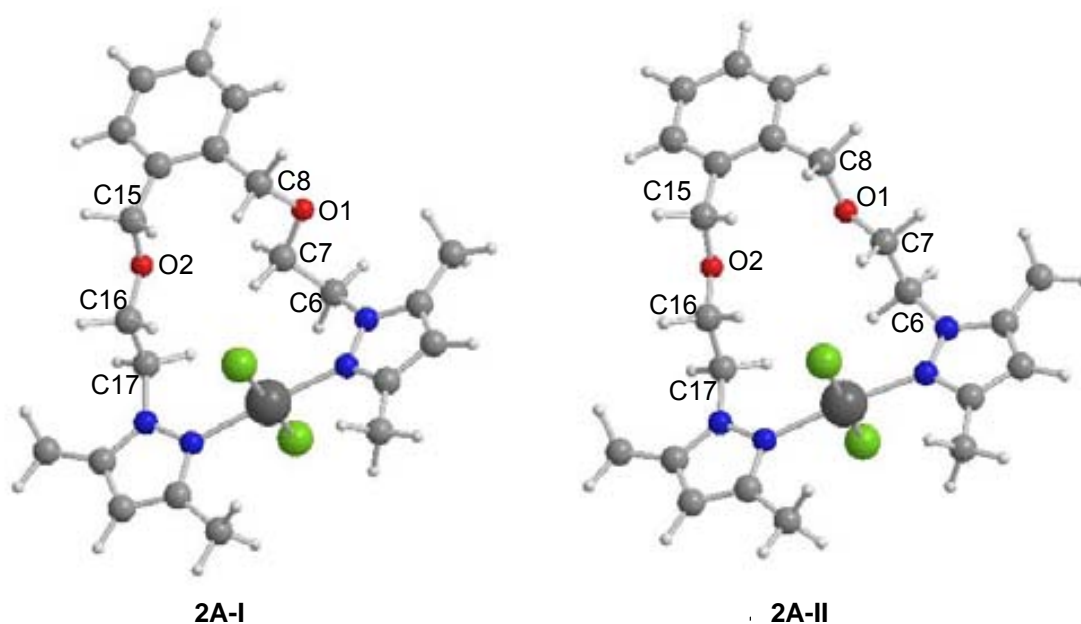


Figura 3.2.1.10 Conformeros más estables para la especie 2A

### 3. Resultados y Discusión

Para el complejo dimérico **2B** se han obtenido un total de ocho conforméromos diferentes en un rango de 5.8 kcal mol<sup>-1</sup>. En la figura 3.2.1.11 se muestran las estructuras de los cinco conforméromos más estables. La Tabla 3.2.1.14 presenta las energías relativas de todos los conforméromos, así como los valores de los ángulos diedros más significativos para cada uno de los conforméromos. La estructura del conforméromos más estable también se presenta en la figura 3.2.1.12, junto con la correspondiente numeración de cada átomo. Para este compuesto, es importante destacar que el conforméromos más estable no se corresponde con el de la estructura cristalográfica.

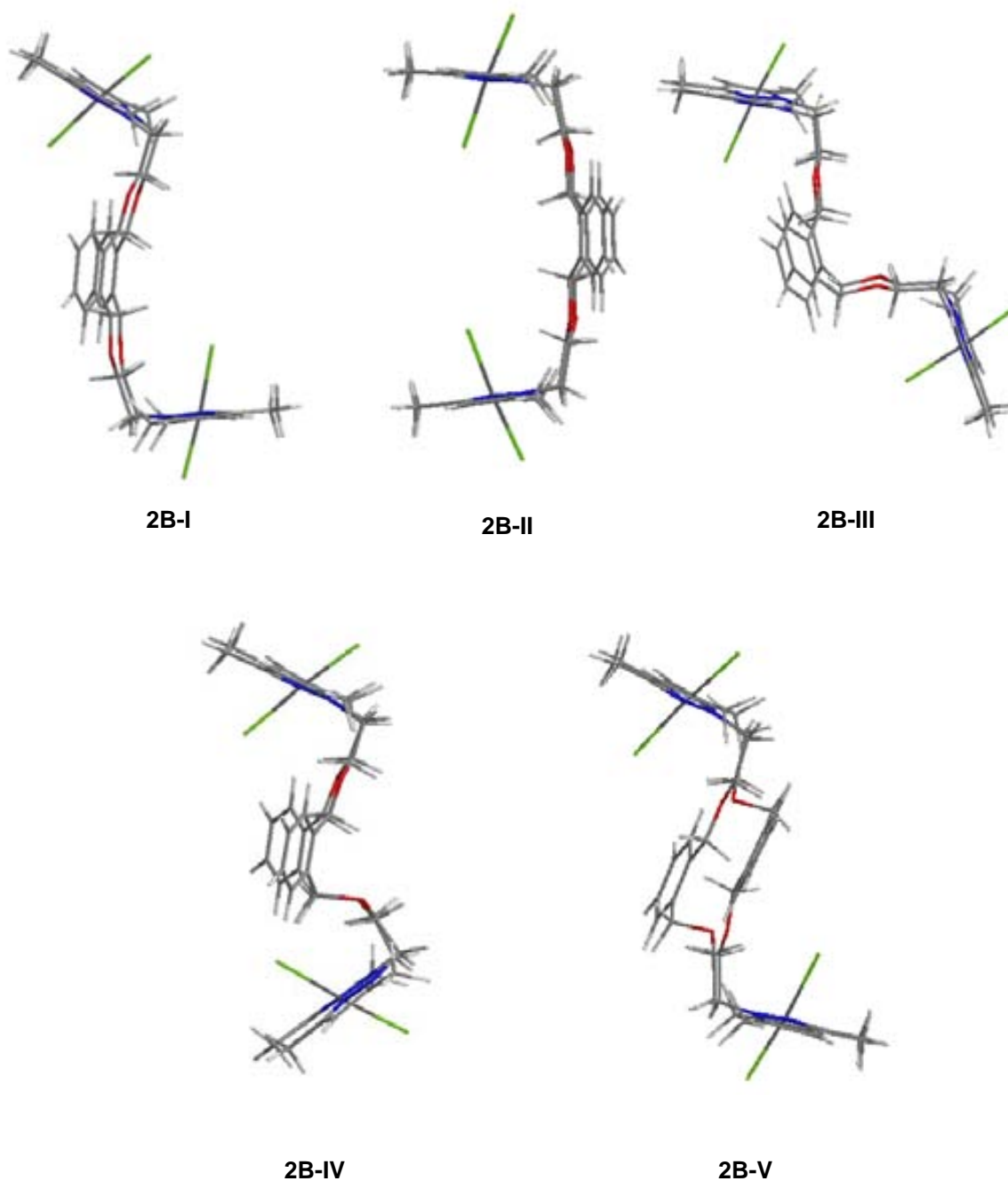


Figura 3.2.1.11 Conforméromos más estables para la especie **2B**

### 3. Resultados y Discusión

El conformero más parecido a la estructura de rayos X es el 2B-V y se encuentra 3.4 kcal mol<sup>-1</sup> por encima del más estable (Figura 3.2.1.11). Los conformeros 2B-I y 2B-II se diferencian entre sí en el ángulo diedro C16-C17, C17-N3, C16'-C17 y C17'-N3 (figura 3.2.1.11). En ambos conformeros estos ángulos diedros se corresponden con una disposición “*gauche*”. La interconversión entre 2B-I y 2B-II implicaría pasar por una conformación eclipsada (ángulo diedro de 0°). Estas interconversiones se espera que sean muy poco favorables, debido a la naturaleza macrocíclica de **2B**. Es por ello que estos conformeros no se interconvertirían del uno al otro en solución. Esto justificaría plenamente el porqué del RMN de <sup>1</sup>H tan complicado, puesto que en verdad se estarían observando en el espectro varias conformaciones no interconvertibles de la misma especie.

	<b>2B-I</b>	<b>2B-II</b>	<b>2B-III</b>	<b>2B-IV</b>	<b>2B-V</b>	<b>2B-VI</b>	<b>2B-VII</b>	<b>2B-VIII</b>
$\Delta E^a$	0.0	0.6	0.8	2.5	3.4	3.8	3.9	5.8
Enlaces	Ángulos diedros <sup>b</sup>							
C7-O1	179.4	-169.5	179.2	179.7	-173.9	-179.9	-179.4	78.2
C8-C9	165.8	-177.1	166.2	162.9	177.5	159.7	173.9	-87.3
C14-C15	-170.5	175.7	-78.3	-76.0	-66.5	-75.1	-68.9	-79.9
O2-C16	-161.3	169.5	167.5	111.9	91.7	110.7	88.7	168.5
C16-C17	70.1	-74.4	-80.9	-68.1	70.7	-69.3	74.4	-75.5
C17-N3	75.8	-78.6	-82.1	-77.4	80.1	-76.6	81.5	-81.6
N4-Pd2	69.4	-69.5	-71.5	-69.0	68.5	-66.8	71.9	-69.4
C7'-O1'	-179.4	169.5	-179.3	178.2	-92.9	-83.3	179.1	-78.5
O1'-C8'	-175.6	170.4	-170.1	-174.4	-179.3	-174.6	-176.1	-164.4
C8'-C9'	-165.8	175.9	-165.8	-169.5	67.3	74.1	-173.5	86.6
C14'-C15'	170.5	-177.1	78.3	77.5	163.9	99.1	68.9	80.0
O2'-C16'	161.3	-169.3	-167.1	-121.6	170.6	-162.6	-88.8	-168.4
C16'-C17'	-70.1	74.6	80.8	67.8	-65.7	73.3	-74.1	75.3
C17'-N3'	-75.8	78.9	81.9	77.6	-74.8	80.4	-80.8	81.4
N4'-Pd2	-69.4	70.1	71.2	72.5	-68.6	75.8	-70.0	69.4

**Tabla 3.2.1.14** Energías relativas y ángulos diedros para los conformeros de **2B**

<sup>a</sup> relativo al conformero más estable. En kcal mol<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> Ángulos diedros de los enlaces especificados (°)

### 3. Resultados y Discusión

El tercer conformero, 2B-III, se diferencia de 2B-II en los ángulos de torsión alrededor de C14-15 y C14'-C15', que cambian de una disposición “*anti*” a una “*gauche*”. Esta reorganización también implicaría conformaciones eclipsadas. En el conformero 2B-IV, los ángulos diedros alrededor de O2-C16 y O2'-C16' adoptan valores aproximadamente de 110° y -120°, en contraste con los valores en torno a 180° encontrados para los tres primeros conformeros. Los valores de estos dos ángulos diedros son la única variación significativa entre los conformeros 2B-III y 2B-IV, en consecuencia, su interconversión no supone una barrera de energía muy alta.

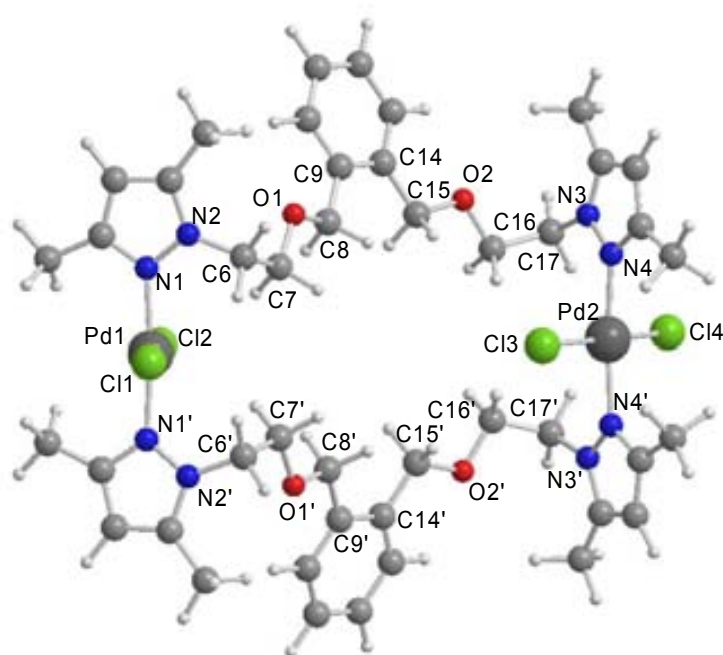


Figura 3.2.1.12 Conformero más estable (2B-V) para la especie 2B

De acuerdo con estos resultados, además del conformero correspondiente a la estructura de rayos X (2B-V), hay otros cuatro conformeros con energías más bajas. Como mínimo, estos cinco conformeros (del 2B-I al 2B-V) podrían coexistir en solución a temperatura ambiente.

Con la excepción de los conformeros 2B-III y 2B-IV, los reordenamientos de conformación (es decir, las interconversiones) entre ellos presentan altas barreras de energía, debido a las propias restricciones impuestas por la naturaleza del compuesto



### 3. Resultados y Discusión

dimérico **2B**; esta improbable interconversión entre conformeros tendría lugar a través de la ruptura del enlace metal-ligando (Pd-N), hecho energéticamente desfavorable. A partir del conformero 2B-I se ha optimizado una estructura en la que uno de los enlaces Pd-N se ha roto y su energía es 33.4 kcal mol<sup>-1</sup> por encima del 2B-I. Este valor puede dar una aproximación de la barrera de energía asociada a la interconversión entre estos conformeros.

En conclusión, estos conformeros no estarían en equilibrio en solución a temperatura ambiente. Estos resultados son compatibles con los complicados espectros de RMN de <sup>1</sup>H de las especies diméricas que se han comentado en apartados anteriores.

- *Estudios de estabilidad*

Finalmente se han llevado a cabo estudios de estabilidad de los compuestos **1-6**. En este apartado se estudia la conversión de los complejos diméricos a monoméricos (**B**→**A**). Este tipo de conversiones también se han descrito anteriormente en la bibliografía para sistemas similares<sup>218-220</sup>.

La conversión se ha estudiado en reflujo de CH<sub>3</sub>CN para obtener los productos termodinámicamente favorecidos en estas condiciones, que son los complejos monoméricos. A continuación se muestran los tiempos de conversión de los complejos **1-6** (tabla 3.2.1.15)

	<b>1B</b> → <b>1A</b>	<b>2B</b> → <b>2A</b>	<b>3B</b> → <b>3A</b>	<b>4B</b> → <b>4A</b>	<b>5B</b> → <b>5A</b>	<b>6B</b> → <b>6A</b>
Tiempo (h)	168	24	40	120	130	65

Tabla 3.2.1.15 Tiempos de conversión de los complejos **1-6**

Por otra parte, es importante destacar que la dimerización de los complejos monoméricos en THF no se ha observado. A modo de ejemplo, en la figura 3.2.1.13 se muestran los espectros de RMN de <sup>1</sup>H para el proceso de conversión del compuesto **1** (**1B**→**1A**):

### 3. Resultados y Discusión

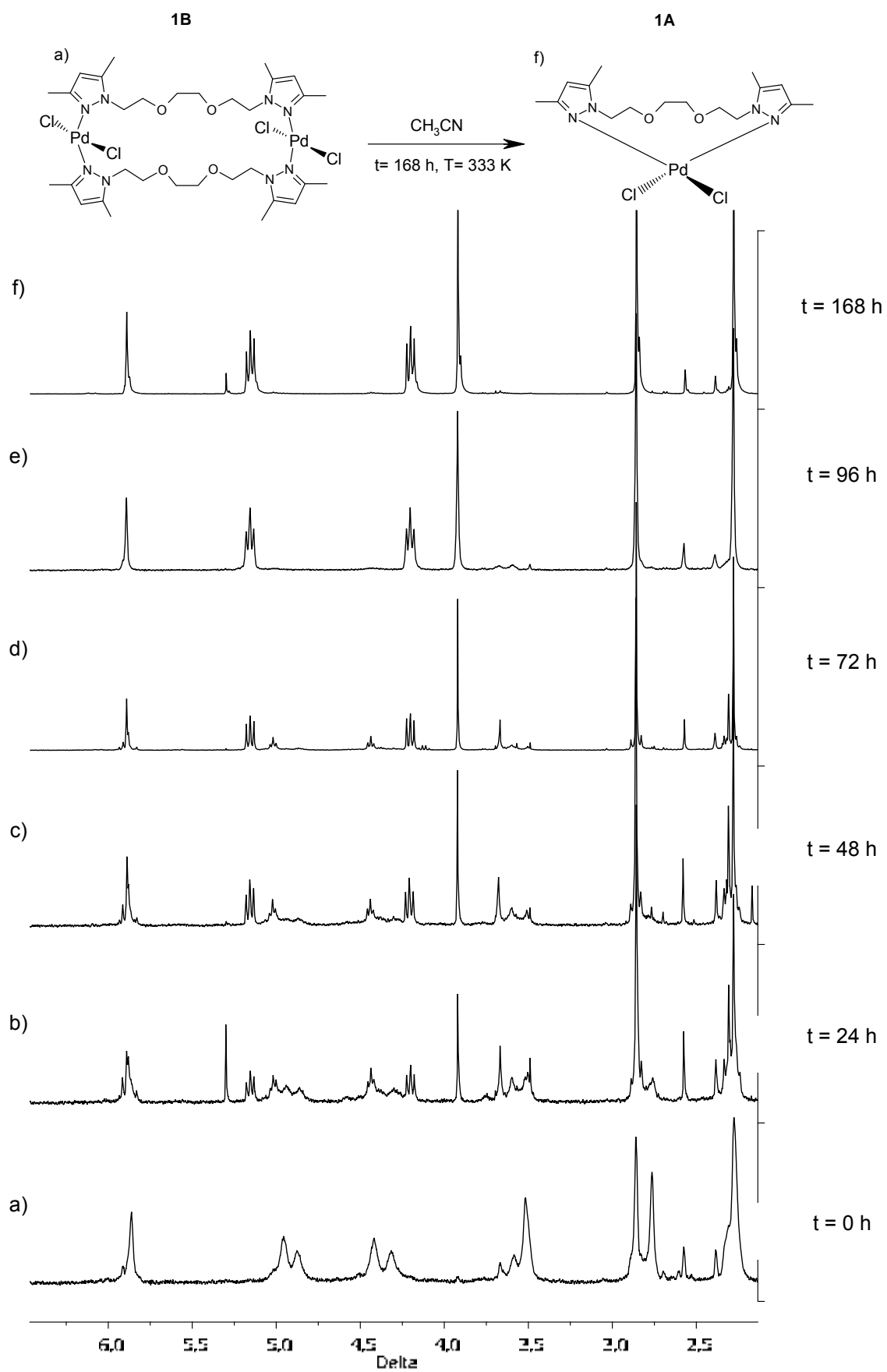


Figura 3.2.1.13 Espectros de RMN de de  $^1\text{H}$  del proceso de conversión del complejo  $1\text{B} \rightarrow 1\text{A}$

Además, los cálculos computacionales muestran que la dimerización de **2A** para formar **2B** es energéticamente favorable ( $\Delta E = -4.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), pero la entropía de esta reacción hace que el proceso sea, en global, termodinámicamente desfavorable a 25°C ( $\Delta G^\circ = +7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Todos los resultados obtenidos son consistentes con la descomposición de los dímeros para obtener los correspondientes monómeros.

#### 3.2.1.3 Resumen

- Se ha ensayado la reacción de los ligandos **L1-L6** con  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  utilizando la proporción 1metal/1ligando. Se ha podido determinar que el disolvente de síntesis es determinante en la obtención de los monómeros y los dímeros. Los complejos **1A-6A** se obtienen en acetonitrilo y el metal está coordinado al ligando **L** vía quelato  $\kappa^2\text{-N,N}$ . Sin embargo, los complejos diméricos se obtienen en tetrahidrofurano y el metal está coordinado a dos ligandos **L** vía bidentado puente  $\kappa^2\text{-N,N}$ .
- Todos los complejos obtenidos se han caracterizado por análisis elemental, conductividad, espectrometría de masas [ESI(+)], espectroscopia IR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y experimentos de RMN bidimensionales, homonucleares y heteronucleares. Además, se han resuelto las estructuras cristalinas por difracción de rayos X en monocristal de los complejos **1A**, **2A** y **2B**.
- Se ha realizado un estudio de RMN de difusión (DOSY) de la mezcla de los complejos (**A** y **B**) y se han determinado los valores de los coeficientes de difusión ( $D$ ) y los valores de los radios hidrodinámicos ( $R_H$ ). La relación entre los  $R_H$  de la mezcla indica que existen monómeros y dímeros. El  $R_H$  de los complejos **1A**, **2A** y **2B** concuerda con el valor del radio de su estructura cristalina ( $R_E$ ).

### 3. Resultados y Discusión

- Para poder entender los complicados espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de las especies diméricas se han llevado a cabo estudios computacionales. Éstos han permitido determinar que, para la especie **2B**, coexisten en solución varios conformeros no intercambiables a temperatura ambiente.
- Se ha llevado a cabo un estudio de estabilidad de dímeros y monómeros. En él se puede observar como la especie cinética es la forma dimérica y ésta, en las condiciones adecuadas, puede convertirse en la forma monomérica (especie termodinámica). El proceso a la inversa no se ha observado.

### **3.2.2 Complejos moleculares de Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pt(II) y Ni(II) con L1**



### 3. Resultados y Discusión

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de los complejos de Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pt(II) y Ni(II) con el ligando L1. Estos resultados se encuentran publicados en el artículo 2 así como en el artículo 3.

**Artículo 2:** *“Variable Coordination Behavior of New Hybrid Pyrazole Ligand: Synthesis and Characterization of Several Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Pt(II), and Ni(II) Complexes”*

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Teodor Parella, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros

Inorg. Chem. **2009**, 48, 8736–8750

**Artículo 3:** *“Synthesis, characterization and crystal structure of a novel two dimensional network formed by the reaction of a pyrazole ligand with nickel(II) ions”*

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros

Polyhedron **2010**, 29, 1083–1087





## 3.2.2 Complejos de Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pt(II) y Ni(II) con el ligando L1

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de los 5 complejos obtenidos con el ligando bis *N*-Pirazol, *O*-éter (**L1**) y Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pt(II) y Ni(II) como centros metálicos. Como más adelante se podrá comprobar, se ha demostrado que este ligando es uno de los más flexibles y versátiles puesto que se comporta como un ligando *NN*-bidentado (quelato o puente) o como un ligando *NOON*-tetradentado (ecuatorial o axial). Además, en las estructuras extendidas se han estudiado las interacciones intermoleculares del tipo C-H...X (X=O, N, o Cl/Cl').

## 3.2.2.1 Síntesis de los complejos 7 - 11

La reacción del ligando **L1** con  $MCl_2$  ( $M = Zn, Cd, Hg$ ), en etanol absoluto durante 2 horas, forma los complejos moleculares  $[MCl_2(L1)]$  ( $M = Zn$  (**7**),  $Cd$  (**8**), o  $Hg$  (**9**)). Sin embargo, para la síntesis del compuesto  $[PtCl_2(L1)]$  (**10**) se ha utilizado el  $K_2PtCl_4$  y como disolvente  $H_2O$  destilada. Finalmente, cuando el ligando **L1** reacciona con  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  se obtiene el compuesto  $[NiCl_2(L1)]$  (**11**). Este compuesto es altamente higroscópico. Todas estas reacciones se han llevado a cabo en una relación 1Metal/1Ligando y las reacciones llevadas a cabo en etanol contienen trietilortoformiato con la finalidad de eliminar moléculas de agua del medio (Figura 3.2.2.1).

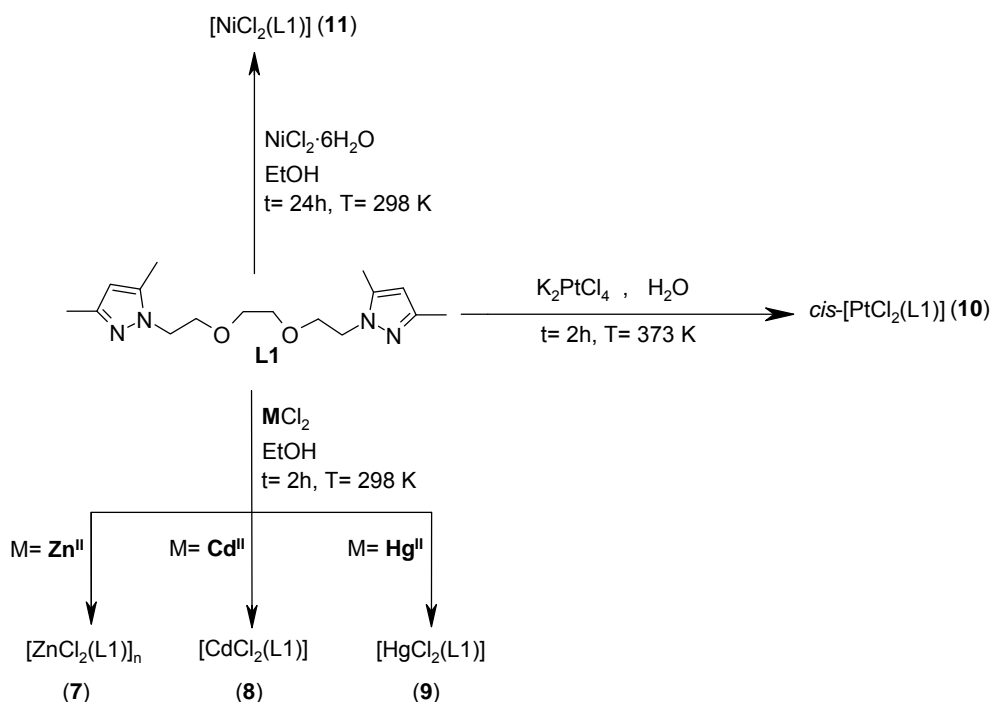


Figura 3.2.2.1 Síntesis de los complejos 7-11

## 3.2.2.2 Caracterización de los complejos 7-11

Los complejos **7-11** se han caracterizado por análisis elemental, espectrometría de masas, conductividad, espectroscopia de IR, y RMN 1D y 2D. Además, se ha determinado la estructura cristalina de los compuestos **7**, **8**, **10** y **11**. También se ha llevado a cabo un estudio de las estructuras extendidas debido a la presencia de enlaces intermoleculares. En la tabla 3.2.2.1 se muestran los rendimientos obtenidos.

	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
Rendimiento (%)	78	89	93	21	75

Tabla 3.2.2.1 Rendimiento de los complejos 7-11

Es de destacar el bajo rendimiento obtenido para el complejo **10**, rendimiento que hasta el momento no ha sido posible mejorar, a pesar de cambiar las condiciones sintéticas (reactivos, disolvente, tiempo, temperatura). El mejor rendimiento conseguido ha sido del 21 % en las condiciones sintéticas comentadas en esta memoria.

- *Análisis elemental*

Los análisis elementales de los compuestos **7-11** concuerdan con las fórmulas empíricas propuestas (tabla 3.2.2.2).

		%C	%H	%N
<b>7</b> $C_{16}H_{26}Cl_2N_4O_2Zn$	teórico	43.41	5.92	12.66
	experimental	43.40	5.85	12.62
<b>8</b> $C_{16}H_{26}Cl_2N_4O_2Cd$	Teórico	39.24	5.35	11.44
	experimental	39.17	5.55	11.31
<b>9</b> $C_{16}H_{26}Cl_2N_4O_2Hg$	teórico	33.25	4.53	9.69
	experimental	33.13	4.61	9.45
<b>10</b> $C_{16}H_{26}Cl_2N_4O_2Pt$	teórico	33.57	4.58	9.79
	experimental	33.45	4.69	10.01
<b>11</b> $C_{16}H_{26}Cl_2N_4O_2Ni$	teórico	44.08	6.01	12.85
	experimental	44.17	5.89	12.93

Tabla 3.2.2.2 Análisis elementales de los compuestos 7-11

- *Conductividad y Espectroscopia UV-Vis*

Los valores de conductividad molar de los complejos **7-10** en soluciones de  $10^{-3}$  M, en metanol, oscilan entre 21.4 y 37.2  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  (Tabla 3.2.2.3). Estos valores indican que se trata de compuestos no electrolitos, al ser inferiores a  $80 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  <sup>200</sup>.

	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
Conductividad ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	37.2	27.8	21.4	35.3	187.0

**Tabla 3.2.2.3** Conductividad de los complejos **7-11**

A diferencia del resto de complejos, el compuesto de Ni(II) (**11**) tiene un valor de conductividad en metanol de  $187.0 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , indicando una especie electrolítica del tipo 1:2 (valores entre 160 y  $220 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ). Sin embargo, este mismo compuesto presenta un valor de conductividad de  $29.5 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  en acetona, correspondiéndose con una especie no electrolítica (valores inferiores a  $100 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) <sup>200</sup>.

Se registraron los espectros UV-Vis del complejo **11**, en estos dos disolventes, con el fin de estudiar la geometría de estos compuestos en solución. El espectro registrado en metanol presenta dos bandas en la zona visible a 677 y 581 nm ( $\epsilon = 12$  y  $17 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , respectivamente). En el espectro registrado en acetona también aparecen dos bandas a 681 y 595 nm ( $\epsilon = 13$  y  $21 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , respectivamente). Todas estas bandas son típicas de los compuestos de Ni(II) octaédricos <sup>221,222</sup>.

En consecuencia, si se tienen en cuenta los datos de conductividad y espectroscopia UV-Vis, el entorno de coordinación alrededor del átomo de Ni(II) en acetona es  $[\text{NiN}_2\text{O}_2\text{Cl}_2]$  (**11**) mientras que, el entorno en metanol es  $[\text{NiN}_2\text{O}_4]^{2+}$  con los dos cloros esta vez, no coordinados al centro metálico (**11'**).

### 3. Resultados y Discusión

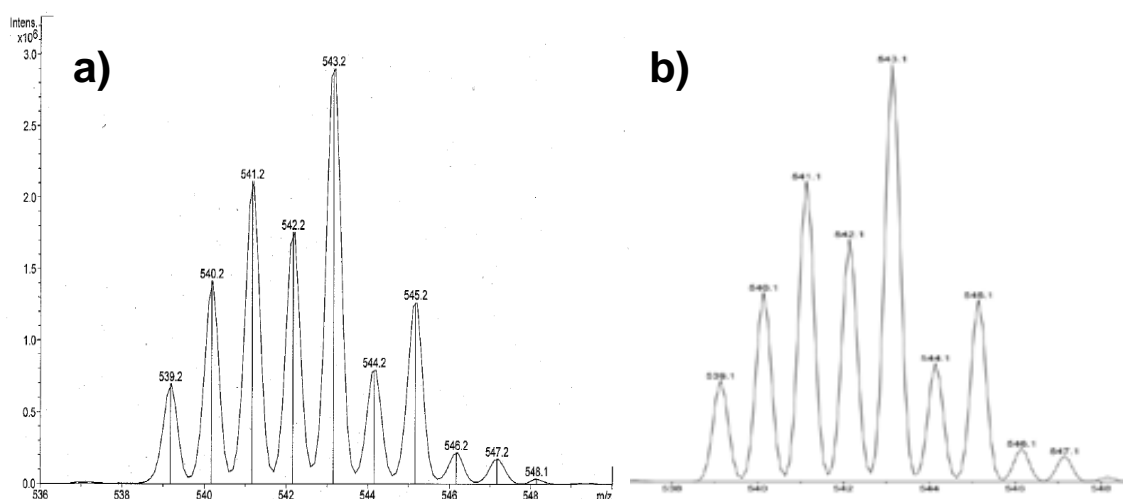
- *Espectrometría de masas*

Los espectros de masas ESI(+) de los compuestos **7-11** se han registrados en metanol. Los compuesto **7-9** y **11** presentan los picos correspondientes a la pérdida de un cloro  $[\text{MCl}(\text{L1})]^+$ , mientras que para el compuesto **10** se observa la señal correspondiente al fragmento  $[\text{MCl}_2(\text{L1})+\text{Na}]^+$  (tabla 3.2.2.4).

	( <i>m/z</i> )	Abundancia (%)	Asignación
<b>7</b>	407.0	100	$[\text{ZnCl}(\text{L1})]^+$
<b>8</b>	454.3	100	$[\text{CdCl}(\text{L1})]^+$
<b>9</b>	543.2	100	$[\text{HgCl}(\text{L1})]^+$
<b>10</b>	595.1	100	$[\text{PtCl}_2(\text{L1})+\text{Na}]^+$
<b>11</b>	399.1	100	$[\text{NiCl}(\text{L1})]^+$

**Tabla 3.2.2.4** Asignación de los espectros ESI(+) de los compuestos **7-11**

A modo de ejemplo se muestra el espectro de masas del compuesto **9**. Se puede observar el fragmento (a)  $[\text{HgCl}(\text{L1})]^+$  correspondiente a la pérdida de un cloro junto con (b) su distribución teórica prevista. Como se puede observar, la correlación entre espectro teórico y registrado es elevada (Figura 3.2.2.2)



**Figura 3.2.2.2** Espectros de Masas del compuesto **9**

- *Espectroscopia IR*

Los espectros de IR de los compuestos **7-11** se han registrado en KBr entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  y presentan las bandas características de los ligandos pirazólicos (tabla 3.2.2.5). En todos estos compuestos la señal más intensa corresponde a la banda  $\nu(\text{C-O-C})$  del grupo éter además de las bandas  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ ,  $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$ ,  $\nu(\text{C=C/C=N})_{\text{ar}}$ ,  $\delta(\text{C=C/C=N})_{\text{ar}}$ , y  $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$  perteneciente a los ligandos **L1-L6**<sup>198</sup>. En los espectros IR de estos compuestos no se observan diferencias significativas respecto a las bandas del ligando libre.

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) / Intensidad*				
	7	8	9	10	11
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3125 m	3125 m	3129 f	3128 f	3128 m
$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	2966 f 2875 m	2971 m 2878 m	2915 m 2863 m	2920 m 2878 m	2932 m 2891 m
$\nu(\text{C=C/C=N})_{\text{ar}}$	1553 f	1554 f	1550 m	1556 f	1554 f
$\delta(\text{C=C/C=N})_{\text{ar}}$	1423 f	1468 m	1468 f	1422 m	1465 m
$\nu(\text{C-O-C})$	1115 f	1097 f	1109 m	1114 f	1121 f
$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$	827 m	825 f	805 f	798 m	783 m

Tabla 3.2.2.5 Señales de los espectros de IR de los compuestos 7-11.

\* m=mediana y f=fuerte

A modo de ejemplo, se presenta en la figura 3.2.2.3 el espectro IR del compuesto **8**:

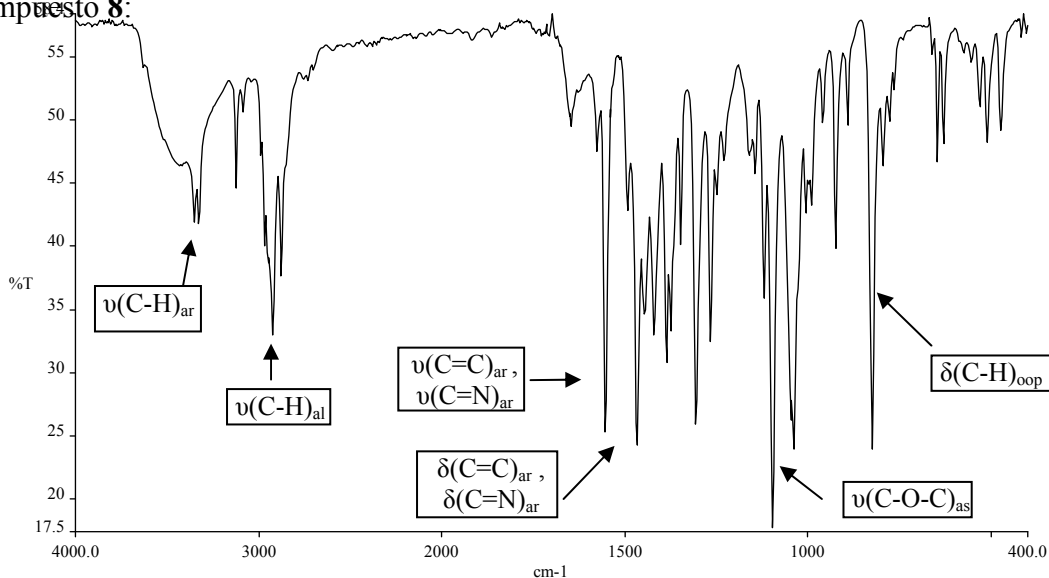


Figura 3.2.2.3 Espectro de IR del compuesto **8**

### 3. Resultados y Discusión

Además, el espectro IR en la zona de 600-100  $\text{cm}^{-1}$  también ha sido estudiado. Los compuestos **7-11** presentan bandas entre 512 y 478  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{M-N})$  confirmando, una vez más, la coordinación del  $\text{N}_{\text{pz}}$  del ligando al centro metálico (Tabla 3.2.2.6). En el caso del complejo de Pt(II) (**10**) y a diferencia del compuesto homólogo de Pd(II) explicado anteriormente (**1A**), la presencia de dos bandas atribuibles a la vibración  $\nu(\text{Pt-Cl})$ , indica que los ligandos cloro entorno al metal se encuentran en disposición *cis*<sup>201</sup>, como posteriormente se corrobora con la resolución de la estructura cristalina de este compuesto (figura 3.2.2.7).

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	7	8	9	10	11
$\nu(\text{M-N})$	485	492	487	512	478
$\nu(\text{M-Cl})$	---	---	---	340, 328	---

Tabla 3.2.2.6 Asignación del espectro de IR entre 600 y 100  $\text{cm}^{-1}$  de los compuestos **7-11**

- *Espectroscopia RMN*

Todos los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se han registrado en  $\text{CDCl}_3$ . En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **7-10** se puede observar que no presentan diferencias significativas respecto al ligando **L1** (Tabla 3.2.2.7). Los espectros de RMN del compuesto **11** no se han registrado ya que se trata de un compuesto paramagnético.

Para los compuestos **7-10**, en la zona de los protones pirazólicos aparece una única señal con multiplicidad de singulete, indicando la presencia de una sola especie en solución. Además, los protones correspondientes a la cadena alquílica  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , aparecen como tripletes y con unos valores de las constantes de acoplamiento que oscilan entre  $^3J_{\text{HH}} = 5.6 - 8.5$  Hz. Los protones de la cadena  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , al igual que en el compuesto **1A** aparecen como singuletes. Por último, a campos magnéticos más altos, aparecen los metilos del pirazol.

### 3. Resultados y Discusión

RMN <sup>1</sup> H	δ (ppm) / multiplicidad* / J (Hz)			
	7	8	9	10
<i>H</i> <sub>pz</sub>	5.95b (2H)	5.78s (2H)	5.92s (2H)	5.90s (2H)
<b>N-CH<sub>2</sub></b>	4.57ba(4H)	4.17t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.6	4.43t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.8	5.10t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.5
<b>CH<sub>2</sub>-O</b>	3.98ba(4H)	3.76t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.6	3.85t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =5.8	4.16t(4H) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =8.5
<b>O-CH<sub>2</sub></b>	3.73ba(4H)	3.48s(4H)	3.68s(4H)	3.88s(4H)
<b>CH<sub>3</sub><sub>pz</sub></b>	2.41ba (6H) 2.30ba (6H)	2.22s (12H)	2.34s (6H) 2.29s (6H)	2.79s (6H) 2.35s (6H)

**Tabla 3.2.2.7** Señales de los espectros de RMN <sup>1</sup>H de los compuestos 7-10.  
s=singulete, t=triplete, ba=banda ancha

En la figura 3.2.2.4 se muestra una gráfica con los espectros de RMN de los compuestos **7** (Zn), **8** (Cd) y el ligando libre **L1**. Sin embargo, en el compuesto de Zn (**7**), las señales de los protones etilénicos de la cadena OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O y los de las cadenas de NpzCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O aparecen a campos más bajos y en forma de banda ancha.

Una explicación a la diferencia en la posición y multiplicidad de las señales en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los complejos **7-10** podría ser debido a la diferencia de coordinación del ligando **L1** a los diferentes metales, Zn(II) (κ<sup>2</sup>-NN) o Cd(II) (κ<sup>4</sup>-NOON) que se observa en el estado sólido (figura 3.2.2.5 y 3.2.2.6). A pesar de ello, no se puede afirmar que el complejo **7** tenga, en solución, la misma estructura polimérica que en estado sólido.

### 3. Resultados y Discusión

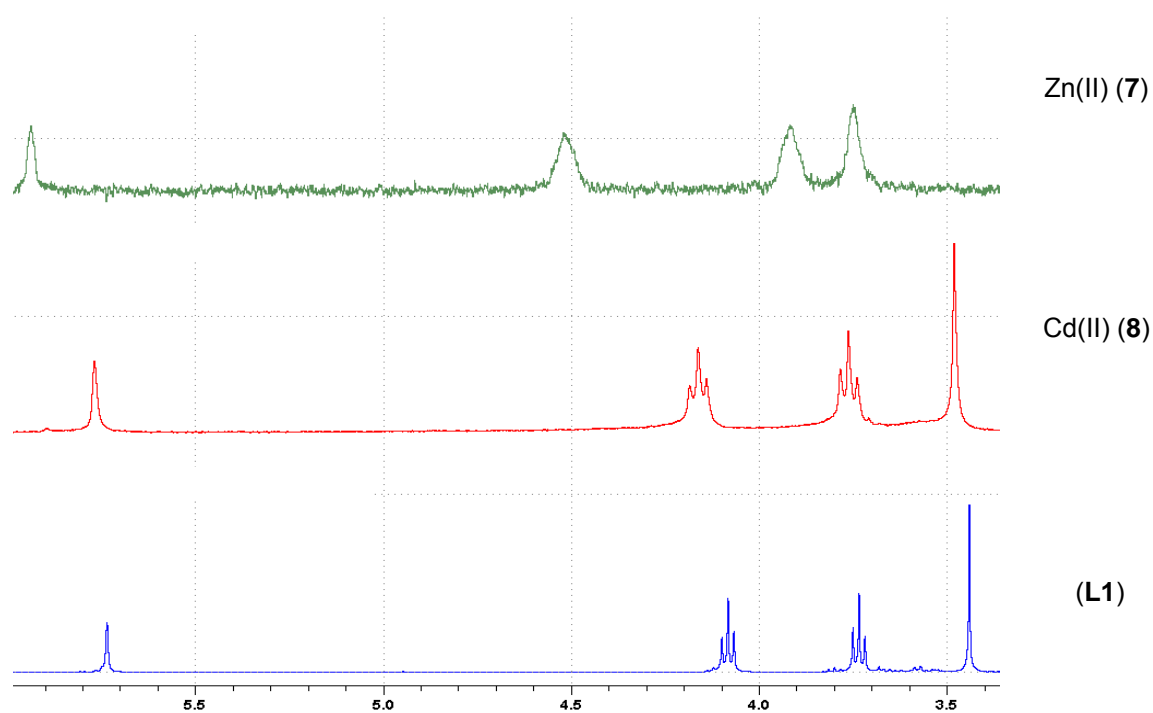


Figura 3.2.2.4 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos 7, 8 y L1

Las señales de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 7-10 se muestran en la tabla 3.2.2.8.

	7	8	9	10
$\text{C}_{\text{Pz}}$	153.6	149.1	148.9	150.1
	141.1	142.3	142.4	144.2
$\text{CH}_{\text{pz}}$	107.8	105.1	106.2	107.3
$\text{O-CH}_2$	71.1	69.8	71.7	70.8
$\text{CH}_2\text{-O}$	70.3	69.4	71.3	69.4
$\text{N-CH}_2$	48.3	47.7	46.3	48.9
$\text{CH}_{3\text{pz}}$	13.6	12.2	13.5	15.2
	11.6	10.1	11.2	12.9

Tabla 3.2.2.8 Señales de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos 7-10.



### 3. Resultados y Discusión

Entre  $\delta = 154$  y  $141$  ppm, se observan las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios del pirazol. Alrededor de  $\delta = 106$  ppm se encuentra la señal correspondiente al carbono del  $\text{CH}_{\text{pirazol}}$ . En la zona media, entre  $\delta = 72$  y  $46$  ppm, aparecen las señales correspondientes a la cadena  $\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{-O-CH}_2$  y, por último, entre  $\delta = 15$  y  $12$  ppm aparecen las señales de los carbonos de los metilos

Para los compuestos **8** y **9** se han registrado los espectros de RMN de  $^{113}\text{Cd}$  (complejo **8**) y  $^{199}\text{Hg}$  (complejo **9**) en  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $^{113}\text{Cd}$ ) o  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^{199}\text{Hg}$ ) a  $298$  K. Para el complejo **8** el espectro de RMN de  $^{113}\text{Cd}$  muestra solamente una banda ancha centrada a  $+501$  ppm, que indica la presencia de un complejo hexacoordinado en solución ( $\text{NC} = 6$ , dos átomos de Npz, dos átomos de O y dos átomos de Cl)<sup>105,223</sup>. Por su parte, el espectro de RMN de  $^{199}\text{Hg}$  del complejo de **9** muestra una banda centrada a  $-1373$  ppm, sugiriendo una coordinación similar a la del complejo **7**, es decir,  $\text{NC} = 4$ , dos Npz y dos átomos de Cl<sup>224</sup>.

- *Estructuras cristalinas de los compuestos 7, 8, 10 y 11'*

#### *[A] Estructura cristalina del compuesto $[\text{ZnCl}_2(\text{L1})]_n$ (7)*

Los cristales se obtuvieron a través de la cristalización de una mezcla en tetrahidrofurano/diclorometano (1:1) del complejo **7**. Este complejo (figura 3.2.2.5) presenta una estructura polimérica mostrando una cadena unidimensional neutra de unidades  $[\text{ZnCl}_2(\text{L1})]$  en la que el ligando **L1** enlaza formando puente entre los centros metálicos tetraédricos adyacentes de  $\text{Zn}(\text{II})$ . El entorno de coordinación alrededor del átomo de  $\text{Zn}(\text{II})$  está formado por dos átomos de nitrógeno pirazólicos y dos átomos de cloro.

La geometría entorno al  $\text{Zn}(\text{II})$  se describe como una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada, con ángulos que oscilan entre  $100.10(15)$  y  $117.67(7)^\circ$ . El núcleo  $[\text{ZnCl}_2(\text{Npz})_2]$  está presente en veintidós complejos descritos en el literatura pero ninguno de ellos presenta estructura polimérica<sup>213</sup>.

### 3. Resultados y Discusión

En la Tabla 3.2.2.9 se muestra una selección de los valores de distancias y ángulos de enlace más importantes. Las distancias de enlace Zn-Cl y Zn-Npz están de acuerdo con los valores encontrados en la literatura (2.188 - 2.373 y 1.945 - 2.172 Å, respectivamente); los ángulos N-Zn-N y Cl-Zn-Cl están dentro del rango esperado para los compuestos de Zn (II) con una geometría tetraédrica<sup>225-228</sup>.

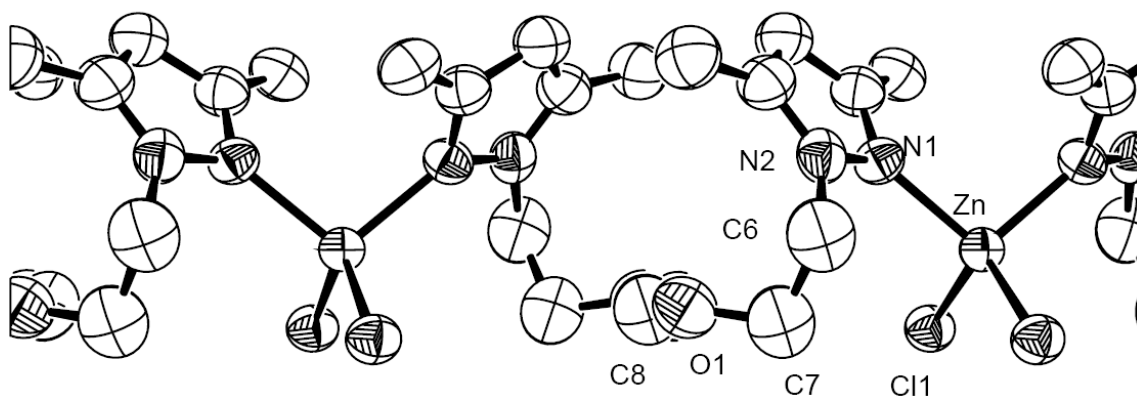


Figura 3.2.2.5 Estructura cristalina del compuesto 7

Es importante destacar que, en la estructura cristalina del compuesto 7, los centros metálicos de Zn(II) están conectados entre sí por el ligando L1 a través de un modo NN-bidentado puente en una cadena 1D en la cual, la distancia entre los átomos adyacentes de Zn es de 9.523 Å.

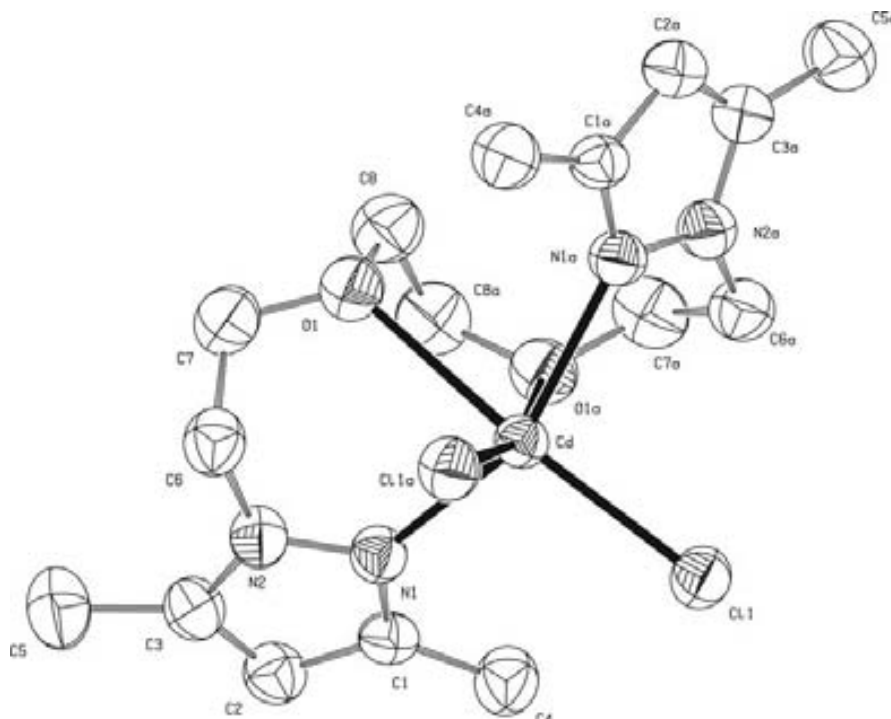
#### [B] Estructura cristalina del compuesto [CdCl<sub>2</sub>(L1)] (8)

Los cristales se obtuvieron a través de la cristalización de una mezcla en tetrahidrofurano/diclorometano (1:1) del complejo 8. Contrariamente a lo encontrado para el compuesto 7, cuando el ligando L1 reacciona con Cd(II), se obtiene un compuesto monomérico (8). Su estructura se compone de unidades discretas y neutras de [CdCl<sub>2</sub>(L1)] (Figura 3.2.2.6). El átomo de cadmio está coordinado a: dos átomos de cloro en disposición *cis*, dos átomos de nitrógeno pirazólico en *trans* y dos átomos de oxígeno del grupo éter en *cis*. Los cristales se obtuvieron a través de la cristalización de una mezcla en tetrahidrofurano/diclorometano (1:1) del complejo 8.

El ligando L1 está coordinado al centro metálico en un modo  $\kappa^4$ -NOON enlazándose al Cd(II) a través de los dos átomos de nitrógeno pirazólicos y los dos

### 3. Resultados y Discusión

átomos de oxígeno, para formar dos anillos de seis miembros y un anillo de cinco miembros. El centro metálico, que adopta una geometría de coordinación octaédrica altamente distorsionada, presenta unos ángulos de enlace que oscilan entre  $99.39^\circ$  y  $144.76^\circ$ . Estos ángulos se desvían significativamente de  $90^\circ$  o  $180^\circ$ , presumiblemente debido a las restricciones provocadas por la quelatación del ligando **L1** en modo tetradentado.



**Figura 3.2.2.6** Estructura cristalina del compuesto **8**

El núcleo  $[\text{CdCl}_2(\text{Npz})_2\text{O}_2]$  no está presente en la literatura<sup>213</sup>; sin embargo el núcleo  $[\text{CdCl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$  está presente en cinco complejos<sup>229-233</sup>. Como se muestra en la tabla 3.2.2.9, las distancias Cd-O ( $2.658(2)$  Å) son significativamente mayores que las distancias Cd-N ( $2.3111(19)$  Å).

Una vez descritas las estructuras de Zn(II) y Cd(II) con el mismo ligando, **7** y **8**, es interesante destacar que en la bibliografía se observa que existen diferencias importantes entre las geometrías tetraédrica/octaédrica con Zn(II) y Cd(II) (ambos cationes tiene configuración electrónica  $d^{10}$ ). Cuando se trata de Zn(II) como centro metálico, la geometría más habitual es la tetraédrica (67/33), mientras que, la geometría octaédrica es el más común cuando el centro metálico es Cd(II) (34/66). En general, este

hecho se explica por el diferente tamaño que presentan estos átomos (radio iónico: 74 ppm Zn(II) y 97 ppm Cd(II)<sup>234,235</sup>.

**[C] Estructura cristalina del compuesto [PtCl<sub>2</sub>(L1)] (10)**

La estructura cristalina del complejo **10** se compone de moléculas monoméricas *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(L1)] (Figura 3.2.2.7) y de una molécula de tetrahidrofurano. Los cristales se obtuvieron a través de la cristalización en tetrahidrofurano/diclorometano (1:1) del complejo **10**. El entorno del átomo de Pt(II) se compone de dos átomos de cloro en disposición *cis* y dos átomos de nitrógeno de los anillos pirazólicos. El platino tiene una geometría planocuadrada con una ligera distorsión tetraédrica; la desviación que presenta respecto al plano (0.008 Å) es similar a la del compuesto homólogo de Pd(II) (**1A**) (0.009 Å).

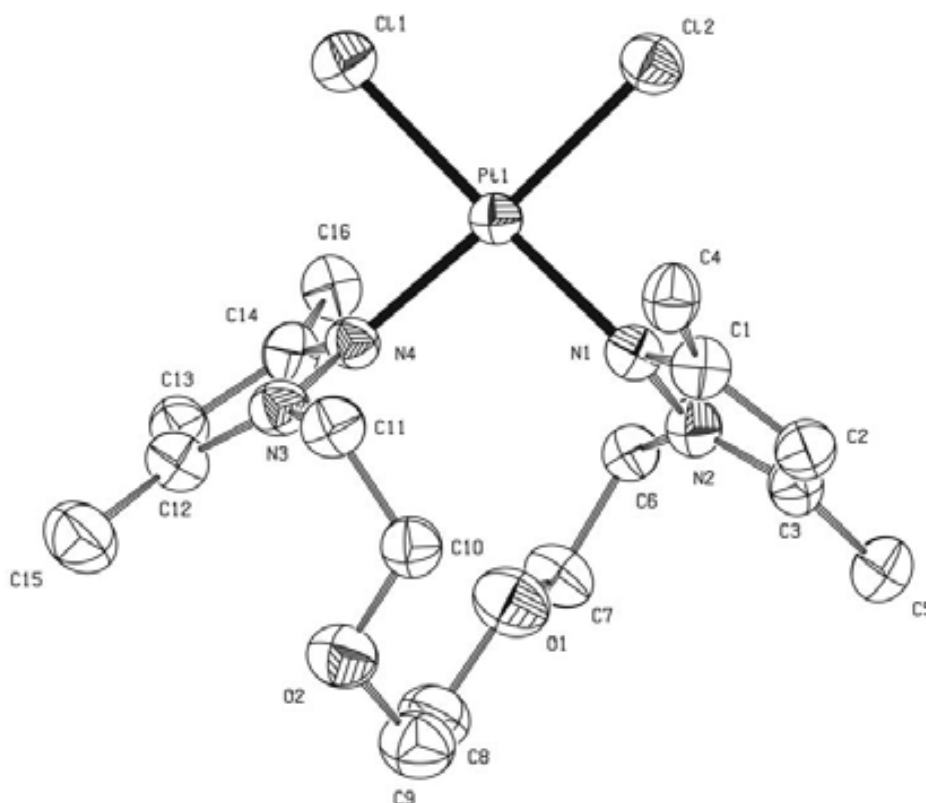


Figura 3.2.2.7 Estructura cristalina del compuesto **10**

La principal diferencia entre los complejos **1A** (Pd) y **10** (Pt) se basa en la disposición de los átomos de cloro: en el complejo **1A** los dos átomos de cloro se encuentran en disposición *trans* mientras que en el complejo **10** los dos átomos de cloro

### 3. Resultados y Discusión

están en disposición *cis*. Esta diferencia en la disposición de los átomos de cloro entre los complejos de Pd(II) y Pt(II) con ligandos similares, ya se había observado previamente en el literatura y, en general, se explica por la mayor labilidad de los enlaces en los compuestos de Pd(II) en comparación con los de Pt(II)<sup>129, 130, 236</sup>.

El núcleo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Npz)<sub>2</sub>] está presente en ocho complejos descritos en la literatura pero sólo uno de ellos presenta un ligando bidentado quelato; se trata del complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(LA)] (LA= bis[2-(3,5-dimetil-1H-pirazol-1-il)etil]éter<sup>148</sup>. Las distancias de enlace Pt-Cl (2.3001(13) y 2.3142(13) Å), son típicas de los compuestos de platino planocuadrados (2.276 - 2.313 Å). Sin embargo, las distancias del enlace Pt-Npz (2.040(4) y 2.023(3) Å) son mayores que las descritas en la bibliografía (1.935 y 2.032 Å) (tabla 3.2.2.9)<sup>213</sup>.

Los ángulos N-Pt-N y Cl-Pt-Cl también han sido comparados. Es interesante destacar que, en la mayoría de los casos, el ángulo Cl-Pt-Cl es más grande que el ángulo N-Pt-N, a menudo por más de 2°<sup>213</sup>. Sin embargo, en la estructura **10**, el ángulo N-Pt-N es claramente más grande, probablemente debido al efecto quelato del ligando **L1**.

Por otro lado, al igual que se ha observado con el complejo de paladio (**1A**), el centro metálico no interactúa con el átomo de oxígeno del grupo éter (Pt...O = 4.074(2) y 5.089(2) Å. Así, el ligando **L1** adopta claramente un modo de enlace κ<sup>2</sup>-NN tanto en **1A** como en **10**.

#### **[D] Estructura cristalina del compuesto [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(L1)]Cl<sub>2</sub> (**11'**)**

Los cristales del compuesto [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(L1)]Cl<sub>2</sub> (**11'**) se obtuvieron por recristalización en una mezcla de tetrahidrofurano/diclorometano (1:1) del complejo **11**. Los análisis de rayos X indican que, contrariamente a lo que se ha encontrado para los complejos **7-10**, **11'** es un compuesto iónico.

La estructura cristalina del complejo **11'** se compone de un catión de [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(L1)]<sup>2+</sup> y dos aniones cloruro fuera de la esfera de coordinación (Figura 3.2.2.8). En el catión, el átomo de níquel está coordinado a dos átomos de nitrógeno pirazólico, dos átomos de oxígeno del grupo éter y los otros dos sitios de coordinación

### 3. Resultados y Discusión

axiales están ocupados por dos moléculas de agua. En el plano ecuatorial, los átomos de nitrógeno y de oxígeno están en disposición *cis*.

De la misma manera que en el complejo **8** (Cd), en el complejo **11'** el ligando **L1** está coordinado de modo tetradentado  $\kappa^4$ -NOON, pero con una disposición planar en el plano ecuatorial del catión metálico.

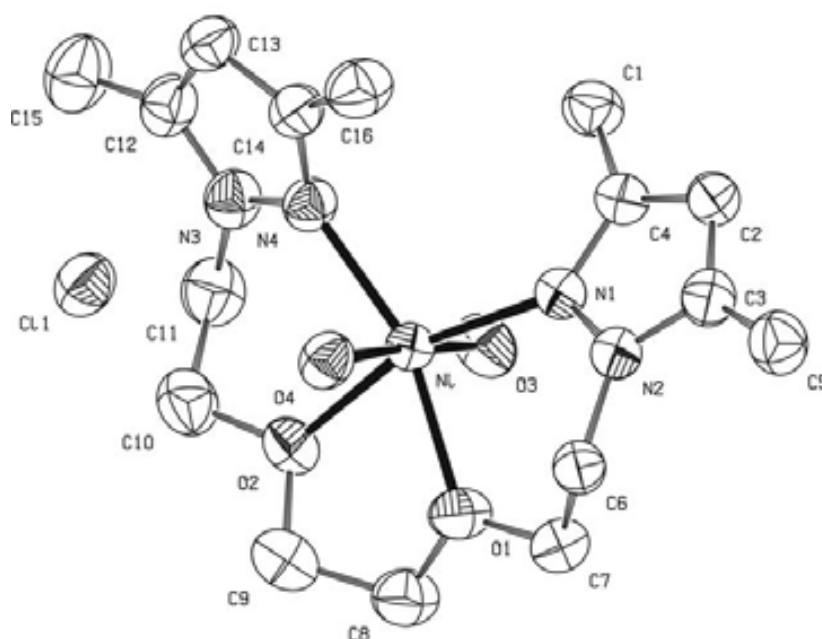


Figura 3.2.2.8 Estructura cristalina del compuesto **11'**

El centro metálico, que adopta una geometría de coordinación octaédrica distorsionada, tiene ángulos de enlace que varían entre  $75.38^\circ$  y  $175.00^\circ$ . Estos ángulos se desvían significativamente de  $90^\circ$  y  $180^\circ$ , respectivamente. A pesar de ello, la distorsión de este octaedro es inferior a la del complejo **8** (Cd).

El núcleo  $[\text{Ni}(\text{Npz})_2\text{O}_4]$  está presente en doce estructuras descritas en la literatura<sup>213</sup>; sin embargo, el núcleo  $[\text{Ni}(\text{Npz})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  sólo está presente en tres complejos<sup>218-220</sup>. Las distancias Ni-O ( $2.054(2) - 2.101(2) \text{ \AA}$ ) son del mismo orden que las distancias Ni-N ( $2.072(2) - 2.087(2) \text{ \AA}$ ) y son similares a los valores descritos en la bibliografía (tabla 3.2.2.9). En la tabla 3.2.2.9 se presentan las distancias y ángulos de enlace más importantes de los compuestos **7**, **8**, **10** y **11'**.

### 3. Resultados y Discusión

	7 (Zn)	8 (Cd)	10 (Pt)	11' (Ni)
M – N (1)	2.045(3)	2.3111(19)	2.040(4)	2.071(2)
M – N (4)	2.045(3)	2.3111(19)	2.023(3)	2.087(2)
M – Cl (2)	2.2574(15)	2.5090(8)	2.3142(13)	---
M – Cl (1)	2.2574(15)	2.5090(8)	2.3001(13)	---
M – O (1)	---	2.6581(13)	---	2.101(2)
M – O (2)	---	---	---	2.092(2)
M – O (3)	---	---	---	2.052(2)
M – O (4)	---	---	---	2.063(2)
N (1) – M – N (4)	100.10(15)	144.76(8)	96.59(13)	107.38 (8)
N (1) – M – Cl (2)	117.67(7)	99.47(5)	87.71(10)	---
N (4) – M – Cl (2)	104.32(8)	103.12(5)	174.59(10)	---
N (1) – M – Cl (1)	104.32(8)	103.12(5)	176.59(9)	---
N (4) – M – Cl (1)	117.67(7)	99.47(5)	85.77(10)	---
Cl (2) – M – Cl (1)	112.69(7)	99.39(4)	90.09(5)	---
N (4) – M – O (1)	---	73.78(4)	---	161.57(8)
N (4) – M – O (2)	---	76.71(5)	---	90.14(9)
O (4) – M – O (1)	---	---	---	92.75(8)
O (4) – M – O (2)	---	---	---	82.30(9)
O (2) – M – O (1)	---	66.62(3)	---	75.38(9)
N (1) – M – O (4)	---	---	---	89.43(9)
N (4) – M – O (4)	---	---	---	96.59(9)
N (1) – M – O (3)	---	---	---	94.81(9)
N (4) – M – O (3)	---	---	---	84.71(8)
O (4) – M – O (3)	---	---	---	175.00(9)
Cl (2) – M – O (1)	---	96.99(3)	---	---
Cl (2) – M – O (2)	---	163.61(4)	---	---

**Tabla 3.2.2.9** Selección de distancias y ángulos de enlace para los compuestos 7, 8, 10 y 11'

- *Estudio de las estructuras extendidas*

Para los compuestos **7**, **8**, **10** y **11'** también se ha realizado un estudio de sus estructuras extendidas. Además de los bien conocidos y comunes enlaces de hidrógeno C-H...N / O / S, la existencia de los enlaces intermoleculares C-H...Cl, en general, y de las interacciones relacionadas con los enlaces M-Cl, en particular, han sido estudiados profundamente en los últimos tiempos. Estas interacciones han demostrado que desempeñan un papel decisivo en las estructuras supramoleculares definitivas de los sólidos<sup>164, 165, 237, 238</sup>.

En la tabla 3.2.2.10 se recogen los parámetros de las interacciones intermoleculares de los compuestos **7**, **8**, **10** y **11'**.

	D-H...A	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
<b>7</b> (Zn)	C (5)-H (5A) ... O (1)	2.565	3.340	137.96
<b>8</b> (Cd)	C (5)-H (5B) ... N (2)	2.669	3.588	160.75
	C (6)-H (6A) ... Cl (1)	2.880	3.604	132.11
	C (8)-H (8A) ... Cl (1)	2.773	3.718	164.91
<b>10</b> (Pt)	C (6)-H (6B) ... Cl (1)	2.892	3.852	170.54
	C (11)-H (11A) ... Cl (2)	2.776	3.695	158.33
	C (13)-H (13) ... O (3)	2.654	3.582	174.94
	C (20)-H (20B) ... Cl (1)	2.859	3.744	153.07
<b>11'</b> (Ni)	C (1)-H (1B) ... Cl (2)	2.820	3.596	138.62
	C (6)-H (6A) ... Cl (2)	2.641	3.484	145.57
	C (6)-H (6B) ... Cl (1)	2.785	3.572	138.68

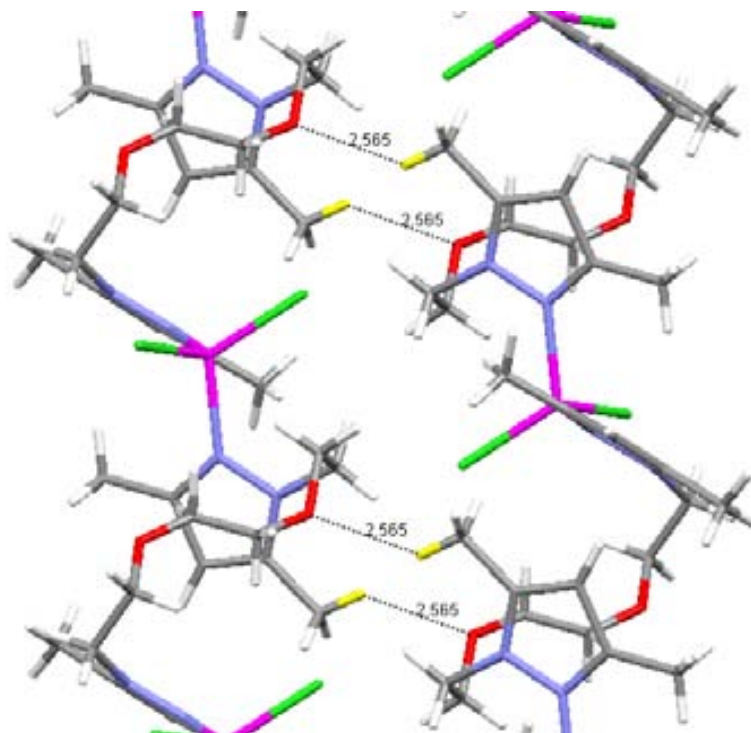
**Tabla 3.2.2.10** Parametros de las interacciones de enlace C-H...X (X = O, N o Cl/Cl') para los compuestos **7**, **8**, **10** y **11'**



### 3. Resultados y Discusión

La estructura extendida del compuesto **7** (Zn) está formada por cadenas anti-paralelas de unidades de  $[\text{ZnCl}_2(\text{L1})]$  (figura 3.2.2.9a), donde las interacciones C-H $\cdots$ O (2.565 Å) constituyen una red 2D en zig-zag. Sin embargo, en la estructura cristalina del complejo **8** (Cd) se observa que, el átomo de oxígeno no juega ningún papel en este tipo de interacciones, probablemente, debido a su participación en la coordinación al centro metálico. En este caso, las interacciones más importantes son C-H $\cdots$ N (2.669 Å) y C-H $\cdots$ Cl (2.773 Å) (Figura 3.2.2.9b).

a)



b)

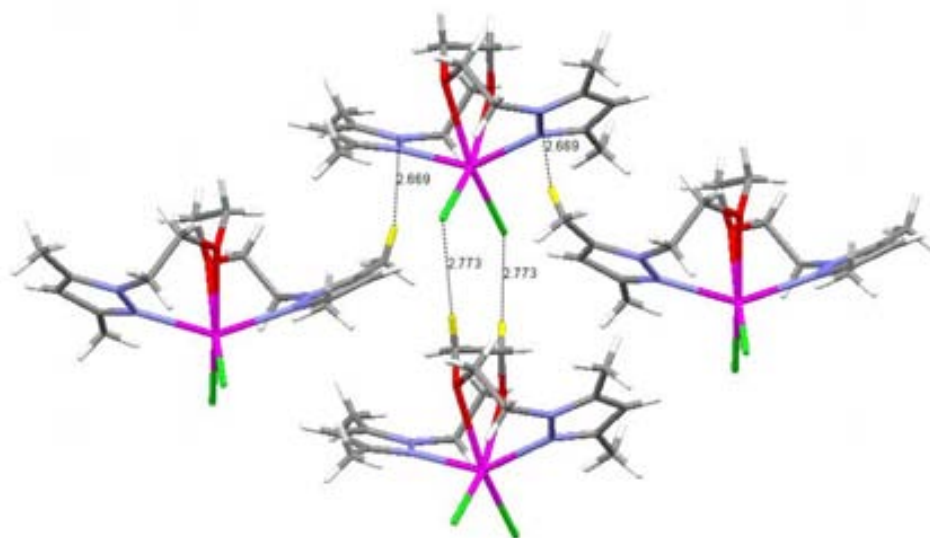
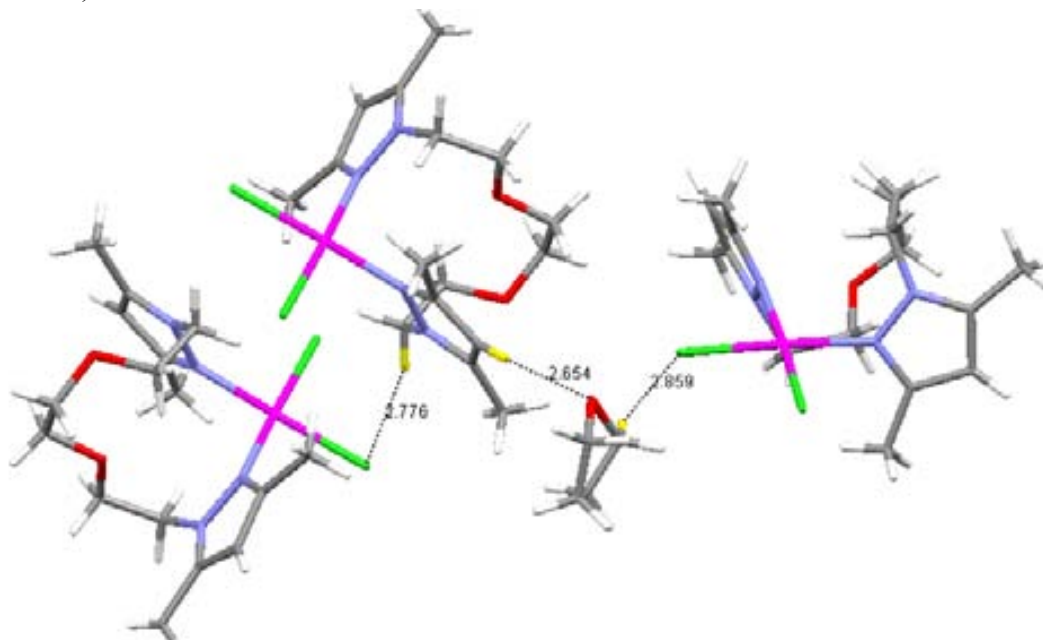


Figura 3.2.2.9 Interacciones intermoleculares de los compuestos a) **7** y b) **8**

### 3. Resultados y Discusión

Por otro lado, para el complejo **10** (Pt), las interacciones principales son C-H...Cl-M (2.776 a 2.859 Å) (Figura 3.2.2.10) que, como se mencionó anteriormente, se están convirtiendo en una área de rápido desarrollo de la química supramolecular. Además, la molécula de tetrahidrofurano también participa con una interacción C-H...O (2.564 Å).

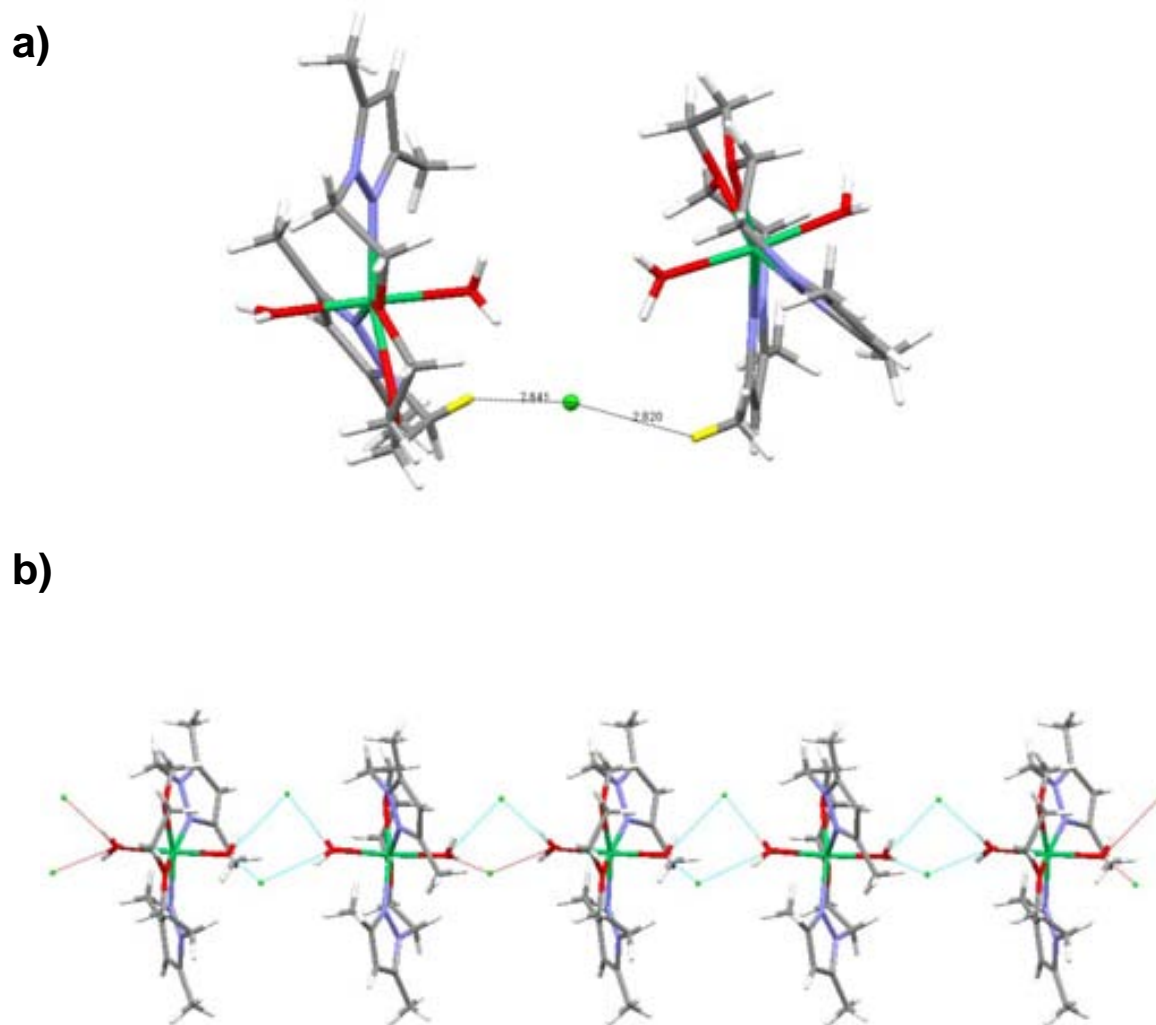


**Figura 3.2.2.10** Interacciones intermoleculares del compuesto **10**

Por último, en el compuesto iónico **11'**, los cationes están enlazados por cuatro enlaces de hidrógeno O-H...Cl (Tabla 3.2.2.11). Si se observa detenidamente su estructura cristalina, cada anión cloruro participa en dos enlaces de hidrógeno, formando puentes entre las moléculas de agua coordinada. Este modelo define cadenas infinitas y paralelas al vector cristalográfico *c* (Figura 3.2.2.11a). Además de estos enlaces de hidrógeno mencionados, hay otras nuevas interacciones del tipo C-H...Cl (2.641 a 2.820 Å) (figura 3.2.2.11b).

	D-H	D...A	A...H	D-H...A	Código de simetría
O (3)-H (10)...Cl (1)	0.80 (4)	3.071 (3)	2.33 (4)	155 (4)	
O (3)-H (20)...Cl (2)	0.81 (4)	3.071 (3)	2.28 (4)	167 (4)	$x, -1 + y, z$
O (4)-H (30)...Cl (1)	0.80 (3)	3.097 (3)	2.33 (5)	163 (3)	$x, -y, -\frac{1}{2} + z$
O (4)-H (40)...Cl (2)	0.92 (5)	3.196 (3)	2.32 (5)	160 (4)	$x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$

**Tabla 3.2.2.11** Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno del compuesto **11'**



**Figura 3.2.2.11** a) Interacciones intermoleculares y b) enlaces de hidrógeno del compuesto **11'**

Para los complejos **7**, **8**, **10** y **11'** las interacciones intermoleculares del tipo C-H...Cl se han clasificado como “interacciones intermedias” (2.52 a 2.95 Å) (la suma de los radios de van der Waals para H y Cl = 2.95 Å)<sup>164</sup>.

## 3.2.2.3 Complejo de Ni(II) con el ligando Hdmpz

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización del complejo supramolecular obtenido con el ligando 3,5-dimetilpirazol (**Hdmpz**) y Ni(II) como centro metálico, se trata del compuesto  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**12**). Este compuesto no era uno de los objetivos del presente trabajo y apareció como un subproducto en la síntesis del compuesto de Ni(II) **11**. Este compuesto, ha demostrado tener unas interesantes características derivadas de su estructura, como se comentará más adelante.

3.2.2.4.1 Síntesis del complejo  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 

La reacción del ligando **Hdmpz** con  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en una proporción Metal/Ligando 1:2, en etanol absoluto durante 24 horas, forma el complejo de color verde  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**12**) con un rendimiento del 86 %.

3.2.2.4.2 Caracterización del Complejo **12**

Este compuesto ha sido caracterizado por análisis elemental, espectrometría de masas, y espectroscopia de IR y UV-Visible. Además, se ha determinado la estructura en estado sólido mediante difracción de Rayos X y también se ha realizado un estudio de la estructura extendida debido a la presencia de interacciones intermoleculares.

- *Análisis elemental*

El análisis elemental de este compuesto, concuerda con la fórmula estequiométrica propuesta a partir de su fórmula empírica (tabla 3.2.2.4.1).

		%C	%H	%N
<b>12</b> $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{NiO}_2$	teórico	33.56	5.63	15.65
	experimental	33.23	5.90	15.76

Tabla 3.2.2.4.1 Análisis elemental del compuesto **12**

- *Conductividad*

Los valores de conductividad molar del complejo **12**, en soluciones de concentración aprox.  $10^{-3}$  M, dependen del disolvente en el cual se mida (Tabla 3.2.2.4.2). Cuando la medida se realiza en metanol, el valor de la conductividad molar es de  $171 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , indicando claramente que se trata de un compuesto electrolito del tipo 1:2. Sin embargo, cuando se realiza la medida en acetona, se obtiene un valor de  $14 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , tratándose de un compuesto no electrolito.

	<i>Metanol</i>	<i>Acetona</i>
<b>Conductividad</b> <b>(<math>\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}</math>)</b>	171	14

**Tabla 3.2.2.4.2** Conductividad del complejo **12**

Debido a este diferente comportamiento se ha estudiado el carácter del compuesto **12** en diferentes medios (metanol y acetona). En consecuencia, se registraron los espectros de UV-Vis del complejo **12** en estos dos disolventes con el fin de estudiar la geometría de estos compuestos en solución. El espectro registrado en metanol presenta dos bandas en la zona visible a 682 y 412 nm ( $\epsilon = 30$  y  $91 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , respectivamente). En el espectro registrado en acetona, también aparecen dos bandas a 568 y 553 nm ( $\epsilon = 24$  y  $21 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , respectivamente). La presencia de estas bandas d-d, asignadas a las transiciones  ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  y  ${}^3T_{1g}(P)$  sugieren un entorno octaédrico alrededor del átomo de Ni(II) en el complejo<sup>239</sup>. Todas estas observaciones probablemente indican que el metanol es capaz de inducir un reordenamiento estructural del complejo y los aniones cloruro quedan fuera del entorno de coordinación del átomo de níquel en solución.

En consecuencia, si tenemos en cuenta los datos de conductividad y los espectros UV-Vis, el entorno alrededor del átomo de Ni(II) en acetona, es  $[\text{NiN}_2\text{O}_2\text{Cl}_2]$  (**12**) mientras que, el entorno en metanol es  $[\text{NiN}_2\text{O}_4]^{2+}$  con los dos cloros, esta vez, no coordinados al centro metálico (**12'**). Es importante destacar que este comportamiento se ha observado previamente con el compuesto de Ni(II) obtenido con el ligando **L1** (**11**).

### 3. Resultados y Discusión

- *Espectrometría de masas*

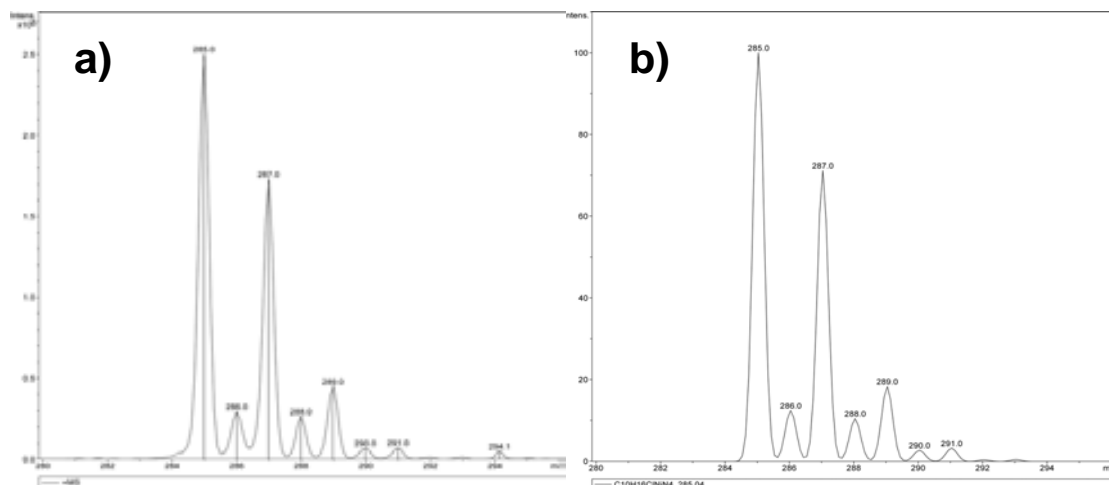
Los picos correspondientes a los espectros de masas ESI(+) del compuesto **12**, registrados en metanol y acetona, se presentan en la tabla 3.2.2.4.3

<b>12</b>	<b>(m/z)</b>	<b>Abundancia (%)</b>	<b>Asignación</b>
<b>Metanol</b>	381.1	67	$[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{Na}]^+$
	285.0	100	$[\text{NiCl}(\text{Hdmpz})_2]^+$
<b>Acetona</b>	345.0	100	$[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2 + \text{Na}]^+$

**Tabla 3.2.2.4.3** Asignación de los espectros ESI(+) del compuesto **12**

Es interesante observar que en el espectro de masas registrado en acetona, los dos iones cloruro siguen coordinados al centro metálico, dando una idea de la tendencia/comportamiento de estos ligandos en acetona. Estos datos están en concordancia con los encontrados en los espectros UV-Vis.

A modo de ejemplo se muestran los espectros de masas del compuesto **12** en diferentes disolventes. En metanol (figura 3.2.2.4.1) se puede observar el fragmento (a)  $[\text{NiCl}(\text{Hdmpz})_2]^+$  correspondiente a la pérdida de un cloro y dos moléculas de agua junto con (b) su distribución teórica prevista. Sin embargo, en acetona (figura 3.2.2.4.2), se puede observar el fragmento (a)  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2 + \text{Na}]^+$  correspondiente a la pérdida de dos moléculas de agua junto con (b) su distribución teórica prevista. La correlación entre los espectros teóricos y los registrados es elevada.



**Figura 3.2.2.4.1** Espectros de Masas del compuesto **12** en metanol

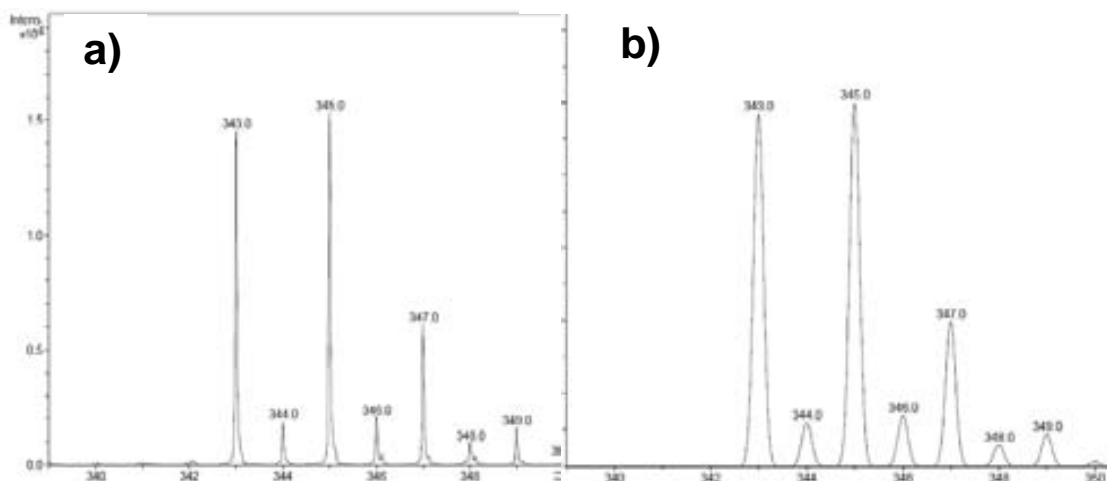


Figura 3.2.2.4.2 Espectros de Masas del compuesto **12** en acetona

- **Espectroscopia IR**

El espectro de IR se ha registrado en KBr entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  y presenta las bandas características del ligando pirazólico (tabla 3.2.2.4.4). En este espectro, la señal más intensa corresponde a la banda  $\nu(\text{O-H})$  de las moléculas de agua coordinadas al metal además de las bandas  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ ,  $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ ,  $\delta(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ , y  $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$  pertenecientes al ligando **Hdmpz**.

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) / Intensidad*
$\nu(\text{O-H})$	3257 f
$\nu(\text{N-H})$	3142 m
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3113 m
$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	2925 f
$\delta(\text{O-H})$	1612 m
$\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$	1570 f
$\delta(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$	1420 f
$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$	787 m

Tabla 3.2.2.4.4 Señales del espectro de IR del compuesto **12**.

\* m=mediana y f=fuerte

En la figura 3.2.2.4.3 se presenta el espectro IR del compuesto **12**:

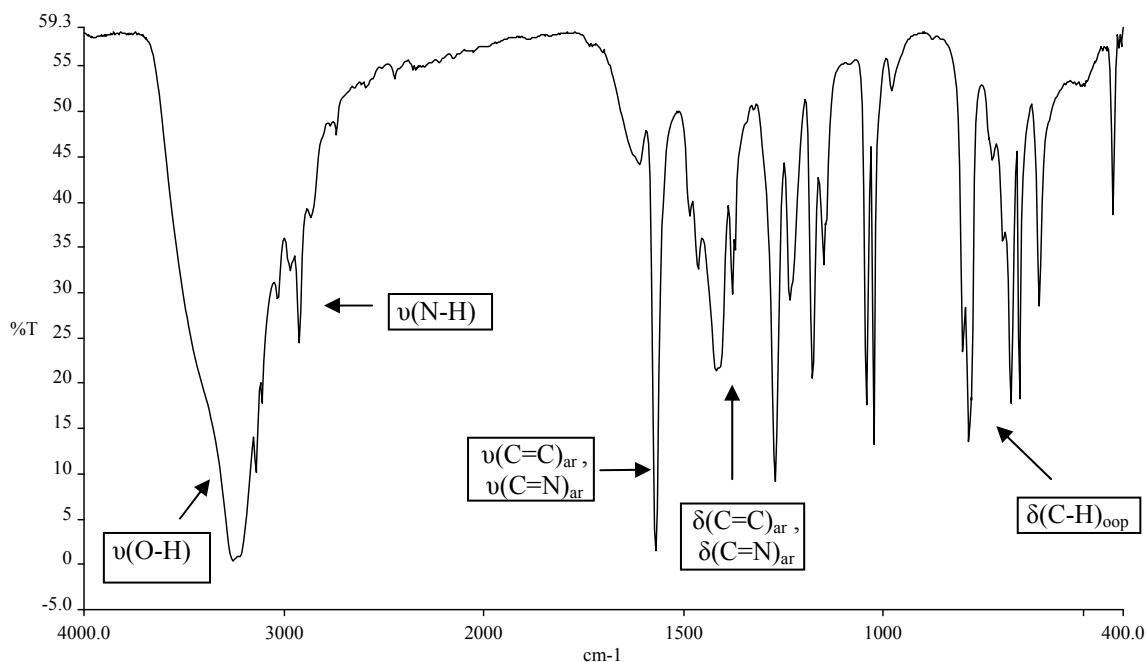


Figura 3.2.2.4.3 Espectro de IR del compuesto **12**

Un hecho remarcable es la presencia de la banda de tensión  $\nu(\text{N-H})$  en el espectro IR a  $3142\text{ cm}^{-1}$ ; la cual probablemente indica, tanto por su forma como por su posición, la presencia de enlaces de hidrógeno del tipo  $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ <sup>240</sup>. La posición de la banda  $\nu(\text{N-H})$  a frecuencias más bajas respecto al ligando **Hdmpz** libre ( $3478\text{ cm}^{-1}$ ) ha sido considerado por muchos autores como una evidencia de la formación de estos enlaces intermoleculares en los complejos con ligandos pirazólicos<sup>241</sup>.

Por otro lado, también se observa una banda intensa y bien definida a  $3257\text{ cm}^{-1}$ , la cual ha sido asignada a la vibración  $\nu(\text{O-H})$  y generalmente corresponde a moléculas de agua coordinadas<sup>240,241</sup>.

El espectro IR en la zona de  $600\text{-}100\text{ cm}^{-1}$  también ha sido estudiado. La coordinación de los ligandos **Hdmpz** queda confirmada por la presencia de nuevas bandas a  $462$  y  $427\text{ cm}^{-1}$ , asignables a las bandas de vibración  $\nu(\text{Ni-N})$ <sup>242</sup> y  $\nu(\text{Ni-O})$ <sup>243</sup>. Además, el compuesto **12** presenta también una banda definida a  $299\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu(\text{Ni-Cl})$ <sup>201</sup>.



- *Estructura Cristalina del Compuesto 12*

La estructura en estado sólido del complejo **12** ha sido determinada por difracción de rayos X en monocristal. En la Tabla 3.2.2.4.5 se encuentra una selección de las distancias y ángulos de enlace más importantes.

El compuesto  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**12**) (Figura 3.2.2.4.4), es un complejo mononuclear pseudo octaédrico donde el átomo de níquel (II), situado en un centro de inversión, está rodeado de dos átomos de nitrógeno *trans* de los ligandos **Hdmpz** (Ni-Npz (2.100(2) Å) y dos moléculas de H<sub>2</sub>O coordinadas en disposición *trans* (Ni-H<sub>2</sub>O (2.089(2) Å) que forman el plano ecuatorial, y dos átomos de cloro *trans* (Ni-Cl (2.4320(14) Å) en las posiciones axiales.

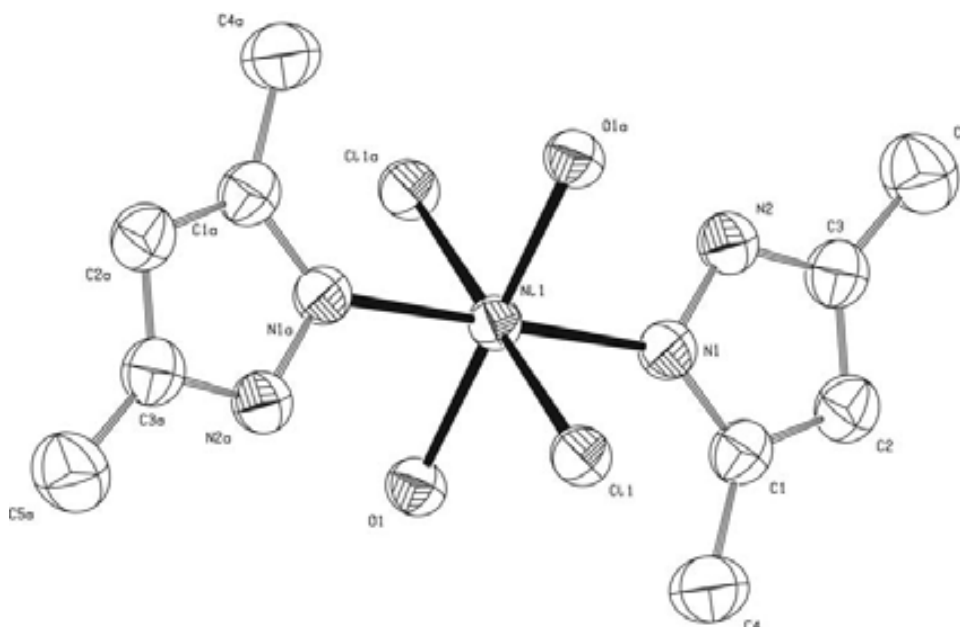


Figura 3.2.2.4.4 Estructura cristalina del compuesto **12**

La ausencia de cualquier impedimento estérico debido a efectos de ligando quelato (en comparación con el compuesto **11** con un ligando tetradentado) genera un entorno octaédrico casi perfecto, con ángulos diferentes de un valor ideal de 90° menores de un 1.28%, y con ángulos de 180° que se imponen por simetría. Cada par de grupos mutuamente *trans* **Hdmpz** son perfectamente coplanares entre sí (ángulos interplanares de 0°) y casi perpendicular al par de otros grupos Hdmpz (ángulos interplanares de 79.7(1)°). La distancia entre dos átomos de níquel consecutivos es 6.110 Å.

### 3. Resultados y Discusión

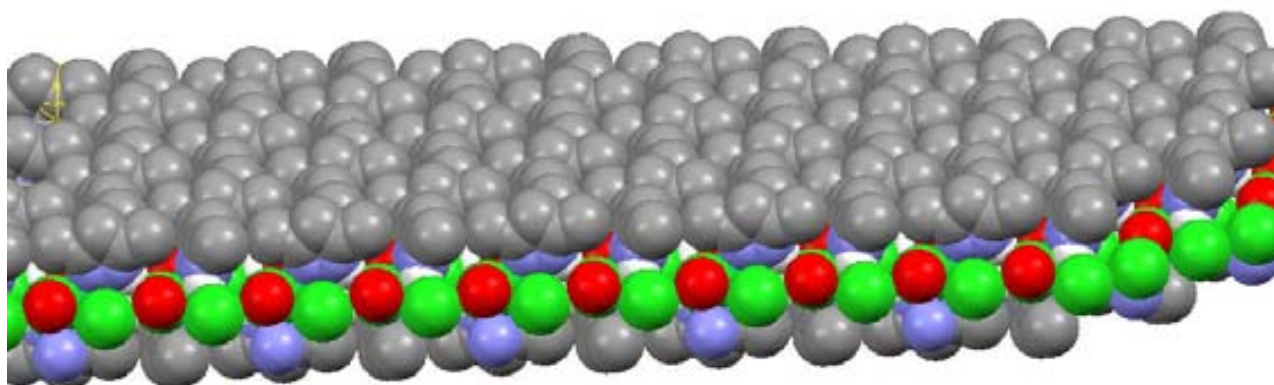
Ni-O(1)	2.089(2)	Ni-N(1)	2.100(2)
Ni-Cl(1)	2.4320(14)		
O(1)-Ni-N(1)	89.22(9)	N(1)-Ni-Cl(1)	90.43(4)
O(1)#-Ni-N(1)	90.78(9)	O(1)#-Ni-Cl(1)	88.84(3)
O(1)-Ni-Cl(1)	91.16(3)	N(1)-Ni-Cl(1)#	89.57(4)

**Tabla 3.2.2.4.5** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **12**

El núcleo  $[\text{NiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$  (cloro terminal) se encuentra en la literatura como parte de treinta y ocho estructuras cristalinas<sup>213</sup>, pero el núcleo  $[\text{NiCl}_2\text{N}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  sólo está presente en cinco complejos<sup>244</sup>. Los valores de las distancias Ni-Npz, Ni-H<sub>2</sub>O y Ni-Cl pueden considerarse como normales en comparación con las distancias encontradas en la bibliografía (Ni-Npz entre 2.056 y 2.115 Å<sup>213</sup>, Ni-H<sub>2</sub>O entre 2.039 y 2.095 Å<sup>245</sup>, y Ni-Cl entre 2.413 y 2.556 Å<sup>213</sup>).

- *Estudio de la estructura extendida*

Para entender profundamente la estructura de este compuesto supramolecular, es importante explorar los modos de conexión de los centros metálicos y los ligandos orgánicos. El análisis revela una nueva estructura de red de dos dimensiones en el plano (1 0 0) (Figura 3.2.2.4.5).

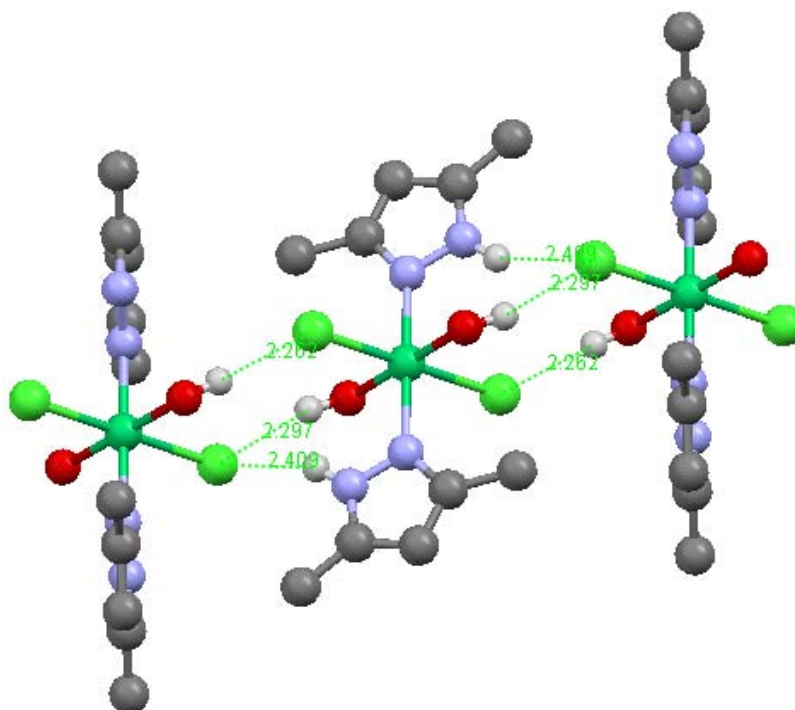


**Figura 3.2.2.4.5** Formación de la red 2D del compuesto **12**

### 3. Resultados y Discusión

Se ha investigado el patrón de auto-ensamblaje de las unidades  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  en el cristal a través de las interacciones intermoleculares  $\text{OH}\cdots\text{Cl}$  y  $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ . Los tres átomos de H potencialmente activos (H2N, H1W y H2W) participan en los enlaces de hidrógeno con el átomo de Cl, que actúa como receptor único de las tres interacciones.

Cada unidad de  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  está relacionada con cuatro moléculas vecinas, y todas están en el mismo plano, a través de enlaces de hidrógeno  $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$  (2.297(3) Å y 165.2°, 2.262(2) Å y 164.8°). Además, estas interacciones están acompañadas por la interacción  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  (2.409(1) Å y 156.7°) (Figura 3.2.2.4.6).



**Figura 3.2.2.4.6** Enlaces intermoleculares presentes en la estructura del compuesto **12**

Los contactos intermoleculares  $\text{XH}\cdots\text{Cl}$  ( $\text{X} = \text{N}$  o  $\text{O}$ ) pueden ser considerados como "débiles" en base a los valores de las distancias y ángulos de contacto<sup>246</sup>. Es importante tener en cuenta que las interacciones de hidrógeno  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  presentes en esta estructura son intermoleculares, mientras que en la mayoría de los compuestos pirazólicos son intramoleculares<sup>27</sup>.

#### 3.2.2.4 Resumen

- Se han ensayado las reacciones del ligando **L1** con  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  y  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  utilizando la proporción 1metal/1ligando.
- Todos los complejos obtenidos se han caracterizado por análisis elemental, conductividad, espectrometría de masas [ESI(+)] espectroscopia IR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y experimentos de RMN bidimensionales, homonucleares y heteronucleares. Además, se han resuelto las estructuras cristalinas por difracción de rayos X en monocristal de los complejos **7**, **8**, **10** y **11'**.
- A partir de la resolución de las estructuras cristalinas se ha podido determinar que el ligando **L1** es versátil y flexible, puesto que es capaz de acomodar un gran rango de geometrías y modos de coordinación.
- Se ha llevado a cabo un detallado estudio sobre las fuerzas intermoleculares presentes en las estructuras cristalinas extendidas para los compuestos **7**, **8**, **10** y **11'**.
- En el intento de obtener cristales del compuesto **11** se ha obtenido otro compuesto con un ligando diferente. En consecuencia, se ha sintetizado y caracterizado un compuesto con una nueva arquitectura supramolecular, se trata del compuesto  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**12**)
- La estructura del complejo **12** ha sido establecida por difracción de rayos X en monocristal y también se ha caracterizado por análisis elemental, espectrometría de masas, conductividad y espectroscopias IR y UV-Vis.
- Por último, este compuesto **12** es capaz de generar una estructura supramolecular en dos dimensiones en el plano (1 0 0) a partir de enlaces de hidrógeno  $\text{H}\cdots\text{Cl}$  y  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ .

### **3.2.3 Complejos iónicos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con L1**



### 3. Resultados y Discusión

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de los complejos iónicos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con el ligando L1 utilizando para su obtención diferentes sales metálicas tales como  $M(\text{ClO}_4)_2$  ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}$  y  $\text{Hg}$ ) y  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ . Los datos experimentales de este apartado se encuentran en el artículo 8 (en fase de preparación).

**Artículo 8:** *“Synthesis and Characterization of ionic complexes by reaction of N,O hybrid pyrazole ligand with Zinc, Cadmium and Mercury (II) ions”*

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros.

En preparación





## 3.2.3 Complejos iónicos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con el ligando L1

Debido a la gran diversidad estructural obtenida con el ligando **L1**, descrita en el capítulo anterior, se ha decidido investigar el efecto que provoca en la química de coordinación la ausencia de aniones coordinantes como el cloruro. En concreto, se ha querido investigar el efecto de los aniones  $\text{ClO}_4^-$  y realizar una comparación con otro anión no coordinante como el  $\text{BF}_4^-$ . En consecuencia, en este capítulo las sales de partida serán  $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$  y  $\text{Hg}$ ) y  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ . Todas estas reacciones se han llevado a cabo en una relación Metal/Ligando de 1:1 (Figura 3.2.3.1) y las reacciones llevadas a cabo en etanol contienen trietilortoformiato con la finalidad de eliminar moléculas de agua del medio de reacción. Sin embargo, es importante mencionar que las estructuras cristalinas obtenidas presentan moléculas de agua coordinantes debido al proceso intrínseco de preparación de los monocristales.

Además, y al igual que en los casos anteriores, en las estructuras extendidas se han estudiado las interacciones intermoleculares que presentan estos compuestos en estado sólido.

## 3.2.3.1 Síntesis de los complejos iónicos

La reacción de **L1** con las sales  $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ) en etanol absoluto durante 24 horas, forma los complejos iónicos  $[\text{M}(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  (**13**),  $\text{Cd}$  (**14**) y  $\text{Hg}$  (**15**)). Además, la reacción de **L1** con la sal  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$  ha dado lugar a la obtención del compuesto  $[\text{Zn}(\text{L1})](\text{BF}_4)_2$  (**16**).

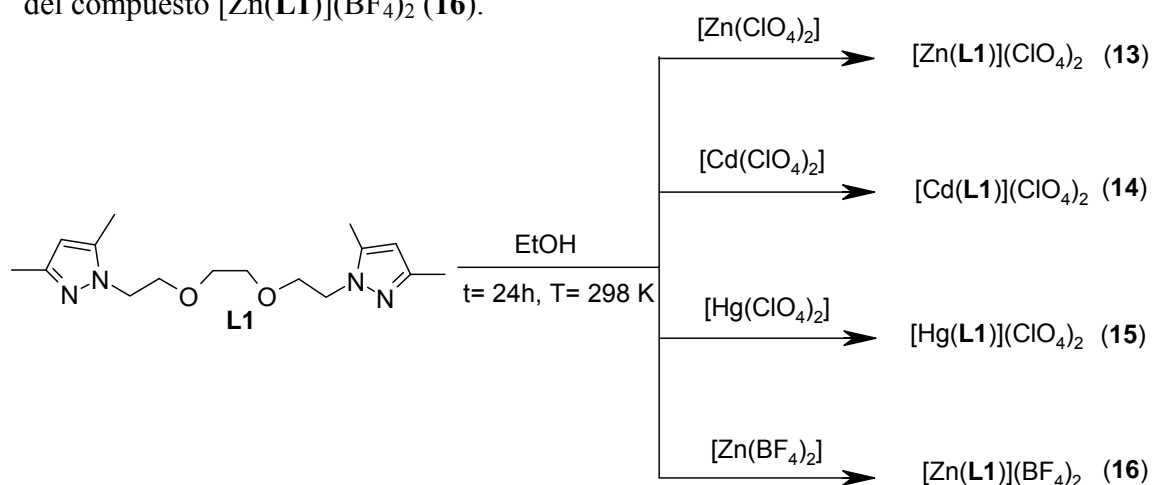


Figura 3.2.3.1 Esquema sintético de los complejos 13-16

## 3.2.3.2 Caracterización de los complejos 13-16

Los complejos **13-16** se han caracterizado por análisis elemental, espectrometría de masas, conductividad, espectroscopia de IR, y RMN 1D y 2D. Además, se ha determinado la estructura en estado sólido de los compuestos **13** y **14** así como un estudio de las estructuras extendidas debido a la presencia de interacciones intermoleculares. En la tabla 3.2.3.1 se presentan los rendimientos de los compuestos **13-16**.

	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
Rendimiento (%)	59	76	66	81

Tabla 3.2.3.1 Rendimiento de los complejos **13-16**

- *Análisis elemental*

Los análisis elementales de los compuestos **13-16** concuerdan con las fórmulas estequiométricas propuestas a partir de sus fórmulas empíricas (tabla 3.2.3.2).

		%C	%H	%N
<b>13</b> $C_{16}H_{26}Cl_2N_4O_{10}Zn$	teórico	33.67	4.59	9.82
	experimental	33.69	4.76	9.95
<b>14</b> $C_{16}H_{26}Cl_2N_4O_{10}Cd$	Teórico	31.11	4.24	9.07
	experimental	31.25	4.18	9.17
<b>15</b> $C_{16}H_{26}Cl_2N_4O_{10}Hg$	teórico	27.22	3.71	7.94
	experimental	27.31	3.70	7.85
<b>16</b> $C_{16}H_{26}B_2F_8N_4O_2Zn$	teórico	35.23	4.80	10.27
	experimental	35.31	4.67	10.14

Tabla 3.2.3.2 Análisis elementales de los compuestos **13-16**

Es importante observar que estas estequiometrías encontradas del sólido no se corresponden con las obtenidas a partir de las estructuras cristalinas, puesto que difieren en el número de moléculas de aguas (figuras 3.2.3.6 y 3.2.3.7).

### 3. Resultados y Discusión

- **Conductividad**

Los valores de conductividad de los complejos **13-16** en soluciones de  $10^{-3}$  M, en metanol, oscilan entre 145.8 y 175.2  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  (Tabla 3.2.3.3). Estos valores indican que se trata de compuestos electrolitos del tipo 1:2 (los valores de conductividad oscilan entre 160 y 220  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )<sup>200</sup>.

	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
Conductividad ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	160.1	145.8	175.2	168.2

**Tabla 3.2.3.3** Conductividad de los complejos **13-16**

Es importante destacar que el compuesto de cadmio (**14**) presenta un valor de conductividad ligeramente inferior a los límites establecidos para los electrolitos 1:2. Una posible explicación podría deberse a la fuerte interacción existente entre los aniones ( $\text{ClO}_4^-$ ) y el centro metálico; esta hipótesis queda posteriormente ilustrada con la resolución de su estructura cristalina por difracción de rayos X de este compuesto (Figura 3.2.3.7).

- **Espectrometría de masas**

Los espectros de masas ESI(+) de los compuestos **13-16**, registrados en metanol, presentan los picos correspondientes a la pérdida de un anión (tabla 3.2.3.4).

	( <i>m/z</i> )	Abundancia (%)	Asignación
<b>13</b>	469.1	100	$[\text{Zn}(\mathbf{L1})(\text{ClO}_4)]^+$
<b>14</b>	519.1	100	$[\text{Cd}(\mathbf{L1})(\text{ClO}_4)]^+$
<b>15</b>	507.2	100	$[\text{Hg}(\mathbf{L1})(\text{ClO}_4)]^+$
<b>16</b>	458.6	100	$[\text{Zn}(\mathbf{L1})(\text{BF}_4)]^+$

**Tabla 3.2.3.4** Asignación de los espectros ESI(+) de los compuestos **13-16**

A modo de ejemplo, se muestra el espectro de masas del compuesto **13**. Se puede observar el fragmento (a)  $[\text{Zn}(\mathbf{L1})(\text{ClO}_4)]^+$  correspondiente a la pérdida de un anión perclorato junto a (b) su distribución teórica prevista (Figura 3.2.3.2)

### 3. Resultados y Discusión

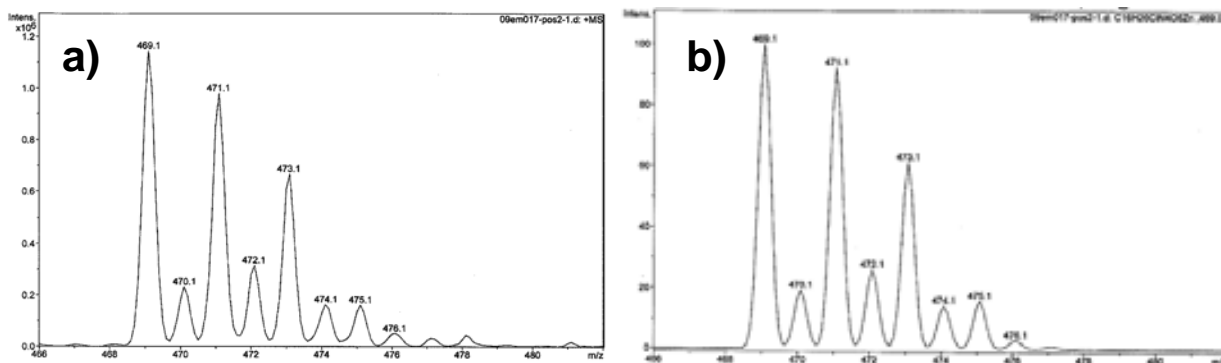


Figura 3.2.3.2 Espectros de Masas del compuesto 13

- **Espectroscopia IR**

Los espectros de IR se han registrado en KBr entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  y presentan las bandas características de los ligandos pirazólicos (tabla 3.2.3.5). En todos estos compuestos la señal más intensa corresponde a la banda de los aniones  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  (**13-15**) y  $\nu(\text{BF}_4^-)$  (**16**) y a la banda  $\nu(\text{C-O-C})$  del grupo éter del ligando **L1**<sup>198</sup>.

Además, también se observan las bandas  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ ,  $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$ ,  $\nu(\text{C=C/C=N})_{\text{ar}}$  y  $\delta(\text{C=C/C=N})_{\text{ar}}$  pertenecientes al ligando **L1**<sup>198</sup>. En los espectros IR de los compuestos no se observan diferencias significativas respecto a las bandas del ligando libre.

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) / Intensidad*			
	13	14	15	16
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3134 m	3129 m	3113 m	3142 f
$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	2970 m	2952 m	2924 m	2956 m
	2905 m	2922 m	2902 m	2935 m
$\nu(\text{C=C/C=N})_{\text{ar}}$	1553 f	1552 f	1552 m	1552 f
$\delta(\text{C=C/C=N})_{\text{ar}}$	1472 f	1470 m	1464 f	1470 m
$\nu(\text{C-O-C})$	1045 f	1034 f	1091 m	1061 f
$\nu(\text{ClO}_4^-)$	1103 f	1120 f	1081 f	---
$\nu(\text{BF}_4^-)$	---	---	---	1103 f

Tabla 3.2.3.5 Señales de los espectros de IR de los compuestos **13-16**.

\* m=mediana y f=fuerte

### 3. Resultados y Discusión

Con la finalidad de poder comparar la presencia de uno u otro tipo de anión, se presentan los espectros IR de los compuestos a) **13** ( $\text{ClO}_4^-$ ) y b) **16** ( $\text{BF}_4^-$ ) (figura 3.2.3.3)

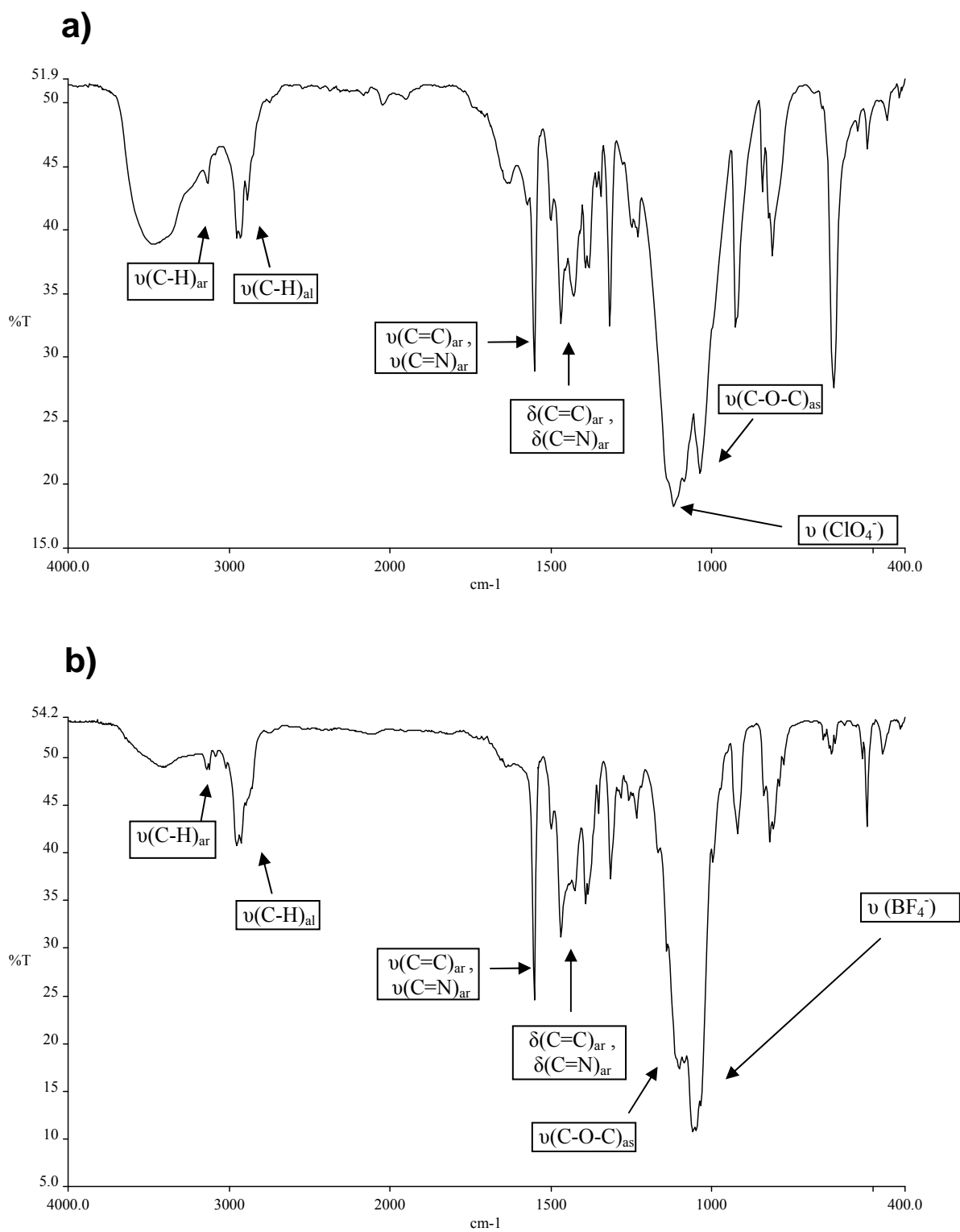


Figura 3.2.3.3 Espectro de IR del compuesto a) **13** y b) **16**.

### 3. Resultados y Discusión

Además, el espectro IR en la zona de 600-100  $\text{cm}^{-1}$  también ha sido estudiado. Los compuestos **13-16** presentan bandas entre 497 y 489  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{M-N})$  confirmando la coordinación del  $\text{N}_{\text{pz}}$  del ligando al centro metálico (Tabla 3.2.3.6).

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	13	14	15	16
$\nu(\text{M-N})$	493	489	497	494

Tabla 3.2.3.6 Espectro de IR entre 600-100  $\text{cm}^{-1}$  de los compuestos **13-16**

- *Espectroscopia RMN*

Todos los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se han registrado en  $\text{D}_2\text{O}$  deuterado. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **13-16** no presentan diferencias significativas respecto al ligando **L1** libre (Tabla 3.2.3.7) puesto que todas las señales conservan su posición su multiplicidad (singuletes y tripletes).

En la zona de los protones pirazólicos aparece una única señal con multiplicidad de singulete, indicando la presencia de una sola especie. Además, los protones correspondientes a la cadena alquílica  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , también aparecen como tripletes y con unos valores de las constantes de acoplamiento que oscilan entre  $^3J_{\text{HH}} = 5.3 - 6.1$  Hz. Los protones de la cadena  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , al igual que en los compuestos moleculares con el ligando **L1** (ver capítulo 3.2.2), aparecen como singuletes también. Por último, a campos magnéticos más altos, aparecen los metilos del pirazol, también en forma de singuletes.

También es importante destacar que, entre los compuestos de  $\text{Zn(II)}$  (**13** y **16**) se observa una diferencia en todos los desplazamientos químicos de todos los protones (el compuesto **13** ( $\text{ClO}_4^-$ ) presenta las señales de RMN de  $^1\text{H}$  a campos magnéticos superiores en comparación con el compuesto **16** ( $\text{BF}_4^-$ )), provocada, posiblemente, por la presencia de diferentes tipo de aniones ( $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{BF}_4^-$ , respectivamente)

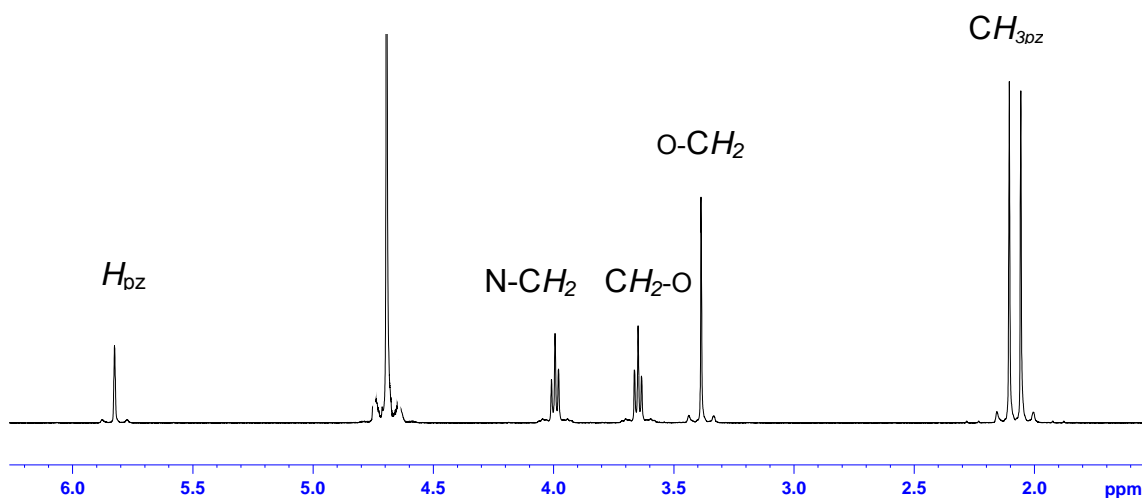
### 3. Resultados y Discusión

En la Figura 3.2.3.4 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **16**

RMN $^1\text{H}$	$\delta$ (ppm) / multiplicidad* / J (Hz)			
	13	14	15	16
$H_{pz}$	6.03s(2H)	6.05s(2H)	6.02s(2H)	5.92s(2H)
$\text{N-CH}_2$	4.59t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 5.7$	4.57t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 5.9$	4.54t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 6.1$	4.09t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 5.3$
$\text{CH}_2\text{-O}$	4.17t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 5.7$	4.12t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 5.9$	3.84t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 6.1$	3.74t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 5.3$
$\text{O-CH}_2$	4.12s(4H)	4.08s(4H)	3.59s(4H)	3.48s(4H)
$\text{CH}_{3pz}$	2.33s (6H)	2.36s (6H)	2.37s (6H)	2.20s (6H)
	2.12s (6H)	2.30s (6H)	2.35s (6H)	2.15s (6H)

**Tabla 3.2.3.7** Señales de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos **13-16**.  
s=singulete, t=triplete

Otro aspecto importante a comparar es el diferente comportamiento de los compuestos **7**, **13** y **16**, todos ellos de Zn(II) con **L1** y que sólo se diferencian en el contraanión ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{BF}_4^-$ , respectivamente). Para el compuesto **7**, los protones etilénicos de la cadena  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  y los de las cadenas de  $\text{NpzCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , aparecen como bandas anchas y sin multiplicidad definida (figura 3.2.2.4) mientras que, para los compuestos **13** y **16**, tienen una multiplicidad definida, apareciendo como singuletes y tripletes (figura 3.2.3.4)



**Figura 3.2.3.4** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **16**

### 3. Resultados y Discusión

Por otro lado, además, se muestran los valores de los desplazamientos químicos de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **13-16** (tabla 3.2.3.8)

	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
$\text{C}_{\text{pz}}$	151.6	149.1	148.9	150.1
	143.4	142.3	142.4	144.2
$\text{CH}_{\text{pz}}$	108.1	105.1	106.2	107.3
$\text{O-CH}_2$	71.8	69.8	71.7	70.8
$\text{CH}_2\text{-O}$	69.6	69.4	71.3	69.4
$\text{N-CH}_2$	47.1	47.7	46.3	48.9
$\text{CH}_{3\text{pz}}$	13.5	14.3	11.9	12.1
	11.7	11.6	11.3	10.1

Tabla 3.2.3.8 Señales de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **13-16**.

En la Figura 3.2.3.5 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **16**

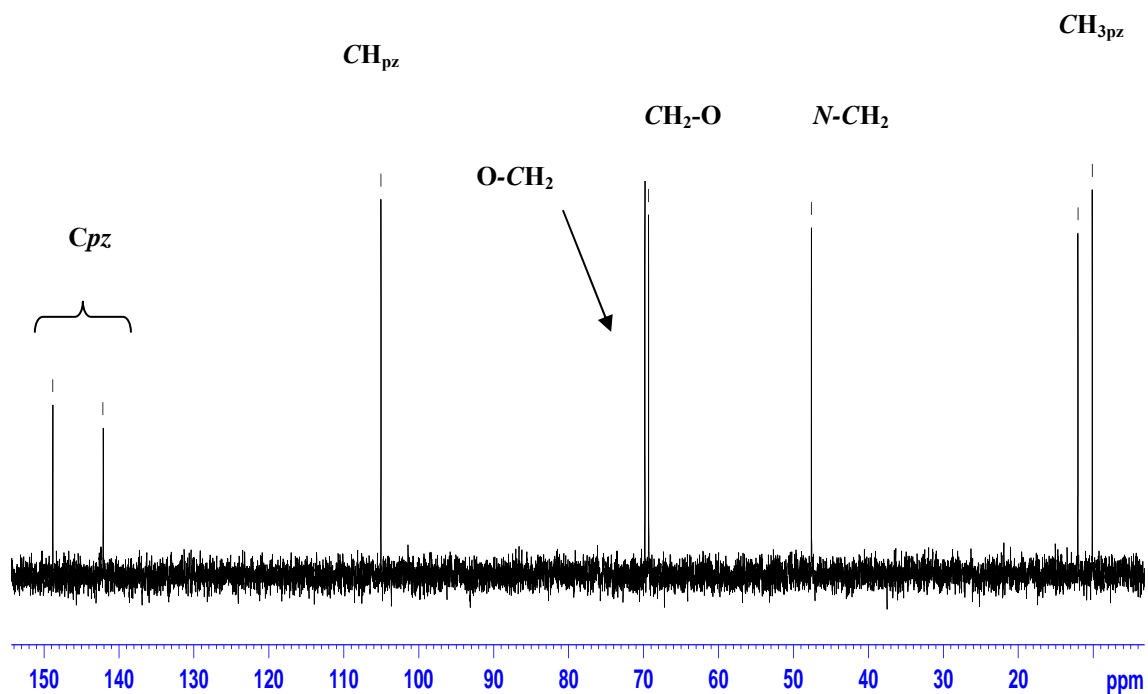


Figura 3.2.3.5 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **16**



### 3. Resultados y Discusión

Entre  $\delta = 152$  y  $142$  ppm, se observan las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios del pirazol. Entre  $\delta = 108$  y  $105$  ppm se encuentra la señal correspondiente al carbono del  $\text{CH}_{\text{pirazol}}$ . En la zona media, entre  $\delta = 71$  y  $46$  ppm, aparecen las señales correspondientes a la cadena  $\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{-O-CH}_2$  y, por último, entre  $\delta = 14$  y  $10$  ppm las señales de los carbonos de los metilos. No se observan diferencias significativas respecto a esas mismas bandas en el ligando libre **L1**.

Para los compuestos **14** y **15** ha sido posible registrar los espectros de RMN de  $^{113}\text{Cd}$  (complejo **14**) y  $^{199}\text{Hg}$  (complejo **15**) en  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $^{113}\text{Cd}$ ) o  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^{199}\text{Hg}$ ) a  $298$  K. Para el complejo **14** los espectros de RMN de  $^{113}\text{Cd}$  muestran solamente una banda ancha centrada a  $+555$  ppm, que podría indicar la presencia de un único complejo en solución<sup>105,223</sup>.

El espectro de RMN de  $^{199}\text{Hg}$  del complejo de **15** muestra una banda centrada a  $-1460$  ppm, sugiriendo una estructura también mononuclear<sup>224</sup>.

- *Estructuras cristalinas de los compuestos 13 y 14*

[A] *Estructura cristalina del compuesto  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$  (**13**)*

A pesar de trabajar en condiciones anhidras durante la síntesis, el compuesto **13** ha cristalizado con dos moléculas de agua coordinadas. Este hecho probablemente se deba a que la obtención de los monocristales se ha realizado por evaporación lenta del compuesto **13** en una mezcla de etanol/dietiléter (1:1) al aire. Es por ellos que los monocristales aptos para la difracción de rayos X se corresponden con el compuesto  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$  (**13'**).

La estructura cristalina se compone de un catión de  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L1})]^{2+}$  y dos aniones perclorato fuera de la esfera de coordinación (Figura 3.2.3.6). En el catión, el átomo de zinc está coordinado a dos átomos de nitrógeno pirazólico, dos átomos de oxígeno del grupo éter y los otros dos sitios de coordinación axiales están ocupados por dos moléculas de agua en disposición *trans*. En el plano ecuatorial, los átomos de nitrógeno y de oxígeno están en disposición *cis*.

### 3. Resultados y Discusión

De la misma manera que en el complejo **11'** (Ni), el ligando **L1** está coordinado en el complejo **13** de modo tetradentado  $\kappa^4$ -NOON en el plano ecuatorial. Esta es una diferencia importante con el compuesto **7** (Zn), donde el ligando actúa de modo bidentado  $\kappa^2$ -NN puente dando lugar a un polímero con Zn tetraédricos.

El centro metálico, que adopta una geometría de coordinación octaédrica distorsionada, tiene ángulos de enlace que varían entre  $73.64^\circ$  y  $167.97^\circ$ . Estos ángulos se desvían significativamente de  $90^\circ$  y  $180^\circ$ , respectivamente. La distorsión de este octaédro no es significativamente diferente a la del complejo **11'** (Ni).

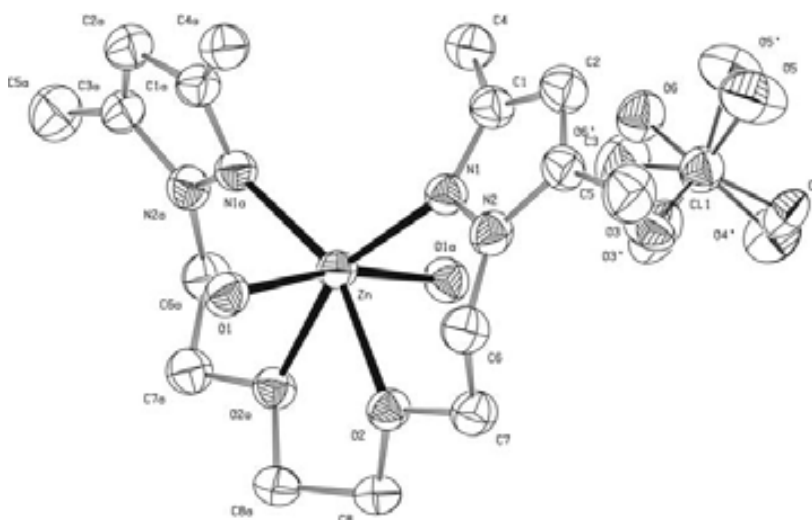


Figura 3.2.3.6 Estructura cristalina del compuesto **13**

El núcleo  $[\text{Zn}(\text{Npz})_2\text{O}_4]$  está presente en diez estructuras descritas en la literatura<sup>213</sup>; sin embargo, el núcleo  $[\text{Zn}(\text{Npz})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  sólo está presente en seis complejos<sup>220, 247 - 251</sup>. Las distancias Zn-O ( $2.171(3)$ ,  $2.181(2)$  Å) son ligeramente superiores a las distancias Zn-N ( $2.069(2)$  Å) (tabla 3.2.3.9) y están dentro del intervalo de los valores descritos en la bibliografía (Zn-O ( $2.330 - 2.031$  Å), Zn-N ( $2.417 - 2.040$  Å))<sup>213</sup>.

Respecto al compuesto **16**, no ha sido posible obtener su estructura cristalina. No obstante, teniendo en cuenta los posibles modos de coordinación de **L1** vistos anteriormente, se podría sugerir que en este caso el ligando también estaría coordinado en un modo tetradentado  $\kappa^4$ -NOON puesto que el compuesto **16** no presenta aniones coordinantes como el cloruro (**7**).

[B] Estructura cristalina del compuesto  $[Cd(ClO_4)(H_2O)(L1)](ClO_4)$  (14)

Al igual que para el compuesto **13**, en la recrystalización del compuesto **14** en una mezcla en etanol/dietiléter (1:1) al aire se obtuvieron los monocristales aptos para la difracción de rayos X del compuesto  $[Cd(H_2O)(ClO_4)(L1)](ClO_4)$  (**14'**) donde se observa una molécula de agua coordinada.

La estructura cristalina se compone de un catión de  $[Cd(ClO_4)(H_2O)(L1)]^+$  donde, curiosamente uno de los aniones perclorato está coordinado, y el otro anión perclorato fuera de la esfera de coordinación (Figura 3.2.3.7). En el catión, el átomo de cadmio está coordinado a dos átomos de nitrógeno pirazólico, dos átomos de oxígeno del grupo éter y los otros dos sitios de coordinación axiales están ocupados por una molécula de agua y un anión perclorato. De la misma manera que en el complejo anterior de Zn (**13**), el ligando **L1** está coordinado en el complejo **14** de modo tetradentado  $\kappa^4$ -NOON con una disposición ecuatorial.

Además, se puede observar como nuevamente el anión provoca importantes cambios. El compuesto **8** (Cd), con aniones cloruro, presenta también el ligando **L1** de modo tetradentado  $\kappa^4$ -NOON pero en posición axial. El centro metálico adopta una geometría de coordinación octaédrica distorsionada y tiene ángulos de enlace que varían entre  $68.22^\circ$  y  $173.16^\circ$ . Estos ángulos se desvían nuevamente de  $90^\circ$  y  $180^\circ$ , respectivamente. A pesar de ello, la distorsión de este octaédro no es significativamente diferente a la del complejo homólogo de Zn (**13**).

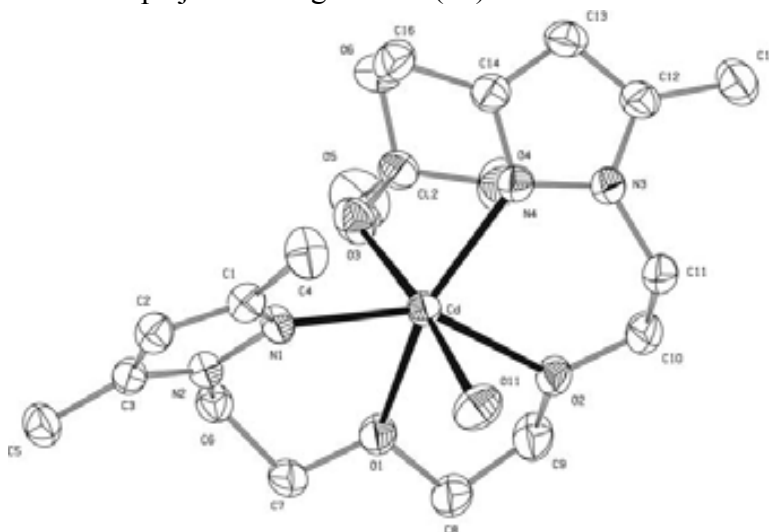


Figura 3.2.3.7 Estructura cristalina del compuesto **14**

### 3. Resultados y Discusión

El núcleo  $[\text{Cd}(\text{Npz})_2\text{O}_4]$  está presente en nueve estructuras descritas en la literatura; sin embargo, el núcleo  $[\text{Cd}(\text{Npz})\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})]$  sólo está presente en tres complejos<sup>218,252,253</sup>. Las distancias Cd-O (2.318(3), 2.407(2) Å) son mayores que las distancias Cd-N (2.242(4), 2.245(3) Å) (tabla 3.2.3.9). Es importante comentar que las distancias presentes en este compuesto (**14**) (Cd-N y Cd-O) son inferiores a las distancias encontradas para el compuesto homólogo de Cd (**8**); esto se podría deber a que la disposición axial de **L1** en **8** está mas impedida que la ecuatorial en **14**.

En la tabla 3.2.3.9 se presentan las distancias y ángulos de enlace más importantes de los compuestos **13** y **14**.

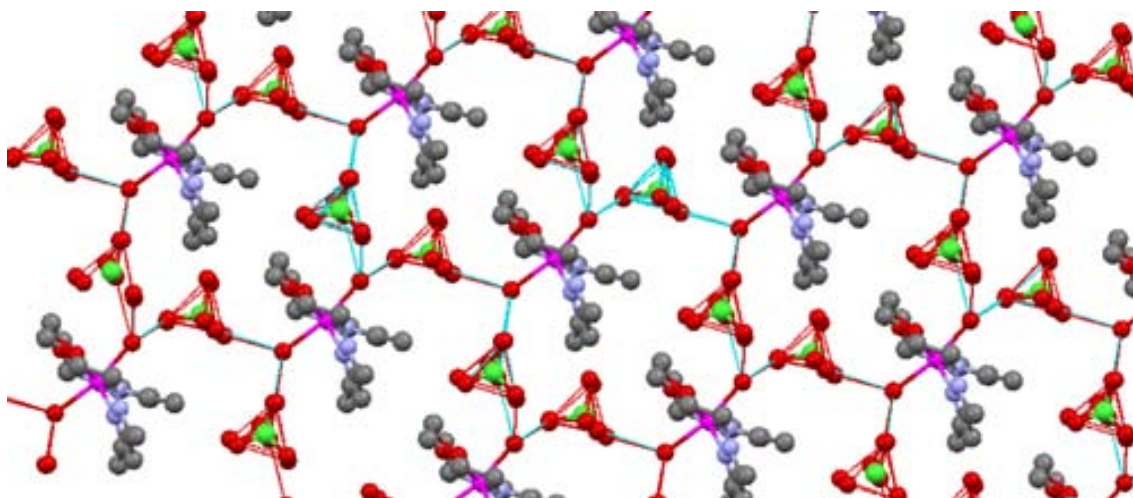
	<b>13</b> (Zn)	<b>14</b> (Cd)
M – N (1)	2.069(3)	2.242(4)
M – N (1')	2.069(3)	2.245(3)
M – O (1)	2.171(3)	2.318(3)
M – O (1')	2.171(3)	2.407(4)
M – O (2)	2.182(2)	2.357(3)
M – O (2')	2.182(2)	2.372(3)
N (1') – M – N (1)	110.72(16)	123.19(13)
N (1') – M – O (1')	100.32(11)	86.97(12)
N (1) – M – O (1')	86.56(11)	88.25(13)
O (1') – M – O (1)	167.97(14)	173.16(14)
O (1') – M – O (2)	92.10(10)	100.00(13)
O (1) – M – O (2)	78.21(9)	80.86(13)
N (1') – M – O (1)	86.56(11)	88.91(14)
N (1) – M – O (1)	100.32(11)	98.58(15)
N (1') – M – O (2)	156.66(10)	149.05(13)
N (1) – M – O (2)	89.54(11)	87.35(12)
O (2) – M – O (2')	73.64(12)	68.22(11)

**Tabla 3.2.3.9** Selección de distancias y ángulos de enlace seleccionados para **13** y **14**

- *Estudio de las estructuras extendidas*

Para los compuestos **13** y **14** también se ha realizado un estudio de sus estructuras extendidas, a partir de las interacciones intermoleculares provocadas por la presencia de moléculas de agua y los aniones  $\text{ClO}_4^-$ . Estas interacciones, como bien se ha señalado anteriormente, han demostrado que desempeñan un papel decisivo en las estructuras supramoleculares definitivas de los sólidos<sup>164,165,237,238</sup>.

La estructura extendida del compuesto **13** (Figura 3.2.3.8) está formada por una red 2D dónde los aniones perclorato juegan un papel fundamental. Uno de los aniones perclorato, forma puentes a partir de dos enlaces de hidrogeno  $\text{Cl-O}\cdots\text{H-O}$  (2.042 Å, 2.083 Å y 171.3°, 156.9°, respectivamente) entre dos cationes con la ayuda de las moléculas de agua. Por otro lado, el otro anión perclorato forma también enlaces de hidrógeno, pero enlazando cationes que se encuentran en diferentes cadenas, formando así una red 2D.



**Figura 3.2.3.8** Interacciones intermoleculares del compuesto **13**

Sin embargo, para el complejo **14** (Cd), las interacciones de enlace más importante son las provocadas por los aniones percloratos no coordinados, que se disponen en modo de puente formando un dímero supramolecular a partir de 4 enlaces  $\text{Cl-O}\cdots\text{H-O}$  (1.927 a 1.935 Å) (Figura 3.2.3.9) que, como se mencionó anteriormente, se están convirtiendo en una área de rápido desarrollo de la química supramolecular.

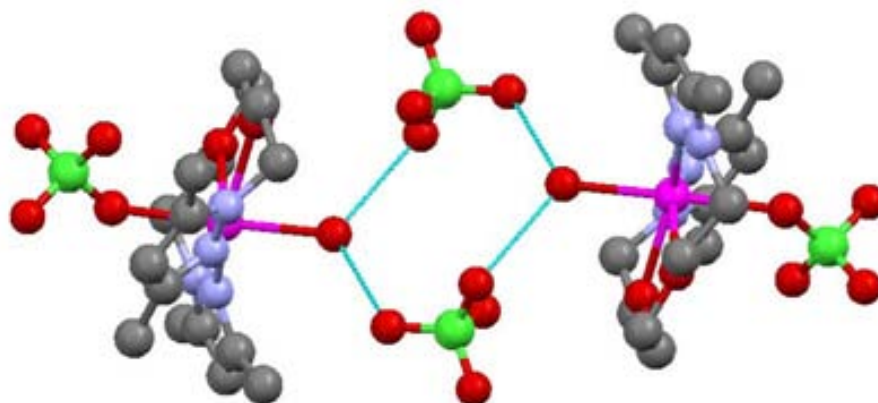


Figura 3.2.3.9 Enlaces intermoleculares del compuesto 14

#### 3.2.3.3 Resumen

- Se han estudiado las reacciones del ligando **L1** con  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  y  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$  en etanol utilizando la proporción 1metal/1ligando y se han obtenido los complejos iónicos  $[\text{M}(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}$  (**13**),  $\text{Cd}$  (**14**) y  $\text{Hg}$  (**15**)) y  $[\text{Zn}(\text{L1})](\text{BF}_4)_2$  (**16**).
- Todos los complejos obtenidos se han caracterizado por análisis elemental, conductividad, espectrometría de masas ESI(+) espectroscopia IR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y experimentos de RMN bidimensionales, homonucleares y heteronucleares. Además, se han resuelto las estructuras cristalinas por difracción de rayos X en monocristal de los complejos **13** y **14**. Se ha llevado a cabo un detallado estudio sobre las fuerzas intermoleculares presentes en la estructura cristalina extendida.
- Se ha podido comprobar que la presencia o ausencia del anión coordinante cloruro provoca importantes cambios en la estructura tanto en los compuestos de  $\text{Zn}$  (**7** y **13**) como en los de  $\text{Cd}$  (**8** y **14**).

### 3. Resultados y Discusión

- Se ha podido observar como el anión presente en el complejo ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{BF}_4^-$ ) tiene un papel importante en la generación de nuevas interacciones intermoleculares.





### **3.2.4 Complejos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con el ligando L0**



### 3. Resultados y Discusión

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de los complejos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con el ligando L0 con proporciones M/L 1:2 (primer apartado, 3.2.4.A) y 1:1 (segundo apartado, 3.2.4.B). La discusión de estos resultados se puede encontrar en el artículo aceptado 4 y en el artículo 9

**Artículo 4:** “*Synthesis, Characterization and Photoluminescent properties of ZnII, CdII and HgII complexes with N,O hybrid pyrazole ligand.*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros

Australian Journal of Chemistry, **En prensa**. DOI:10.1071/CH10040

**Artículo 9:** “*Variable coordination behaviour of N,O-mixed pyrazol ligand towards Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions.*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros.

En preparación.



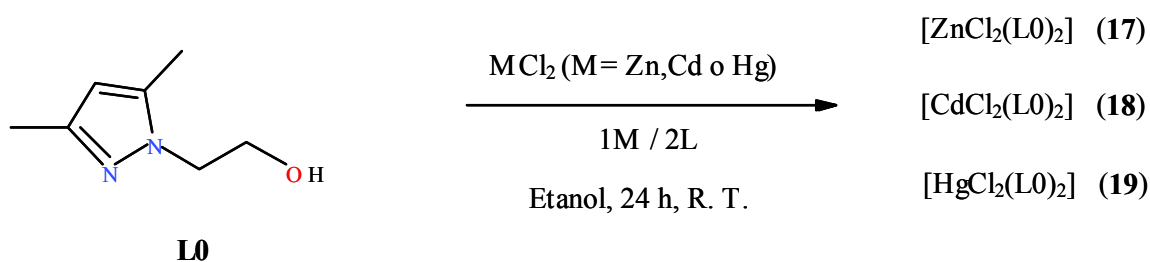
#### 3.2.4.A Complejos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con una relación M/L0 1:2

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de los complejos obtenidos con el ligando mono *N*-Pirazol, *O*-Alcohol 1-(2-hidroxi-etil)-3,5-dimetilpirazol (**L0**) y los metales Zn(II), Cd(II) y Hg(II). En concreto, se ha ensayado la reactividad del ligando **L0** con ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> y HgCl<sub>2</sub> en una proporción Metal/Ligando (M/L), 1:2. Además, al final de este capítulo se presentan los estudios que se han llevado a cabo sobre las propiedades luminiscentes de estos complejos.

##### 3.2.4.A.1 Síntesis de los complejos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II)

Para la síntesis de estos complejos, se prepara una disolución de las sales metálicas MCl<sub>2</sub> (M= Zn, Cd o Hg) en etanol absoluto. A esta solución se le añade otra preparada con el ligando **L0** en una proporción M/L 1:2 (Figura 3.2.4.A.1). Todas las disoluciones contienen trietilortoformiato con la finalidad de eliminar moléculas de agua del medio.

La solución restante se deja bajo agitación y a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente, se evapora la disolución resultante a sequedad y en todos los casos se obtiene un precipitado blanco. Éste se lava con éter dietílico dos veces y se seca al vacío.



**Figura 3.2.4.A.1** Esquema sintético de los complejos 17-19 con el ligando L0.

##### 3.2.4.A.2 Caracterización de los complejos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II)

Los complejos 17-19 se han caracterizado por análisis elemental, conductividad, espectrometría de masas ESI(+), espectroscopia IR, RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>113</sup>Cd{<sup>1</sup>H} y <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H} y experimentos de RMN bidimensionales homonucleares y heteronucleares. Además para el compuesto 17 ha sido posible resolver la estructura cristalina por

### 3. Resultados y Discusión

difracción de rayos X en monocristal. En la Tabla 3.2.4.A.1 se pueden observar los rendimientos de estos compuestos.

	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
Rendimiento (%)	85	93	79

**Tabla 3.2.4.A.1** Rendimiento de los complejos **17-19**

- *Análisis elemental*

Los análisis elementales de los compuestos **17-19** concuerdan con las estequiometrías propuestas a partir de sus fórmulas empíricas (tabla 3.2.4.A.2).

		%C	%H	%N
<b>17</b> <b>C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn</b>	teórico	40.36	5.81	13.45
	experimental	40.12	5.85	13.54
<b>18</b> <b>C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cd</b>	teórico	36.26	5.22	12.08
	experimental	36.37	5.50	11.99
<b>19</b> <b>C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Hg</b>	teórico	30.47	4.38	10.15
	experimental	30.45	4.58	10.26

**Tabla 3.2.4.A.2** Análisis elementales de **17-19**

- *Conductividad*

Los valores de conductividad de los complejos **17-19** en soluciones de concentración aproximada  $10^{-3}$  M en metanol oscilan entre 25.2 y  $31.4 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  (Tabla 3.2.4.A.3). Estos valores indican que se trata claramente de compuestos no electrolitos, al ser valores de conductividad inferiores a  $80 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  <sup>200</sup>. Estos valores indican que los átomos de cloro se encuentran coordinados al centro metálico.

Conductividad	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	29.3	25.2	31.4

**Tabla 3.2.4.A.3** Conductividad de los complejos **17-19**

### 3. Resultados y Discusión

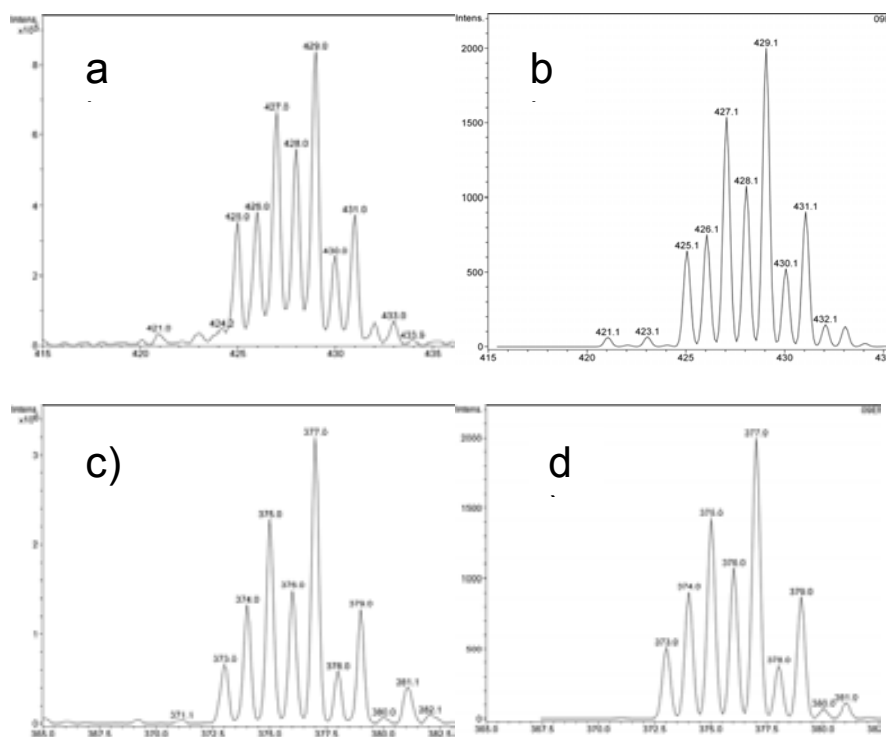
- *Espectrometría de masas*

Los espectros de masas ESI(+) de los compuestos **17-19** han sido registrados en metanol. El complejo **17** presenta un pico correspondiente al fragmento  $[M+Na]^+$ , mientras que para el complejo **18** se observa el fragmento correspondiente a la pérdida de un cloro  $[MCl(L0)_2]^+$  y para el complejo **19** se observa la pérdida de un ligando y un cloro  $[MCl(L0)]^+$  (tabla 3.2.4.A.4).

	(m/z)	Abundancia (%)	Asignación
<b>17</b>	439.6	100	$[ZnCl_2(L0)_2+Na]^+$
<b>18</b>	429.0	100	$[CdCl(L0)_2]^+$
<b>19</b>	377.0	100	$[HgCl(L0)]^+$

**Tabla 3.2.4.A.4** Asignación de los espectros ESI(+) de los compuestos **17-19**

A modo de ejemplo, se muestran los espectros de masas de los compuestos **18** y **19**. En el primero se observa (a) el fragmento  $[CdCl(L0)_2]^+$  junto con (b) su distribución teórica prevista. En el segundo caso, se muestra (c) el fragmento  $[HgCl(L0)]^+$  junto (d) su distribución teórica. Como se puede observar, la correlación entre espectros teóricos y registrados es elevada (Figura 3.2.4.A.2)



**Figura 3.2.4.A.2** Espectros de Masas de los compuestos **18** a) y b) y **19** c) y d).

- *Espectroscopia IR*

Los espectros de IR registrados en KBr entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  presentan las bandas características de los ligando pirazólicos. Se observan las bandas  $\nu(\text{O-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$ ,  $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ ,  $\delta(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$  y  $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$  (tabla 3.2.4.A.5). En todos estos compuestos la señal más intensa corresponde a la banda  $\nu(\text{O-H})$  del grupo alcohol del ligando **L0**<sup>198</sup>.

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) / Intensidad*		
	17	18	19
$\nu(\text{O-H})$	3476 f	3303 m	3374 f
$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$	3086 m	3126 m	3092 m
$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$	2977 m	2995 m	2930 m
	2891 m	2888 m	2861 m
$\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$	1553 f	1552 f	1552 f
$\delta(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$	1444 m	1468 m	1423 m
$\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$	789 m	878 m	784 m

Tabla 3.2.4.A.5 Señales de los espectros de IR de los compuestos 17-19. \* m=mediana y f=fuerte

A modo de ejemplo se muestra el espectro de IR del compuesto **17** con la correspondiente asignación de bandas (Figura 3.2.4.A.3)

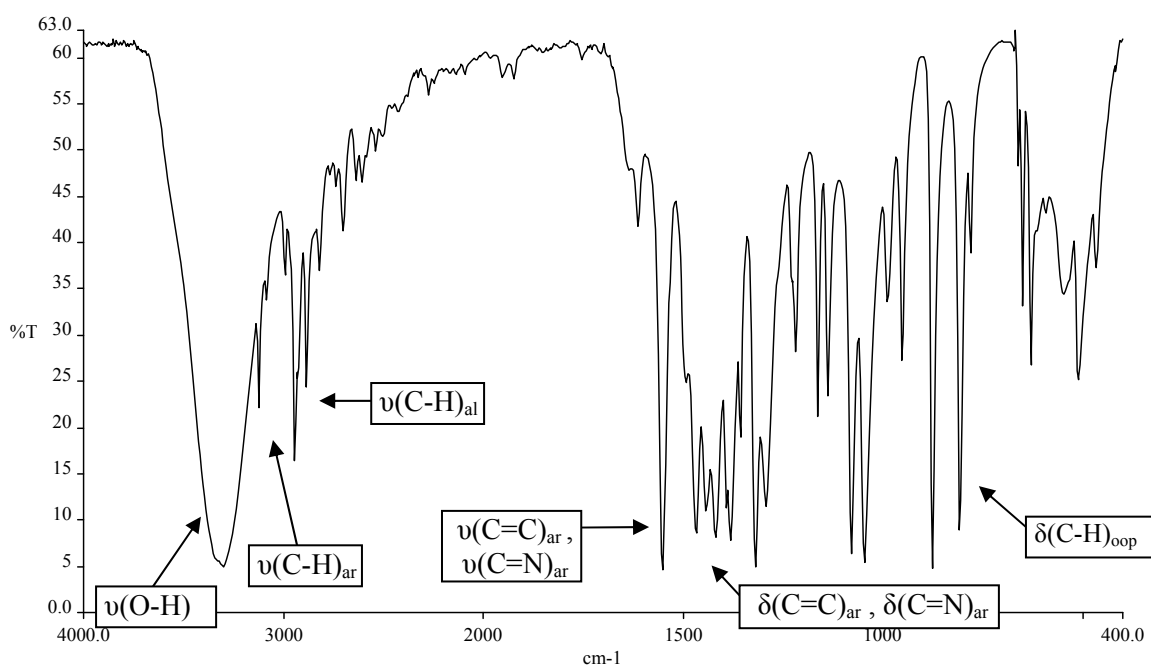


Figura 3.2.4.A.3 Espectro de IR del compuesto 17



### 3. Resultados y Discusión

Además, el espectro IR entre 600-100  $\text{cm}^{-1}$  también ha sido estudiado. La presencia de bandas entre 499 y 479  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{M-N})$ , confirman la coordinación del  $\text{N}_{\text{pz}}$  del ligando al centro metálico (Tabla 3.2.4.A.6). Por otro lado, también se pueden observar otras bandas de vibración asignadas a  $\nu(\text{M-Cl})$  entre 314 y 302  $\text{cm}^{-1}$  <sup>201</sup>.

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	17	18	19
$\nu(\text{M-N})$	479	499	480
$\nu(\text{M-Cl})$	302	311	314

Tabla 3.2.4.A.6 Bandas del espectro de IR entre 600-100  $\text{cm}^{-1}$  de los compuestos 17-19

- *Espectroscopia RMN*

Todos los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se han registrado en  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Las señales en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos 17-19 aparecen a campos más bajos que las de L0 debido a la coordinación del ligando al centro metálico (Tabla 3.2.4.A.7). En la zona de los protones pirazólicos continúa apareciendo una única señal en forma de singlete, indicando la presencia de una sola especie ( $\delta = 5.84\text{-}5.89$  ppm).

RMN $^1\text{H}$	$\delta$ (ppm) / multiplicidad* / J (Hz)		
	17	18	19
$\text{H}_{\text{pz}}$	5.88s (2H)	5.89s (2H)	5.84s (2H)
$\text{N-CH}_2$	4.16t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 4.8$	4.20t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 5.1$	4.07t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 5.7$
$\text{CH}_2\text{-O}$	3.86t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 4.8$	3.84t(4H) $^3J_{\text{HH}} = 5.1$	3.82t(6H) $^3J_{\text{HH}} = 5.7$
$\text{CH}_3\text{pz}$	2.28s (6H)	2.28s (6H)	2.28s (6H)
	2.22s (6H)	2.23s (6H)	2.12s (6H)

Tabla 3.2.4.A.7 Señales de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos 17-19.  
s=singlete, t=triplete.

### 3. Resultados y Discusión

A campos magnéticos más altos, aparecen los protones correspondientes a la cadena alquílica  $N_{pz}CH_2CH_2OH$ . Éstos aparecen como tripletes y con unos valores de las constantes de acoplamiento que oscilan entre  ${}^3J_{HH} = 4.8 - 5.7$  Hz. Por último, a campos magnéticos más altos aparecen las señales correspondientes a los metilos del pirazol, también, siempre en forma de singuletes.

A modo de ejemplo, en la figura 3.2.4.A.4, se presenta el espectro de RMN  ${}^1H$  del compuesto **17**

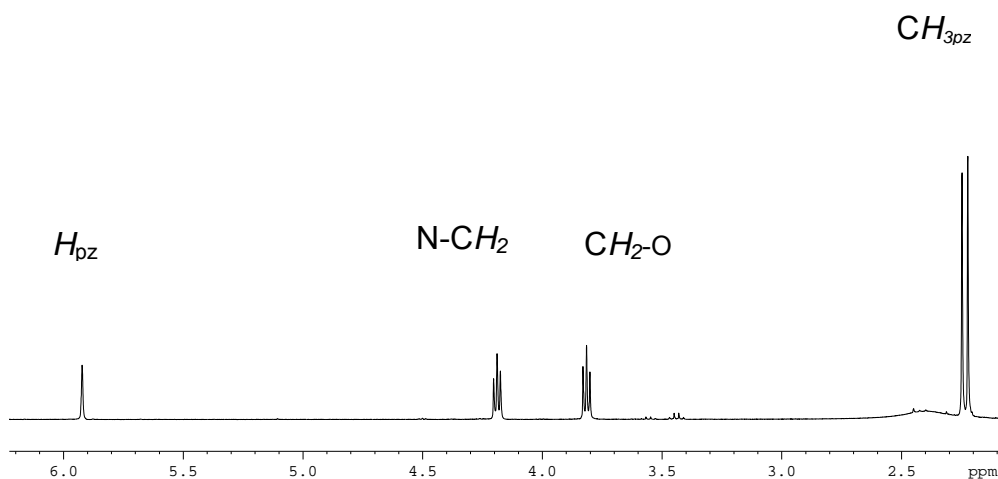


Figura 3.2.4.A.4 Espectro de RMN  ${}^1H$  de **17**

En la tabla 3.2.4.A.8, se muestran los valores de los desplazamientos químicos existentes en los espectros de RMN  ${}^{13}C\{{}^1H\}$  de los compuestos **17-19**:

RMN ${}^{13}C\{{}^1H\}$	$\delta$ (ppm)		
	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
$C_{Pz}$	150.2	149.6	148.7
	140.2	142.7	142.4
$CH_{pz}$	105.9	106.5	106.0
$CH_2-O$	63.1	62.5	62.0
$N-CH_2$	50.5	51.3	51.7
$CH_{3pz}$	13.5	13.5	13.3
	11.6	11.2	11.2

Tabla 3.2.4.A.8 Señales de los espectros de RMN  ${}^{13}C\{{}^1H\}$  de los compuestos **17-19**.

### 3. Resultados y Discusión

Entre  $\delta = 150$  y  $140$  ppm, se observan las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios del pirazol. Alrededor de  $\delta = 105$  ppm se encuentra la señal correspondiente al carbono del  $\text{CH}_{\text{pirazol}}$ . En la zona media, entre  $\delta = 63$  y  $50$  ppm, aparecen las señales correspondientes a la cadena  $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$  y, por último, entre  $\delta = 14.0$  y  $11.0$  ppm las señales de los carbonos de los metilos.

A modo de ejemplo, en la figura 3.2.4.A.5 se presenta el espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **17**.

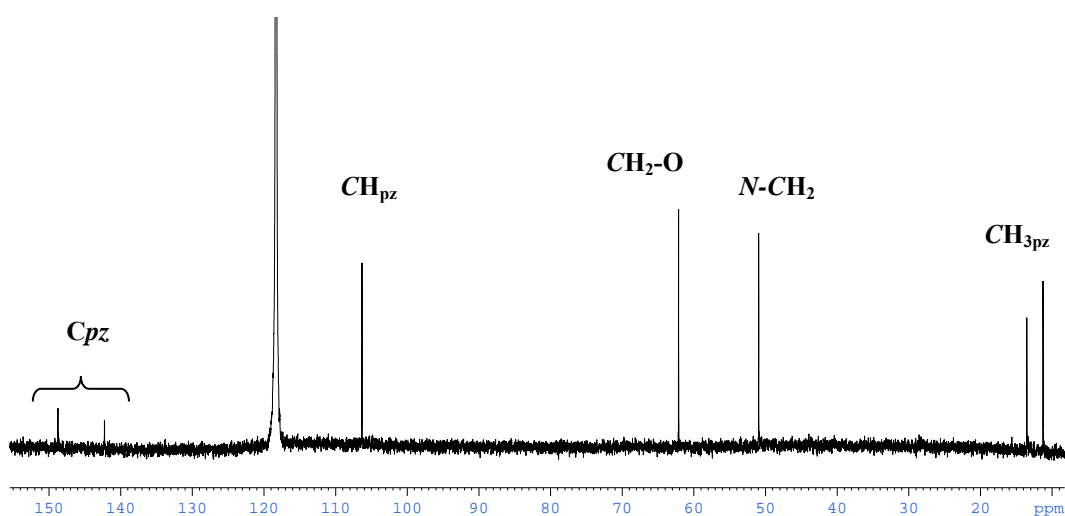


Figura 3.2.4.A.5 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **17**

Además, para los compuestos **18** y **19** ha sido posible registrar los espectros de RMN de  $^{113}\text{Cd}$  (complejos **18**) y  $^{199}\text{Hg}$  (complejos **19**) en  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $^{113}\text{Cd}$ ) o  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^{199}\text{Hg}$ ) a 298 K. Estos núcleos tienen spin  $\frac{1}{2}$  y ofrecen varias ventajas, incluyendo un mayor rango de desplazamientos químicos, acoplamiento heteronuclear más fuertes además de tiempos de relajación más cortos.

Este tipo de espectroscopía de RMN heteronuclear se aplica con frecuencia en los compuestos inorgánicos y organometálicos como una prueba para estudios estructurales y mecanísticos de las proteínas que contienen Cd/Hg o aquellas en las que el Zn es sustituido por Cd / Hg en los centros activos<sup>254-256</sup>.

### 3. Resultados y Discusión

Para el complejo **18** el espectro de RMN de  $^{113}\text{Cd}$  muestra solamente una banda ancha a +454 ppm, que indica la presencia de un complejo tetracoordinado en solución ( $\text{NC} = 4$ , dos Npz y dos átomos de Cl)<sup>105,223</sup>. Por otro lado, el RMN de  $^{199}\text{Hg}$  del complejo **19** el espectro muestra una banda a -1137 ppm, sugiriendo una estructura mononuclear con el entorno de coordinación similar al del complejo **17**<sup>224</sup>.

Estos RMN heteronucleares de  $^{113}\text{Cd}$  y  $^{199}\text{Hg}$  son menos comunes en la literatura<sup>257,258</sup> y pueden llegar a ser útiles no sólo para comprender mejor los entornos de coordinación de los complejos de Cd/Hg, sino también para los complejos de Zn en comparación con sus análogos de Cd/Hg<sup>259,260</sup>.

- **Estructura cristalina del compuesto  $[\text{ZnCl}_2(\text{L0})_2]$  (**17**)**

Para el complejo **17** ha sido posible obtener monocristales incoloros adecuados para el análisis por difracción de rayos X por evaporación de una solución de este compuesto en éter dietílico/diclorometano (1:1). Este compuesto consta de unidades monoméricas neutras de  $[\text{ZnCl}_2(\text{L0})_2]$  (Figura 3.2.4.A.6).

El entorno de coordinación del átomo de Zn(II) está formado por dos átomos de nitrógeno del pirazol (2.043(4) Å) y dos átomos de cloro (2.2524(16) Å). La esfera de coordinación del Zn puede ser descrita como una geometría tetraédrica distorsionada con ángulos que oscilan entre 100.2(2)° y 117.50(13)°.

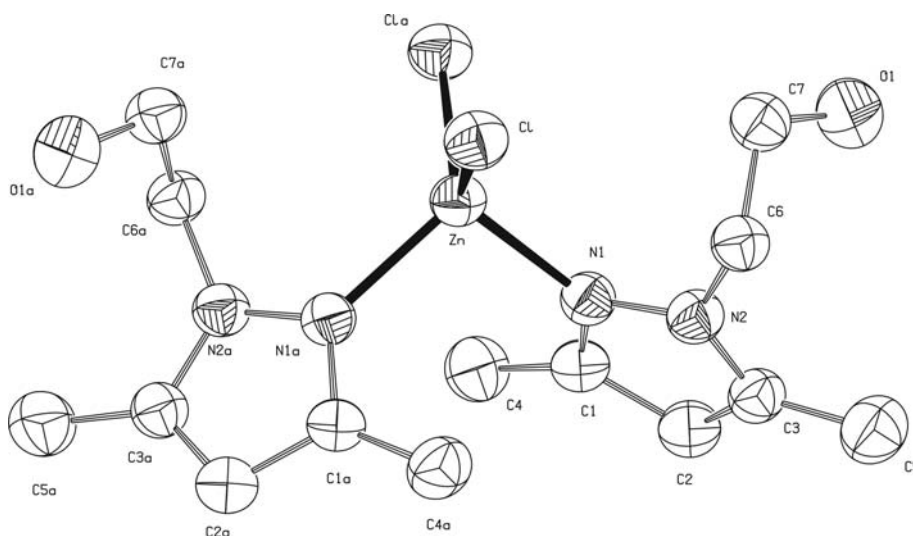


Figura 3.2.4.A.6 Estructura cristalina del compuesto **17**

### 3. Resultados y Discusión

El entorno  $[\text{ZnCl}_2(\text{Npz})_2]$  está presente en veintidós complejos en la literatura, pero la mayoría de ellos presentan un ligando quelato (dieciséis estructuras)<sup>213</sup>. En la tabla 3.2.4.A.9 se muestra una selección de los valores de distancias y ángulos de enlace más importantes.

Las distancias de enlace Zn-Cl y Zn-Npz están de acuerdo con los valores descritos en la literatura (2.188-2.373 y 1.945-2.172 Å, respectivamente). Además, los valores de los ángulos N-Zn-N y Cl-Zn-Cl son típicos para los compuestos de Zn(II) con una geometría tetraédrica<sup>165, 226, 228, 261</sup>.

$[\text{ZnCl}_2(\text{L0})_2]$ (17)	
M – N (1)	2.043(4)
M – Cl (1)	2.2524(16)
N (1) – M – Cl (1)	117.50(13)
N (1) – M – Cl (2)	104.62(13)
Cl (1) – M – Cl (2)	112.38(9)

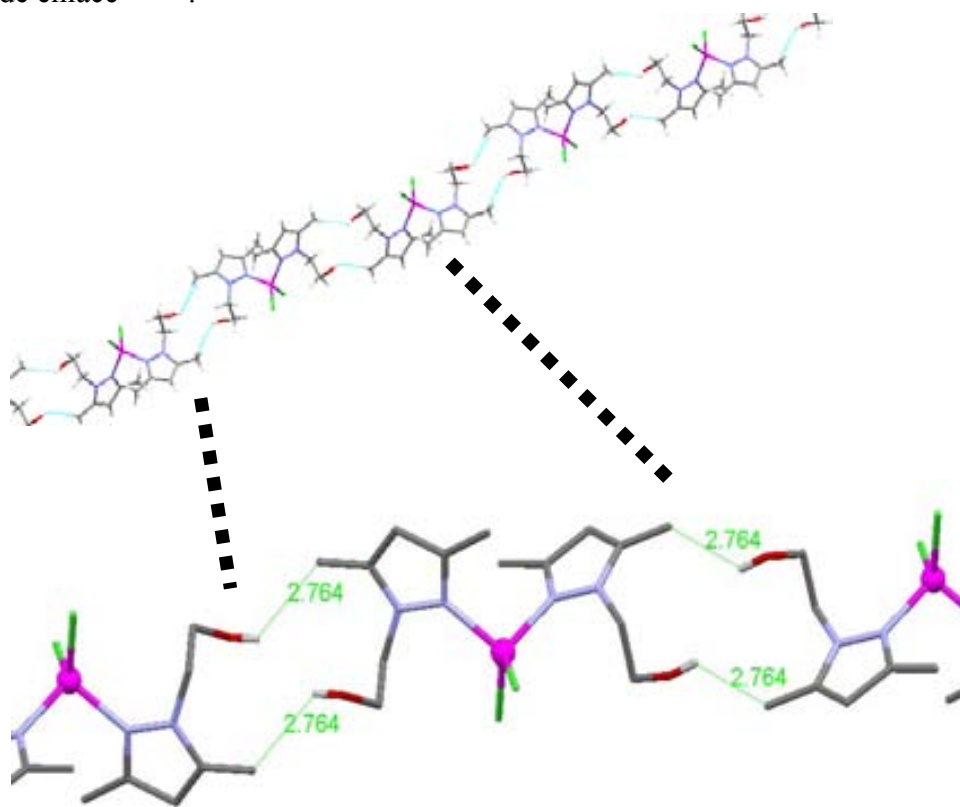
**Tabla 3.2.4.A.9** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del compuesto 17

A pesar de la importancia de este tipo de compuestos, se sabe poco acerca de sus interacciones intermoleculares y éstas podrían ser de gran ayuda para el esclarecimiento de su actividad biológica. Por ejemplo, el mecanismo de acción catalítica de un enzima radica en su estructura terciaria tridimensional puesto que va hacer que el enzima sea específico para el sustrato sobre el que actúa. La unión enzima-sustrato se produce mediante fuerzas intermoleculares de carácter débil. Actualmente son muchos los avances orientados hacia la comprensión de los factores conformacionales y electrónicos que afectan y definen la actividad biológica y/o farmacológica de determinadas familias de compuestos o biomoléculas (nucleósidos, aminoácidos, péptidos, feromonas). En el estudio de estas moléculas biológicas, es indiscutida la importancia de los enlaces de hidrógeno puesto que estas interacciones desempeñan un papel fundamental en la definición de la arquitectura molecular. Por lo tanto, se ha investigado la estructura extendida y el modo de auto-ensamblarse del complejo 17.

### 3. Resultados y Discusión

En este complejo, las unidades de  $[\text{ZnCl}_2(\text{L0})_2]$  se unen en el cristal a través de las interacciones intermoleculares  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{CH}_3$ . Estas interacciones son las responsables de la formación de una cadena monodimensional (Figura 3.2.4.A.7), donde la distancia entre los átomos adyacentes Zn es de  $11.981(2)$  Å.

Los dos átomos de H potencialmente activos (grupo alcohol) de los ligandos **L0** participan en los enlaces intermoleculares con el átomo de C ( $\text{CH}_3$ ) del grupo pirazol. Éste último actúa como receptor de este tipo de interacción. Cada unidad de  $[\text{ZnCl}_2(\text{L0})_2]$  está enlazada con dos moléculas adyacentes a través de cuatro interacciones  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{CH}_3$  ( $2.764(3)$  Å y  $133.9^\circ$ ). Estos tipos de interacciones intermoleculares pueden ser considerados como "débiles" debido a sus distancias y ángulos de enlace<sup>246,262</sup>.

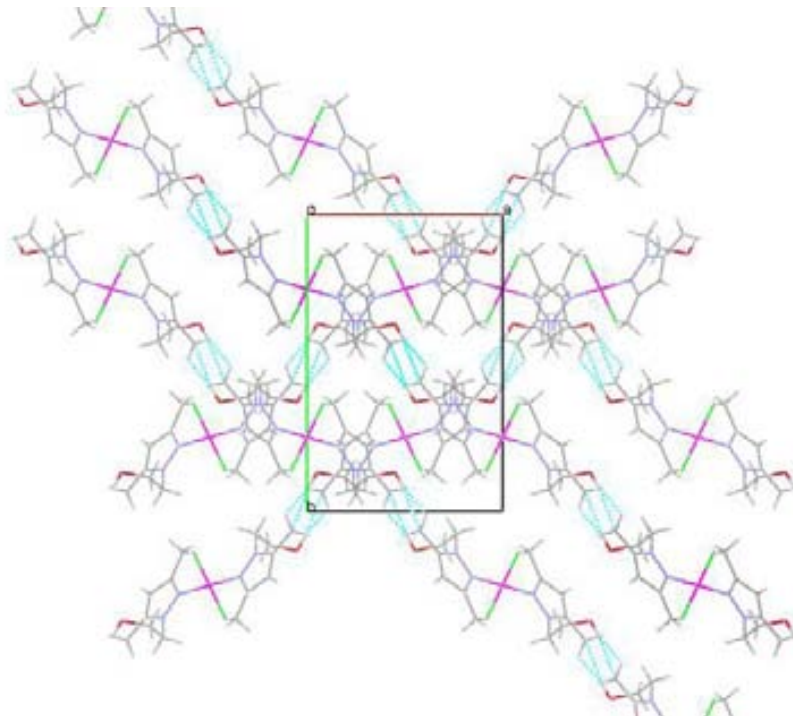


**Figura 3.2.4.A.7** Visión de las cadenas monodimensionales generada por las unidades del complejo (17)

Sin embargo, en esta estructura es importante tener en cuenta que este tipo de interacciones y el efecto cooperativo (cuatro enlaces intermoleculares en cada complejo) generan una cadena infinita donde, de manera inusual, los átomos de cloro no desempeñan ningún papel en las interacciones intra- o intermoleculares<sup>164,165</sup>.

### 3. Resultados y Discusión

Además, estas cadenas monodimensionales se disponen en el espacio de tal forma que las cadenas de la misma capa son anti paralelas entre sí mientras que, las cadenas de las capas adyacentes, son perpendiculares (Figura 3.2.4.A.8).



**Figura 3.2.4.A.8** Visión 2D de las cadenas generada por las interacciones intermoleculares O-H...CH<sub>3</sub> en el compuesto 17.

- *Estudios de fluorescencia*

Respecto a los metales del grupo 12, los últimos estudios han puesto en evidencia que los desequilibrios de Zn, en el cuerpo humano, están directamente implicados en la epilepsia, enfermedades neurodegenerativas y en daños cerebrales traumáticos<sup>265</sup>. El uso de este tipo de ligandos coordinantes puede ser útil como sensores selectivos para los metales tóxicos como el Cd(II) o Hg(II) además de ser interesante también el estudio en la presencia de iones Zn(II)<sup>266-268</sup>.

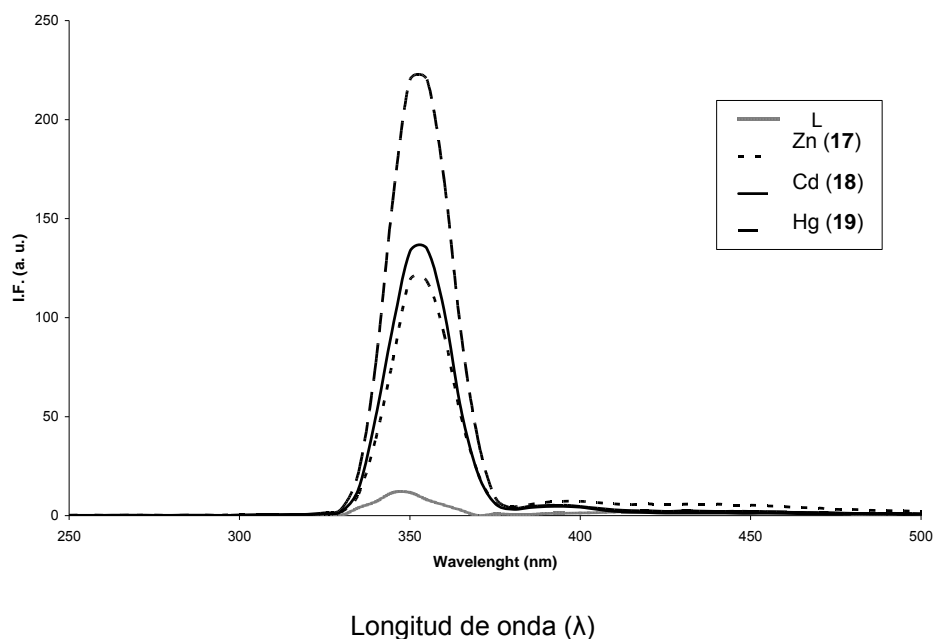
Por otra lado, la elevada capacidad de coordinación del nitrógeno pirazólico puede inducir a la formación de complejos estables con metales del grupo 12 con posibles propiedades fluorescentes. El control y la monitorización de estos metales, que en gran medida interfieren con los organismos vivos<sup>269-271</sup>, a través de técnicas

### 3. Resultados y Discusión

espectrofotométricas versátiles, representan un fácil planteamiento analítico, como lo sugiere el impresionante número de artículos aparecidos hasta ahora<sup>272-275</sup>.

Sin embargo, muchas de las técnicas analíticas se basan en métodos destructivos. Es por ello que el análisis y la detección por medio de sensores quimioluminiscentes que no precisen destruir la muestra, representan un interesante reto a plantearse<sup>276,277</sup>.

La figura 3.2.4.A.9 muestra los espectros de emisión del ligando **L0** y la de sus complejos **17-19** de disoluciones  $10^{-5}$  M en metanol a 298 K. El espectro de emisión de fluorescencia de los complejos se llevó a cabo con una longitud de onda de excitación de 325 nm. Como se puede observar, la intensidad de la fluorescencia de estos compuestos es claramente mayor que la del ligando libre (Tabla 3.2.4.A.10). Este comportamiento se ha observado anteriormente en la bibliografía y podría explicarse por la mayor rigidez del ligando cuando está coordinado al centro metálico<sup>278,279</sup>.



**Figura 3.2.4.A.9** Espectro de fluorescencia del ligando **L0** y de los compuesto **17, 18** y **19**.

Los datos experimentales muestran que los máximos rendimientos cuánticos de fluorescencia se obtienen con el complejo  $[\text{HgCl}_2(\text{L0})_2]$  (**19**); su espectro de emisión de fluorescencia presenta un máximo a 355 nm y se obtiene un valor de intensidad de fluorescencia 20 veces superior a la del ligando libre (Figura 3.2.4.A.9).



### 3. Resultados y Discusión

	<b>L0</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
Longitud de onda ( $\lambda$ )	345	355	355	355
Intensidad Fluorométrica (I.F.)	18	119	133	220

**Tabla 3.2.4.A.10** Intensidad fluorométrica del ligando **L0** y los complejos **17-19**

Para los complejos de Zn(II) (**17**) y Cd(II) (**18**) los rendimientos cuánticos son prácticamente los mismos, muestran espectros de fluorescencia muy similares, y sus resultados son inferiores a los obtenidos previamente con Hg(II); en este caso la intensidad de la fluorescencia sólo se ve incrementada por un factor de 10 respecto al ligando libre.

La fotoluminiscencia está limitada a un número relativamente pequeño de sistemas que incorporan características estructurales y ambientales que hacen que la velocidad de los procesos de desactivación sin radiación (relajación vibracional o conversión interna) se reduzcan hasta el punto que la reacción de emisión puede competir cinéticamente. Por otro lado, empíricamente se encuentra que la fluorescencia está particularmente favorecida en moléculas que poseen estructuras rígidas. Por ejemplo, las eficacias cuánticas para el fluoreno son muy superiores a las del bifenilo. Sin embargo, la influencia de la rigidez también tiene importancia en el aumento de la fluorescencia de ciertos ligandos orgánicos cuando están formando un complejo con un ion metálico.

Ese incremento de la fluorescencia obtenido con el complejo de mercurio podría explicarse debido a la deficiente interacción spin-orbita, lo cual disminuye la probabilidad de cruce entre sistemas, evitando así la desactivación por no-radiación del estado fluorescente S1 ( $\pi-\pi^*$ )<sup>280</sup>. Por otro lado, el ligando libre **L0** muestra una luminiscencia muy débil a 345 nm y los máximos de fluorescencia de los complejos están ligeramente desplazados (355 nm). Es importante tener en cuenta que la intensidad de la fluorescencia de los complejos obtenidos no cambia durante un largo período de tiempo (más de 24 h), hecho que es importante puesto que este ligando puede ser utilizado para la detección/cuantificación de metales pesados<sup>281</sup>.

#### 3.2.4.B Complejos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con una relación M/L0 1:1

Una vez observada la química de coordinación con el ligando mono *N*-Pirazol, *O*-Alcohol 1-(2-hidroxietil)-3,5-dimetilpirazol (**L0**) y los metales de transición Zn(II), Cd(II) y Hg(II) en proporción Metal/Ligando (M/L) 1:2, en este apartado se presenta la proporción Metal/Ligando (M/L) 1:1 para estudiar el efecto que provoca el número de equivalentes de ligando **L0**.

##### 3.2.4.B.1 Síntesis de los complejos de Zn(II), Cd(II) y Hg(II)

Para la síntesis de estos complejos, se prepara una disolución de  $MCl_2$  ( $M = Zn, Cd$  o  $Hg$ ) en etanol absoluto. A esta solución se le añade otra preparada con el ligando **L0** en una proporción M/L 1:1 (Figura 3.2.4.B.1). Todas las disoluciones contienen trietilortoformiato con la finalidad de eliminar moléculas de agua del medio. La solución restante se deja bajo agitación y a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente, se evapora la disolución resultante a sequedad y en todos los casos se obtiene un precipitado blanco. Éste se lava con 5 mL de éter dietílico y se seca al vacío.

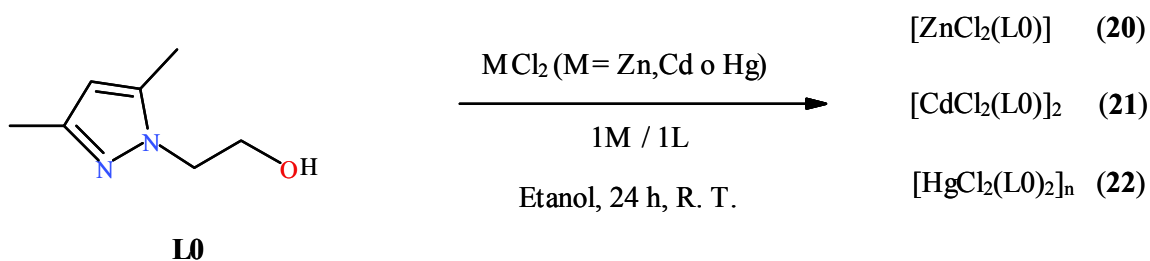


Figura 3.2.4.B.1 Esquema sintético de los complejos 20-22.

##### 3.2.4.B.2 Caracterización de los complejos 20-22

Los complejos **20-22** se han caracterizado por análisis elemental, conductividad, espectrometría de masas ESI(+), espectroscopia IR, RMN  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ ,  $^{113}Cd\{^1H\}$  y  $^{199}Hg\{^1H\}$  y experimentos de RMN bidimensionales homonucleares y heteronucleares. Siempre que ha sido posible se ha resuelto la estructura cristalina por difracción de

### 3. Resultados y Discusión

rayos X en monocristal (**21** y **22**). En la Tabla 3.2.4.B.1 se presentan los rendimientos de los complejos.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Rendimiento (%)	81	87	74

**Tabla 3.2.4.B.1** Rendimiento de los complejos **20-22**

- *Análisis elemental*

Los análisis elementales de los compuestos **20-22** concuerdan con las estequiometrías propuestas a partir de sus fórmulas empíricas (tabla 3.2.4.B.2).

		%C	%H	%N
<b>20</b> <b>C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OZn</b>	teórico	30.41	4.37	10.13
	experimental	30.25	4.44	10.01
<b>21</b> <b>C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OCd</b>	teórico	25.99	3.74	8.66
	experimental	26.10	3.64	8.49
<b>22</b> <b>C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OHg</b>	teórico	20.42	2.94	6.80
	experimental	20.45	3.06	6.82

**Tabla 3.2.4.B.2** Análisis elementales de **20-22**

- *Conductividad*

Los valores de conductividad molar de los complejos **20-22** en soluciones  $10^{-3}$  M en metanol oscilan entre 28.1 y 38.9  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  (Tabla 3.2.4.B.3). Estos valores indican que se trata de compuestos no electrolitos, al ser inferiores a  $80 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ <sup>200</sup>. Por tanto, los átomos de cloro se encuentran coordinados al centro metálico.

	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>
Conductividad ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	28.1	29.5	38.9

**Tabla 3.2.4.B.3** Valores de conductividad molar de los complejos **20-22**

### 3. Resultados y Discusión

- *Espectrometría de masas*

Los espectros de masas ESI(+) de los compuestos **20-22**, registrados utilizando como disolvente metanol, presentan los picos correspondientes a la pérdida de un cloro  $[M-Cl]^+$  (tabla 3.2.4.B.4).

	<i>(m/z)</i>	Abundancia (%)	Asignación
<b>20</b>	240.9	100	$[ZnClL0]^+$
<b>21</b>	612.8	100	$[Cd_2Cl_3(L0)_2]^+$
<b>22</b>	377.1	100	$[HgClL0]^+$

**Tabla 3.2.4.B.4** Asignación de los espectros ESI(+) de los compuestos **20-22**

- *Espectroscopia IR*

Los espectros de IR registrados en KBr entre  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  presentan las bandas atribuibles a las vibraciones  $\nu(C-H)_{ar}$ ,  $\nu(C-H)_{al}$ ,  $\nu(C=C/C=N)_{ar}$ ,  $\delta(C=C/C=N)_{ar}$ , y  $\delta(C-H)_{oop}$  (tabla 3.2.4.B.5). En todos estos compuestos la señal más intensa corresponde a la banda  $\nu(O-H)^{198}$  del ligando **L0**.

Asignación	Posición ( $\text{cm}^{-1}$ ) / Intensidad*		
	<b>20</b>	<b>21</b>	<b>22</b>
$\nu(O-H)$	3431 f	3303 f	3495 f
$\nu(C-H)_{ar}$	3073 m	3127 m	3075 m
$\nu(C-H)_{al}$	2976 f	2948 m	2926 m
	2895 m	2886 m	2865 m
$\nu(C=C/C=N)_{ar}$	1552 f	1553 f	1548 f
$\delta(C=C/C=N)_{ar}$	1469 m	1494 m	1494 m
$\delta(C-H)_{oop}$	876 f	809 m	810 m

**Tabla 3.2.4.B.5** Señales de los espectros de IR de los compuestos **20-22**.

\* m=mediana y f=fuerte

Es interesante destacar las diferentes formas (estrecha o ancha) que presenta la banda de vibración asignada al grupo alcohol,  $\nu(O-H)$ , así como su posición en los

### 3. Resultados y Discusión

diferentes compuestos. Generalmente, las bandas  $\nu(\text{O-H})$  estrechas que aparecen a números de onda superiores, se suelen asociar al grupo alcohol o bien cuando está directamente coordinado al centro metálico o bien cuando está activamente involucrado en enlaces intermoleculares que retiran densidad electrónica del átomo de oxígeno<sup>198,240,241</sup>. A modo de ejemplo se muestra el espectro de IR del compuesto **22** con la correspondiente asignación de bandas (Figura 3.2.4.B.2) donde se puede observar una banda  $\nu(\text{O-H})$  muy estrecha posiblemente provocado por el hecho de que este grupo OH está directamente involucrado en enlaces intermoleculares (Figura 3.2.4.B.6).

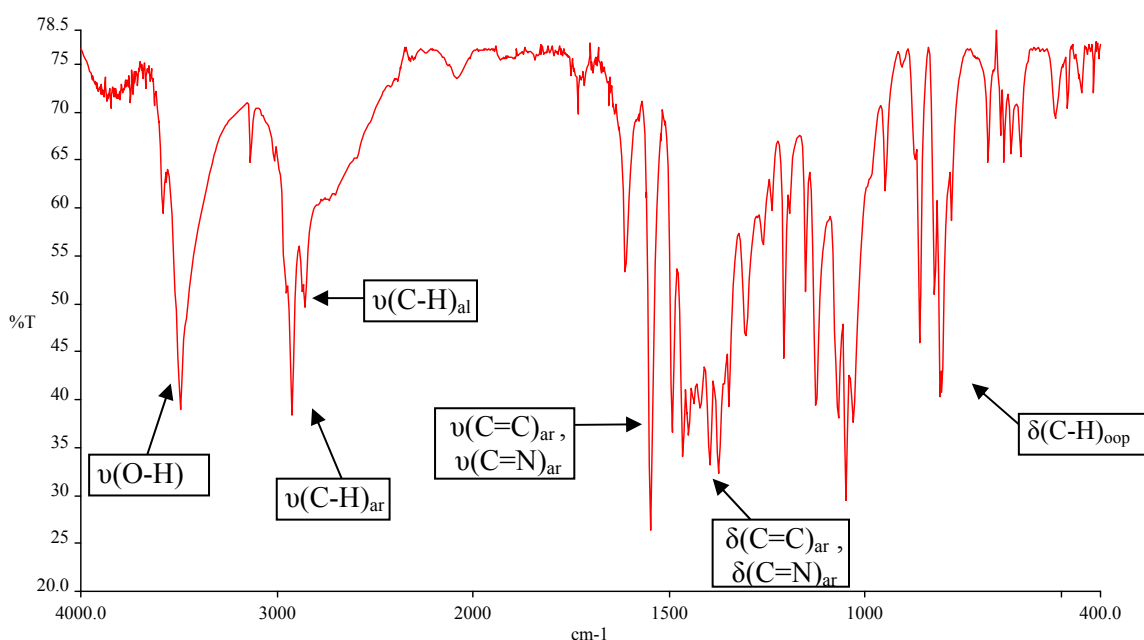


Figura 3.2.4.B.2 Espectro de IR del compuesto **22**

Además, el espectro IR en la zona entre 600-100 cm<sup>-1</sup> también ha sido estudiado. La presencia de bandas entre 519 y 485 cm<sup>-1</sup>, asignadas a las vibraciones  $\nu(\text{M-N})$ , confirman la coordinación del N<sub>pz</sub> del ligando al centro metálico (Tabla 3.2.4.B.6). Por otro lado, también se pueden observar otras bandas de vibración asignadas a  $\nu(\text{M-Cl})$  entre 313 y 299 cm<sup>-1</sup><sup>201</sup>.

Asignación	Posición (cm <sup>-1</sup> )		
	20	21	22
$\nu(\text{M-N})$	485	503	519
$\nu(\text{M-Cl})$	299	305	313

Tabla 3.2.4.B.6 Señales en el espectro de IR en zona entre 600-100 cm<sup>-1</sup> de los compuestos **20-22**

- *Espectroscopia RMN*

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **20-22** se han registrado en metanol deuterado. En general, las señales en el RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos **20-22** aparecen a campos más bajos que los correspondientes al ligando libre debido a su coordinación (Tabla 3.2.4.B.7). En la zona de los protones pirazólicos aparece una señal en forma de singulete, indicando la presencia de una sola especie.

RMN $^1\text{H}$	$\delta$ (ppm) / multiplicidad* / J (Hz)		
	20	21	22
$H_{\text{pz}}$	6.09s (1H)	5.96s (1H)	5.93s (1H)
$\text{N-CH}_2$	4.34t(2H) $^3J_{\text{HH}} = 5.1$	4.51t(2H) $^3J_{\text{HH}} = 5.6$	4.19t(2H) $^3J_{\text{HH}} = 5.3$
$\text{CH}_2\text{-O}$	4.10t(2H) $^3J_{\text{HH}} = 5.1$	4.30t(2H) $^3J_{\text{HH}} = 5.6$	3.82t(2H) $^3J_{\text{HH}} = 5.3$
$\text{CH}_{3\text{pz}}$	2.35s (3H)	2.29s (3H)	2.25s (3H)
	2.29s (3H)	2.26s (3H)	2.23s (3H)

Tabla 3.2.4.B.7 Señales de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos **20-22**.  
s=singulete, t=tripleto.

A continuación, se muestran los valores de los desplazamientos químicos existentes en los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (tabla 3.2.4.B.8) de los compuestos **20-22**:

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	$\delta$ (ppm)		
	20	21	22
$C_{\text{Pz}}$	149.4	149.4	148.8
	140.1	142.2	142.4
$\text{CH}_{\text{pz}}$	105.6	106.3	106.5
$\text{CH}_2\text{-O}$	61.0	62.0	62.2
$\text{N-CH}_2$	49.5	49.8	51.0
$\text{CH}_{3\text{pz}}$	13.6	13.4	13.6
	11.2	12.2	11.4

Tabla 3.2.4.B.8 Señales de los espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **20-22**.

### 3. Resultados y Discusión

Entre 149.4 y 140.1 se observan las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios del pirazol. Alrededor de  $\delta = 105$  ppm se encuentra la señal correspondiente al carbono del  $\text{CH}_{\text{pirazol}}$ . En la zona media, entre  $\delta = 63$  y 49 ppm, aparecen las señales correspondientes a la cadena  $\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{-OH}$  y, por último, entre  $\delta = 14.0$  y 11.0 ppm las señales de los carbonos de los metilos.

Además, para los compuestos **21** y **22** ha sido posible registrar los espectros de RMN de  $^{113}\text{Cd}$  (complejo **21**) y  $^{199}\text{Hg}$  (complejo **22**) en  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $^{113}\text{Cd}$ ) o  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^{199}\text{Hg}$ ) a 298 K. Para el complejo **21** los espectros de RMN de  $^{113}\text{Cd}$  muestran solamente una banda ancha a +674 ppm, que indica la presencia de un único metal pentacoordinado en solución  $[\text{CdCl}_3\text{N}_2]$ .<sup>105,223</sup> Por otro lado, el RMN de  $^{199}\text{Hg}$  del complejo **22** muestra una banda a -1281 ppm, sugiriendo una estructura con el entorno de coordinación similar al del complejo **21** (pentacoordinada)<sup>224</sup>.

- *Estructuras cristalinas de los compuestos 21 y 22*

**[A] Estructura cristalina del compuesto  $[\text{CdCl}_2(\text{L0})]_2$  (**21**)**

Para el complejo **21** ha sido posible obtener monocristales incoloros adecuados para el análisis por difracción de rayos X, por evaporación de una solución de este compuesto en éter dietílico/diclorometano (1:1). Este complejo consta de una unidad dimérica centrosimétrica donde el ligando actúa de forma quelato via *N*, *O* (Figura 3.2.4.B.3). El metal coordina al N del anillo del pirazol y al átomo de O del grupo alcohol junto con un átomo de Cl terminal y dos átomos Cl puentes con una geometría entorno al metal de bipirámide trigonal ligeramente distorsionada con un valor de  $\tau = 0.86$  para cada uno de los dos átomos de Cd cristalograficamente equivalentes. ( $\tau$ , con rango de 0 a 1, representa la geometría de pirámide de base cuadrada perfecta o de bipirámide trigonal, respectivamente)<sup>282</sup>.

Es importante destacar que los dos átomos de Cl terminales están orientados en una disposición *trans* respecto al núcleo plano de  $\text{Cd}_2\text{Cl}_2$ . La distancia de enlace  $\text{Cd-Cl}_{\text{terminal}}$  es de 2.430(2) Å y es más corta que las distancias de enlace  $\text{Cd-Cl}_{\text{puente}}$  de 2.5130(19) y 2.6475(18) Å, demostrando a su vez que el núcleo dimérico  $\text{Cd}_2\text{Cl}_2$  es asimétrico. Por otra parte, la distancia de enlace  $\text{Cd-N}$  (2.235(4) Å) es mucho más corta

### 3. Resultados y Discusión

que la distancia de enlace Cd-O (2.437(4) Å). Uno de los átomos de Cl puente (Cl1) y el átomo de O del grupo alcohol (L0) se encuentran en las posiciones apical, mientras que el átomo de N del grupo pirazol, otro Cl puente (Cl1a) y el átomo de cloro terminal (Cl2) ocupan las posiciones ecuatoriales.

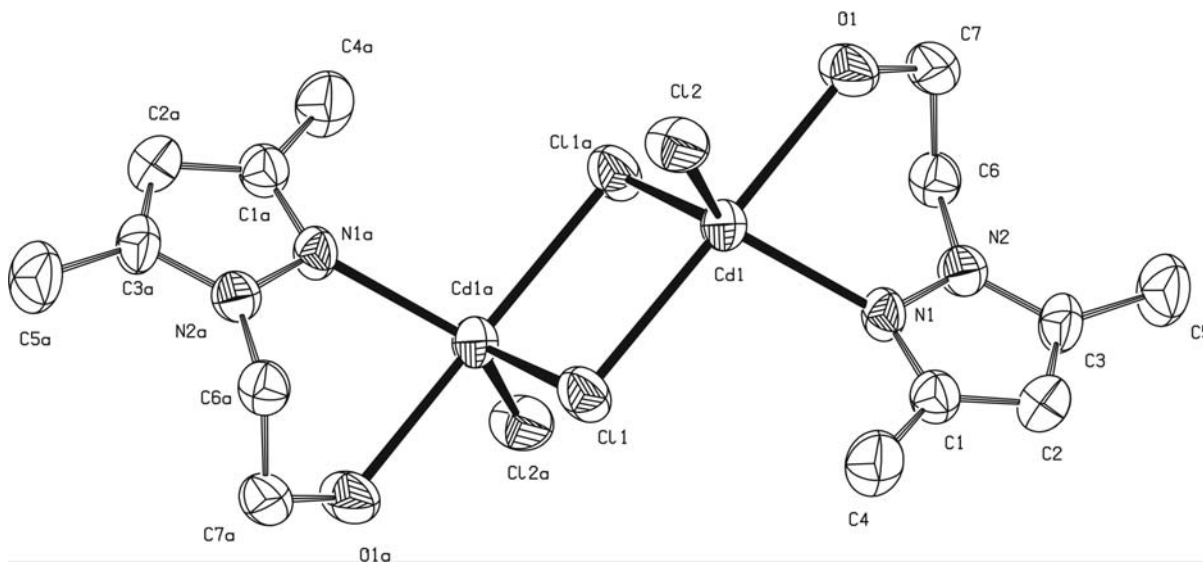


Figura 3.2.4.B.3 Estructura cristalina del compuesto 21

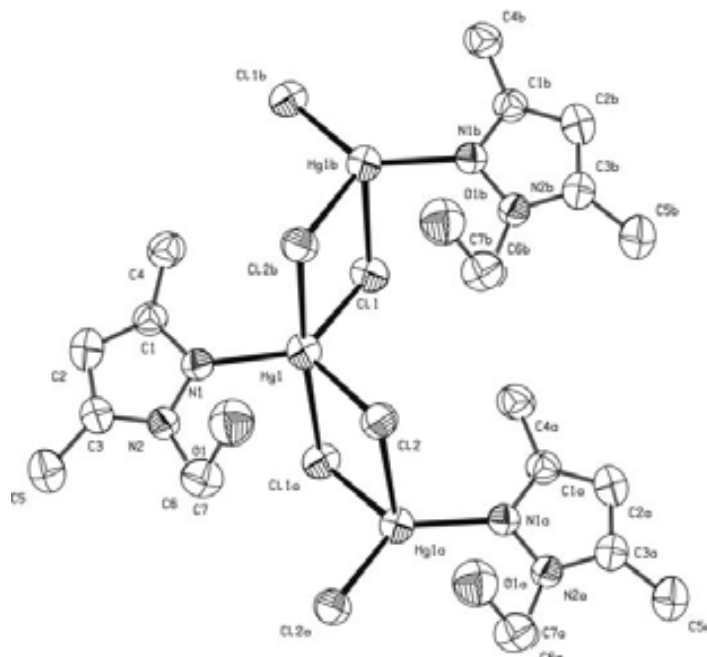
Los ángulos del plano trigonal, con los valores ideales de 120°, varían entre los 114.79 y 123.31°. Los ángulos formados por los átomos apicales y el plano trigonal, con un valor ideal de 90°, varían entre 78.80 y 100.97°, mientras que el ángulo formado por los dos átomos apicales (Cl1, O1) es de 174.67°. El átomo de Cd(II) se encuentra 0.171(2) Å por encima del plano ecuatorial. El ángulo Cd-Cl-Cd es de 93.69(6)°, lo que da lugar a una distancia Cd...Cd de 3.766(2) Å. Esta distancia es demasiado larga para incluir cualquier interacción metal-metal.

El núcleo [Cd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] (dos Cl<sub>terminal</sub> y dos Cl<sub>punte</sub>) está presente en veinticuatro complejos descritos en la literatura, pero ninguno de ellos presenta un ligando N,O<sup>213</sup>. Las distancias y ángulos de enlace para el complejo 21 se muestran en la tabla 3.2.4.B.9. Por otro lado, la distancia de enlace Cd-Npz está de acuerdo con los valores encontrados en la literatura (2.194-2.417 Å)<sup>213</sup>. Las dos distancias asimétricas Cd-Cl también son comunes para los compuestos que contienen un núcleo Cd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.487 - 2.811 Å)<sup>283</sup>.



**[B] Estructura cristalina del compuesto  $[\text{HgCl}_2(\text{L0})]_n$  (22)**

Para el complejo **22** ha sido posible obtener monocristales adecuados para el análisis por difracción de rayos X por evaporación de una solución de este compuesto en éter dietílico/diclorometano (1:1). Contrariamente a lo que se ha observado previamente en el compuesto **21**, el complejo **22** (Figura 3.2.4.B.4) presenta una estructura polimérica y muestra una cadena unidimensional neutra infinita de unidades  $[\text{HgCl}_2(\text{L0})]$  centrosimétricas. Al igual que en el complejo de Cd(II), el mercurio(II) es también pentacoordinado, con una geometría de bipirámide trigonal más distorsionada que en el complejo **21**, tal y como lo demuestra el parámetro  $\tau = 0.77$ . El entorno de coordinación de los átomos de Hg está formado por un átomo de N del pirazol y cuatro átomos de Cl puente.



**Figura 3.2.4.B.4** Estructura cristalina del compuesto **22**

Los átomos de Cl(2b) y Cl(1a) están en posiciones axiales, mientras que los átomos Cl(1), Cl2 y N1, se encuentran en las posiciones ecuatoriales. En este caso, los ángulos trigonales del plano varían entre  $110.05$  y  $128.75^\circ$ . Los ángulos formados por los átomos apicales y el plano trigonal varían entre  $86.73$  y  $94.15^\circ$ , mientras que el ángulo formado por los átomos apicales es  $174.83^\circ$ . El ión de Hg(II) se encuentra  $0.008$  (1) Å por encima del plano ecuatorial. El ángulo Hg-Cl-Hg es de  $94.15(3)^\circ$  y el valor de la distancia Hg...Hg es de  $3.988(2)$  Å. Las distancias de los enlaces Hg-Cl<sub>ecuatorial</sub> son de  $2.426$  y  $2.496$  Å; estas distancias son mucho más cortas que las distancias de enlace

### 3. Resultados y Discusión

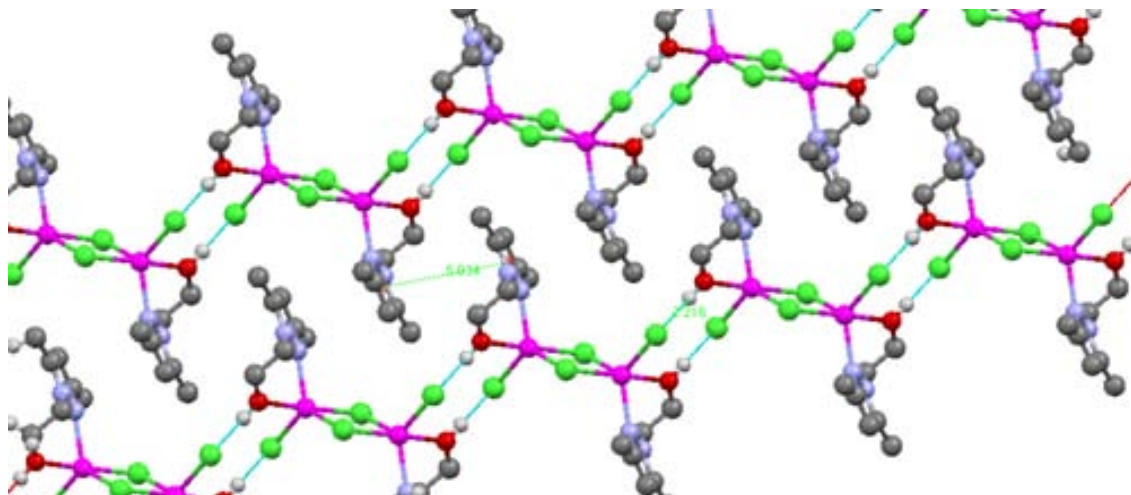
Hg-Cl<sub>axial</sub> (2.948 y 2.992 Å). Una vez más se observa que el núcleo polimérico [HgCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> es asimétrico. Las distancias Hg-Cl son comparables con las distancias de enlace Hg-Cl de 2.35, 2.40 y 2.81 Å que existen en el compuesto NaHgCl<sub>3</sub>, el cual se compone de unidades poliméricas [Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] en estado sólido<sup>284</sup>. Estos valores están dentro del intervalo de la suma de los radios atómicos de Hg y Cl (3.30 Å)<sup>285</sup>. Es importante destacar que en los complejos de Hg(II) los átomos de cloro son conocidos por formar una gran variedad de disposiciones multidimensionales a través de los puentes cloro<sup>286</sup>. Este hecho podría ser considerado como un fiel reflejo de la relativa acidez de Lewis del compuesto HgCl<sub>2</sub><sup>287</sup>. Las distancias y ángulos de enlace para el complejo **22** se muestran en la tabla 3.2.4.B.9.

	[CdCl <sub>2</sub> (L0)] <sub>2</sub> ( <b>21</b> )	[HgCl <sub>2</sub> (L0)] <sub>n</sub> ( <b>22</b> )
M – N (1)	2.235 (4)	2.144 (6)
M – Cl (1)	2.6475 (18)	2.426 (2)
M – Cl (1')	2.5130 (19)	---
M – Cl (2)	2.430 (2)	2.496 (2)
M – Cl (2')	---	2.948 (2)
M – O (1)	2.437 (4)	---
Cl – M (1')	2.5130 (19)	2.948 (2)
N (1) – M – Cl (1)	100.97 (12)	128.75 (15)
N (1) – M – Cl (2)	123.31 (13)	121.20 (15)
Cl (1) – M – Cl (2)	94.67 (7)	110.05 (7)
N (1) – M – Cl (2')	---	92.49 (15)
Cl (1) – M – Cl (2')	120.37 (6)	86.73 (7)
Cl (2) – M – Cl (2')	---	91.23 (7)
Cl (1') – M – Cl (1)	86.31 (6)	174.83 (12)
N (1) – M – O (1)	78.80 (15)	---
Cl (2) – M – O (1)	89.84 (12)	---
N (1) – M – Cl (1')	114.79 (13)	---
O (1) – M – Cl (1)	174.67 (12)	---
O (1) – M – Cl (1')	88.97 (13)	---
M – Cl(2) – M	93.69 (6)	94.15 (7)

**Tabla 3.2.4.B.9** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de los compuestos **21** y **22**

■ *Estudio de las estructuras extendidas de los compuestos 21 y 22*

En el complejo **21**, los dos átomos de H potencialmente activos (grupo alcohol) de los ligandos **L0** forman parte de enlaces intermoleculares con los átomos de Cl, que actúan como receptor de este tipo de interacciones. Cada unidad  $[\text{Cd}_2\text{Cl}_4(\text{L0})_2]$  está relacionada con dos moléculas vecinas, a través de cuatro enlaces intermoleculares  $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$  (2.216 (3) Å y 167.29°) (figura 3.2.4.B.5).



**Figura 3.2.4.B.5** Estructura en 2D del compuesto **21** formado por interacciones intermoleculares.

Estos contactos intermoleculares, que pueden ser considerados como "moderados" en base a las distancias y los ángulos de enlace<sup>246,262</sup>, forman una estructura polimérica y generan una cadena unidimensional neutra infinita. Por otra parte, las cadenas adyacentes están conectadas entre sí a través de débiles interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos pirazol (5.024(3) Å)<sup>288</sup>. Es importante tener en cuenta que este tipo de interacciones, y la forma cooperativa de éstas, provoca una red 2D supramolecular (Figura 3.2.4.B.5). Cada par de anillos pirazólicos son perfectamente coplanares entre sí (el ángulo interplanar es de 0°)

Al contrario de lo que se ha encontrado en el complejo **21**, en el complejo de Hg(II) (**22**), las interacciones  $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$  (2.516(2) Å y 168.43°) son intramoleculares (Figura 3.2.4.B.6). Esta interacción es más débil que en el complejo **21** a pesar de que en **22** el grupo alcohol no está coordinado al centro de metálico.

### 3. Resultados y Discusión

Además, cada átomo de oxígeno también participa en dos interacciones intermoleculares O $\cdots$ H-C (2.554(3) Å, 172.03° y 2.598(2) Å, 133.88°), que forman también una superestructura 2D.

En esta estructura ampliada es digno de comentar que todos los fragmentos “CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH” del ligando **L0** están distribuidos de tal forma que las cadenas hidroxialquil del mismo polímero son paralelas entre sí. Por otro lado y del mismo modo que con el complejo de Cd(II), todos los anillos pirazólicos son perfectamente coplanares entre sí (ángulo interplanar de 0°).

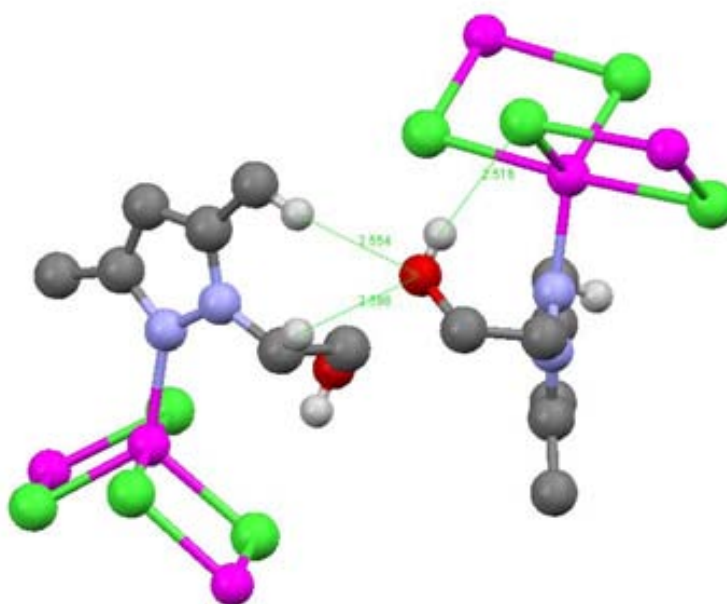


Figura 3.2.4.B.6 Interacciones intermoleculares del compuesto 22

#### 3.2.4.2. Resumen

- Se han ensayado las reacciones del ligando **L0** con ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> y HgCl<sub>2</sub> en etanol utilizando las proporciones 1metal/2ligandos y 1metal/1ligando.
- Todos los complejos obtenidos se han caracterizado por análisis elemental, conductividad, espectrometría de masas [ESI(+)], espectroscopia IR, RMN <sup>1</sup>H y

### 3. Resultados y Discusión

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y experimentos de RMN bidimensionales, homonucleares y heteronucleares. Además, se han resuelto las estructuras cristalinas por difracción de rayos X en monocristal de los complejos **17**, **21** y **22**.

- Se ha determinado que la proporción M/L 1/2 o 1/1 es importante para obtener diferentes tipos de nuclearidad (monómeros, dímeros y/o polímeros).
- Se ha llevado a cabo un estudio de fluorescencia de los compuestos **17-19**. Se ha podido comprobar que el máximo rendimiento cuántico de fluorescencia se obtiene con el complejo  $[\text{HgCl}_2(\text{L}0)_2]$  (**19**).



### **3.3 Catálisis. La reacción de Heck**





### 3. Resultados y Discusión

En este apartado se describe las aplicaciones catalíticas que presentan los compuestos de Paladio(II) **1A-4A**. En concreto se presenta el estudio de la actividad catalítica de varios complejos monoméricos de Pd(II) con los ligandos híbridos *NI*-sustituidos **L1-L4** en la reacción de Heck con el objetivo principal de comprobar la influencia de los substituyentes entre los anillos de pirazol en la actividad del catalizador. Estos resultados se encuentran en el artículo 5.

**Artículo 5:** *“Effect of NI-substituted Pyrazolic Hybrid Ligands on Palladium Catalysts for the Heck Reaction”*

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Josep Ros

Journal of Organometallic Chemistry. **En prensa.** 10.1016/j.jorganchem.2010.05.012



## 3.3.1 Introducción

Dentro del extenso campo de la catálisis, 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 paladio<sup>289</sup>. Es por ello, que existe un gran número de artículos de revisión que abarcan diferentes aspectos de esta reacción<sup>290,291</sup>. Esta reacción consiste en la vinilación de un haluro de arilo, y fue desarrollada por primera vez por Mizoroki y Heck a principios de los años 70<sup>292</sup> (Figura 3.3.1).

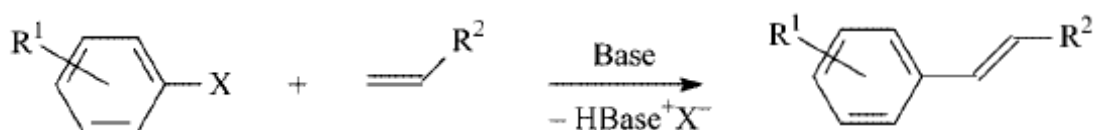


Figura 3.3.1 Esquema de la reacción de Heck

En las últimas 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 y eficiente. Durante muchos años los sustratos utilizados han sido bromuros de arilo y preferiblemente yoduros 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 e yoduro.

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 inerte<sup>293</sup>. Con los ligandos-*N,N*, aunque menos estudiados que los ligandos con *P*, se han observado muy buenos resultados<sup>294,295</sup>. Siendo catalizadores más interesantes ya que son económicamente más asequibles y menos tóxicos que los ligandos fosfina, además en algunos casos cabe la posibilidad de utilizarlos en medio acuoso.

### 3. Resultados y Discusión

En nuestro grupo de investigación, recientemente se han estudiado diferentes complejos de Pd(II) con ligandos Piridina-Pirazol y se ha podido comprobar que actúan como eficientes catalizadores para el acoplamiento C-C en la reacción de Heck. Además se ha podido estudiar el efecto que provocan los diferentes sustituyentes en la posición relativa *NI* del anillo pirazólico (Figura 3.3.2)<sup>91</sup>.

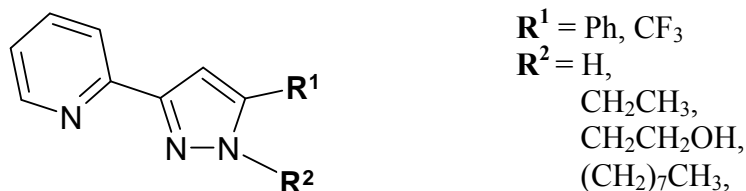


Figura 3.3.2 Esquemas de los ligandos Piridina-Pirazol.

En este caso concreto, los mejores resultados catalíticos se han obtenido cuando este sustituyente es un grupo alcohol. Además se han llevado a cabo estudios teóricos que respaldan este hecho puesto que el grupo *OH* facilita la disociación del enlace Pd-X (siendo X el haluro), paso clave en el ciclo catalítico puesto que estabiliza el complejo catiónico formado, haciendo así, termodinámicamente favorable el proceso global incluso sin la presencia de una molécula de disolvente polar (Figura 3.3.3).

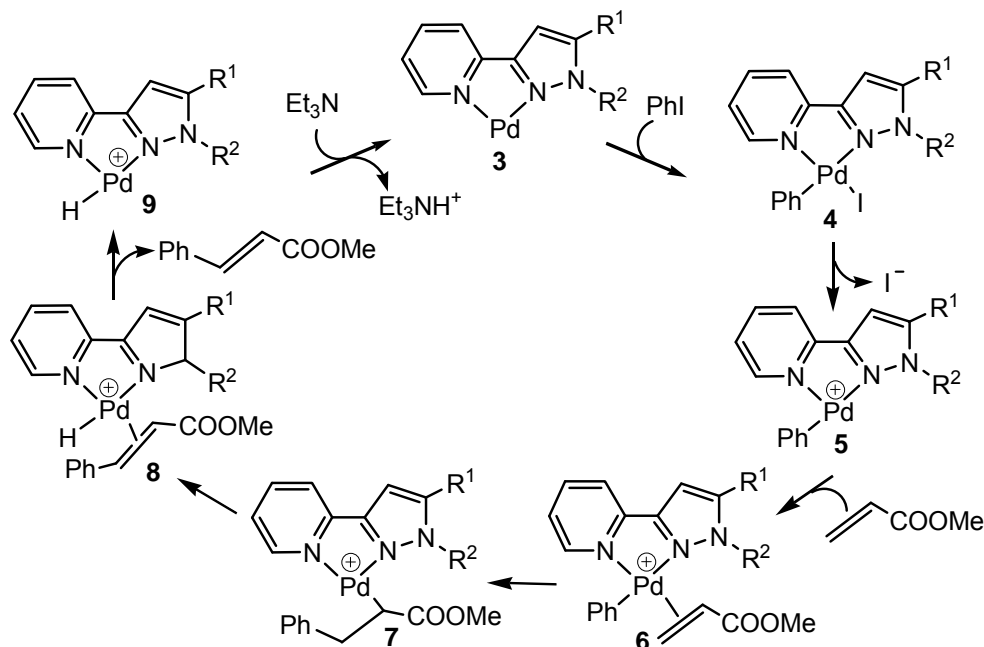


Figura 3.3.3 Esquema del ciclo catalítico de la reacción de Heck con complejos de Pd(II) usados como pre-catalizadores.

## 3.3.2 Estudios catalíticos

Como se ha comentado inicialmente en la introducción, en nuestro grupo de investigación recientemente se han desarrollado con éxito catalizadores de Pd para la reacción de Heck con ligandos piridilpirazol<sup>296</sup>. En consecuencia, y como una extensión de esta línea de investigación previa, se han ensayado las propiedades catalíticas de los complejos **1A-4A** en la reacción de acoplamiento cruzado entre los haluros de arilo y diferentes alquenos, para estudiar el efecto provocado por los diferentes ligandos en la actividad del catalizador (figura 3.3.4)



**Figura 3.3.4** Esquema de la Reacción de Heck

En este capítulo se describe el estudio de la actividad catalítica de varios complejos monoméricos de Pd(II) (**1A-4A**) con los ligandos híbridos *NI*-sustituidos (**L1-L4**) en la reacción de Heck con el objetivo principal de comprobar la influencia de los sustituyentes entre los anillos de pirazol (Figura 3.3.5).

Una característica de estos complejos es la estabilidad térmica, lo que hace posible la realización de las reacciones, incluso a temperatura superior a 140° C, lo cual es necesario para sustratos menos reactivos, tales como los cloruros de arilo. En algunos casos, la reacción también ha sido estudiada utilizando estireno como olefina para estudiar el efecto de los alquenos tanto activados como desactivados. El progreso de la reacción se analizó por cromatografía de gases (GC). El uso de los complejos de **1A-4A** da lugar a la formación de ésteres del ácido acrílico *trans* exclusivamente (<sup>1</sup>H RMN). Estos complejos, además, no son sensibles al oxígeno o la humedad; ningún cambio en su eficacia se ha observado incluso si las reacciones de acoplamiento de Heck se llevan a cabo en condiciones aerobias. Este aspecto es positivo puesto que, representa una clara ventaja respecto a otro tipo de ligandos muy usados en catálisis, las fosfinas; debido a sus características químicas, estos ligandos requieren medios anaerobios. Durante la reacción, un sólido negro precipita de la mezcla de reacción. Este sólido fue identificado como Pd(0) a través de la prueba de mercurio<sup>297</sup>. Todos los resultados catalíticos de la olefinación de Heck se resumen en la tabla 3.3.1

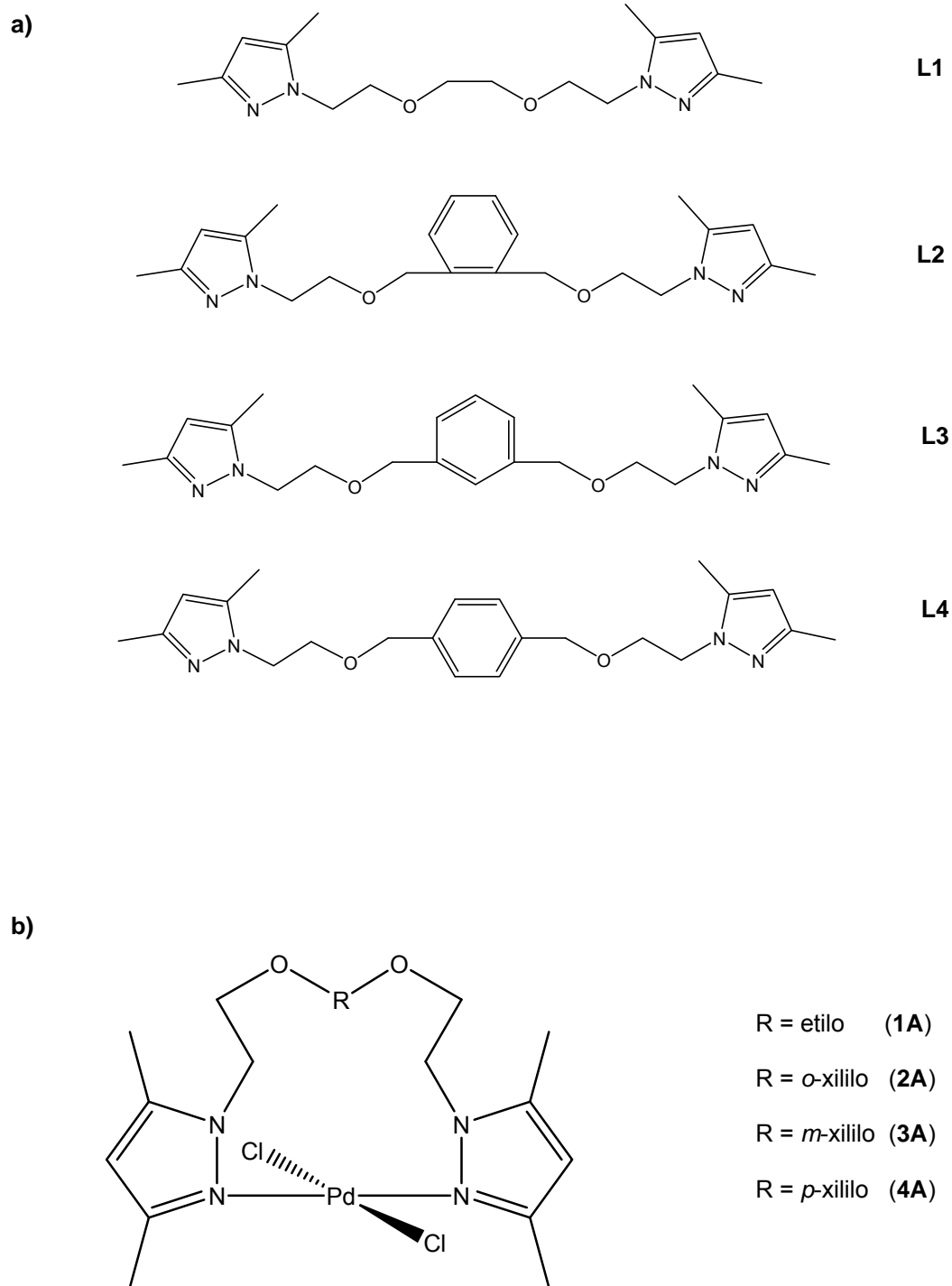


Figura 3.3.5 Complejos de Pd(II) utilizados en la reacción de Heck

### 3. Resultados y Discusión

Entrada <sup>a</sup>	Ar-X	Complejo	mol %	A <sup>b</sup>	Base	t (h)	Rend. <sup>c</sup> (%)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	I	<b>1</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	0.05	100	1011	20226
2	I	<b>1</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	1.75	100	9708	5548
3	I	<b>2</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	0.25	100	1139	4677
4	I	<b>2</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	3	100	11234	3745
5	I	<b>1</b>	0.1	sty	Et <sub>3</sub> N	0.35	100	991	2831
6	I	<b>1</b>	0.01	sty	Et <sub>3</sub> N	9	100	9611	1068
7	Br	<b>1</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	2	93	942	496
8	Br	<b>1</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	12	75	7294	608
9	Br	<b>2</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	3.5	75	854	244
10	Br	<b>2</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	18	56	6252	347
11	Cl	<b>1</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	53	89	895	17
12	Cl	<b>1</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	60	71	6850	115
13	Cl	<b>2</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	29	34	395	14
14	Cl	<b>2</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	30	28	3126	104
15	Cl	<b>3</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	30	32	372	12
16	Cl	<b>3</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	35	26	2902	83
17	Cl	<b>4</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	29	31	353	12
18	Cl	<b>4</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	31	24	2680	86
19	Cl	<b>1</b>	0.1	sty	Et <sub>3</sub> N	72	49	502	7
20	Cl	<b>1</b>	0.01	sty	Et <sub>3</sub> N	25	32	3084	124
21	Cl	<b>2</b>	0.1	sty	Et <sub>3</sub> N	33	28	326	10
22	Cl	<b>2</b>	0.01	sty	Et <sub>3</sub> N	50	22	2456	49
23	Cl	<b>1 + 10 L1</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	37	28	276	8
24	Cl	<b>1 + 10 L1</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	51	31	2991	59
25	Cl	<b>1'</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	23	25	255	11
26	Cl	<b>1'</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	24	20	1930	80
27	Cl	<b>1</b>	0.1	<i>t</i> -BA	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	26	36	362	14
28	Cl	<b>1</b>	0.01	<i>t</i> -BA	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	22	28	2701	123

**Tabla 3.3.1** Resultados catalíticos de la reacción de Heck<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 1.0 equivalente de haluro, 1.5 equivalentes de alqueno, 1.4 equivalentes de base, 0.5 equivalentes de NBu<sub>4</sub>Br, 5 mL disolvente (DMF). <sup>b</sup>Alqueno: *tert*-butil acrilato (*t*-BA) o estireno (sty). <sup>c</sup>determinado por GC, basado en el haluro de fenilo usando decano como estándar interno. X = I, Br or Cl. L = L1-L4.

### 3. Resultados y Discusión

Los estudios preliminares catalíticos de los complejos **1A** y **2A** en la reacción de Heck, entre iodobenceno y tert-butil acrilato a 140° C (temperatura del baño) y trietilamina (Et<sub>3</sub>N) como base en dimetilformamida (DMF) como disolvente, demostraron que tienen una eficiencia similar (entradas 1-4).

Además, se ha encontrado que los complejos **1A** y **2A** son catalizadores más eficaces incluso que las sales de Pd(II) clásicas (incluso que para el propio PdCl<sub>2</sub>, catalizador activo para las reacciones de Heck cuando se utilizan yoduros de arilo). Vale la pena señalar que el estireno, normalmente inactivo, también funciona en la reacción de acoplamiento sin problemas, al observarse buenos resultados cuantitativos (entradas 5-6). Sin embargo, el tiempo de reacción tiene que ser prolongado para obtener una conversión completa, debido al menor carácter electroceptor del sustituyente (grupo fenilo).

Por otro lado, cuando se utiliza el bromobenceno como reactivo, los rendimientos catalíticos resultan ser ligeramente inferiores (entrada 7-8), especialmente para el complejo **2A** (entrada 9-10). Los rendimientos en general son relativamente más bajos debido a la menor reactividad de los bromuros de arilo. Sin embargo, es importante destacar que el complejo **1A** tiene una actividad catalítica mejor que el complejo **2A**. Este comportamiento podría ser debido a la mayor flexibilidad mostrada por el ligando **L1** (su complejo de Pd(II) planocadrado es menos distorsionado) como se ha comentado en capítulos anteriores.

Es importante destacar que, durante varios años, los bromuros y yoduros de arilo se han utilizado preferentemente como sustratos en este tipo de reacciones, debido a que los cloruros de arilo se transforman muy lentamente por los catalizadores de paladio (debido a la fortaleza del enlace C-Cl). Por otro lado, recientemente ha habido un creciente interés en la búsqueda de sistemas catalíticos en las reacciones cruzadas de acoplamiento con los cloruros de arilo, debido a que son más baratos y más accesibles que los bromuros y yoduros<sup>8,298</sup>. Por lo tanto, con el fin de comprobar la actividad de los complejos **1A-4A** y tratar de optimizar las condiciones de la reacción, se ha optado por la reacción de clorobenceno con tert-butil de acrilato.



### 3. Resultados y Discusión

Estos estudios han permitido determinar que el complejo **1A** muestra los mejores resultados catalíticos (entradas 11-12) y no se han observado marcadas diferencias en la reactividad entre los complejos **2A**, **3A** y **4A** (entradas 13-18). Hay que remarcar que, todas estas observaciones experimentales están de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo con el ligando **L1**.

Como ya se ha descrito anteriormente en otros capítulos, este ligando tiene una mayor flexibilidad y versatilidad que sus análogos, debido a que **L1** es capaz de dar cabida a una amplia gama de geometrías de coordinación (tetraédrica, / *trans* o *cis*-planocuadrada, octaédrica) y a diferentes modos de coordinación *N,N*-bidentado (quelato o puente) o *N,O,O,N*-tetradentado (ecuatorial o axial) (Capítulo 3.2.2). En consecuencia, la presencia del grupo fenilo en la cadena alquílica del ligando, provoca un efecto importante en la disminución de la actividad catalítica; además, no hay diferencia significativa entre las posiciones relativas de los sustituyentes en el anillo fenilo (orto, meta y para).

A pesar de todo ello, el complejo **1A** presenta buenos resultados catalíticos en la reacción de Heck, incluso para las olefinas menos reactivas, como el estireno (entradas 19-20) y estos resultados son, a su vez, mejores que para el complejo **2A** (entradas 21-22).

Por esta razón, se han llevado a cabo varias reacciones del complejo **1A** para examinar el alcance del sistema de catalizador presente. En primer lugar, se han añadido diez equivalentes del ligando **L1** al sistema catalítico y el resultado fue una importante disminución de la actividad catalítica (entradas 23-24). Este efecto podría deberse a que el centro metálico está saturado por la presencia de un exceso de ligando en el medio y no hay vacantes de coordinación para que se incorpore el alqueno en el ciclo catalítico.

Otros experimentos adicionales consistían en generar "in situ" la especie catalítica, añadiendo al mismo tiempo, el precursor metálico  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{199}$  y el ligando **L1**. Desafortunadamente, también tiene un efecto negativo en los resultados catalíticos (entradas 25-26). En este caso, podría ser debido a la menor estabilidad de la sal metálica, en estas condiciones extremas (140° C en DMF). Por último, hemos estudiado el efecto de cambiar la trietilamina por otra base como el  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Una vez más, el efecto de este cambio no tuvo éxito (las entradas 27-28).

#### 3.3.3 Resumen

- Se ha demostrado que los complejos de Pd(II) **1A-4A** descritos anteriormente, estables al aire y a elevadas temperaturas, son eficaces catalizadores para la reacción de Heck entre haluros de fenilo y tert-butil acrilato, no sólo para yoduros o bromuros de arilo sino también para cloruros de arilo y sin utilizar fosfinas.
- Por otra parte, se ha comprobado la influencia de los diferentes conectores en cada ligando mixto (**L1-L4**) y se ha observado que cuanto más flexible es el ligando, mejores resultados catalíticos se obtienen.
- El catalizador más eficiente es aquel en el que el conector entre los dos pirazoles es una cadena etilénica (complejo **1A**). Estos resultados están de acuerdo con los expuestos en este trabajo de investigación con el ligando **L1**, que tiene una mayor flexibilidad y versatilidad que sus análogos con Pd(II) (Capítulo 3.2.2).
- Las ventajas de este sistema catalítico es que es un sistema práctico y eficiente y presenta actividad catalítica alta, incluso para cloruros de arilo en condiciones suaves.

## **3.4 Síntesis de Nanopartículas de Pd**



### 3. Resultados y Discusión

En este último apartado se describe la síntesis y estabilización de nanopartículas de Paladio utilizando como agente estabilizantes los ligandos **L1-L6**. Estos resultados se pueden encontrar en el artículo 7 (enviado):

**Artículo 7:** *“Design of new N,O hybrid pyrazole derived ligands and their use as stabilizers for the synthesis of Pd nanoparticles”*

Miguel Guerrero, Jordi García-Antón, Mar Tristany, Josefina Pons, Josep Ros, Karine Philippot, Bruno Chaudret, Pierre Lecante.

Langmuir. **Enviado.** la-2010-016802



#### 3.4.1 Introducción

En los últimos años, se ha podido observar un especial desarrollo de la nanotecnología y un creciente interés por las nanopartículas metálicas, tanto desde un punto de vista fundamental, como práctico; este hecho se debe principalmente a que estos coloides tienen un tamaño de partícula en el rango de la escala nanométrica, donde se observan claramente diferentes propiedades físico-químicas en comparación con sus homólogos moleculares<sup>299-301</sup>.

Hoy en día la preparación, la determinación estructural, el estudio de las propiedades y la exploración de diversas aplicaciones de estas partículas nanométricas son temas de investigación candentes<sup>302-304</sup>.

La mayoría de las aplicaciones catalíticas de las nanopartículas dependen de su tamaño y composición. En consecuencia, en los últimos años, los esfuerzos se han centrado en sintetizar nanopartículas metálicas de manera homogénea para su uso, por ejemplo, como nanocatalizadores<sup>305</sup>.

Entre todos los metales de transición, el Pd es probablemente el más versátil para las reacciones de catálisis, muchas de las cuales no se logran fácilmente con otros metales de transición. El éxito observado utilizando nanopartículas de paladio como catalizador ha llevado a una creciente demanda de éstas que, a su vez, ha dado lugar a un crecimiento exponencial en el número de procedimientos sintéticos de nanopartículas de este metal<sup>306</sup>.

Por tanto, la preparación reproducible de nanopartículas de paladio (NPs de Pd) pequeñas y estables con una distribución de tamaño homogénea, es de gran importancia y sigue siendo un reto difícil de conseguir. Esto se debe, principalmente, al tamaño de la nanopartícula, puesto que cuanto más pequeña se hace, la preparación se hace más difícil (debido a su gran tendencia a agregarse). Por esta razón, existe un reto importante en la capacidad de producir nanopartículas de paladio bien definidas y monodispersas en el rango de 1-4 nm de tamaño<sup>307</sup>.

### 3. Resultados y Discusión

A pesar de los esfuerzos realizados en los diferentes métodos sintéticos de las nanopartículas de paladio (sistemas micelares, clústers de paladio, síntesis electroquímica, reducción de sales de paladio, etc)<sup>188,189,308</sup>, hoy en día no existe un método sencillo y fiable que produzca grandes cantidades de nanopartículas de paladio uniformes, estables y monodispersas.

La descomposición de un precursor organometálico, en condiciones suaves, representa una metodología sintética alternativa para conseguir un buen control del tamaño de las nanopartículas metálicas. Esta característica es un aspecto clave para su posterior aplicación en catálisis donde, un elevado número de átomos situados en la superficie, favorecerá una mayor actividad catalítica<sup>309</sup>.

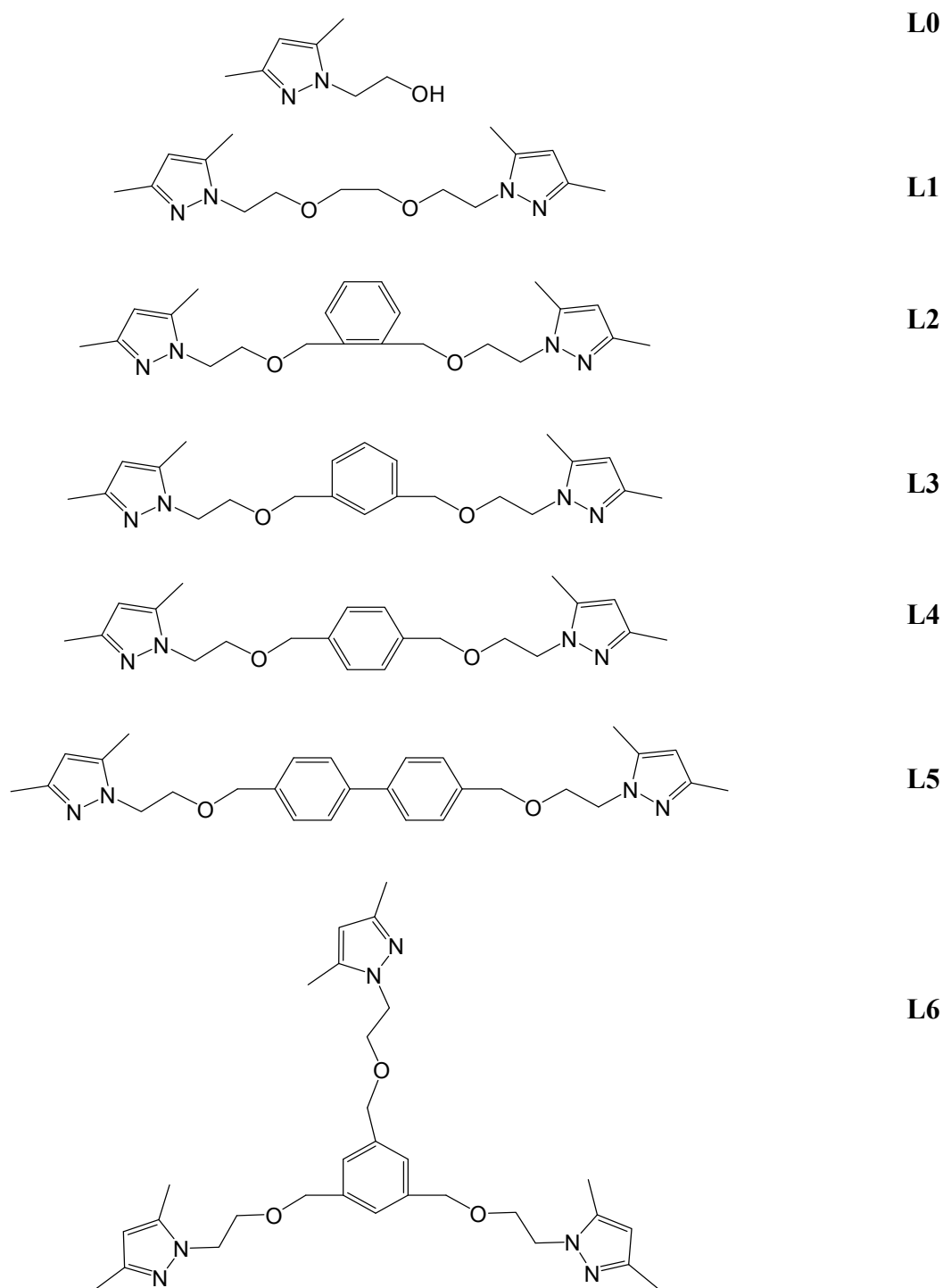
Sin embargo, la presencia de un agente estabilizante es necesaria para evitar la aglomeración superficial de las partículas y la consecuente formación del metal macizo. Como resultado de ello, a pesar de la importancia de la metodología, el estabilizador es también un punto clave en la síntesis de nanopartículas. Este sistema de estabilización tiene que permitir el control del tamaño de las nanopartículas y mantener su estabilización en las condiciones catalíticas y, a su vez, no disminuir la reactividad de éstas<sup>310</sup>.

En la bibliografía se puede observar que se han utilizado varios tipos de estabilizadores como dendrímeros, polímeros o surfactantes<sup>192,311-313</sup>. Recientemente, también se ha estudiado el uso de ligandos coordinantes como las fosfinas, tioles, tioéteres, o aminas<sup>194,314,315</sup>. Sin embargo, la mayoría de las veces, se usan productos comerciales o ligandos simples; las propiedades catalíticas obtenidas muestran que, probablemente, éstos no estén bien adaptados a la superficie de las NP de Pd, ya que no conducen a resultados eficientes en las reacciones catalíticas<sup>195</sup>. Por tanto, es necesario encontrar nuevos ligandos que actúen como eficientes estabilizantes de las nanopartículas metálicas sin que ello conlleve la pérdida de su reactividad. Para ello, el desarrollo de nuevos ligandos híbridos que contienen dos o más átomos dadores diferentes, representa una alternativa interesante a los ligandos comerciales. Para poder mejorar el diseño de ligandos que se adapten adecuadamente a la superficie de la nanopartícula, es muy importante comprender el papel de cada grupo funcional presente en el ligando; lamentablemente, esto no siempre es posible.



### 3. Resultados y Discusión

En este capítulo se estudia el efecto que provoca la familia de ligandos híbridos *N,O*-bis o tris- pirazolil (**L1-L6**), cuando se utilizan como agentes estabilizadores en la síntesis de nanopartículas de paladio a través de la metodología organometálica (figura 3.4.1)



**Figura 3.4.1** Esquema general de los ligandos *N*-pirazol, *O*-alcohol y *N*-pirazol, *O*-éter

Teniendo en cuenta los comentarios anteriores, estos ligandos tienen interés para la síntesis de las nanopartículas metálicas, ya que presentan diferentes posiciones de coordinación a la superficie de la partícula:

1) los anillos de pirazol pueden interactuar con la superficie del metal a través de sus átomos dadores de nitrógeno o a través de la interacción aromática  $\pi$

2) el átomo de oxígeno de la cadena alquílica puede completar la coordinación del ligando, y

3) la introducción de los anillos fenilo también pueden provocar interacciones  $\pi$ .

#### 3.4.2 Estudio de la estabilización de las nanopartículas de paladio (NPs de Pd)

El complejo organometálico  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (dba = dibenzilidenacetona) se ha utilizado como fuente de Pd. Las síntesis de las nanopartículas se ha llevado a cabo en un reactor de Fisher-Porter con 3 bares de dihidrógeno, a temperatura ambiente y en presencia del ligando estabilizante elegido.

Con el fin de determinar la influencia de las condiciones de reacción en el tamaño medio de las nanopartículas, se han evaluado varios parámetros: la estructura del ligando (L1-L6), la proporción entre el metal y el ligando ( $[\text{L}] / [\text{Pd}]$ ), la naturaleza del disolvente (uno coordinante como el THF y uno no coordinante como el tolueno), la concentración de los reactivos y el tiempo de reacción (1, 5 o 20 horas).

Todos los datos experimentales de la síntesis de las nanopartículas se encuentran detallados en la tabla 3.4.1 y las imágenes más representativas de las nanopartículas de Pd obtenidas se muestran en la figura 3.4.2.

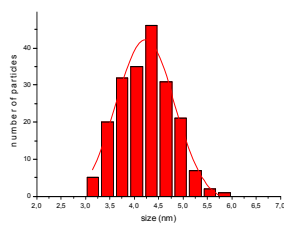
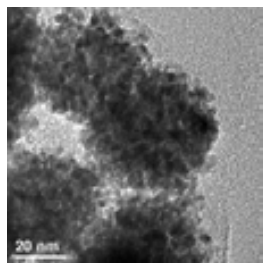
### 3. Resultados y Discusión

Entrada	L	[L]/[Pd]	[L] (mM)	Nanopartículas d (nm)	Superestructuras D (nm)
1	L0	0.1	0.22	---	---
2	L0	5.0	10.9	---	---
3	L1	0.1	0.22	---	---
4	L1	0.2	0.44	4.2±1.1	55±10
5	L1	0.5	1.09	4.2±1.2	58±12
6	L1	1.0	2.18	4.3±0.9	56±10
7	L2	0.1	0.22	---	---
8	L2	0.2	0.44	4.2±1.3	130±10
9 <sup>a</sup>	L2	0.2	0.11	4.2±1.0	40±7
10	L2	0.5	1.09	3.1±0.7	155±15
11	L2	1.0	2.18	2.5±0.8	110±10
12 <sup>b</sup>	L2	1.0	2.18	2.3±0.7	125±9
13	L3	0.1	0.22	---	---
14	L3	1.0	2.18	---	---
15	L4	0.1	0.22	---	---
16	L4	0.5	1.09	---	---
17	L4	1.0	2.18	4.4±1.2	---
18	L5	0.1	0.22	---	---
19	L5	0.2	0.44	2.7±0.8	120±20
20 <sup>a</sup>	L5	0.2	0.11	2.8±0.7	100±10
21 <sup>b</sup>	L5	0.2	0.44	2.7±0.6	80±10
22 <sup>c</sup>	L5	0.2	0.44	2.8±0.9	110±10
23 <sup>d</sup>	L5	0.2	0.44	2.6±0.6	120±15
24	L5	0.5	1.09	2.6±0.7	160±10
25	L5	1.0	2.18	2.8±0.7	80±5
26	L5	5.0	10.9	2.4±0.8	---
27	L6	0.1	0.22	4.2±0.7	---
28	L6	0.2	0.44	4.0±0.9	---
29	L6	0.5	1.09	3.0±0.8	---
30	L6	1.0	2.18	2.6±0.8	---

**Tabla 3.4.1** Condiciones experimentales en la síntesis de nanopartículas: 1 mL de disolvente / 1 mg de precursor organometálico, excepto <sup>a</sup> donde el volumen de disolvente es 2 mL / mg de precursor. El disolvente utilizado es THF excepto <sup>b</sup> tolueno. Tiempo de reacción = 20 h excepto <sup>c</sup> 1 h y <sup>d</sup> 5 h.

### 3. Resultados y Discusión

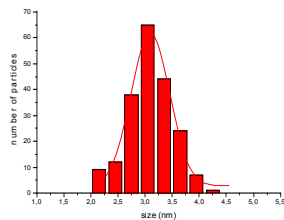
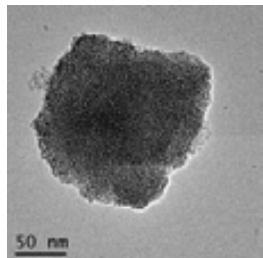
a)



$$[\text{L1}]/[\text{Pd}] = 0.5$$

$$D_{\text{mean}} = 4.2 \pm 1.2 \text{ nm}$$

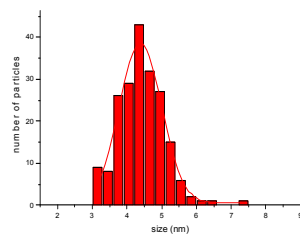
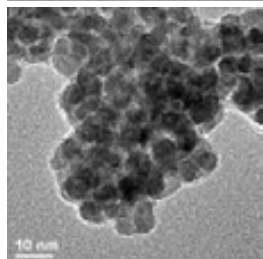
b)



$$[\text{L2}]/[\text{Pd}] = 0.5$$

$$D_{\text{mean}} = 3.1 \pm 0.7 \text{ nm}$$

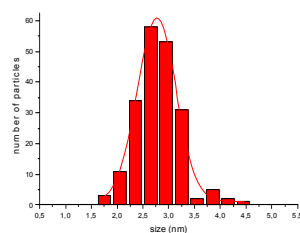
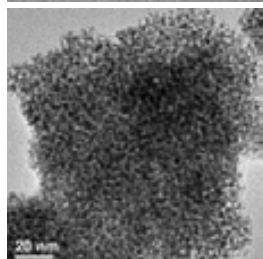
c)



$$[\text{L4}]/[\text{Pd}] = 1.0$$

$$D_{\text{mean}} = 4.4 \pm 1.2 \text{ nm}$$

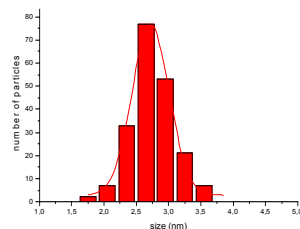
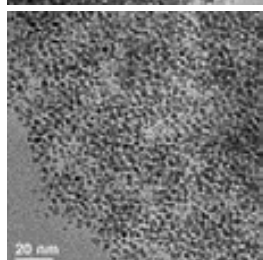
d)



$$[\text{L5}]/[\text{Pd}] = 1.0$$

$$D_{\text{mean}} = 2.8 \pm 0.7 \text{ nm}$$

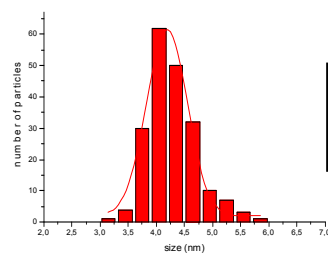
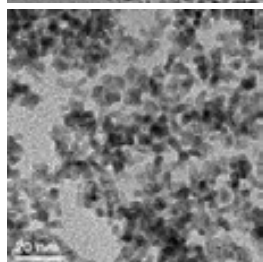
e)



$$[\text{L5}]/[\text{Pd}] = 5.0$$

$$D_{\text{mean}} = 2.4 \pm 0.8 \text{ nm}$$

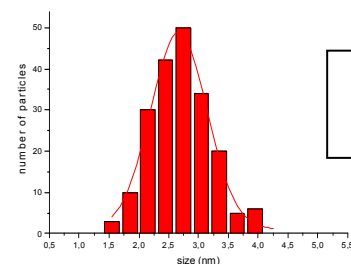
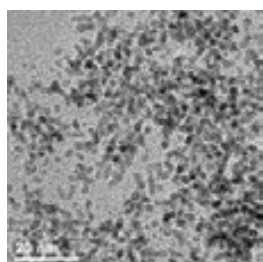
f)



$$[\text{L6}]/[\text{Pd}] = 0.1$$

$$D_{\text{mean}} = 4.2 \pm 0.7 \text{ nm}$$

g)



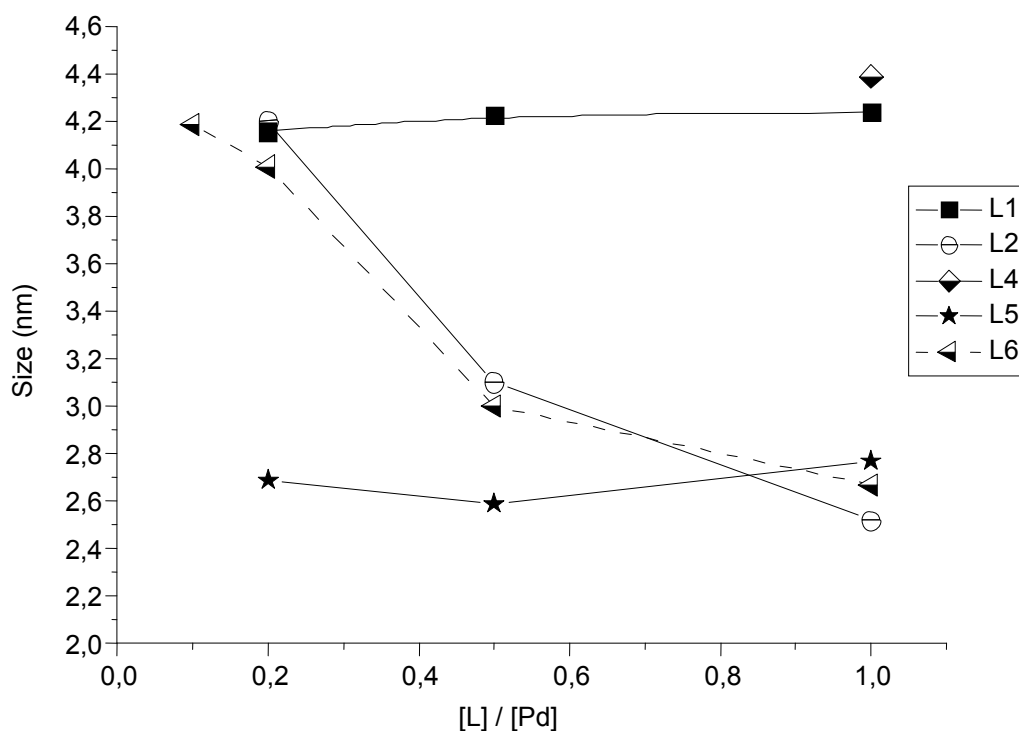
$$[\text{L6}]/[\text{Pd}] = 1.0$$

$$D_{\text{mean}} = 2.6 \pm 0.8 \text{ nm}$$

Figura 3.4.2 Imágenes TEM más representativas de las nanopartículas de Pd .

### 3. Resultados y Discusión

Es importante destacar que, durante la síntesis de las NPs, se han observado diferentes tamaños y agregados de las NPs, así como que la proporción  $[L]/[M]$  mínima necesaria para evitar la aglomeración es de 0.2 excepto para el ligando **L6**, que permite trabajar con una proporción de 0.1 (Figura 3.4.3). En caso contrario, las NPs precipitan en forma de agregados metálicos (metal macizo).



**Figura 3.4.3** Tamaño medio de las nanopartículas de Pd en función del número de equivalentes

Cuando se estudia el efecto de la concentración de ligando en el medio se observa que, para el ligando **L1**, el tamaño medio de las NPs de Pd obtenidas no dependen significativamente de la proporción  $[L]/[M]$  utilizada, obteniendo siempre los coloides de tamaño aprox. 4.2 nm, independientemente de la cantidad de ligando añadido (Tabla 3.4.1, entradas 4-6). En la figura 3.4.2 se puede ver como, las nanopartículas obtenidas, tienden a agregarse en superestructuras mayores que contienen nanopartículas individuales.

Por el contrario, con el ligando **L2**, el tamaño medio de las NPs si que varía con la proporción  $[L] / [M]$ ; este tamaño oscila desde los 4.2 nm (0.2 eq.) a 2.5 nm (1.0 eq.) (Tabla 3.4.1, entradas de 8, 10, 11). De esto se desprende que el tamaño de las nanopartículas disminuye significativamente con el aumento de la cantidad de ligando

### 3. Resultados y Discusión

añadido (Figura 3.4.3). Las superestructuras también se obtienen con este ligando, y éstas son irregulares en tamaño y forma. Cabe destacar que las superestructuras ahora obtenidas son mayores que las obtenidas con **L1**, y su tamaño tiende a disminuir cuando la concentración de los reactivos en el medio de la reacción disminuye (Tabla 3.4.1, entradas 8 y 9).

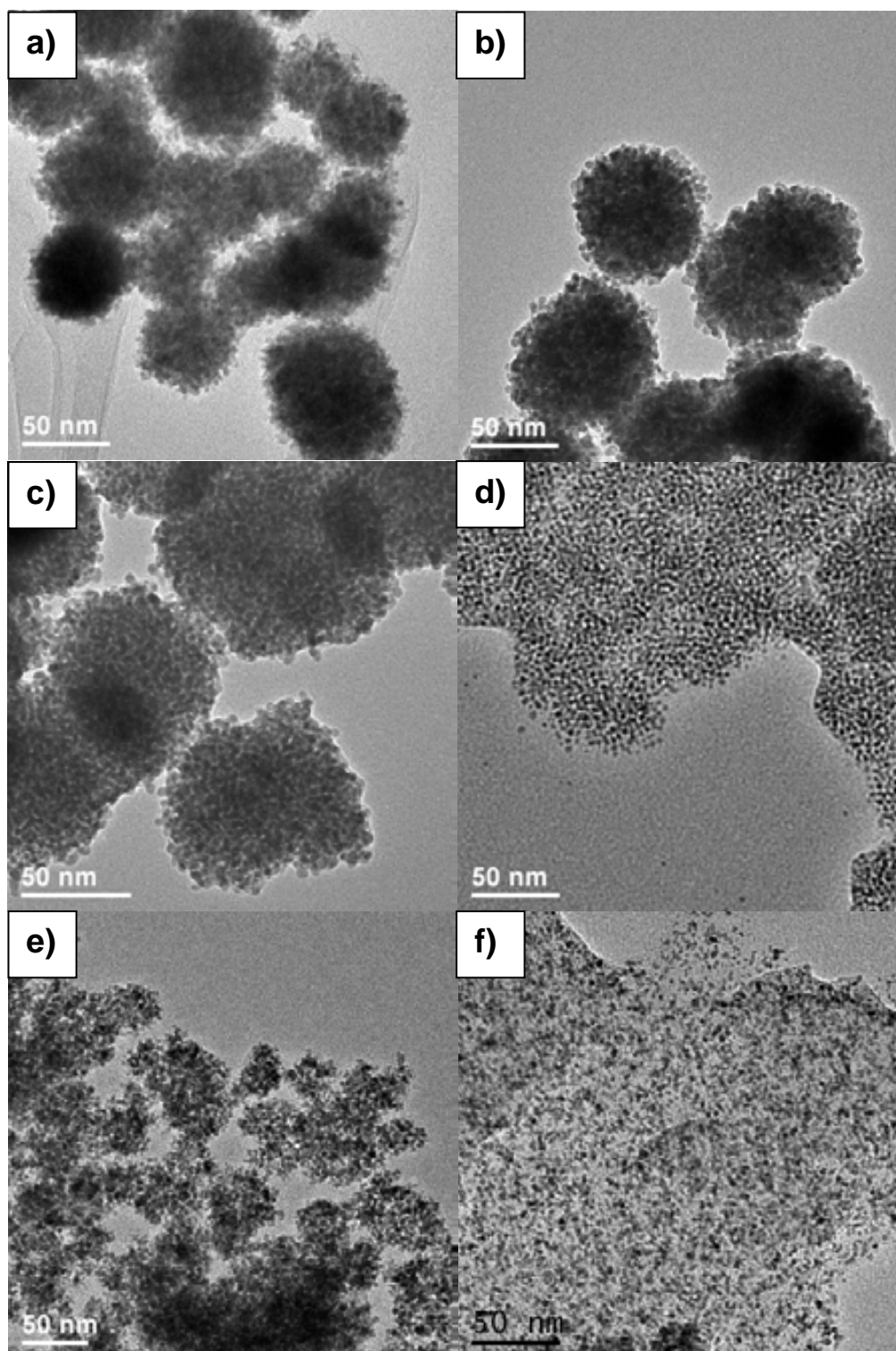
Lamentablemente, los ligandos **L3** (Tabla 3.4.1, entradas 13, 14) y **L4** (Tabla 3.4.1, entradas 15-17) no han resultado ser buenos agentes estabilizantes. Las reacciones llevadas a cabo con estos ligandos no han producido resultados satisfactorios (se ha observado la formación de precipitados), excepto cuando la proporción  $[L4] / [M]$  utilizada fue de 1.0. En este único caso, se obtuvieron nanopartículas con un tamaño medio de aprox. 4.4 nm (Tabla 3.4.1, entrada 17).

La estructura del ligando **L4** provoca que, probablemente, éste se coordine a la superficie metálica de la NP a través de uno solo de los anillos pirazólicos. Con el fin de comprobar el efecto del impedimento estérico provocado por el pirazol libre, se ha utilizado el ligando híbrido **L5**, que contiene un anillo bifenilo en lugar de un simple anillo fenilo. En este caso, y contrariamente a lo que se ha observado con **L4**, la proporción  $[L5] / [M]$  de 0.2 es suficiente para obtener NP de Pd estables con un tamaño medio de aprox. 2.7 nm (Tabla 3.4.1, entrada 19). Sin embargo, no se observa una diferencia significativa del tamaño medio de las nanopartículas cuando se varía la proporción de  $[L5] / [M]$ ; este hecho ya se observó previamente con el ligando **L1**. Por otro lado, las NPs obtenidas con  $[L5] / [Pd] = 0.2$  (entrada 19, 2.7 nm) son menores que con  $[L1] / [Pd] = 0.2$  (entrada 4, 4.2 nm) (Figura 3.4.3)

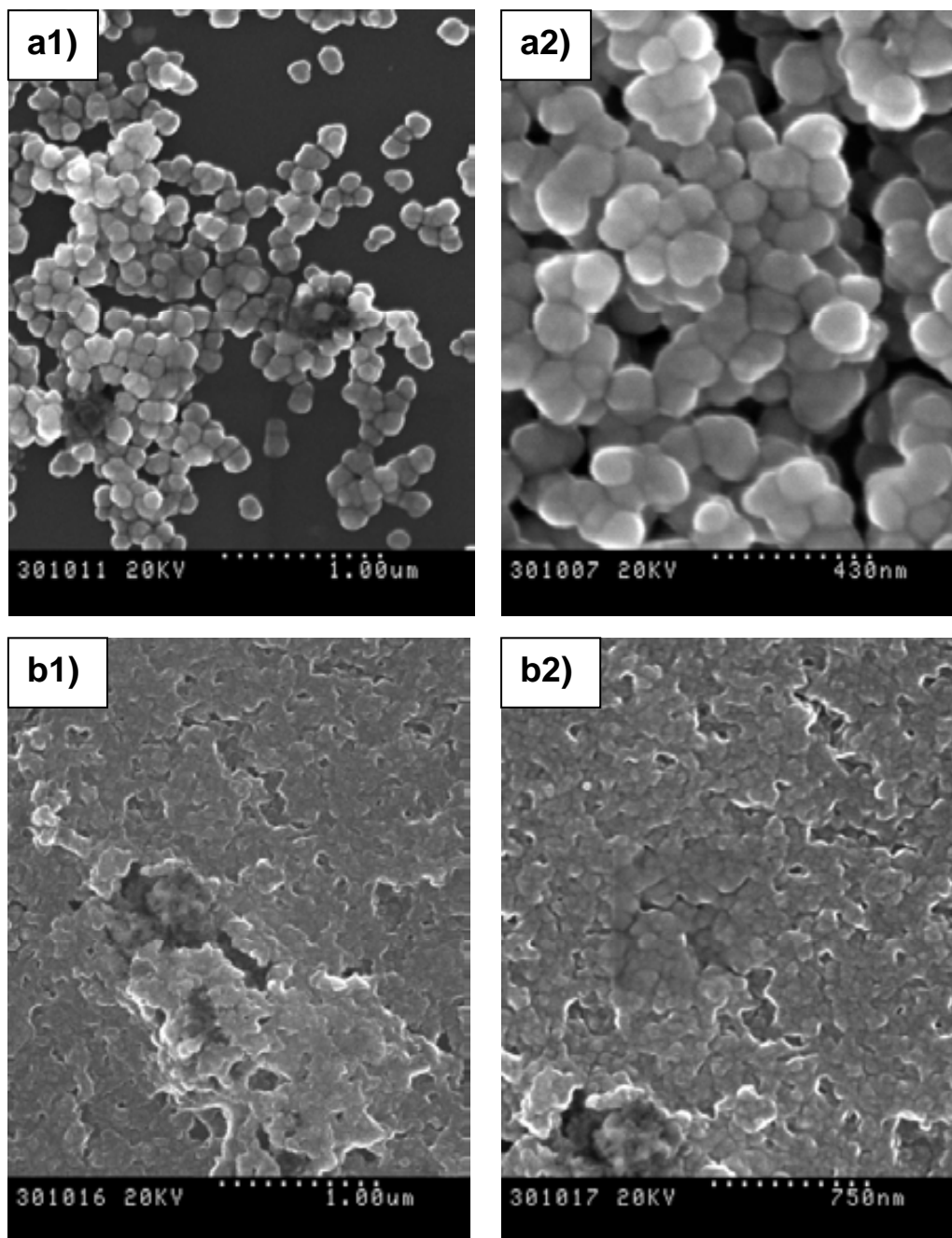
También es interesante observar el efecto del ligando **L5** en la formación de las superestructuras resultantes de la asociación de las NPs de Pd (Figura 3.4.4). Cuando se utiliza una proporción de ligando baja ( $[L5] / [M] = 0.2$ ), los agregados resultantes son más o menos regulares en el tamaño (120 nm); éstas a su vez contienen pequeñas NPs de Pd (Figura 3.4.4c). Sin embargo, en presencia de una gran cantidad de **L5** (5.0 eq.), se obtiene una capa continua de nanopartículas (Figura 3.4.4d). Esta diferencia observada en las dos muestras es más evidente con las imágenes obtenidas con el SEM (Figura 3.4.5). También es importante señalar que existe una buena correlación entre el tamaño medio de los ensamblados esféricos cuando se calculan a partir de las imágenes

### 3. Resultados y Discusión

de TEM o SEM. Por ejemplo, el tamaño medio de estas superestructuras obtenido con la proporción  $[L5]/[Pd] = 0.2$  es de  $120 \pm 10$  nm por TEM y de  $118 \pm 15$  nm por SEM.



**Figura 3.4.4** HR-TEM fotografías de nanopartículas de Pd: a)  $[L1]/[Pd] = 0.5$ ; b)  $[L2]/[Pd] = 0.5$ ; c)  $[L5]/[Pd] = 0.2$ ; d)  $[L5]/[Pd] = 5.0$ ; e)  $[L6]/[Pd] = 0.1$  y f)  $[L6]/[Pd] = 1.0$



**Figura 3.4.5** Fotografías SEM de las NPs de Pd obtenidas con a)  $[L5]/[Pd] = 0.2$  o b)  $[L5]/[Pd] = 5.0$

Con el fin de mejorar los malos resultados obtenidos con el ligando **L3**, se ha ensayado la capacidad estabilizante del ligando **L6**. Este ligando presenta cierta similitud con **L3**, pero presenta una estructura de trípode, puesto que presenta una cadena pirazol éter extra. Es importante destacar que, mientras que **L3** no es capaz de estabilizar las NPs, **L6** sí que lo permite, obteniéndose soluciones coloidales estables. Además, este ligando es el único que permite obtener nanopartículas estables utilizando una proporción de  $[L6]/[Pd] = 0.1$  (Figura 3.4.3). Por último, si se compara el efecto de



### 3. Resultados y Discusión

**L6** en el tamaño medio de las partículas que se forman respecto a **L2**, se puede concluir que presentan un comportamiento similar. Este hecho demuestra que, en comparación con **L3**, la introducción de una tercera cadena pirazoléter mejora notablemente la estabilización de los coloides que, además, dan lugar a NPs de Pd con un tamaño medio que decrece en función del aumento del número de equivalentes de ligando (Tabla 3.4.1, entradas 27-30) (Figura 3.4.3).

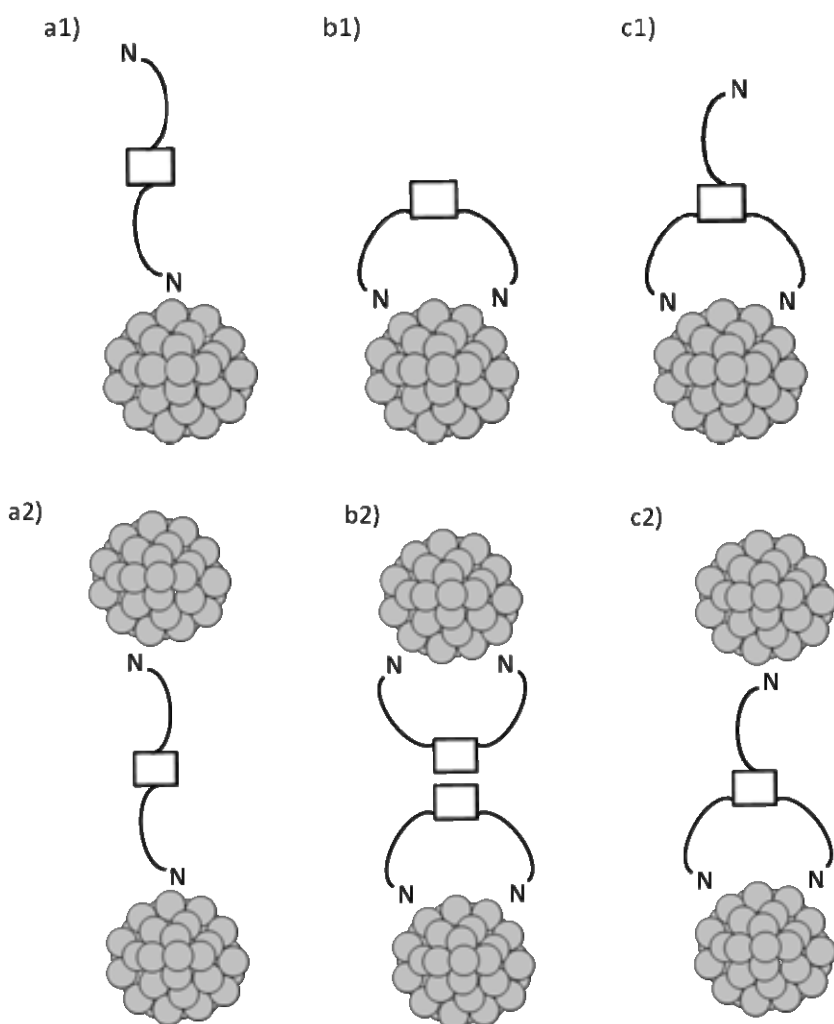
Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con estos ligandos en la química de coordinación en este trabajo, se ha observado que los ligandos pirazólicos *N*, *O* híbridos sólo se coordinan a través de los átomos de nitrógeno cuando reaccionan con Pd(II). En la estructura cristalina de los complejos moleculares (**1A**, **2A** y **2B**) se puede ver como la coordinación del ligando al centro metálico es vía los dos *N* pirazólicos.

Además de las pruebas realizadas con los ligandos **L1-L6**, el ligando 1-(2-hidroxiethyl)-3,5-dimetilpirazol (**L0**), precursor de los ligandos **L2-L6**, también se ha probado como agente estabilizante en la síntesis de nanopartículas de paladio con las proporciones  $[\mathbf{L0}] / [\text{Pd}] = 0.1-5.0$ . Con este ligando, la descomposición del  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  siempre ha provocado la agregación y consecuente precipitación del Pd, incluso cuando se ha utilizado un número elevado de equivalentes de ligando (5 eq.) (Tabla 3.4.1, entrada 2). Estos experimentos apuntan en la dirección de que es necesario utilizar agentes estabilizantes que contengan al menos dos grupos pirazolilos para, poder estabilizar las NPs de Pd de manera eficiente.

En el caso del ligando **L1**, la no dependencia entre la cantidad de ligando presente en el medio y el tamaño medio de las nanopartículas, se puede explicar debido a una coordinación inicial del ligando a través de uno solo de sus átomos de nitrógeno del grupo pirazol sobre la superficie de la partícula. En estas condiciones, el resto del ligando podría provocar un impedimento estérico en la superficie de la partícula, permitiendo así una buena estabilización, además de impedir la coordinación de otros ligandos. Por otro lado, una vez que se forman las partículas, el otro anillo pirazol libre podría unir diferentes nanopartículas; esto explicaría su tendencia a autoensamblarse en superestructuras (Figura 3.4.6a2).

### 3. Resultados y Discusión

Contrariamente a lo que se ha descrito para **L1**, con el ligando **L2** se ha encontrado una variación significativa del tamaño medio de las nanopartículas en función de la proporción de ligando presente ( $[L2]/[Pd]$ ), con un tamaño de NP cada vez menor cuando esta proporción aumenta. Este efecto se puede relacionar con la mayor rigidez que presenta el ligando **L2** (debido a la presencia del anillo fenilo). Además, debido a la presencia de las dos cadenas alquílicas del ligando **L2** en posición *orto*, es de esperar que este ligando se coordine a la superficie de la nanopartícula en modo “pinza” (figura 3.4.6b1).



**Figura 3.4.6** Posibles modos de coordinación de los ligandos **L1-L6** en la superficie de la nanopartícula

Esto no deja ninguna parte del ligando libre y provoca menos impedimento estérico alrededor de la partícula. Así, en presencia de una mayor cantidad de ligando, éste se puede coordinar, mejorar la estabilización de las partículas y provocar una disminución de su tamaño. Por otro lado, del mismo modo que ocurre con **L1**, también se han obtenido superestructuras esféricas con el ligando **L2** (Figura 3.4.4b). En este

### 3. Resultados y Discusión

caso, la formación de estos agregados esféricos se podría explicar por la existencia de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos de los fenilos de diferentes nanopartículas.

Por otro lado, los resultados poco satisfactorios obtenidos con **L3**, que contiene un anillo fenilo sustituido en posición *meta*, pueden explicarse por su modo de coordinación intermedia sobre la superficie de las nanopartículas. En principio, no se espera una coordinación tipo pinza con este ligando pero el impedimento que pueda generar el brazo libre se ve limitado por esta posición *meta*. Además, si los dos anillos de pirazol se coordinaran a la superficie de la partícula, el anillo fenilo también se vería obligado a permanecer cerca de la superficie y el ligando **L3** no podría generar un buen impedimento estérico para evitar la aglomeración. Todos estos argumentos están de acuerdo con el mal comportamiento de **L3**.

El ligando **L6**, corrige este inconveniente. Incluso si este ligando se coordinara a la superficie de las nanopartículas de la misma manera que **L3** (a través de dos anillos N-pirazólicos), **L6** tiene una tercera cadena pirazol éter que puede completar la coordinación del ligando o inducir al impedimento estérico alrededor de las partículas necesario para evitar su aglomeración (Figura 3.4.6 c1).

El ligando **L4**, contrariamente al comportamiento del ligando *orto* (**L2**), *meta* (**L3**) y de manera similar que el ligando **L1**, sólo puede coordinarse a la superficie de la nanopartícula a través de un solo grupo pirazol (Figura 3.4.6 a1), debido a la sustitución relativa en posición *para* de las dos cadenas pirazol éter en el anillo aromático. A pesar de ello, es necesario una proporción de ligando  $[\mathbf{L4}] / [\text{Pd}] = 1$  para obtener una buena estabilización de las NPs de Pd.

El uso de ligando **L5**, que contiene un anillo bifenilo, da como resultado una mejora de la estabilización de las nanopartículas. En este caso, siempre se obtienen nanopartículas de 2.7 nm para  $[\mathbf{L5}] / [\text{Pd}] \geq 0.2$  (Tabla 3.4.1, entradas 19-25). Cuando la cantidad de ligando añadida es baja, también se observan superestructuras esféricas que contienen NPs de Pd individuales (Figura 3.4.4c). Pero, con un exceso de ligando,  $[\mathbf{L5}] / [\text{Pd}] = 5.0$  (Tabla 3.4.1, entrada 26), no se obtienen estos ensamblados esféricos, sino una capa continua de NPs. Así, parece que la adición de una gran cantidad de ligando **L5** provoca una fuerte interacción entre las partículas cercanas (Figura 3.4.6 a2).

### 3. Resultados y Discusión

Además, se han llevado a cabo algunos experimentos complementarios para determinar el alcance de algunas variables presentes en lo proceso de estabilización por parte de los ligandos **L1-L6** (tiempo de reacción, disolvente y concentración de los reactivos). Por ejemplo, con la relación  $[L5]/[Pd] = 0.2$  se ha observado que el tiempo de reacción no afecta ni al tamaño ni a la morfología de las nanopartículas o de las superestructuras (Tabla 3.4.1, las entradas de 19 (20h), 22 (1h), 23 (5h)).

Del mismo modo, también se ha estudiado el efecto que provoca la naturaleza del disolvente de la reacción (coordinante o no coordinante). No se han observado diferencias significativas cambiando el THF por tolueno (entradas 19 (THF) y 21 (tolueno)). Con el sistema  $[L2]/[Pd] = 1.0$ , el uso de tolueno o THF tampoco afecta en la síntesis de las nanopartículas (Tabla 3.4.1, las entradas 11 y 12).

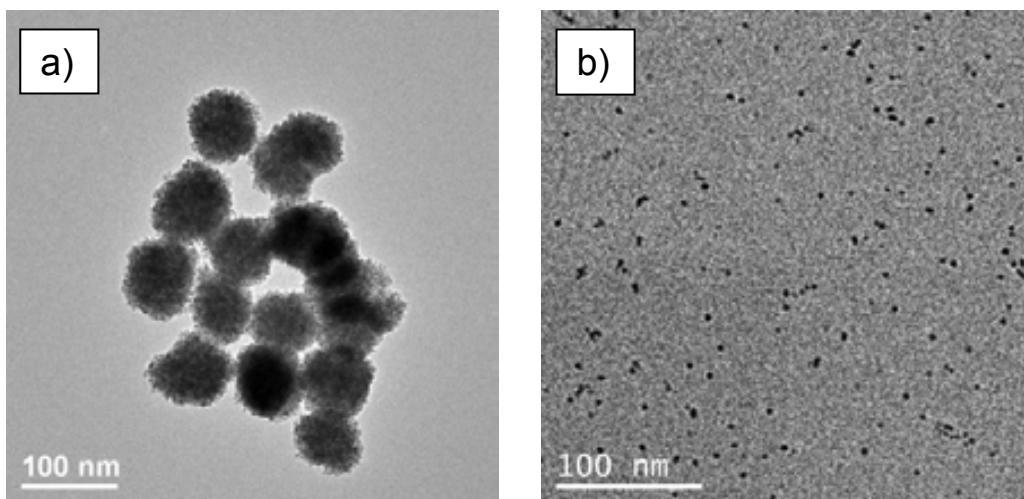
Por último, cuando la concentración inicial de los reactivos se diluyó a la mitad en las reacciones con  $[L5]/[Pd] = 0.2$ , tampoco se observó ninguna diferencia significativa en el tamaño medio de las NPs (Tabla 3.4.1, entrada 19 y 20). Sin embargo, sí que se observa que para el sistema  $[L2]/[Pd] = 0.2$  para los ensamblados esféricos: 130 nm (tabla 3.4.1 entrada 8, 1 mg precursor Pd / ml) y 40 nm (entrada 9 , 0.5 mg precursor Pd / ml).

Teniendo en cuenta todos los datos comentados anteriormente y que, probablemente, el ligando **L2** se coordina en la superficie de las NPs en modo “pinza” (ambos grupos N-pirazol coordinados a la misma NP), se podría explicar la formación de las superestructuras esféricas, en este caso, por la existencia de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos aromáticos de diferentes ligandos presentes en las diferentes nanopartículas (Figura 3.4.6b2).

A fin de corroborar la hipótesis anterior, se han realizado pruebas de redispersión con las nanopartículas obtenidas con los ligandos **L2, L5 y L6** con  $[L]/[Pd] = 0.2$ . Las pruebas de redispersión consisten en volver a disolver las muestras de nanopartículas aisladas y purificadas, en varios disolventes, tanto coordinantes como no coordinantes (etanol, acetonitrilo, éter dietílico, diclorometano, hexano y tolueno). La mayor solubilidad de las NPs se han obtenido con el diclorometano. De todas las

### 3. Resultados y Discusión

pruebas realizadas, sólo se han obtenido nanopartículas individuales con el ligando **L2** cuando se dispersa en cloruro de metileno (Figura 3.4.7). Por lo tanto, el cloruro de metileno sería capaz de romper las débiles interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los diferentes anillos fenilo y, en consecuencia, romper estas superestructuras de NPs de Pd.



**Figura 3.4.7** Pruebas de redispersión para las NPs del ligando **L2** a) antes y b) después

Sin embargo, para **L5** y **L6**, ninguno de los disolventes utilizados fue capaz de producir nanopartículas aisladas. Este hecho está de acuerdo con la idea de que, la segunda (**L5**) o la tercera (**L6**) cadena pirazoléter, se encuentra coordinada uniendo diferentes nanopartículas de Pd (Figura 3.4.6 a2 o c2, respectivamente) mediante enlaces covalentes.

#### 3.4.3 Resumen

- En este apartado se ha ensayado la capacidad estabilizante que presentan los ligandos **L1-L6** en la síntesis de Nanopartículas de Paladio (NPs de Pd). Se observa que se obtienen nanopartículas individuales y superestructuras.
- De todos los ligandos ensayados, se ha podido comprobar que los ligandos **L5** y **L6** son los que presentan las mejores estabilizaciones.

### 3. Resultados y Discusión

- Se ha demostrado que los ligandos híbridos pirazol **L1-L6** es una familia útil, en comparación a otros ligandos comerciales, cuando se utilizan en la síntesis y estabilización de nanopartículas.
- Se ha comprobado que el precursor (**L0**) de estos ligandos no es un buen agente estabilizante.
- Además se han estudiado las interacciones existentes entre diferentes nanopartículas y se ha demostrado que el diclorometano es capaz de romper estas interacciones débiles ( $\pi$ - $\pi$ ).

## **4. Conclusiones**





### 4.1 Conclusiones Generales

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 un total de 7 ligandos pirazólicos *N,O*-híbridos. Todos ellos, a excepción de **L0**, han sido descritos por primera vez en este trabajo. Estos siete ligandos se pueden clasificar en 3 grupos, según el número de anillos pirazólicos (1, 2 o 3): un ligando mono *N*-pirazol, *O*-alcohol (**L0**), cinco ligandos bis *N*-pirazol, *O*-éter (**L1-L5**) y un ligando tris *N*-pirazol, *O*-éter (**L6**). Además, estos ligandos presentan diferente número de átomos dadores (2, 4 o 6). Todos estos ligandos se han caracterizado por análisis elementales, espectroscopias de IR y de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y espectrometría de masas por electrospray (ESI (+)).

Se han ensayado las reacciones de los ligandos **L1-L6** con Pd(II), obteniéndose dos tipos de complejos en función disolvente utilizado (12 complejos en total). Los complejos **1A-6A** son monómeros (acetonitrilo) y el ligando **L** coordina vía quelato  $\kappa^2$ -*N,N*, mientras que los complejos **1B-6B** son dímeros (tetrahidrofurano) y el ligando **L** coordina vía puente  $\kappa^2$ -*N,N*. Se ha llevado a cabo un estudio de RMN de difusión (DOSY) de la mezcla de los complejos (**A** y **B**) que ha permitido calcular los valores de los coeficientes de difusión (*D*) y los valores de los radios hidrodinámicos (*R<sub>H</sub>*). Además, los complicados espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se han podido interpretar gracias a los cálculos computacionales. Éstos han permitido determinar que, para la especie **2B**, coexisten en solución varios conformeros no intercambiables a temperatura ambiente. Por último, se ha llevado a cabo un estudio de estabilidad. En él se puede observar como la especie cinética es la forma dimérica y ésta, en las condiciones adecuadas, puede convertirse en la forma monomérica (especie termodinámica). El proceso a la inversa no se ha observado.

Se han ensayado las reacciones del ligando **L1** con  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  y  $\text{NiCl}_2$  utilizando la proporción 1metal/1ligando obteniéndose un total de 5 complejos. A partir de la resolución de las estructuras cristalinas por difracción de rayos-X se ha podido determinar que el ligando **L1** es versátil y flexible, puesto que es

## 4. Conclusiones

capaz de acomodar un gran rango de geometrías y modos de coordinación. Se ha llevado a cabo un detallado estudio sobre las interacciones intermoleculares presentes en la estructura cristalina extendida y se ha podido observar que tanto los átomos de oxígeno como los de cloro participan activamente en este tipo de interacciones. Como consecuencia del estudio de reactividad del ligando **L1** con Ni(II), se ha obtenido y caracterizado una nueva arquitectura supramolecular de níquel(II) con el ligando 3,5-dimetilpirazol (**Hdmpz**). La estructura del complejo  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , ha sido establecida por el análisis de difracción de rayos X. Este compuesto es capaz de generar una estructura supramolecular en 2D a partir de interacciones intermoleculares de hidrógeno, en concreto,  $\text{H}\cdots\text{Cl}$  y  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ .

Se han ensayado las reacciones del ligando **L1** con  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  y  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$  en etanol utilizando la proporción 1metal/1ligando obteniéndose un total de 4 complejos. Se ha podido observar como el anión presente en el complejo tiene un papel importante puesto que modifica la coordinación del ligando al centro metálico.

Se han ensayado las reacciones del ligando **L0** con  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{HgCl}_2$  en etanol utilizando la proporción 1metal/2ligandos y 1metal/1ligando obteniéndose un total de 6 complejos. Se ha llevado a cabo un estudio de fluorescencia con los compuestos obtenidos a partir de la proporción 1metal/2ligandos. Se ha podido comprobar que el máximo rendimiento cuántico de fluorescencia se obtiene con el complejo  $[\text{HgCl}_2(\text{L0})_2]$  (**19**).

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  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  de todos los complejos son muy similares a los correspondientes ligandos libres. Las bandas más significativas son las atribuibles al grupo pirazol y a las del grupo éter  $\nu(\text{C-O-C})$ .

## 4. Conclusiones

d) Los espectros IR entre 700-150  $\text{cm}^{-1}$  han permitido observar las bandas atribuibles a las vibraciones  $\nu(\text{M-X})$  ( $\text{X} = \text{N}, \text{Cl}$  y  $\text{O}$ ). La banda atribuible a la vibración  $\nu(\text{M-Cl})$  puede aparecer como una única banda, lo que indica que los cloros en el complejo planocadrado están en disposición *trans* o como dos, lo que indica que los cloros del complejo están en disposición *cis*.

e) Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  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 la banda correspondiente al *CH* pirazólico es la que mayores cambios sufren desplazándose hacia desplazamientos químicos más elevados cuando el ligando se encuentra coordinado al centro metálico. Los estudios de RMN de difusión han permitido caracterizar a los monómeros y dímeros en solución así como conocer sus coeficientes de difusión.

f) Para el ligando **L2** y los complejos **1A**, **2A**, **2B**, **7**, **8**, **10**, **11'**, **12**, **13**, **14**, **17**, **21** y **22** ha sido posible obtener cristales aptos para su estudio por difracción de Rayos X en monocristal. Además esto ha permitido realizar un estudio de sus estructuras extendidas de los enlaces inter e intramoleculares, estudiados profundamente en los últimos tiempos.

Se ha probado la actividad catalítica de los complejos de Pd(II) **1A-4A**. Se ha demostrado que estos complejos, estables al aire y a elevadas temperaturas, son eficaces catalizadores en la reacción de Heck entre haluros de fenilo y *tert*-butil acrilato, no sólo para yoduros o bromuros de arilo sino también para cloruros y sin utilizar fosfinas. Se ha comprobado la influencia de los diferentes conectores en cada ligando mixto (**L1-L4**) y se ha observado que cuanto más flexible es el ligando, mejores resultados catalíticos se obtienen. El catalizador más eficiente es aquel en el que el conector entre los dos pirazoles es una cadena etilénica (complejo **1A**). Las ventajas de este sistema catalítico es que es un sistema práctico y eficiente y presenta actividad catalítica alta, incluso para cloruros de arilo en condiciones suaves.

Por último, se ha ensayado la capacidad estabilizante que presentan los ligandos **L1-L6** en la síntesis de Nanopartículas de Paladio (NPs de Pd). Se observa que se obtienen nanopartículas individuales y superestructuras. Se ha podido comprobar que los ligandos **L5** y **L6** presentan las mejores estabilizaciones. Se ha demostrado que estos ligandos son útiles frente a otros comerciales que no permiten la estabilización de nanopartículas. Además se han estudiado las interacciones existentes entre diferentes

#### 4. Conclusiones

nanopartículas y se ha demostrado que determinados disolventes (diclorometano) son capaces de romper estas interacciones débiles ( $\pi$ - $\pi$ ).

## **5. Bibliografía**



- 
- <sup>1</sup> M. Nic, J. Jirat, B. Kosata, *Recommendations for the Nomenclature of Inorganic Chemistry (IUPAC)*, Blackwell Scientific Publications, **2004**.
- <sup>2</sup> J. Ribas, *Química de Coordinación*, Ed. Univ. Barcelona. Barcelona. 2000
- <sup>3</sup> R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.
- <sup>4</sup> S. J. Lippard, J. M. Berg, "*Principles of Bioinorganic Chemistry*", University Science Books, Mill Valley, California, USA, **1994**.
- <sup>5</sup> S. Alves, A. Paulo, J. D. G. Correia, L. Cano, C. J. Smith, T. J. Hoffman, I. Santos, *Bioconjugate Chem.*, **2005**, 16, 438
- <sup>6</sup> N. T. S. Phan, D. H. Brown, H. Adams, S. E. Spey, P. Styring, *Dalton Trans.*, **2004**, 1348
- <sup>7</sup> H. Willms, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics*, **2009**, 28, 3049.
- <sup>8</sup> R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, D. Holder, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2283
- <sup>9</sup> I. Ott, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 1670.
- <sup>10</sup> W. Ouellette, H. Liu, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 4655.
- <sup>11</sup> A. P. Silva, B. McCaughan, B. O. F. McKinney, M. Querol, *Dalton Trans.*, **2003**, 1902.
- <sup>12</sup> C. G. Oliveri, J. Heo, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, Z. Wawrzak, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 7716
- <sup>13</sup> J. Kuwabara, C. L. Stern, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 10074
- <sup>14</sup> N. C. Gianneschi, M. S. Masar III, C. A. Mirkin, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 825
- <sup>15</sup> M. D. Ward, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, **2001**, 97, 293
- <sup>16</sup> J. M. Harrowfield, *C. R. Chimie*, **2005**, 8, 199
- <sup>17</sup> A. Müller, H. Bögge, M. Henry, *C. R. Chimie*, **2005**, 8, 47
- <sup>18</sup> J. A. Joule, K. Nills, G. F. Smith, *Heterocyclic Chemistry*, third Ed., Chapman & Hall, London, UK, **1995**.
- <sup>19</sup> L. A. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1984**, 35, 281.
- <sup>20</sup> G. W. Gribble, J. A. Joule, *Progress In Heterocyclic Chemistry*, ISCH, Elsevier, Oxford, UK, **2007**.
- <sup>21</sup> J. Catalan, M. Menéndez, J. Elguero, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1985**, 30.
- <sup>22</sup> E. Buchner, *Ber.*, **1889**, 22, 842.
- <sup>23</sup> L. Balbiano, *Ber.*, **1890**, 23, 1103.
- <sup>24</sup> M. D. Ward, J. A. McCleverty, J. C. Jeffery, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 222, 251.
- <sup>25</sup> C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 525.
- <sup>26</sup> J. Klingele, S. Dechert, F. Meyer, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2698.
- <sup>27</sup> M. A. Halcrow, *Dalton Trans.*, **2009**, 12, 2059.
- <sup>28</sup> C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 663.
- <sup>29</sup> R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 203, 151
- <sup>30</sup> G. La Monica, G. A. Ardizzoia, *Prog. Inorg. Chem.*, **1997**, 46, 151
- <sup>31</sup> S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **1972**, 72, 497
- <sup>32</sup> S. Trofimenko, *Adv. Chem. Series*, **1976**, 150, 289
- <sup>33</sup> S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.*, **1986**, 34, 115
- <sup>34</sup> S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 943
- <sup>35</sup> J. Pérez, L. Riera, *Chem. Commun.*, **2008**, 533.
- <sup>36</sup> J. Pérez, L. Riera, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 2658.

- <sup>37</sup> G. A. Ardizzoia, G. L. Monica, S. Cenini, M. Moret, N. Masciocchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1351.
- <sup>38</sup> G. López, J. Ruiz, C. Vicente, J.M. Martí, G. García, P.A. Chaloner, P.B. Hitchcock, R.M. Harrison, *Organometallics*, **1992**, 11, 4090.
- <sup>39</sup> M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2880.
- <sup>40</sup> S. Trofimenko, *Scorpionates-the Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, UK, **1999**.
- <sup>41</sup> T. A. Kaden, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 371, 190.
- <sup>42</sup> C. Pettinari, C. Santini, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Ed, McCleverty, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, **2004**.
- <sup>43</sup> F. Mani, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 120, 325.
- <sup>44</sup> A. P. Sadimenko, S. S. Basson, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 147, 247.
- <sup>45</sup> L. A. Oro, M. A. Ciriano, C. Tejel, *Pure Appl. Chem.*, **1998**, 70, 779.
- <sup>46</sup> J.-P. Zhang, S. Horike, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 889.
- <sup>47</sup> J.-P. Zhang, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 907.
- <sup>48</sup> M. Casarin, C. Corvaja, C. di Nicola, D. Falcomer, L. Franco, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari, F. Piccinelli, P. Tagliatesta, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5865.
- <sup>49</sup> S. J. Kim, S. H. Kang, K.-M. Park, H. Kim, W.-C. Zin, M.-G. Choi, K. Kim, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1889.
- <sup>50</sup> A. Kishimura, T. Yamashita, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 179.
- <sup>51</sup> H. H. Murray, R. G. Raptis, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 26.
- <sup>52</sup> G. Mezei, P. Baran, R. G. Raptis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 574.
- <sup>53</sup> V. A. Pronin, M. V. Usolteva, Z. N. Shastina, A. N. Volkov, L.V. Sokolyanskaya. *Z. Anal. Chem.*, **1976**, 31, 1767.
- <sup>54</sup> P. J. Hagerman, R. C. Fin, J. Zubieta, *Solid State Sci.*, **2001**, 3, 745.
- <sup>55</sup> J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 56.
- <sup>56</sup> A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3268.
- <sup>57</sup> G. Ferey. *Comptes Rendus Acad. Sci., Ilc Chimie I*, **1998**, 1.
- <sup>58</sup> K. E. Gonsalves, H. Li, R. Pérez, P. Santiago, M. Jose-Yacaman, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 206, 607.
- <sup>59</sup> G. Ware. *Introduction to insecticides*. (3<sup>rd</sup> Ed.), University of Minnesota, Minnesota, USA, **1999**.
- <sup>60</sup> J. M. Teijon, A. A. Onrubia, M. D. Blanco, I. Katime, *J. Food Sci., Technol.*, **1990**, 27, 372.
- <sup>61</sup> N. P. Rai, V. K. Narayanaswamy, S. Shashikanth, P. N. Arunachalam, *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, 44, 4522.
- <sup>62</sup> F.-Z. Hu, G.-F. Zhang, B. Liu, X.-M. Zou, Y.-Q. Zhu, H.-Z. Yang, *J. Heterocyclic Chem.*, **2009**, 46, 584.
- <sup>63</sup> K. Sakai, Y. Tomita, T. Ue, K. Goshima, M. Ohminato, T. Tsubomura, K. Matsumoto, K. Ohmura, K. Kawakami, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 297, 64.
- <sup>64</sup> J. A. Broomhead, L. M. Rendina, L. K. Webster, *J. Inorg. Biochem.*, **1993**, 49, 221.
- <sup>65</sup> J. A. Broomhead, M. J. Lynch, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 240, 13.



- <sup>66</sup> G. B. Onoa, V. Moreno, M. Font-Bardía, X. Solans, J. M. Pérez, C. J. Alonso, *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, 75, 205.
- <sup>67</sup> J. Pons, J. Ros, M. Llagostera, J. A. Pérez, M. Ferrer, *Spanish Patent n° 01494*, **2003**.
- <sup>68</sup> E. Akbas, I. Berber, A. Sener, B. Hasanov, *Fármaco*, **2005**, 60, 23.
- <sup>69</sup> 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, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, 7, 1425.
- <sup>70</sup> P. R. Verhoest, D. S. Chapin, M. Corman, K. Fonseca, J. F. Harms, X. Hou, E. S. Marr, F. S. Menniti, F. Nelson, R. O'Connor, J. Pandit, C. Proulx, A. W. Schmidt, C. J. Schmidt, J. A. Suiciak, S. Liras, *J. Med. Chem.*, **2009**, 52, 5188.
- <sup>71</sup> Y. Unoa, H. Iwashitaa, T. Tsukamoto, N. Uchiyamac, T. Kawamoto, M. Korib, A. Nakanishid, *Brain Res.*, **2009**, 296, 148.
- <sup>72</sup> 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.*, **1997**, 40, 1347.
- <sup>73</sup> T. Haga, T. T. Toki, T. Koyanagi, H. Okada, O. Imai, M. Morita, *Japan Patent n° 02040380*, **1990**.
- <sup>74</sup> J. Casabó, J. Pons, K. S. Siddiqi, F. Teixidor, E. Molins, C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 1401.
- <sup>75</sup> J. Pons, X. López, E. Benet, J. Casabó, F. Teixidor, F. J. Sánchez, *Polyhedron*, **1990**, 9, 2839.
- <sup>76</sup> A. Chadghan, J. Pons, A. Caubet, J. Casabó, J. Ros, A. Álvarez-Larena, J. F. Piniella, *Polyhedron*, **2000**, 19, 855.
- <sup>77</sup> J. Pons, A. Chadghan, A. Álvarez-Larena, J. F. Piniella, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 324, 342.
- <sup>78</sup> J. Pons, X. López, J. Casabó, F. Teixidor, A. Caubet, J. Rius, C. Miravittles. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, 195, 61.
- <sup>79</sup> J. Pons, F. J. Sánchez, A. Labarta, J. Casabó, F. Teixidor, A. Caubet. *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 208, 167.
- <sup>80</sup> J. Pons, A. Chadghan, A. Álvarez-Larena, J. F. Piniella, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, 4, 610.
- <sup>81</sup> J. Pons, A. Chadghan, J. Casabó, A. Álvarez-Larena, J. F. Piniella, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Polyhedron*, **2001**, 20, 2531.
- <sup>82</sup> J. Pons, J. F. Sánchez, J. Casabó, J. Rius, A. Álvarez-Larena, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 833.
- <sup>83</sup> J. Pons, A. Chadghan, J. Casabó, A. Álvarez-Larena, J. F. Piniella, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1029.
- <sup>84</sup> J. Pons, A. Chadghan, J. Casabó, A. Álvarez-Larena, J. F. Piniella, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, 3, 296.
- <sup>85</sup> J. A. Pérez, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 617.
- <sup>86</sup> J. Pons, J. F. Sanchez, J. Casabó, J. Rius, A. Alvarez-Larena, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 130
- <sup>87</sup> V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 2312.
- <sup>88</sup> V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 2763.
- <sup>89</sup> V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 25.

- <sup>90</sup> V. Montoya, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 625.
- <sup>91</sup> V. Montoya, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Organometallics*, **2007**, 26, 3183.
- <sup>92</sup> A. Pañella, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1678.
- <sup>93</sup> A. Pañella, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 2226.
- <sup>94</sup> A. Pañella, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 2343.
- <sup>95</sup> A. Pañella, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 4477.
- <sup>96</sup> G. Aragay, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3396.
- <sup>97</sup> M. Espinal, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 2648.
- <sup>98</sup> M. C. Castellano, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 2491.
- <sup>99</sup> G. Esquiús, J. Pons, R. Yáñez, J. Ros, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 619, 14.
- <sup>100</sup> R. Mathieu, G. Esquiús, N. Lugañ, J. Pons, J. Ros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2683.
- <sup>101</sup> G. Zamora, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 980.
- <sup>102</sup> G. Zamora, J. Pons, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 2899.
- <sup>103</sup> G. Aullón, G. Esquiús, A. Lledós, F. Maseras, J. Pons, J. Ros, *Organometallics*, **2004**, 23, 5530.
- <sup>104</sup> M. C. Castellano, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 2923.
- <sup>105</sup> J. Pons, J. García-Antón, M. Font-Bardía, T. Calvet, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 2698.
- <sup>106</sup> R. Tribó, J. Ros, J. Pons, R. Yáñez, A. Álvarez-Larena, J. F. Piniella, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 676, 38.
- <sup>107</sup> S. Muñoz, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *J. Coord. Chem.*, **2009**, 62, 3940.
- <sup>108</sup> R. Tribó, J. Pons, R. Yáñez, A. Álvarez-Larena, J. F. Piniella, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, 3, 545.
- <sup>109</sup> J. García-Antón, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2992.
- <sup>110</sup> J. García-Antón, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 355, 87.
- <sup>111</sup> J. García-Antón, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 3319.
- <sup>112</sup> J. García-Antón, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3952.
- <sup>113</sup> J. García-Antón, J. Pons, J. Ros, X. Solans, M. Font-Bardía, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2004**, 60, 1087.
- <sup>114</sup> J. García-Antón, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 571.
- <sup>115</sup> A. de León, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Polyhedron*, **2007**, 26, 2921.

- <sup>116</sup> A. de León, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *J. Chem. Crystallogr.*, **2007**, 37, 801.
- <sup>117</sup> A. de León, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 2071.
- <sup>118</sup> A. de León, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Polyhedron*, **2007**, 26, 2498.
- <sup>119</sup> A. de León, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 1528.
- <sup>120</sup> A. de León, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Polyhedron*, **2009**, 28, 2165.
- <sup>121</sup> I. L. Finar, K. Utting, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4, 5272.
- <sup>122</sup> S. Rittinger, N. Rieber, R. E. Gold, J. Dressel (BASF A.-G., Alemania) (**1996**) Patent e de invención. DE 19503827 A1.
- <sup>123</sup> W. L. Driessen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1982**, 101, 441.
- <sup>124</sup> I. Dvoretzky, G. H. Richter, *J. Org. Chem.*, **1950**, 15, 1285.
- <sup>125</sup> Sergio Muñoz, Tesis Doctoral, **2010**.
- <sup>126</sup> A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 733.
- <sup>127</sup> W. L. Driessen, S. Gorter, W. G. Haanstra, L. J. J. Laarhoven, J. Reedijk, K. Goubitz, F. R. Seijée, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1993**, 112, 309.
- <sup>128</sup> W. L. Driessen, B. Maase, J. Reedijk, H. Kooijman, M. T. Lakin, A. L. Spek, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 300, 1099.
- <sup>129</sup> A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 355, 254.
- <sup>130</sup> A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 340, 49.
- <sup>131</sup> A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 733.
- <sup>132</sup> F. Bondavalli, O. Bruno, A. Ranise, P. Schenone, P. Addonizio, V. de Novellis, A. Loffreda, *E. Marmo. Farmaco, Edizione Scientifica*, **1988**, 43, 725.
- <sup>133</sup> F. Bondavelli, O. Bruno, A. Ranise, P. Schenone, D. Donnoli, M. Cenicola, C. Matera, S. Russo, *E. Marmo. Farmaco*, **1989**, 44, 655.
- <sup>134</sup> F. Paap, E. Bouwman, W. L. Driessen, R. A. G. de Graaff, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 737.
- <sup>135</sup> B. Salgado, E. Freijanes, A. Sánchez, J. S. Casas, J. Sordo, U. Casellato, R. Graziani, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 185, 137.
- <sup>136</sup> E. Bouwman, P. Evans, R. A. G. de Graaff, H. Kooijman, R. Poinot, P. Rabu, J. Reedijk, A. L. Spek, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6302.
- <sup>137</sup> D. Volkmer, B. Hommerich, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3792.
- <sup>138</sup> A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 346, 151.
- <sup>139</sup> A. Boixassa, R. Mathieu, N. Lugan, J. Pons, J. Ros, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2003**, 59, 658.
- <sup>140</sup> B. Lupo, M. Gál, G. Tarrago, *Bull. Soc. Chim. France*, **1984**, 11, 464.
- <sup>141</sup> B. Lupo, G. Tarrago, *Bull. Soc. Chim. France*, **1984**, 11, 473.
- <sup>142</sup> A. R. Katrinsky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* 2<sup>a</sup> Ed., Pergamon Press, Oxford, UK, **1996**.

- <sup>143</sup> P. Grosshans, A. Jouaiti, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas-Gruber, *Tetrahedron. Lett.*, **2003**, 44, 1457.
- <sup>144</sup> T. N. Sorrell, M. R. Malachowski, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 1883.
- <sup>145</sup> A. S. Potapov, E. A. Nudnova, G. A. Domina, L. N. Kirpotina, M. T. Quinn, A. I. Khlebnikov, I. A. Schepetkin, *Dalton Trans.*, **2009**, 4488.
- <sup>146</sup> C. Dowling, V. J. Murphy, G. Parkin, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2415.
- <sup>147</sup> E. A. H. Griffith, N. G. Charles, K. Lewinski, E. L. Amma, P.F. Rodesiler, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 3983.
- <sup>148</sup> A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 827.
- <sup>149</sup> A. Boixassa, J. Pons, J. Ros, R. Mathieu, N. Lukan, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 682, 233.
- <sup>150</sup> S-C. Sheu, M-J. Tien, M-C. Cheng, T-I. Ho, S-M. Peng, Y-C. Lin, *Polyhedron*, **1996**, 15, 961.
- <sup>151</sup> J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*. Ed. VCH. Weinheim, Germany, **1995**.
- <sup>152</sup> M. M. Conn, J. J. Rebek, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1647.
- <sup>153</sup> E. Weber, F. Vögtle, *Introduction and Historical Perspectives*; en *Molecular Recognition: Receptors for Molecular Guests*; Ed. Vogtle, F.; Pergamon Press: Oxford, UK, **1996**.
- <sup>154</sup> J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, 27, 89.
- <sup>155</sup> C. A. Schalley, A. Lützen, M. Albrecht, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1072.
- <sup>156</sup> F. Vogtle, *Supramolecular Chemistry*; Wiley: Chichester, UK, **1991**.
- <sup>157</sup> Q. F. Sun, K. Wong, L. X. Liu, H. P. Huang, S. Y. Yu, V. Yam, Y. Z. Li, Y. J. Pan, K. C. Yu, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2142.
- <sup>158</sup> E. C. Constable, *Chem. Ind.*, **1994**, 2, 56.
- <sup>159</sup> P. J. Steel, *Chem. N. Z.*, **2003**, 67, 57.
- <sup>160</sup> M. D. Ward, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, **2000**, 96, 345.
- <sup>161</sup> S. Y. Yu, H. P. Huang, S. H. Li, Q. Jiao, Y. Z. Li, B. Wu, Y. Sei, K. Yamaguchi, Y. J. Pan, H. W. Ma, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 9471.
- <sup>162</sup> D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1996**, 35, 1155.
- <sup>163</sup> J. Darnell, H. Lodish, B. Baltimore, *Molecular and Cellular Biology*; Scientific American Books: New York, USA, **1990**.
- <sup>164</sup> G. Aullón, D. Bellamy, L. Brammer, E. A. Bruton, A. G. Orpen, *Chem. Commun.*, **1998**, 6, 653.
- <sup>165</sup> V. Balamurugan, J. Mukherjee, M. S. Hundal, R. Mukherjee, *Struct. Chem.*, **2007**, 18, 133.
- <sup>166</sup> M. Fujita, J. Yakazi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5645.
- <sup>167</sup> M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 417.
- <sup>168</sup> S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 853.
- <sup>169</sup> M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Okano, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 3243.
- <sup>170</sup> P. J. Stang, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 19.
- <sup>171</sup> B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2952.
- <sup>172</sup> J. R. A. Cottam, P. J. Steel, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 2915.
- <sup>173</sup> F. Wurthner, C. You, C. R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 133.
- <sup>174</sup> I. A. Fallis, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, **1999**, 95, 313.

- <sup>175</sup> P. J. Steel, *Molecules*, **2004**, 9, 440.
- <sup>176</sup> M. D. Ward, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, **1999**, 95, 261.
- <sup>177</sup> G. C. Laredo, J. O. Marroquin, J. Castillo, P. Perez-Romo, J. Navarrete-Bolaños, *Appl. Catal. A. Gen.*, **2009**, 363, 19.
- <sup>178</sup> S. T. Oyama, T. Gott, H. Zhao, Y.-K. Lee, *Catal. Today*, **2009**, 143, 94.
- <sup>179</sup> L. F. Overman, D. J. Ricca, V. D. Tran, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2042.
- <sup>180</sup> K. C. Nicolau, E. J. Sorensen, *Classic in Total Synthesis*; VCH: New York, USA, **1996**.
- <sup>181</sup> L. F. Tietze, G. Kettschau, U. Heuschert, G. Nordmann, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 368.
- <sup>182</sup> G. T. Crisp, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 427.
- <sup>183</sup> Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade. IWGN Workshop. Enero 27-29, **1999**. USA.
- <sup>184</sup> Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology. NSET Workshop Report. Edited by M.C. Rocco and William Sims Bainbridge, National Science Foundation (USA). March **2001**. Arlington, Virginia.
- <sup>185</sup> N. Taniguchi, On the Basic Concept of 'Nano-Technology'. Proc. Intl. Conf. Prod. London, Part II British Society of Precision Engineering, **1974**.
- <sup>186</sup> J. L. Vallés. Nanoscience and Nanotechnology Research in the Framework Programme of the European Community. China-EU Forum on Nanosized Technology. Beijing, P.R. of China. December, **2002**.
- <sup>187</sup> M. Welland, *Nanotechnology*, **2001**, 13, 1.
- <sup>188</sup> S. Chen, K. Huang, J. A. Stearns, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 540.
- <sup>189</sup> T. Yonezawa, K. Imamura, N. Kimizuka, *Langmuir*, **2001**, 17, 4701.
- <sup>190</sup> K. Philippot, K. C. Chaudret, *R. Chim.*, **2003**, 6, 1019.
- <sup>191</sup> R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8340.
- <sup>192</sup> N. Cioffi, L. Torsi, I. Losito, *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 4205.
- <sup>193</sup> J. G. Wang, K. G. Neoh, E. T. Kang, *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 239, 78.
- <sup>194</sup> S. Gomez, L. Erades, K. Philippot, B. Chaudret, V. Colliere, O. Balmes, J. O. Bovin, *Chem. Commun.*, **2001**, 1474.
- <sup>195</sup> I. Favier, M. Gómez, G. Muller, R. Axet, S. Castellón, C. Claver, S. Jansat, B. Chaudret, K. Philippot, *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, 349, 2459.
- <sup>196</sup> C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M. J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7584.
- <sup>197</sup> W. G. Haanstra, W. L. Driessen, J. Reedijk, U. Turpeinen, R. J. Hamalainen. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1989**, 11, 2309.
- <sup>198</sup> D. H. Williams, I. Fleming. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, McGraw-Hill, London, UK, **1995**.
- <sup>199</sup> S. Komiya, *Synthesis of Organometallic Compounds: A Practice Guide*; Board: New York, USA, **1997**.
- <sup>200</sup> W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, 7, 81.

- <sup>201</sup> K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley and Sons: New York, USA, **1986**.
- <sup>202</sup> E. J. Cabrita, S. Berger, P. Karger, *J. Magn. Reson.*, **2002**, 157, 124.
- <sup>203</sup> C. S. Johnson, *Difussion measurements by magnetic field gradient methods*. En: D.M. Grant, R.K. Harris, *Encyclopedia of Nuclear magnetic resonance*, Vol. 3, pag. 1626, Ed Wiley, New York, USA, **1996**.
- <sup>204</sup> C. S. Johnson, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **1999**, 34, 203.
- <sup>205</sup> K. F. Morris, C. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3139.
- <sup>206</sup> R. C. Sebastiao, C. N. Pachecho, J. P. Braga, D. Piló-Veloso, *J. Magn. Reson.*, **2006**, 182, 22.
- <sup>207</sup> A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Ed. Pergamon, Oxford, U.K., **1997**.
- <sup>208</sup> L. Fielding, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 6151.
- <sup>209</sup> P. S. Pregosin, P. G. Kumar, I. Fernandez, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2977.
- <sup>210</sup> D. Zuccaccia, S. Sabatini, G. Bellachiom, G. Cardaci, E. Clot, A. Macchioni, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5465.
- <sup>211</sup> R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed CRC Press, 55<sup>th</sup>, Cleveland, USA, **2004**.
- <sup>212</sup> D. Nama, P. G. A. Kumar, P. S. Pregosin, *Magn. Reson. Chem.*, **2005**, 43, 246.
- <sup>213</sup> F. A. Allen, *Acta Crystallogr.*, **2002**, B58, 380.
- <sup>214</sup> A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1, 57.
- <sup>215</sup> N. M. Motsoane, I. A. Guzei, J. Darkwa, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **2007**, 62, 323.
- <sup>216</sup> H. Tsukube, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 148, 1.
- <sup>217</sup> M. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1896.
- <sup>218</sup> G. Hänggi, H. Schmalle, E. Dubler, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 3131.
- <sup>219</sup> L. Pan, N. Ching, X. Huang, J. Li, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 20, 4431.
- <sup>220</sup> P. King, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.*, **2004**, 31, 852.
- <sup>221</sup> D. Sutton, *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*; McGraw-Hill: London, UK, **1975**.
- <sup>222</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*; 5th ed.; Wiley: New York, USA, **1988**.
- <sup>223</sup> M. F. Summers, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 86, 43.
- <sup>224</sup> M. L. Helm, G. P. Helton, D. G. VanDerveer, G. J. Grant, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 5696.
- <sup>225</sup> V. Balamurugan, M. S. Hundal, R. Mukherjee, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1683.
- <sup>226</sup> A. M. Schuitema, M. Engelen, I. A. Koval, S. Gorter, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 324, 57.
- <sup>227</sup> Y. Luo, P. G. Potvin, *J. Coord. Chem.*, **1999**, 46, 319.
- <sup>228</sup> S. Bieller, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1935.
- <sup>229</sup> C. Gagnon, A. L. Beauchamp, D. Tranqui, *Can. J. Chem.*, **1979**, 57, 1372.
- <sup>230</sup> X. Xue, X. Wang, L. Wang, R. Xiong, B. Abrahams, X. You, Z. Xue, C. Che, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 6544.
- <sup>231</sup> M. Odoko, N. Isomoto, N. Okabe, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2001**, 57, m371.
- <sup>232</sup> M. Li, L. Yan, J. Wang, J. Zhou, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2006**, 62, m2517.
- <sup>233</sup> C. Yeh, H. Hu, R. Liang, K. Wang, T. Yen, J. Chen, J. Wang, *Polyhedron*, **2005**, 24, 539.

- <sup>234</sup> N. N. Greenwood, A. Earmshaw, *Chemistry of the Elements*; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, **1997**.
- <sup>235</sup> C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*; Prentice Hall: London, UK, **2001**.
- <sup>236</sup> V. A. Palkin, T. A. Kuzina, N. N. Kuzmina, R. N. Shchelokov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1980**, 25, 573.
- <sup>237</sup> P. K. Thallapally, A. Nangia, *Cryst. Eng. Commun.*, **2001**, 27, 1.
- <sup>238</sup> L. B. Favero, B. M. Giuliano, S. Melandri, A. Maris, P. Ottaviani, B. Velino, W. Caminati, *J. Phys. Chem., A* **2005**, 109, 7402.
- <sup>239</sup> A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, **1984**.
- <sup>240</sup> A. R. Katritzky, C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry: The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds*, Pergamon Press, Oxford, UK, **1984**.
- <sup>241</sup> D. Carmona, L. A. Oro, M. P. Lamala, J. Elguero, M. C. Apreda, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 1114.
- <sup>242</sup> V. Suni, M. R. P. Kurup, M. Nethaji, *Polyhedron*, **2007**, 26, 3097.
- <sup>243</sup> M. Mikuriya, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **1980**, 53, 3717.
- <sup>244</sup> G. Bombieri, E. Forsellini, G. Bandoli, L. Sindellari, R. Graziani, C. Panattoni, *Inorg. Chim. Acta*, **1968**, 2, 27.
- <sup>245</sup> A. M. Atria, P. Cortés, M. T. Garland, R. Baggio, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2003**, 59, m396.
- <sup>246</sup> T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 48.
- <sup>247</sup> L. Pau, N. Ching, X. Huay, J. Li, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 4431.
- <sup>248</sup> J. F. Zhang, X. H. Li, *Acta Cryst. Sect. E.*, **2006**, m125.
- <sup>249</sup> X. H. Li, X. X. Lei, S. Way, *Acta Cryst., Sect. E.*, **2005**, m702.
- <sup>250</sup> E. V. Anelchenokova, T. O. Denisova, S. E. Nefeda, *Z. Neorg. Khim.*, **2006**, 51, 1304.
- <sup>251</sup> K. Chkirate, R. Regragui, E. M. Essassi, M. Pienot, *Z. Kristallogr. New Cryst. Sect.*, **2001**, 216, 835.
- <sup>252</sup> G. Hanggi, H. Schmalle, E. Dubler, *Acta Cryst., Sect. C*, **1994**, 388, 50.
- <sup>253</sup> S. Brellner, A. Haghin, M. Botle, J. W. Bats, M. Wagner, H. Wjene, *Inorg. Chim Acta*, **2006**, 359, 1559.
- <sup>254</sup> A. Sigel, H. Sigel, *Metal Ions In Biological Systems*; Dekker: New York, USA, **1997**.
- <sup>255</sup> L. M. Utschig, J. G. Wright, G. Dieckmann, V. Pecoraro, T. V. O'Halloran, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 2497.
- <sup>256</sup> P. D. Ellis, *Science*, **1983**, 221, 1141.
- <sup>257</sup> K. Baba, T.-A. Okamura, H. Yamamoto, T. Yamamoto, N. Ueyama, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2837.
- <sup>258</sup> S. M. Berry, D. C. Bebout, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 27.
- <sup>259</sup> R. J. Goodfellow, *Multinuclear NMR*; Plenum: New York, USA, **1987**.
- <sup>260</sup> R. G. Kidd, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, **1980**, 10a, 6.
- <sup>261</sup> Y. Luo, P. G. Potvin, *J. Coord. Chem.*, **1999**, 46, 319.
- <sup>262</sup> G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press: Oxford, UK, **1997**.
- <sup>263</sup> M. J. Calhorda, *Chem. Commun.*, **2000**, 10, 801.
- <sup>264</sup> C. B. Aakeröy, T. A. Evans, K. R. Seddon, I. Pálínkó, *New J. Chem.*, **1999**, 23, 145.
- <sup>265</sup> S. C. Burdette, G. K. Walkup, B. Spingler, R. Y. Tsien, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7831.

- <sup>266</sup> G. M. Cockrell, G. Zhang, D. G. VanDerveer, R. P. Thummel, R. D. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1420.
- <sup>267</sup> X. Peng, J. Du, J. Fan, J. Wang, Y. Wu, J. Zhao, S. Sun, T. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 1500.
- <sup>268</sup> S. Charles, S. Yunus, F. Dubois, E. Vander Donckt, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 440, 37.
- <sup>269</sup> M. Patra, N. Bhowmik, B. Bandopadhyay, A. Sharma, *Environ. Exp. Bot.*, **2004**, 52, 199.
- <sup>270</sup> K. Vig, M. Megharaj, N. Sethunathan, R. Naidu, *Ad. Environ. Res.*, **2003**, 8, 121.
- <sup>271</sup> D. A. Suhy, T. V. O'Halloran, *Metal-responsive Gene Regulation and the Zinc Metalloregulatory Model*; Marcel Dekker: Basel, Switzerland, **1996**.
- <sup>272</sup> F. Bolletta, A. Garelli, M. Montalti, L. Prodi, S. Romano, N. Zaccheroni, L. Canovese, G. Chessa, C. Santo, F. Visentin, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 4078.
- <sup>273</sup> P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1593.
- <sup>274</sup> U. E. Spichiger-Keller, *Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Application*; Wiley: Berlin, Germany, **1997**.
- <sup>275</sup> A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1515.
- <sup>276</sup> Z. Dai, J. W. Canary, *New J. Chem.*, **2007**, 31, 1708.
- <sup>277</sup> B. Valeur, I. Leray, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 3.
- <sup>278</sup> E. L. Que, D. W. Domaille, C. J. Chang, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 1517.
- <sup>279</sup> A. Ajayaghosh, P. Carol, S. Sreejith, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14962.
- <sup>280</sup> C. R. Goldsmith, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 555.
- <sup>281</sup> S. Radi, A. Attayibat, A. Ramdani, M. Bacquet, *Euro. Polym. J.*, **2008**, 44, 3163.
- <sup>282</sup> A. W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.V. Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- <sup>283</sup> C. J. Matthews, W. Clegg, S. L. Heath, N. C. Martin, M. N. Stuart Hill, J. C. Lockhart, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 199.
- <sup>284</sup> K. Brodersen, H.-U. Hummel, in: G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*; Pergamon Press, Oxford, UK, **1987**.
- <sup>285</sup> D. Grdenic, *Quart. Rev.*, **1965**, 19, 303.
- <sup>286</sup> A. Schunk, U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 797.
- <sup>287</sup> D.P. Graddon, *Inorg. Chem.*, **1982**, 4, 211.
- <sup>288</sup> C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton*, **2008**, 3885.
- <sup>289</sup> R. F. Heck. *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press: London, UK. **1985**
- <sup>290</sup> R. F. Heck. *In comprehensive Organic Synthesis*, B. M Trost, I. Fleming, Eds Pergamon Press: Oxford, New York, USA. **1991**, vol 4.
- <sup>291</sup> V. Farina, *Adv. Synth. Cat.* **2004**, 346, 1553.
- <sup>292</sup> R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320.
- <sup>293</sup> M. Qadir, T. Möchel, K. K. Hii, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 7975.
- <sup>294</sup> H. Liua, D.-M. Dub, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, 351, 489.
- <sup>295</sup> M. G. Banwell, T. E. Goodwin, S. Ng, J. A. Smith, D. J. Wong, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 3043.



- 
- <sup>296</sup> V. Montoya, J. Pons, V. Branchadell, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Organometallics*, **2008**, 27, 1084.
- <sup>297</sup> J. A. Widegren, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 198, 317.
- <sup>298</sup> W. A. Herrmann, K. Ofele, D. von Preysing, S. K. Schneider, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 687, 229.
- <sup>299</sup> A. G. Tkachenko, H. Xie, D. Coleman, W. Glomm, J. Ryan, M. F. Anderson, S. Franzen, D. L. Feldheim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4700.
- <sup>300</sup> A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem., Res.*, **2000**, 33, 27.
- <sup>301</sup> L. A. Peyser, A. E. Vinson, A. P. Bartko, R. M. Dickson, *Science*, **2001**, 291, 103.
- <sup>302</sup> A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem., Rev.* **2002**, 102, 3757.
- <sup>303</sup> L. Durán Pachón, G. Rothenberg, *Appl. Organomet. Chem.*, **2008**, 22, 288.
- <sup>304</sup> J. Durand, E. Teuma, M. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3577.
- <sup>305</sup> C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, P. P. Edwards, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 27.
- <sup>306</sup> D. Astruc, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1884.
- <sup>307</sup> H. Bonnemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 10, 2455.
- <sup>308</sup> M. Chen, J. Falkner, W. H. Guo, J. Y. Zhang, C. Sayes, V. L. Colvin, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2005**, 287, 146.
- <sup>309</sup> K. Philippot, B. Chaudret, en *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, R.H. Crabtree & M.P. Mingos (Eds-in-Chief), Elsevier, Volumen 12 – Applications III: Functional Materials, Environmental and Biological Applications, Dermot O'Hare, **2007**.
- <sup>310</sup> A. Roucoux, K. Philippot, *Hydrogenation With Noble Metal Nanoparticles in Handbook of Homogenous Hydrogenations*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2006**.
- <sup>311</sup> R. W. J. Scott, H. Ye, R. R. Henriquez, R. M. Crooks, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 3873.
- <sup>312</sup> S. K. Oh, Y. H. Niu, R. M. Crooks, *Langmuir*, **2005**, 21, 10209.
- <sup>313</sup> B. Veisz, Z. Kiraly, *Langmuir*, **2003**, 19, 4817.
- <sup>314</sup> M. Tamura, H. Fujihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15742.
- <sup>315</sup> S. W. Kim, J. Park, Y. Jang, Y. Chung, S. Hwang, T. Hyeon, *Nano. Lett.*, **2003**, 3, 1289.



## **6. Artículos**



**Trabajos presentados en la Comisión de Doctorado del 28 de Abril de 2010**

**Artículo 1:** “*Synthesis and Characterization of Metallomacrocyclic Palladium(II) Complexes with New Hybrid Pyrazole Ligands. Diffusion NMR Studies and Theoretical Calculations*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Vicenc Branchadell, Teodor Parella, Xavier Solans, Merce Font-Bardia, Josep Ros

Inorg. Chem. **2008**, 47, 11084-11094

**Artículo 2:** “*Variable Coordination Behavior of New Hybrid Pyrazole Ligand: Synthesis and Characterization of Several Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Pt(II), and Ni(II) Complexes*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Teodor Parella, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros

Inorg. Chem. **2009**, 48, 8736–8750

**Artículo 3:** “*Synthesis, characterization and crystal structure of a novel two dimensional network formed by the reaction of a pyrazole ligand with nickel(II) ions*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros

Polyhedron **2010**, 29, 1083–1087

**Artículo 4:** “*Synthesis, Characterization and Photoluminescent properties of ZnII, CdII and HgII complexes with N,O hybrid pyrazole ligand.*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros

Australian Journal of Chemistry, **En prensa**. DOI:10.1071/CH10040



## Synthesis and Characterization of Metallomacrocyclic Palladium(II) Complexes with New Hybrid Pyrazole Ligands. Diffusion NMR Studies and Theoretical Calculations

Miguel Guerrero,<sup>†</sup> Josefina Pons,<sup>\*†</sup> Vicenç Branchadell,<sup>‡</sup> Teodor Parella,<sup>§</sup> Xavier Solans,<sup>||,¶</sup> Mercè Font-Bardia,<sup>||</sup> and Josep Ros<sup>\*†</sup>

Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Departament de Química, Unitat de Química Física, and Departament de Química i Servei de RMN, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain, and Cristallografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain

Received July 24, 2008

Three new 3,5-dimethylpyrazolic hybrid ligands N1-substituted by polyether chains and phenyl groups have been synthesized: 1,2-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene (**L1**), 1,3-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene (**L2**), and 1,4-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene (**L3**). The reaction of these ligands with [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] gives two kinds of complexes, monomer or dimer, depending on the solvent. Monomeric chelated complexes [PdCl<sub>2</sub>(L)] [L = **L1** (**1**), **L2** (**2**), **L3** (**3**)] are obtained when the solvent of the reaction is acetonitrile, whereas when the reaction takes place in tetrahydrofuran binuclear compounds [PdCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] [L = **L1** (**4**), **L2** (**5**), **L3** (**6**)] are formed. The solid-state structures for **1** and **4** were determined by single-crystal X-ray diffraction methods. All of the palladium(II) complexes **1–6** were isolated and fully characterized. Diffusion NMR studies have been performed to characterize monomeric and dimeric species in solution. Dimeric compounds present complex <sup>1</sup>H NMR spectra, especially **4**. Theoretical calculations on this molecule suggest that it is due to the coexistence of different conformers that do not interconvert to each other at room temperature. Finally, it has been observed that dimers are converted into the corresponding monomers in an acetonitrile reflux, thus indicating that the latter are thermodynamically more stable than dimers.

### Introduction

Supramolecular chemistry has become one of the most interesting fields in modern chemistry. In 1987, Lehn, Pederson, and Cram received the Nobel Prize for their pioneering work.<sup>1</sup> In the last 25 years, supramolecular chemistry has developed at a tremendous rate. This expansion has been driven by the growing knowledge regarding synthetic and characterization methods for complex struc-

tures.<sup>2</sup> Furthermore, metallomacrocycles comprise an extremely active area of research that is important for the development of host–guest chemistry, catalysis, receptor site design, and even molecular electronics.<sup>3</sup>

Self-recognition and self-assembly processes represent the basic concept of supramolecular chemistry, and the interactions involved are mainly of a noncovalent nature (e.g., van der Waals, hydrogen-bonding, or ionic interactions). Inter- and intramolecular noncovalent interactions are of major importance for most biological processes.<sup>4</sup>

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: Josefina.Pons@uab.es (J.P.), josep.ros@uab.es (J.R.). Fax: 34-93 581 31 01.

<sup>†</sup> Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de Barcelona.

<sup>‡</sup> Departament de Química, Unitat de Química Física, Universitat Autònoma de Barcelona.

<sup>§</sup> Departament de Química i Servei de RMN, Universitat Autònoma de Barcelona.

<sup>¶</sup> Deceased on September 3, 2007. This paper is dedicated to his memory.

<sup>||</sup> Universitat de Barcelona.

(1) Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; VCH Publishers: New York, 1995.

(2) (a) Vögtle, F. *Supramolecular Chemistry*; Wiley: Chichester, U.K., 1991. (b) Lehn, J. M. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Pergamon: New York, 1996. (c) Sun, Q.-F.; Wong, K.; Liu, L.-X.; Huang, H.-P.; Yu, S.-Y.; Yam, V.; Li, Y.-Z.; Pan, Y.-J.; Yu, K.-C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2142–2154.

(3) (a) Lehn, J. M. *Science* **1993**, *260*, 1762–1763. (b) Mirkin, C. A.; Ratner, M. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 719–754.

(4) (a) Philp, D.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1155–1196. (b) Darnell, J.; Lodish, H.; Baltimore, B. *Molecular and Cellular Biology*; Scientific American Books: New York, 1990.

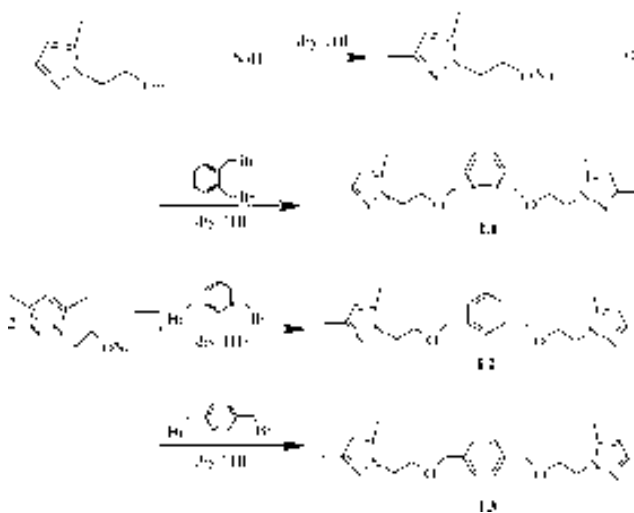
Another type of interaction, which is related with our work and has been used extensively in supramolecular chemistry, is metal coordination.<sup>5</sup> Often, this involves the use of metal ions that have defined coordination numbers and stereochemical preferences to encode the rational assembly of specific molecular architectures by recognition of the inherent properties of logically designed ligands.

Through directional coordinative bonding, 2D and 3D self-assemblies are readily available by the spontaneous reaction of metal starting materials with appropriate organic ligands. In 1990, Fujita reported the first example of a metallomacrocyclic, a molecular square, synthesized by well-designed metal-directed self-assembly.<sup>6</sup> Recently, this strategy of metal-mediated self-assembly has been successfully applied to construct numerous metallosupramolecular complexes with interesting functions.<sup>7</sup> In this way, many recent reports have described the formation of numerous metallosupramolecular species with novel topological structures, such as squares, cages, ladders, bricks, helicates, and polycatenates.<sup>8</sup> The design of new macrocyclic ligands continues to be an expanding area with the exploration of ring sizes and investigation into various combinations of the donor-atom set (known as “mixed ligands” or “hybrid ligands”).<sup>9</sup>

In the last years, our research group has focused its interest on the synthesis and characterization of heterotopic ligands combining a pyrazolyl group with other donor groups with S, N, P, or O and on the study of their reactivity with Zn<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, and Rh<sup>I</sup>.<sup>10</sup>

In the present work, we describe the synthesis of ligands 1,2-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene (**L1**), 1,3-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene (**L2**), and 1,4-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene (**L3**) and the study of their reactivity toward Pd<sup>II</sup> in different reaction conditions. Depending on these conditions, two different kinds of complexes have been obtained: monomers and dimers. Both kinds of complexes have been characterized through diffusion NMR studies.

Scheme 1



Moreover, for complexes of ligand **L1**, it has been possible to obtain crystals suitable for X-ray diffraction analysis.

## Results and Discussion

**Synthesis of the Ligands.** The synthetic procedure for the preparation of the **L1**–**L3** ligands consists of two steps (Scheme 1). First, 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole<sup>11</sup> was reacted with NaH in dry tetrahydrofuran to give the corresponding sodium alkoxide. In the second step, this sodium salt was converted to the corresponding ligand (**L1**, **L2**, or **L3**) by reacting it with the appropriate  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*x*-xylene [ $x = o$  (**L1**),  $m$  (**L2**),  $p$  (**L3**)] in dry tetrahydrofuran.

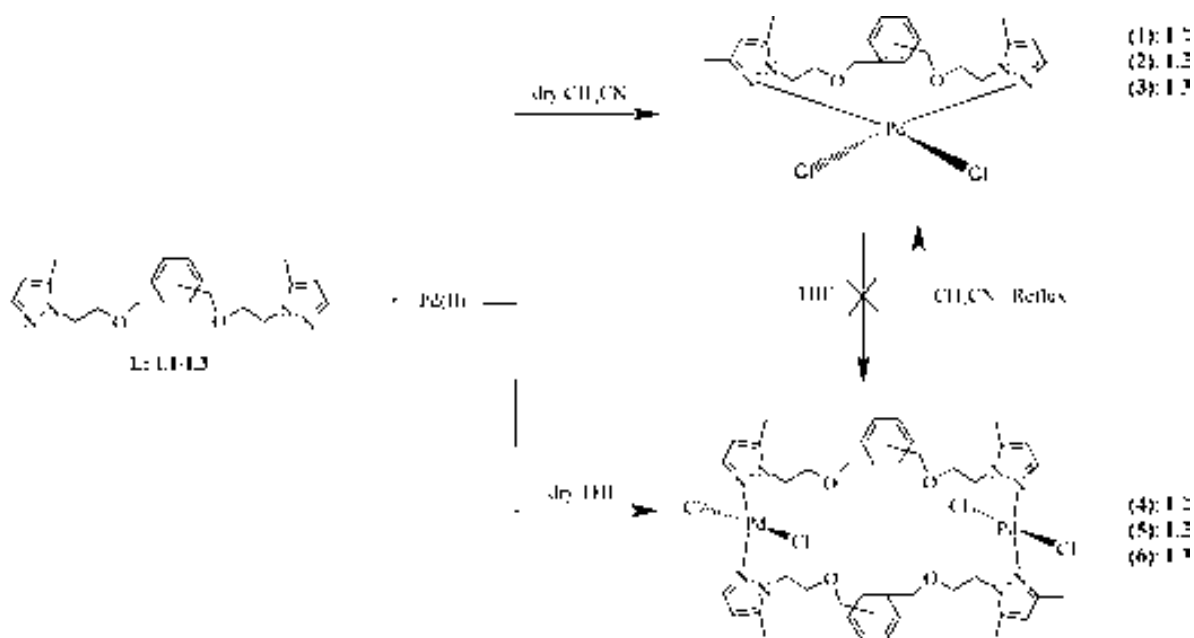
The ligands have been fully characterized by melting point, elemental analysis, mass spectrometry, and IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopies. The NMR signals were assigned by reference to the literature<sup>12</sup> and from DEPT, COSY, and HMQC NMR experiments. Elemental analysis,

- (5) (a) Constable, E. C. *Chem. Ind.* **1994**, 2, 56–59. (b) Steel, P. J. *Chem. N. Z.* **2003**, 67, 57–60. (c) Ward, M. D. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **2000**, 96, 345–385. (d) Yu, S.-Y.; Huang, H.-P.; Li, S.-H.; Jiao, Q.; Li, Y.-Z.; Wu, B.; Sei, Y.; Yamaguchi, K.; Pan, Y.-J.; Ma, H.-W. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9471–9488.
- (6) Fujita, M.; Yakazi, J.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5645–5647.
- (7) (a) Fujita, M. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 417–425. (b) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853–907. (c) Swiegers, G. F.; Malefetsse, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3483–3537. (d) Yoshizawa, M.; Takeyama, Y.; Kusukawa, T.; Fujita, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 1347–1349. (e) Yoshizawa, M.; Takeyama, Y.; Okano, T.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3243–3247.
- (8) (a) Stang, P. J. *Chem.—Eur. J.* **1998**, 4, 19–27. (b) Lawrence, D. S.; Jiang, T.; Levett, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229–2260, and references cited therein. (c) Hoskins, B. F.; Robson, R.; Slizys, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2952–2953. (d) Constable, E. C. *Chem. Commun.* **1997**, 12, 1073–1080. (e) Baxter, P. N. W.; Lehn, J. M.; Kneisel, B. O.; Fenske, D. *Chem. Commun.* **1997**, 22, 2231–2232. (f) Fujita, M.; Ogura, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 1471–1482. (g) Jones, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 289–299. (h) Seel, C.; Vögtle, F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 528–549. (i) Cottam, J. R. A.; Steel, P. J. *Tetrahedron* **2008**, 64, 2915–2923. (j) Hartshorn, C. M.; Steel, P. J. *Chem. Commun.* **1997**, 541–542.
- (9) (a) Würthner, F.; You, C.; Saha-Möller, C. R. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 133–146. (b) Fallis, I. A. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **1999**, 95, 313–351. (c) Steel, P. J. *Molecules* **2004**, 9, 440–448. (d) Ward, M. D. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **1999**, 95, 261–312.

- (10) (a) Pañella, A.; Pons, J.; García-Antón, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Ros, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 8, 1678–1685. (b) Aullón, G.; Esquiús, G.; Lledós, A.; Maseras, F.; Pons, J.; Ros, J. *Organometallics* **2004**, 23, 5530–5539. (c) Zamora, G.; Pons, J.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2899–2904. (d) Mathieu, R.; Esquiús, G.; Lugan, N.; Pons, J.; Ros, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 10, 2683–2688. (e) Esquiús, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Mathieu, R.; Donnadiou, B.; Lugan, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 11, 2999–3006. (f) Boixassa, A.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 827–833. (g) Boixassa, A.; Pons, J.; Ros, J.; Mathieu, R.; Lugan, N. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 682, 233–239. (h) Boixassa, A.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 355, 254–263. (i) Rimola, A.; Sodupe, M.; Ros, J.; Pons, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2, 447–454. (j) García-Antón, J.; Mathieu, R.; Lugan, N.; Pons, J.; Ros, J. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1599–1608. (k) García-Antón, J.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Ros, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 21, 3952–3957. (l) Esquiús, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Mathieu, R.; Lugan, N.; Donnadiou, B. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 667, 126–134. (m) Tribó, R.; Muñoz, S.; Pons, J.; Yáñez, R.; Larena, A. A.; Piniella, J. F.; Ros, J. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 4072–4079. (n) Castellano, M. C.; Pons, J.; García-Antón, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 2923–2928.
- (11) Haanstra, W. G.; Driessen, W. L.; Reedijk, J.; Turpeinen, U.; Hämäläinen, R. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 11, 2309–2314.
- (12) (a) Pretsh, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon W. *Tables of Determination of Organic Compounds. <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR, IR, MS, UV/Vis, Chemical Laboratory Practice*; Springer-Verlag: Berlin, 1989. (b) Williams, D. H.; Fleming, I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*; McGraw-Hill: London, 1995.



Scheme 2



mass spectrometry, and all spectroscopic data for **L1**, **L2**, and **L3** are consistent with the proposed structures.

**Synthesis and Characterization of the Complexes.** The reaction of ligands **L1–L3** with Pd<sup>II</sup> in dichloromethane in a 1:1 M/L ratio yields a mixture of two compounds. This mixture has been characterized essentially by 1D and 2D NMR techniques. <sup>1</sup>H NMR spectra indicate the presence of two types of compounds: one species with a well-defined signal multiplicity and another one with a higher and more complex multiplet pattern. Furthermore, the corresponding DOSY spectra clearly indicate the existence of two different-sized species that strongly agree with the presence of the monomeric and dimeric complexes.

Several procedures have been tried to obtain pure monomeric and dimeric complexes. First, we have tried to separate them by recrystallization, chromatography, and extraction. We have also modified the synthetic procedure, changing the temperature and/or time of the reaction and the M/L molar ratio. Finally, the best results were obtained by changing the solvent. In this way, the reaction between ligands **L1–L3** and Pd<sup>II</sup> gives two types of compounds, monomers and dimers, depending upon the solvent (Scheme 2). Monomeric complexes [PdCl<sub>2</sub>(L)] [L = **L1** (**1**), **L2** (**2**), **L3** (**3**)] were obtained by treatment of the corresponding ligand with [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>13</sup> in a 1:1 M/L ratio in CH<sub>3</sub>CN for 12 h at room temperature (**1**), 24 h at 60 °C (**2**), or 168 h at 70 °C (**3**). On the other hand, dimeric complexes [PdCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] [L = **L1** (**4**), **L2** (**5**), **L3** (**6**)] were obtained by treatment of the corresponding ligand with [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] in a 1:1 M/L ratio in tetrahydrofuran for 12 h at room temperature.

The elemental analyses for complexes **1–6** are consistent with the formula [PdCl<sub>2</sub>(L)] [L = **L1** (**1** and **4**), **L2** (**2** and **5**), or **L3** (**3** and **6**)]. The positive ionization spectra (ESI<sup>+</sup>-

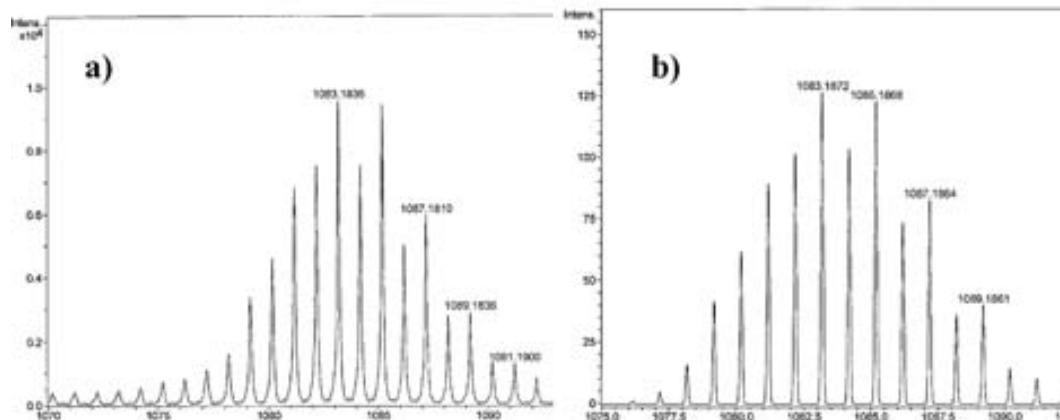
MS) of compounds **1–3** give a peak with a value of *m/z* 525.3 (100%) attributable to [PdCl(L)]<sup>+</sup>, and for compounds **4–6**, a peak with a value of *m/z* 1083.2 (100%) attributable to [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(L)]<sup>+</sup> is observed. Molecular peaks of the cations are observed with the same isotope distribution as the theoretical one, as shown for complex **4** (Figure 1). Conductivity values in acetonitrile for all complexes are in agreement with the presence of nonelectrolyte compounds (8.5–13.2 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>). The reported values for 10<sup>-3</sup> M solutions in acetonitrile of nonelectrolyte complexes are lower than 120 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.<sup>14</sup>

The IR spectra of complexes **1–6** in the range 4000–400 cm<sup>-1</sup> show that the ligands are coordinated to Pd<sup>II</sup>. The ν(C=C), ν(C=N), and δ(C–H)<sub>oop</sub> bands of the pyrazolic ligands increase their frequencies when they are part of the complexes. The most characteristic bands in the IR spectra between 4000 and 400 cm<sup>-1</sup> are those attributable to the pyrazolyl, phenyl, and ether groups.<sup>12</sup> The IR spectra of complexes **1–6** in the 600–100 cm<sup>-1</sup> region were also studied. The presence of bands between 494 and 471 cm<sup>-1</sup> assigned to ν(Pd–N) confirms the coordination of the N<sub>pz</sub> of the ligand to the metallic atom. All of the complexes display a ν(Pd–Cl) band between 355 and 335 cm<sup>-1</sup>. This band indicates that the chlorine atoms are coordinated to Pd<sup>II</sup> in a trans disposition.<sup>15</sup>

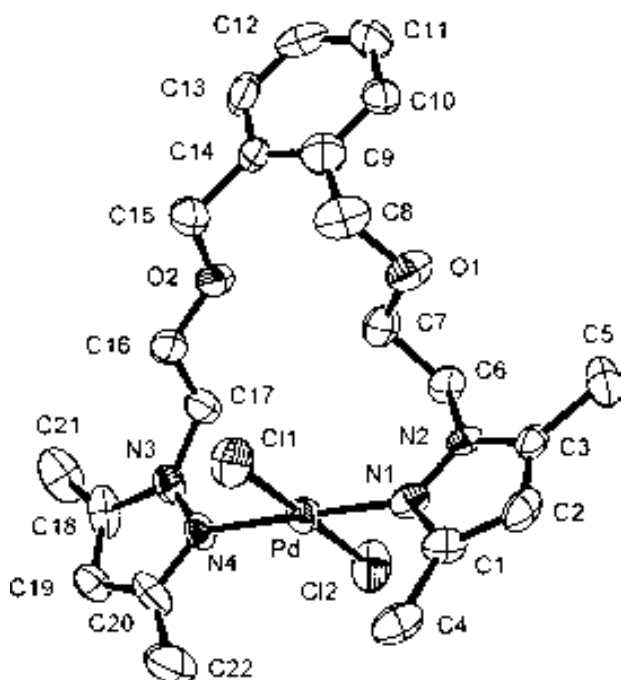
Moreover, for complexes **1** and **4**, which incorporate the ligand **L1**, it has been possible to obtain crystals suitable for X-ray analyses. The molecular structure of monomeric complex **1** (Figure 2) consists of Pd<sup>II</sup> discrete molecules with a slightly distorted square-planar geometry around the metal atom. The environment consists of two chlorine atoms in a trans disposition to the Pd<sup>II</sup> and two nitrogen atoms of the pyrazolic rings of **L1**. The N1–Pd–N4 and Cl2–Pd–Cl1

(14) (a) Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81–122. (b) Thompson, L. K.; Lee, F. L.; Gabe, E. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 39–46.

(15) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley and Sons: New York, 1986.



**Figure 1.** (a) ESI<sup>+</sup>-MS spectra in methanol of fragments [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(L1)]<sup>+</sup> for complex **4** and (b) theoretical isotopic distribution of **4**.



**Figure 2.** ORTEP diagram of complex **1** showing an atom labeling scheme. 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown. Hydrogen atoms are omitted for clarity. See Table 1 for selected values of the bond lengths and bond angles.

angles are 178.4(3)° and 178.62(9)°, respectively, showing a slight tetrahedral distortion. This distortion can also be observed from the deviation [0.024(2) Å] of Pd<sup>II</sup> from the mean plane (N1, N4, Cl1, and Cl2). L1, which acts as a bidentate chelate ligand, forms a metallocycle ring of 15 members. The [PdCl<sub>2</sub>(N<sub>pz</sub>)<sub>2</sub>] core, with a bidentate chelate ligand, is present in 12 complexes in the literature.<sup>16</sup> Only one of these structures presents the chlorine atoms in a trans disposition.<sup>17</sup> Selected values of the bond lengths and bond angles for complex **1** are shown in Table 1. The Pd–Cl and Pd–N<sub>pz</sub> bond distances are in agreement with the values reported in the literature (2.220–2.361 and 1.979–2.141 Å,

**Table 1.** Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (deg) for **1** and **4**

	<b>1</b>	<b>4</b>
Pd–N1	1.993(6)	1.985(5)
Pd–N4	2.014(6)	1.988(5)
Pd–Cl2	2.303(2)	2.225(11)
Pd–Cl1	2.306(2)	2.286(3)
N1–Pd–N4	178.4(3)	173.9(2)
N1–Pd–Cl2	89.79(17)	90.2(3)
N4–Pd–Cl2	90.91(19)	87.0(3)
N1–Pd–Cl1	89.34(17)	91.65(17)
N4–Pd–Cl1	89.94(19)	91.75(17)
Cl2–Pd–Cl1	178.62(9)	172.79(16)

respectively),<sup>17,18</sup> and the N–Pd–N and Cl–Pd–Cl angles are within the expected range for monomeric palladium(II) compounds with a square-planar geometry.

The crystal structure of complex **4** (Figure 3) consists of Pd<sup>II</sup> discrete dimeric molecules and two molecules of water, one of them with severe disorder. Complex **4** lies on a crystallographic inversion center. Moreover, the structure has a distorted square-planar geometry around the metal atom. The environment consists of two chlorine atoms coordinated in a trans disposition (one of them with severe disorder) to the Pd<sup>II</sup> and two nitrogen atoms of the pyrazolic rings of L1. The N1–Pd–N4 and Cl2–Pd–Cl1 angles are 173.9(2)° and 172.79(16)°, respectively, showing a higher tetrahedral distortion than complex **1**. It can also be observed from the larger deviation [0.085(2) Å] of the Pd<sup>II</sup> from the mean plane (N1, N4, Cl1, and Cl2). Contrary to what we have found for complex **1**, L1 acts in complex **4** as a bidentate bridge ligand and forms a homobimetallic macrocycle of 30 members. The [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(N<sub>pz</sub>)<sub>4</sub>] core (where the ligand acts as a bidentate and a bridge) is present in two complexes in the literature.<sup>19</sup> The most similar crystal structure corresponds

(16) Allen, F. A. *Acta Crystallogr.* **2002**, B58, 380–388.

(17) García-Antón, J.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Ros, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 12, 3319–3327.

(18) (a) García-Antón, J.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 355, 87–94. (b) Boixassa, A.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 346, 151–157. (c) Boixassa, A.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 733–738. (d) Torralba, M. C.; Cano, M.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E. Z. *Kristallogr.: New Cryst. Struct.* **2005**, 220, 617–619. (e) Montoya, V.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardía, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 25–34. (f) Spencer, L. C.; Guzei, I. A.; Ojwach, S. O.; Darkwa, J. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2006**, 62, m421–m423. (19) (a) Jouaiti, A.; Hosseini, M. W.; Kyrtsakos, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1, 57–61. (b) Motsoane, N. M.; Guzei, I. A.; Darkwa, J. Z. *Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2007**, 62, 323–330.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (1)$$

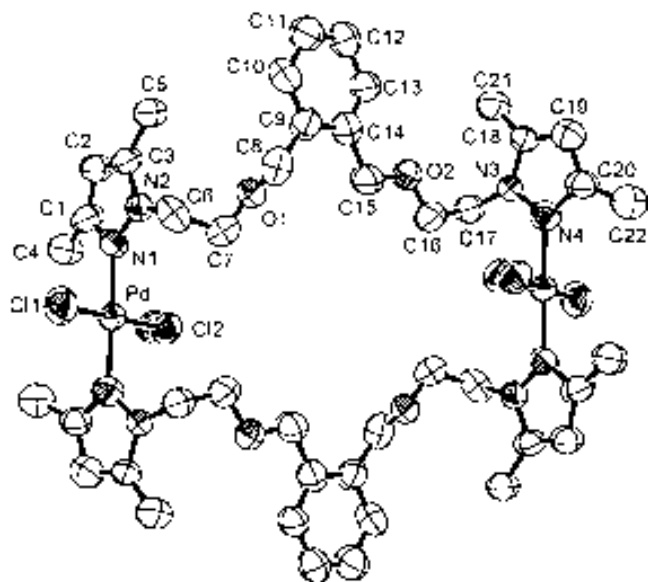
Thus, the ratio of diffusion rates for two different spherical molecules in the same environment is inversely proportional to the ratio of their radii and, therefore, their relative molecular sizes in solution may be estimated from measurement of the diffusion rates (eq 2).

$$\frac{D_{\text{monomer}}}{D_{\text{dimer}}} = \frac{R_{\text{dimer}}}{R_{\text{monomer}}} \quad (2)$$

Measurement of the diffusion coefficients was made from DOSY spectra of a mixture of compounds **1** and **4** at 298 K in a CD<sub>3</sub>CN solution, and the obtained results are shown in Figure 4. The monomer **1** (MW = 559.8 g mol<sup>-1</sup>) presents a *D* value of  $(11.2 \pm 0.09) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  that is equivalent to a hydrodynamic radius of  $6.43 \pm 0.60 \text{ \AA}$ . In contrast, the dimer **4** (MW = 1119.6 g mol<sup>-1</sup>) has a *D* value of  $(8.70 \pm 0.09) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , with *R<sub>H</sub>* of  $8.28 \pm 0.60 \text{ \AA}$ . These hydrodynamic radii are in qualitative agreement with the crystal structural radii (*R<sub>E</sub>*; 6.25 and 8.88 Å for **1** and **4**, respectively). Similar *D* values were obtained for **2/5** and **3/6** mixtures (see the Supporting Information). Assuming that both dimer and monomer derivatives present similar shapes, the predicted ratio between their radii should be about 1.26. This value is in close analogy to the ratios obtained experimentally: 1.29 for **1/4**, 1.32 for **2/5**, and 1.28 for **3/6**.

As we have shown, for **L1–L3** ligands, monomeric and dimeric palladium(II) complexes coexist in a CD<sub>3</sub>CN solution, and they have been fully characterized by 1D and 2D NMR spectroscopy. However, no interconversion between them could be observed on the NMR time scale from resonance line-shape changes in variable-temperature <sup>1</sup>H spectra or by the presence of exchange cross-peaks in NOESY spectra (253–323 K). In general, the signals in the <sup>1</sup>H NMR spectra for all complexes appear at lower fields than free ligands, especially for the N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O fragment because of their proximity to the nitrogen-coordinated atom in the chain. The <sup>1</sup>H NMR spectra of dimeric complexes **4–6** are much more complicated than those of monomers **1–3**. This is especially evident if we compare the spectra of **1** and **4** (see Figure 5). As we can observe, for complex **4**, all of the <sup>1</sup>H NMR resonances show complicated multiplet patterns, probably because of the presence of different stable conformers with significant population in the 253–323 K temperature range. These conformers would only be interchangeable through high-energy barriers.<sup>22</sup> For this reason, theoretical calculations have been carried out.

**Theoretical Calculations.** We have studied the monomeric and dimeric complexes of ligand **L1** (**1** and **4**, respectively) because **4** is the complex with the most complex <sup>1</sup>H NMR spectrum. For the monomer **1**, we have obtained three different conformers, which differ from each other in



**Figure 3.** ORTEP diagram of complex **4** showing an atom labeling scheme. 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown. Solvents molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity. The chlorine atoms (Cl2) are disordered. See Table 1 for selected values of the bond lengths and bond angles.

to the complex [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub>] [L = 1,2-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-ylmethyl)benzene], a macrocycle of 18 members.<sup>19b</sup> Selected bond lengths and bond angles for complex **4** are shown in Table 1. As in complex **1**, the Pd–Cl and Pd–N<sub>pz</sub> bond distances and the N–Pd–N and Cl–Pd–Cl angles in complex **4** are typical of palladium(II) square-planar complexes and are in agreement with the values reported in the literature.<sup>17–19</sup> Both the average Pd–Cl and Pd–N<sub>pz</sub> distances are longer for complex **1** than those in **4**. The intramolecular Pd···Pd separation in the macrocycle is 11.499(2) Å. This value is significantly larger than the values found in the literature for [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(N<sub>pz</sub>)<sub>4</sub>] [7.691(3) Å].<sup>19b</sup> The two benzene rings are parallel planar but do not overlap (their centroids are displaced by over 11 Å) and therefore do not exhibit evidence of intramolecular π–π interaction in the solid state. This also indicates that the dimension of the macrocycle is enlarged from the earlier structure.<sup>19b</sup>

In this complex, the ether moieties do not coordinate to Pd<sup>II</sup>, so these can be envisaged to be applied in host–guest chemistry because of the similarity with the heterocrown ether.<sup>20</sup>

The presence of monomeric and dimeric complexes in solution has also been evidenced through diffusion NMR experiments in CD<sub>3</sub>CN for all of the complexes. These experiments are a powerful method to provide information about the relative size of the molecules in solution.<sup>21</sup> The Stokes–Einstein equation (eq 1) shows that a sphere's diffusion coefficient (*D*) is inversely related to its hydrodynamic radius (*R<sub>H</sub>*) and solvent viscosity (*η*).

(20) (a) Tsukube, H. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 1–17. (b) Schäfer, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1896–1899.

(21) Valentini, M.; Rüegger, H.; Pregosin, P. S. *Organometallics* **2000**, *19*, 2551–2555.

(22) (a) Bain, A. D.; Bell, R. A.; Fletcher, D. A.; Hazendonk, P.; Maharajh, R. A.; Rigby, S.; Valliant, J. F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, *7*, 1447–1453. (b) Jackman, L. M.; Cotton, F. A. *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*; Academic Press: New York, 1975. (c) Buevich, A. V.; Chan, T.-M.; Wang, C. H.; McPhail, A. T.; Ganguly, A. K. *Magn. Reson. Chem.* **2005**, *43*, 187–199.

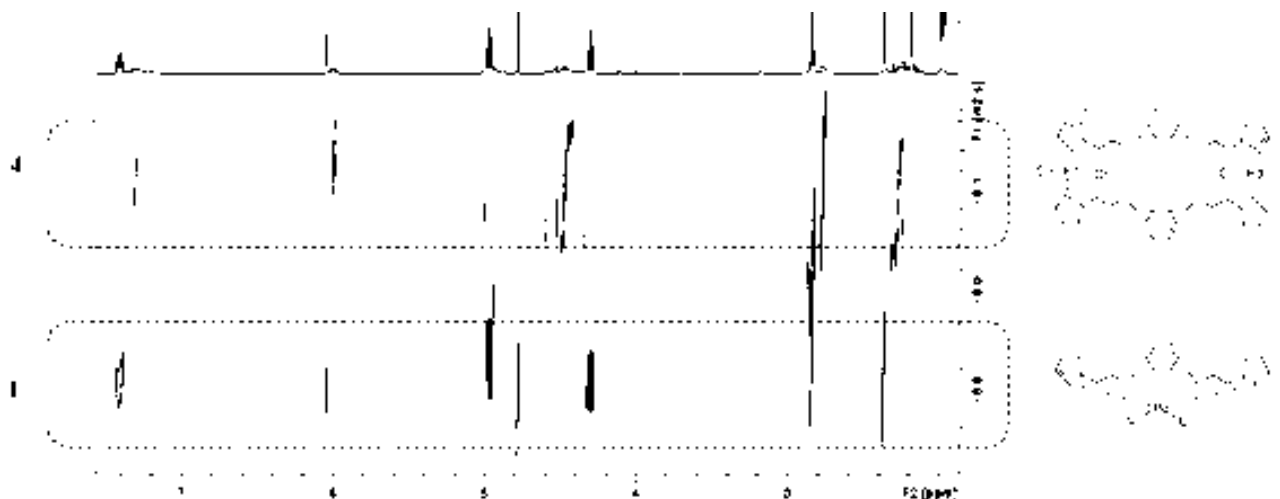


Figure 4. Expanded area of the DOSY spectrum (500 MHz, 298 K, tetramethylsilane) of a mixture of monomer (**1**) and dimer (**4**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

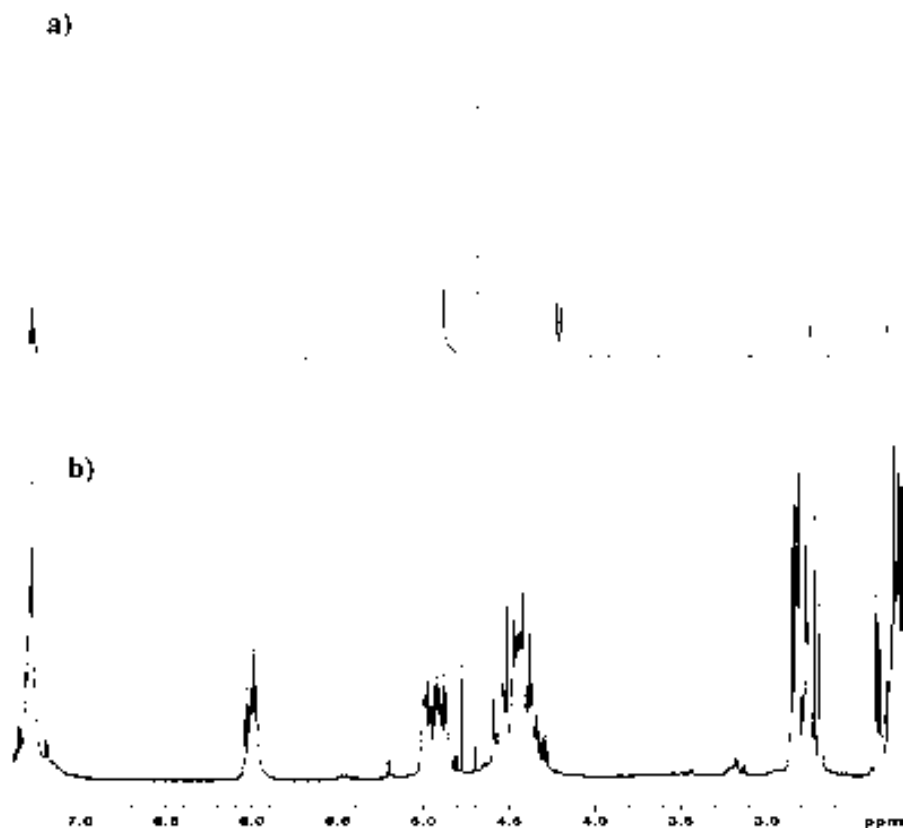
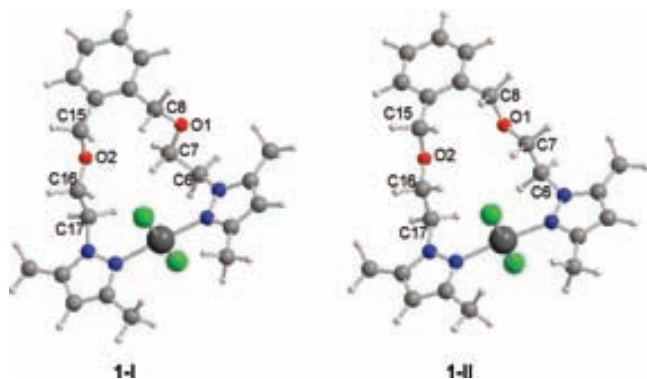


Figure 5.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (250 MHz, 298 K, tetramethylsilane) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  of (a) complex **1** and (b) complex **4**.

the dihedral angles around C8–O1, C7–C6, C15–O2, and C16–C17. The structures of the two most stable conformers are shown in Figure 6. The most stable conformer **1-I** is the one corresponding to the X-ray structure. The second most stable conformer **1-II** is 1.2 kcal mol<sup>-1</sup> above **1-I** and differs from it in the torsion angles around C8–O1 and C7–C6, which present a gauche disposition (dihedral angles  $-73.9^\circ$  and  $65.8^\circ$ , respectively) in **1-I**, whereas in **1-II**, they are trans (dihedral angles  $-167.8^\circ$  and  $-177.4^\circ$ , respectively). The estimated population ratio between conformers **1-I** and **1-II** at 298 K is 89:11. The third conformer **1-III**, which is 4.5 kcal mol<sup>-1</sup> above **1-I**, is not expected to be populated at room

temperature, and its structure can be found in the Supporting Information.

For the dimeric complex **4**, we have obtained eight different conformers in a range of 5.8 kcal mol<sup>-1</sup>. Figure 7 shows the structures of the five most stable conformers. The structures of the other three conformers can be found as Supporting Information. Table 3 presents the relative energies of all conformers as well as the values of the most significant dihedral angles for each conformer. The structure of the most stable conformer is also presented in Figure 8 along with atom numbering. It is to be noted that the most stable conformer does not correspond to the X-ray structure. The



**Figure 6.** Structure of the two most stable conformers of **1** obtained at the BPW91/LANL2DZ(d) level of calculation.

conformer similar to the X-ray structure is **4-V** and lies 3.4 kcal mol<sup>-1</sup> above the most stable one. Conformers **4-I** and **4-II** differ from each other in the dihedral angles around C16–C17, C17–N3, C16'–C17', and C17'–N3'. In both conformers, these dihedral angles correspond to gauche arrangements. The interconversion between **4-I** and **4-II** would involve eclipsed conformations (dihedral angles around 0°). Such rearrangements are expected to be very unfavorable because of the macrocyclic nature of **4**. For this reason, both conformers would not interconvert to each other in solution. The third conformer, **4-III**, differs from **4-II** in the torsion angles around C14–15 and C14'–C15', which change from an anti to a gauche disposition. Such a rearrangement would also involve eclipsed conformations. In conformer **4-IV**, dihedral angles around O2–C16 and O2'–C16' adopt values of around +110° and –120°, respectively, in contrast to values around 180° for the first three conformers. The values of these two dihedral angles are the only significant variation between conformers **4-III** and **4-IV**, so that their interconversion should not involve a very high energy barrier. For the first four conformers, both ligands adopt nearly the same conformation, whereas for **4-V**, this is not the case. This conformer differs from the most stable one in the dihedral angles around C14–C15, O2–C16, C7'–O1, and C8'–C9', which change from anti in **4-I** to gauche in **4-V**. Such rearrangements are also expected to involve high-energy barriers.

According to these results, in addition to the conformer corresponding to the X-ray structure (**4-V**), there are four other conformers with lower energies. At least these five conformers could coexist in solution at room temperature. With the exception of conformers **4-III** and **4-IV**, conformational rearrangements are expected to involve high-energy barriers because of the restrictions imposed by the macrocyclic nature of complex **4**, and the possible interconversion between conformers probably would take place through metal–ligand bond cleavage. Starting from conformer **4-I**, we have optimized a structure in which one of the Pd–N bonds has been broken and its energy is 33.4 kcal mol<sup>-1</sup> above **4-I**. This value may provide an approximation to the energy barrier associated with interconversion between conformers. As a consequence, these conformers would not

be in equilibrium in solution at room temperature. These results are compatible with a complex <sup>1</sup>H NMR spectrum, such as the one shown in Figure 5.

**Conversion of Binuclear Complexes to Mononuclear Complexes.** The conversion of the dimeric complexes **4–6** into the analogous mononuclear complexes **1–3** has been studied (Scheme 2). Similar conversions have been observed for other systems.<sup>23</sup> The conversion was monitored by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy with no sign of decomposition or side reactions except in complex **6**, because of its difficulty to form the respective monomer complex **3** (strain of the cycle). The conversion was studied in a CH<sub>3</sub>CN reflux to obtain the thermodynamically favored product in these conditions, complexes **1** (24 h), **2** (40 h), and **3** (120 h). On the other hand, dimerization of the monomeric complexes in tetrahydrofuran has not been observed.

Theoretical calculations show that the dimerization of **1** to form **4** is energetically favorable ( $\Delta E = -4.9$  kcal mol<sup>-1</sup>), but entropy makes the process thermodynamically unfavorable at 25 °C ( $\Delta G^\circ = 7.2$  kcal mol<sup>-1</sup>). This result is consistent with the dimer decomposition observed in an acetonitrile reflux.

## Conclusion

In the present work, we have synthesized three pyrazole ether ligands and studied the reactivity toward Pd<sup>II</sup> in different solvents. Two kinds of complexes have been obtained: monomeric [PdCl<sub>2</sub>(L)] and dimeric macrocyclic [PdCl<sub>2</sub>(L)]<sub>2</sub> complexes depending on the solvent. The solid-state structures for **1** and **4** were determined by single-crystal X-ray diffraction methods. Monomeric and dimeric complexes in solution have been characterized through diffusion NMR studies. Dimeric compounds present complex <sup>1</sup>H NMR spectra, especially **4**, and theoretical calculations suggest the coexistence of different conformers that do not interconvert into each other at room temperature. Finally, it has been observed that dimers are converted into the corresponding monomers in an acetonitrile reflux, thus indicating that the latter are thermodynamically more stable than dimers.

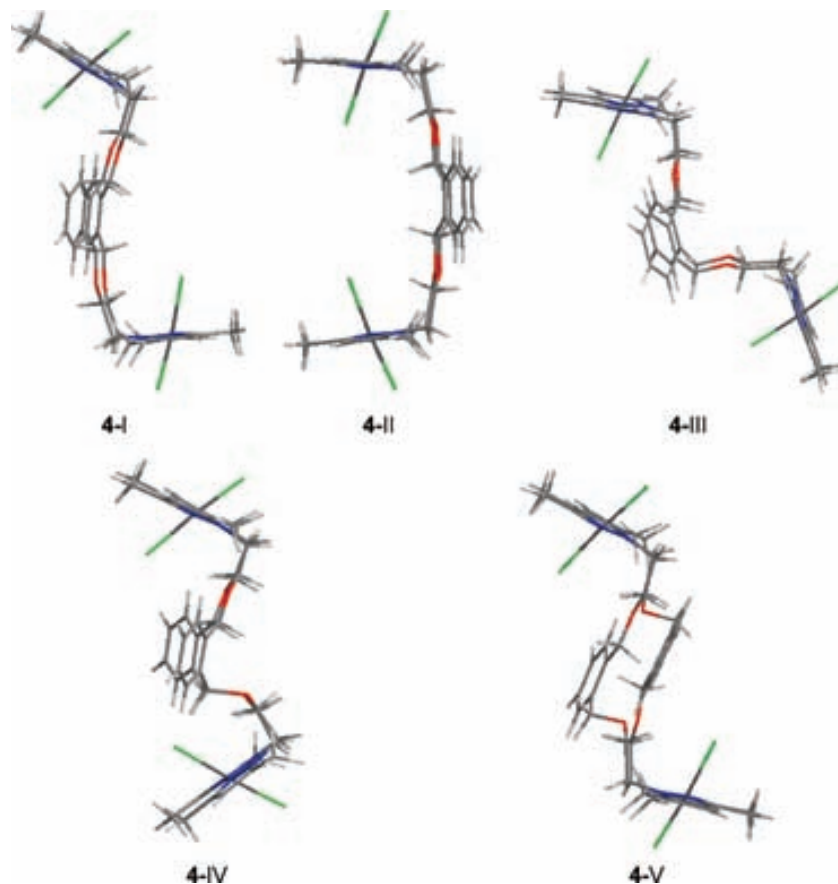
## Experimental Section

**General Procedures.** Unless otherwise noted, all reactions and manipulations were carried out under an atmosphere of dry nitrogen using vacuum-line and standard Schlenk techniques. All solvents were dried and distilled according to standard procedures and stored under nitrogen.<sup>24</sup> Samples of [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub> were prepared as described in the literature.<sup>13</sup>

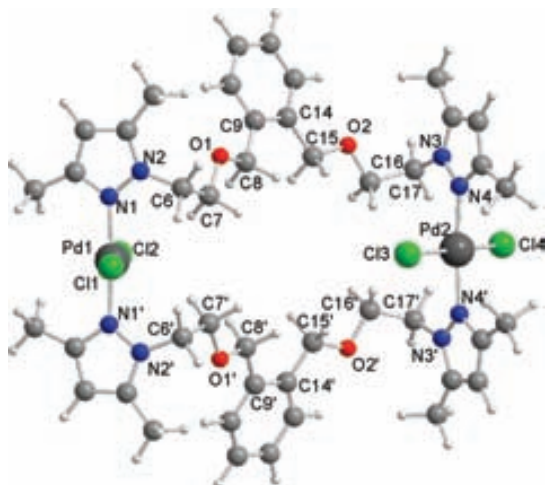
**Instrumentation.** Melting points were measured on a Electrothermal 1A8104 melting point apparatus. Elemental analyses (C, H, and N) were carried out by the staff of Chemical Analyses Service of the Universitat Autònoma de Barcelona on a Eurovector 3011 instrument. Conductivity measurements were performed at room temperature in 10<sup>-3</sup> M CH<sub>3</sub>CN solutions, employing a

(23) (a) Hollyday, B. J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem., Int Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043. (b) Farrell, J. R.; Eisenberg, A. H.; Mirkin, C. A.; Guzei, I. A.; Liabe-Sands, L. M.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L.; Stern, C. L. *Organometallics* **1999**, *18*, 4856–4868.

(24) Armarego, W. L. F.; Perrin, D. *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterworth-Heinemann: Oxford, U.K., 1996.



**Figure 7.** Structure of the five most stable conformers of **4** obtained at the BPW91/LANL2DZ(d) level of calculation.



**Figure 8.** Structure and atom numbering for the most stable conformer of **4** (**4-I**) obtained at the BPW91/LANL2DZ(d) level of calculation.

CyberScan CON 500 (Eutech instrument) conductimeter. IR spectra were run on a Perkin-Elmer FT spectrophotometer series 2000  $\text{cm}^{-1}$  as KBr pellets or polyethylene films in the range  $600\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , 2D HMQC, 2D COSY, and 2D NOESY NMR spectra were recorded on a Bruker 250 MHz AVANCE spectrometer in  $\text{CDCl}_3$  or  $\text{CD}_3\text{CN}$  solutions at room temperature. NMR diffusion experiments were carried out at 298 K on a 500 MHz AVANCE spectrometer equipped with a 5 mm TCI cryoprobe. Self-diffusion experiments were performed using the compensated BPLED pulse sequence<sup>25</sup> in order to avoid unwanted convection effects, using a

(25) Jerschow, A.; Muller, N. *J. Magn. Reson.* **1997**, *125*, 372–375.

diffusion time of 150 ms and a LED delay of 5 ms. For each experiment, sine-shaped pulsed-field gradients with a duration of 1.5 ms followed by a recovery delay of 100  $\mu\text{s}$  were incremented from 2% to 95% of the maximum strength in 16 equally spaced steps. Diffusion coefficients were obtained by measurement of the slope in the following linear relationship:  $\ln(A_g/A_0) = -\gamma^2 g^2 \delta^2 (4\Delta - \delta)D$ , where  $A_g$  and  $A_0$  are the signal intensities in the presence and absence of a pulsed-field gradient, respectively,  $\gamma$  is the gyromagnetic ratio ( $\text{rad s g}^{-1}$ ),  $g$  is the strength of the diffusion gradients ( $\text{G cm}^{-1}$ ),  $D$  is the diffusion coefficient of the observed spins ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $\delta$  is the length of the diffusion gradient (s), and  $\Delta$  is the time separation between the leading edges of the two diffusion pulsed gradients (s). All chemical shift values ( $\delta$ ) are given in ppm. Electrospray mass spectra were obtained with an Esquire 3000 ion-trap mass spectrometer from Bruker Daltonics.

**Computational Details.** All calculations have been done using the *Gaussian-03* program.<sup>26</sup> The geometries have been fully optimized using the BPW91<sup>27,28</sup> density functional with the LANL2DZ basis set supplemented with d polarization functions for C, N, and O [LANL2DZ(d)]. This basis set uses effective core potentials for Pd<sup>29</sup> and the D95 basis set for the remaining atoms.<sup>30</sup> For the most stable conformer of each complex, harmonic vibrational frequencies have been computed.

(26) Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 03*, revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004; <http://www.gaussian.com>.

(27) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.

(28) (a) Wang, Y.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 13298–13301. (b)

Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671–6687.

(29) (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283. (b)

Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298.

(30) Dunning, T. H.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry*; Schaeffer, H. F., III, Ed.; Springer: New York, 1976; Vol. 3.

**Synthesis of the Ligands L1, L2, and L3.** A solution of 2.80 g (0.020 mol) of 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole in 50 mL of tetrahydrofuran was slowly added to a suspension of 0.53 g (0.022 mol) of NaH in 10 mL of tetrahydrofuran. The solution was stirred at 60 °C for 2 h. A total of 2.75 g (0.010 mol) of  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*x*-xylene [*x* = *o* (**L1**), *m* (**L2**), *p* (**L3**)] in 10 mL of tetrahydrofuran was added dropwise and under vigorous stirring. The resulting mixture was allowed to stir for 12 h at 60 °C. After cooling to room temperature, 10 mL of water was added dropwise to destroy excess NaH. The solvents were then evaporated under reduced pressure. The residue was taken up in water (40 mL) and extracted with chloroform (3–50 mL). The chloroform layers were dried with anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated.

**L1.** Yield: 62% (2.37 g). Mp: 64.8–65.3 °C. Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: C, 69.08; H, 7.91; N, 14.65. Found: C, 69.29; H, 8.02; N, 14.67. MS: *m/z* 383.2 (100%) [M + H]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3052 [ $\nu$ (C–H)<sub>ar</sub>], 2929, 2869 [ $\nu$ (C–H)<sub>al</sub>], 1553 [ $\nu$ (C=C)],  $\nu$ (C=N)<sub>ar</sub>, 1423 [ $\delta$ (C=C)],  $\delta$ (C=N)<sub>ar</sub>, 1104 [ $\nu$ (C–O–C)<sub>as</sub>], 736, 703 [ $\delta$ (C–H)<sub>oop</sub>]. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 250 MHz):  $\delta$  7.19 (s, 4H, Ph), 5.80 (s, 2H, CH(pz)), 4.44 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.12 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.71 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.22 (s, 12H, CH<sub>3</sub>(pz)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 63 MHz):  $\delta$  147.9 (pz-C), 140.2 (pz-C), 137.9–127.7 (Ph), 105.1 (CH(pz)), 73.2 (OCH<sub>2</sub>Ph), 69.7 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 48.8 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 13.9 (CH<sub>3</sub>(pz)), 11.4 (CH<sub>3</sub>(pz)).

**L2.** Yield: 74% (2.83 g). Mp: 68.1–69.3 °C. Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: C, 69.08; H, 7.91; N, 14.65. Found: C, 68.89; H, 7.64; N, 14.48. MS: *m/z* 383.2 (100%) [M + H]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3016 [ $\nu$ (C–H)<sub>ar</sub>], 2920, 2863 [ $\nu$ (C–H)<sub>al</sub>], 1553 [ $\nu$ (C=C)],  $\nu$ (C=N)<sub>ar</sub>, 1425 [ $\delta$ (C=C)],  $\delta$ (C=N)<sub>ar</sub>, 1111 [ $\nu$ (C–O–C)<sub>as</sub>], 778, 702 [ $\delta$ (C–H)<sub>oop</sub>]. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 250 MHz):  $\delta$  7.31 (m, 1H, Ph), 7.19 (s, 2H, Ph), 7.15 (m, 1H, Ph), 5.81 (s, 2H, CH(pz)), 4.47 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.16 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.81 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.27 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.22 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 63 MHz):  $\delta$  147.1 (pz-C), 139.5 (pz-C), 138.4–126.6 (Ph), 104.4 (CH(pz)), 72.8 (OCH<sub>2</sub>Ph), 69.3 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 48.4 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 13.1 (CH<sub>3</sub>(pz)), 10.7 (CH<sub>3</sub>(pz)).

**L3.** Yield: 65% (2.48 g). Mp: 69.2–71.1 °C. Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: C, 69.08; H, 7.91; N, 14.65. Found: C, 69.18; H, 7.99; N, 14.72. MS: *m/z* 383.2 (100%) [M + H]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3026 [ $\nu$ (C–H)<sub>ar</sub>], 2981, 2863 [ $\nu$ (C–H)<sub>al</sub>], 1552 [ $\nu$ (C=C)],  $\nu$ (C=N)<sub>ar</sub>, 1427 [ $\delta$ (C=C)],  $\delta$ (C=N)<sub>ar</sub>, 1101 [ $\nu$ (C–O–C)<sub>as</sub>], 774 [ $\delta$ (C–H)<sub>oop</sub>]. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 250 MHz):  $\delta$  7.16 (s, 4H, Ph), 5.78 (s, 2H, CH(pz)), 4.42 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.14 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.78 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.21 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 63 MHz):  $\delta$  147.6 (pz-C), 139.9 (pz-C), 136.1–128.0 (Ph), 104.9 (CH(pz)), 70.7 (OCH<sub>2</sub>Ph), 69.4 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 48.6 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 13.5 (CH<sub>3</sub>(pz)), 11.2 (CH<sub>3</sub>(pz)).

**Synthesis of the Complexes [PdCl<sub>2</sub>(L)] [L = L1 (1), L2 (2), L3 (3)].** A CH<sub>3</sub>CN solution (20 mL) of [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] (70 mg, 0.270 mmol) was added to a CH<sub>3</sub>CN solution (5 mL) of the corresponding ligand (103 mg, 0.270 mmol), and the resulting solution was allowed to stir for 12 h at room temperature (**1**), 24 h at 70 °C (**2**), or 168 h at 70 °C (**3**). The solvent was removed in vacuo to yield a yellow solid, which was filtered off, washed with 10 mL of diethyl ether, and dried in vacuum.

**1.** Yield: 61% (0.092 g). Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd: C, 47.20; H, 5.40; N, 10.00. Found: C, 46.99; H, 5.39; N, 9.78. Conductivity (S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, 1.15 × 10<sup>-3</sup> M in CH<sub>3</sub>CN): 9.2. MS: *m/z* 525.3 (100%) [M – Cl]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3131 [ $\nu$ (C–H)<sub>ar</sub>], 2952, 2868 [ $\nu$ (C–H)<sub>al</sub>], 1557 [ $\nu$ (C=C)],  $\nu$ (C=N)<sub>ar</sub>, 1422 [ $\delta$ (C=C)],

$\delta$ (C=N)<sub>ar</sub>, 1105 [ $\nu$ (C–O–C)<sub>as</sub>], 793, 757 [ $\delta$ (C–H)<sub>oop</sub>]. IR (polyethylene, cm<sup>-1</sup>): 494 [ $\nu$ (Pd–N)], 335 [ $\nu$ (Pd–Cl)]. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN solution, 250 MHz):  $\delta$  7.38 (m, 4H, Ph), 6.03 (s, 2H, CH(pz)), 4.95 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.76 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.28 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.83 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN solution, 63 MHz):  $\delta$  150.9 (pz-C), 145.1 (pz-C), 138.0–129.4 (Ph), 108.2 (CH(pz)), 72.6 (OCH<sub>2</sub>Ph), 68.5 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 49.5 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 15.1 (CH<sub>3</sub>(pz)), 11.8 (CH<sub>3</sub>(pz)).

**2.** Yield: 58% (0.087 g). Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd: C, 47.20; H, 5.40; N, 10.00. Found: C, 47.24; H, 5.55; N, 9.79. Conductivity (S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, 1.05 × 10<sup>-3</sup> M in CH<sub>3</sub>CN): 8.5. MS: *m/z* 525.3 (100%) [M – Cl]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3121 [ $\nu$ (C–H)<sub>ar</sub>], 2919, 2863 [ $\nu$ (C–H)<sub>al</sub>], 1556 [ $\nu$ (C=C)],  $\nu$ (C=N)<sub>ar</sub>, 1423 [ $\delta$ (C=C)],  $\delta$ (C=N)<sub>ar</sub>, 1108 [ $\nu$ (C–O–C)<sub>as</sub>], 793, 734 [ $\delta$ (C–H)<sub>oop</sub>]. IR (polyethylene, cm<sup>-1</sup>): 490 [ $\nu$ (Pd–N)], 341 [ $\nu$ (Pd–Cl)]. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN solution, 250 MHz):  $\delta$  7.25 (m, 4H, Ph), 5.98 (s, 2H, CH(pz)), 4.84 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.62 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>Ph), 3.93 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.78 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.34 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN solution, 63 MHz):  $\delta$  150.6 (pz-C), 144.9 (pz-C), 138.4–128.4 (Ph), 108.2 (CH(pz)), 72.8 (OCH<sub>2</sub>Ph), 67.0 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 49.8 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 15.0 (CH<sub>3</sub>(pz)), 11.6 (CH<sub>3</sub>(pz)).

**3.** Yield: 49% (0.074 g). Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd: C, 47.20; H, 5.40; N, 10.00. Found: C, 47.36; H, 5.19; N, 10.21. Conductivity (S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, 1.20 × 10<sup>-3</sup> M in CH<sub>3</sub>CN): 10.6. MS: *m/z* 525.3 (100%) [M – Cl]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3129 [ $\nu$ (C–H)<sub>ar</sub>], 2941, 2856 [ $\nu$ (C–H)<sub>al</sub>], 1556 [ $\nu$ (C=C)],  $\nu$ (C=N)<sub>ar</sub>, 1423 [ $\delta$ (C=C)],  $\delta$ (C=N)<sub>ar</sub>, 1103 [ $\nu$ (C–O–C)<sub>as</sub>], 808 [ $\delta$ (C–H)<sub>oop</sub>]. IR (polyethylene, cm<sup>-1</sup>): 486 [ $\nu$ (Pd–N)], 342 [ $\nu$ (Pd–Cl)]. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN solution, 250 MHz):  $\delta$  7.25 (m, 4H, Ph), 6.00 (s, 2H, CH(pz)), 4.89 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.36 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.27 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.81 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.33 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN solution, 63 MHz):  $\delta$  151.0 (pz-C), 145.6 (pz-C), 135.6–129.2 (Ph), 107.8 (CH(pz)), 73.2 (OCH<sub>2</sub>Ph), 65.0 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 50.0 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 14.8 (CH<sub>3</sub>(pz)), 11.9 (CH<sub>3</sub>(pz)).

**Synthesis of the Complexes [PdCl<sub>2</sub>(L)]<sub>2</sub> [L = L1 (4), L2 (5), L3 (6)].** A tetrahydrofuran solution (20 mL) of [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] (70 mg, 0.270 mmol) was added to a tetrahydrofuran solution (5 mL) of the corresponding ligand (103 mg, 0.270 mmol), and the resulting solution was allowed to stir for 12 h at room temperature. The solvent was removed in vacuo to yield a yellow solid, which was filtered off, washed with 10 mL of diethyl ether, and dried in vacuum.

**4.** Yield: 68% (0.103 g). Anal. Calcd for C<sub>44</sub>H<sub>60</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>: C, 47.20; H, 5.40; N, 10.00. Found: C, 47.00; H, 5.58; N, 9.72. Conductivity (S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, 1.08 × 10<sup>-3</sup> M in CH<sub>3</sub>CN): 10.1. MS: *m/z* 1083.2 (100%) [M – Cl]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3130 [ $\nu$ (C–H)<sub>ar</sub>], 2986, 2865 [ $\nu$ (C–H)<sub>al</sub>], 1556 [ $\nu$ (C=C)],  $\nu$ (C=N)<sub>ar</sub>, 1423 [ $\delta$ (C=C)],  $\delta$ (C=N)<sub>ar</sub>, 1104 [ $\nu$ (C–O–C)<sub>as</sub>], 791, 755 [ $\delta$ (C–H)<sub>oop</sub>]. IR (polyethylene, cm<sup>-1</sup>): 471 [ $\nu$ (Pd–N)], 352 [ $\nu$ (Pd–Cl)]. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN solution, 250 MHz):  $\delta$  7.27 (m, 4H, Ph), 6.01 (m, 2H, CH(pz)), 4.91 (m, 4H, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.47 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>Ph and N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.76 (m, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.29 (m, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN solution, 63 MHz):  $\delta$  150.3 (pz-C), 145.0 (pz-C), 136.1–128.1 (Ph), 107.8 (CH(pz)), 71.2 (OCH<sub>2</sub>Ph), 69.3 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 50.0 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 15.1 (CH<sub>3</sub>(pz)), 12.2 (CH<sub>3</sub>(pz)).

**5.** Yield: 71% (0.108 g). Anal. Calcd for C<sub>44</sub>H<sub>60</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>: C, 47.20; H, 5.40; N, 10.00. Found: C, 47.11; H, 5.23; N, 9.88. Conductivity (S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, 1.12 × 10<sup>-3</sup> M in CH<sub>3</sub>CN): 13.2. MS: *m/z* 1083.2 (100%) [M – Cl]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3129 [ $\nu$ (C–H)<sub>ar</sub>],

**Table 2.** Crystallographic Data for Compounds **1** and **4**

	<b>1</b>	<b>4</b>
empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Pd	C <sub>44</sub> H <sub>64</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> Pd <sub>2</sub>
fw	559.80	1155.63
temperature (K)	293(2)	293(2)
wavelength (Å)	0.710 73	0.710 73
system, space group	monoclinic, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	triclinic, <i>P</i> $\bar{1}$
unit cell dimens		
<i>a</i> (Å)	8.173(3)	9.294(11)
<i>b</i> (Å)	22.444(3)	11.198(8)
<i>c</i> (Å)	13.480(4)	13.583(12)
$\alpha$ (deg)	90	90.10(4)
$\beta$ (deg)	91.89(3)	91.28(4)
$\gamma$ (deg)	90	104.39(5)
<i>U</i> (Å <sup>3</sup> )	2471.4(12)	1369(2)
<i>Z</i>	4	1
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.505	1.402
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.992	0.901
<i>F</i> (000)	1144	592
cryst size (mm <sup>3</sup> )	0.2 × 0.1 × 0.1	0.2 × 0.1 × 0.1
<i>hkl</i> ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 31, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
2 $\theta$ range (deg)	2.36–29.96	2.56–29.89
reflns collected/unique [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	7401/7137 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0528]	10 264/5612 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0434]
completeness to $\theta$ (%)	99.3 ( $\theta$ = 29.96°)	70.9 ( $\theta$ = 29.89°)
abs corn	empirical	empirical
data/restrains/param	7137/3/281	5612/22/316
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.437	0.711
final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> 1 = 0.0702, <i>wR</i> 2 = 0.1186	<i>R</i> 1 = 0.0519, <i>wR</i> 2 = 0.1092
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1756, <i>wR</i> 2 = 0.1775	<i>R</i> 1 = 0.1064, <i>wR</i> 2 = 0.1184
largest diff peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.700 and -0.693	0.918 and -0.413

**Table 3.** Relative Energies and Selected Dihedral Angles for the Conformers of **4**

	<b>4-I</b>	<b>4-II</b>	<b>4-III</b>	<b>4-IV</b>	<b>4-V</b>	<b>4-VI</b>	<b>4-VII</b>	<b>4-VIII</b>
	Relative Energies							
$\Delta E^a$	0.0	0.6	0.8	2.5	3.4	3.8	3.9	5.8
	Dihedral Angles <sup>b</sup>							
C7–O1	179.4	-169.5	179.2	179.7	-173.9	-179.9	-179.4	78.2
C8–C9	165.8	-177.1	166.2	162.9	177.5	159.7	173.9	-87.3
C14–C15	-170.5	175.7	-78.3	-76.0	-66.5	-75.1	-68.9	-79.9
O2–C16	-161.3	169.5	167.5	111.9	91.7	110.7	88.7	168.5
C16–C17	70.1	-74.4	-80.9	-68.1	70.7	-69.3	74.4	-75.5
C17–N3	75.8	-78.6	-82.1	-77.4	80.1	-76.6	81.5	-81.6
N4–Pd2	69.4	-69.5	-71.5	-69.0	68.5	-66.8	71.9	-69.4
C7'–O1'	-179.4	169.5	-179.3	178.2	-92.9	-83.3	179.1	-78.5
O1'–C8'	-175.6	170.4	-170.1	-174.4	-179.3	-174.6	-176.1	-164.4
C8'–C9'	-165.8	175.9	-165.8	-169.5	67.3	74.1	-173.5	86.6
C14'–C15'	170.5	-177.1	78.3	77.5	163.9	99.1	68.9	80.0
O2'–C16'	161.3	-169.3	-167.1	-121.6	170.6	-162.6	-88.8	-168.4
C16'–C17'	-70.1	74.6	80.8	67.8	-65.7	73.3	-74.1	75.3
C17'–N3'	-75.8	78.9	81.9	77.6	-74.8	80.4	-80.8	81.4
N4'–Pd2	-69.4	70.1	71.2	72.5	-68.6	75.8	-70.0	69.4

<sup>a</sup> Relative to the most stable conformer. In kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> Dihedral angles around the specified bonds in degrees. See Figure 8 for atom numbering.

2914, 2863 [ $\nu$ (C–H)<sub>al</sub>], 1556 [ $\nu$ (C=C),  $\nu$ (C=N)<sub>ar</sub>], 1423 [ $\delta$ (C=C),  $\delta$ (C=N)<sub>ar</sub>], 1108 [ $\nu$ (C–O–C)<sub>as</sub>], 791, 729 [ $\delta$ (C–H)<sub>oop</sub>]. IR (polyethylene, cm<sup>-1</sup>): 488 [ $\nu$ (Pd–N)], 355 [ $\nu$ (Pd–Cl)]. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN solution, 250 MHz):  $\delta$  7.18 (m, 4H, Ph), 5.98 (m, 2H, CH(pz)), 4.87 (m, 4H, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.45 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.36 (m, 4H, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.75 (m, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.28 (m, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN solution, 63 MHz):  $\delta$  150.9 (pz-C), 146.3 (pz-C), 139.7–127.7 (Ph), 108.2 (CH(pz)), 73.2 (OCH<sub>2</sub>-Ph), 69.8 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 50.7 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 15.4 (CH<sub>3</sub>(pz)), 12.4 (CH<sub>3</sub>(pz)).

**6.** Yield: 75% (0.114 g). Anal. Calcd for C<sub>44</sub>H<sub>60</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>: C, 47.20; H, 5.40; N, 10.00. Found: C, 47.45; H, 5.19; N, 10.22. Conductivity (S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, 1.10 × 10<sup>-3</sup> M in CH<sub>3</sub>CN): 12.7. MS: *m/z* 1083.2 (100%) [*M* – Cl]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3128 [ $\nu$ (C–H)<sub>ar</sub>], 2919, 2861 [ $\nu$ (C–H)<sub>al</sub>], 1556 [ $\nu$ (C=C),  $\nu$ (C=N)<sub>ar</sub>], 1422 [ $\delta$ (C=C),  $\delta$ (C=N)<sub>ar</sub>], 1103 [ $\nu$ (C–O–C)<sub>as</sub>], 793 [ $\delta$ (C–H)<sub>oop</sub>]. IR (polyethylene, cm<sup>-1</sup>): 491 [ $\nu$ (Pd–N)], 355 [ $\nu$ (Pd–Cl)]. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN

solution, 250 MHz):  $\delta$  7.26 (m, 4H, Ph), 5.99 (m, 2H, CH(pz)), 4.92 (m, 4H, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.49 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.39 (m, 4H, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.83 (m, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.31 (m, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>3</sub>CN solution, 63 MHz):  $\delta$  150.5 (pz-C), 145.0 (pz-C), 137.8–127.9 (Ph), 107.8 (CH(pz)), 73.4 (OCH<sub>2</sub>Ph), 69.4 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 50.3 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 15.3 (CH<sub>3</sub>(pz)), 12.4 (CH<sub>3</sub>(pz)).

**X-ray Crystal Structure Analyses of Complexes 1 and 4.** Pale-orange single crystals suitable for X-ray analyses were grown by slow diffusion of diethyl ether into a dichloromethane solution of **1** and **4**, respectively. A prismatic crystal was selected and mounted on an Enraf-Nonius CAD4 four-circle diffractometer for **1** and on a MAR345 diffractometer with an image-plate detector for **4**. Unit-cell parameters were determined from automatic centering of 25 reflections (12 <  $\theta$  < 21°) for **1** and 390 reflections (3 <  $\theta$  < 31°) for **4** and refined by a least-squares method. Intensities were collected with graphite-monochromatized Mo K $\alpha$  radiation, using



a  $\omega/2\theta$  scan technique. For complex **1**, 7401 reflections were measured in the range  $2.36 \leq \theta \leq 29.96$ , 7137 of which were nonequivalent by symmetry [ $R_{\text{int}}(\text{on } I) = 0.052$ ]. A total of 4292 reflections were assumed, as observed by applying the condition  $I \geq 2\sigma(I)$ , while for complex **4**, 10 264 reflections were measured in the range  $2.56 \leq \theta \leq 29.89$ , 5612 of which were nonequivalent by symmetry [ $R_{\text{int}}(\text{on } I) = 0.043$ ]. A total of 2472 reflections were assumed, as observed by applying the condition  $I \geq 2\sigma(I)$ . Lorentz–polarization and absorption corrections were made.

The structure was solved by direct methods, using the *SHELXS* computer program (*SHELXS-97*),<sup>31</sup> and refined by a full-matrix least-squares method with the *SHELXL-97*<sup>32</sup> computer program using 7401 reflections for **1** and 10 264 reflections for **4** (very negative intensities were not assumed). The function minimized was  $\sum w||F_o|^2 - |F_c|^2|^2$ , where  $w = [\sigma^2(I) + 15.2655P]^{-1}$  for **1** and  $w = [\sigma^2(I) + (0.0335P)^2]^{-1}$  for **4** and  $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$ . All hydrogen 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 atoms that are linked. The final  $R(F)$  factor and  $R_w(F^2)$  values as well as the number of parameters refined and other details concerning the refinement of the crystal structure are gathered in Table 2. CCDC 692995 (**1**) and 692996 (**4**) contain 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/datarequest/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/datarequest/cif).

**Acknowledgment.** This work has been financially supported by the Spanish Ministerio de Educacion y Cultura (Projects CTQ2007-63913/BQU and CTQ2007-61704/BQU) and by Generalitat de Catalunya (a grant to M.G.). Access to the computational facilities of Centre de Supercomputació de Catalunya (CESCA) is gratefully acknowledged.

**Supporting Information Available:** Optimized structures of conformers **1-III**, **4-VI**, **4-VII**, and **4-VIII** and Cartesian coordinates of all studied structures. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC8013915

(31) Sheldrick, G. M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

(32) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

## Variable Coordination Behavior of New Hybrid Pyrazole Ligand: Synthesis and Characterization of Several Zn<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup>, Hg<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, and Ni<sup>II</sup> Complexes

Miguel Guerrero,<sup>†</sup> Josefina Pons,<sup>\*†</sup> Teodor Parella,<sup>‡</sup> Mercè Font-Bardia,<sup>§</sup> Teresa Calvet,<sup>§</sup> and Josep Ros<sup>\*†</sup>

<sup>†</sup>Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica and <sup>‡</sup>Departament de Química i Servei de RMN and Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain, and <sup>§</sup>Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, Spain

Received May 11, 2009

In this paper we describe the synthesis of the new mixed-donor ligand 1,8-bis(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-3,6-dioxaoctane (**L**). The complexes [MCl<sub>2</sub>(L)] (M=Zn<sup>II</sup> (**1**), Cd<sup>II</sup> (**2**), Hg<sup>II</sup> (**3**), Pd<sup>II</sup> (**4**), Pt<sup>II</sup> (**6**), Ni<sup>II</sup> (**7**)) and [PdCl<sub>2</sub>(L)]<sub>2</sub> (**5**) were prepared and fully characterized. X-ray crystal structures of complexes **1**, **2**, **4**, **6**, and **7** have been determined. The **L** ligand behaves either as a *NN*-bidentate (chelate or bridge) and *NOON*-tetradentate (equatorial or planar) ligand. In these structures, C–H···X (X=O, N or Cl/Cl<sup>−</sup>) intermolecular interactions have been identified and studied. Moreover, the <sup>113</sup>Cd{<sup>1</sup>H}, <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H}, and <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H} NMR spectra were measured to investigate the coordination environment of the metal in solution. Diffusion NMR studies have also been performed to characterize monomeric and dimeric species of Pd<sup>II</sup>. Finally, we have observed that the dimeric complex **5** is converted into the corresponding monomeric complex **4**.

### Introduction

The rich diversity of transition metal coordination chemistry provides exciting prospects for the design of novel coordination ligands having unique structures and valuable functional characteristics.<sup>1</sup> Significant efforts directed toward the design of specific architectures formed by the self-assembly processes have been carried out in a number of fields of synthetic chemistry.<sup>2</sup>

The recent past has evidenced an ever-increasing interest in pyrazole-based hybrid ligands. The interest in such compounds is due, first of all, to their variety of coordination complexes with a great number of metal ions and, second, to their ability to provide an extensive variety of coordination geometries and significant structural nuclearity when introducing

different kinds of heteroatoms.<sup>3</sup> The past few years have seen a considerable rise in interest in the design of various pyrazole-based ligands as well as the study of their structural properties to serve specific stereochemical requirements for a particular metal-binding site.<sup>4</sup>

The combination of coordination chemistry with intermolecular interactions, such as hydrogen bonding, provides a powerful method for creating supramolecular architectures from simple building blocks. Both types of connection are valuable for the design of network solids since they are directional interactions. The advantage of using transition metal ions is that the shape of the main building block (coordination unit) can be controlled by using organic ligand-bound metal-containing modules in directions dictated by the coordination geometry of the metal center.<sup>5</sup>

In the recent past years, our research group has focused its interest on the synthesis and characterization of heterotopic ligands combining a pyrazolyl group with other donor groups containing S, N, P, and/or O atoms, and in the study

\*To whom correspondence should be addressed. E-mail: josefina.pons@uab.es.

(1) (a) Gardner, G. B.; Venkataraman, D.; Moore, J. S.; Lee, S. *Nature* **1995**, *374*, 792–793. (b) Venkataraman, D.; Gardner, G. B.; Lee, S.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11600–11601. (c) Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, *378*, 703–706. (d) Hennigar, T. J.; MacQuarrie, D. C.; Losier, P.; Rogers, R. D.; Zaworotko, M. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 972–973. (e) Vatsadze, S. Z.; Nuriev, V. N.; Zyk, N. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, *9*, 1091–1101. (f) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375. (g) Janiak, C. *Dalton Trans.* **2003**, *14*, 2781–2804.

(2) (a) Batten, S. T.; Robson, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1461–1494. (b) Nguyen, P.; Gomez-Elipe, P.; Manners, I. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1515–1548. (c) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–907. (d) Swiegers, G. F.; Malefetse, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483–3537.

(3) (a) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943–980. (b) Mukherjee, R. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 151–218. (c) Halcrow, M. A. *Dalton Trans.* **2009**, *12*, 2059–2073.

(4) (a) Halcrow, M. A. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2880–2908. (b) Bigmore, H. R.; Lawrence, S. C.; Mountford, P.; Tredget, C. S. *Dalton Trans.* **2005**, *24*, 635–651. (c) Reger, D. L.; Foley, E. A.; Smith, M. D. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 936–945.

(5) (a) Piguet, C.; Bernardinelli, G.; Hopfgartner, G. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062. (b) Desiraju, G. R. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565–573. (c) Khlobystov, A. N.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Lemenovskii, D. A.; Majouga, G.; Zyk, N. V.; Schroder, M. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 155–192. (d) Hagman, P. J.; Hagman, D.; Zubietta, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638–2684. (e) Aakeröy, C. B.; Beatty, A. M. *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 409–421.

of their reactivity with several transition metals such as  $Zn^{II}$ ,  $Cd^{II}$ ,  $Pd^{II}$ ,  $Pt^{II}$ ,  $Rh^I$ , or  $Ru^{II}$ .<sup>6</sup>

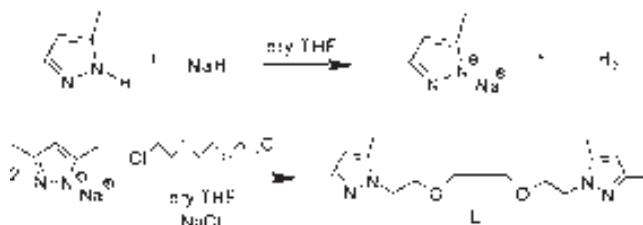
The coordination chemistry of the hybrid *N,S*-donor ligands has attracted the attention of several groups.<sup>7</sup> However, the chemistry of the  $d^8$ - and  $d^{10}$ -configured metals with *N,O*-ligands remains much less developed, but it is potentially interesting because these ligands contain both a soft nitrogen donor site and a hard oxygen donor site. The presence of these disparate sites can lead to aggregation of soft and hard metal centers.<sup>8</sup>

We have recently reported the synthesis and characterization of three new 3,5-dimethylpyrazolic hybrid ligands *NI*-substituted by polyether chains and phenyl groups and studied their reactivity with  $Pd^{II}$ .<sup>6j</sup> The aim of this paper is to extend this past work to a new potentially tetradentate *N,O*-hybrid pyrazole ligand and to investigate its variable coordination behavior toward  $d^8$ - and  $d^{10}$ -configured metals. We now report the results of our investigations into the ligand properties of 1,8-bis(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-3,6-dioxaoctane (**L**) with  $Zn^{II}$  (**1**),  $Cd^{II}$  (**2**),  $Hg^{II}$  (**3**),  $Pd^{II}$  (**4** and **5**),  $Pt^{II}$  (**6**), and  $Ni^{II}$  (**7**) ions to compare the difference between **L** and the previous reported ligands. We shall describe the X-ray crystal structures, C–H···X (X = O, N or Cl/Cl<sup>−</sup>) intermolecular interactions, and the NMR studies of the monomeric, dimeric, and polymeric complexes.

## Results and Discussion

**Synthesis of the Ligand.** The synthetic procedure for the preparation of the **L** ligand, 1,8-bis(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-3,6-dioxaoctane, consists of two steps (Scheme 1). First, 3,5-dimethylpyrazole was reacted with NaH in dry tetrahydrofuran (THF) to give the corres-

Scheme 1



ponding sodium salt. In the second step, 1,2-bis(2-chloroethoxy)ethane was added to the sodium 3,5-dimethylpyrazolate giving rise to the **L** ligand. The ligand has been fully determined and characterized by melting point, elemental analysis, mass spectrometry, and IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopies. The NMR signals were assigned by reference to the literature<sup>9</sup> and from the analysis of DEPT, COSY, and HMQC spectra. Elemental analysis, mass spectrometry, and all spectroscopic data for **L** are consistent with the proposed structure.

**Synthesis and General Characterization of Complexes.** The reaction of **L** with  $MCl_2$  (M =  $Zn^{II}$ ,  $Cd^{II}$ , or  $Hg^{II}$ ) in absolute ethanol for 2 h yields the neutral complexes  $[MCl_2(L)]$  [M =  $Zn^{II}$  (**1**),  $Cd^{II}$  (**2**),  $Hg^{II}$  (**3**)]. Moreover, the reaction between **L** ligand and  $[PdCl_2(CH_3CN)_2]^{10}$  gives two types of compounds, monomer and dimer, depending upon the solvent (Scheme 2). Monomeric complex  $[PdCl_2(L)]$  (**4**) was obtained by treatment of the **L** ligand with  $Pd^{II}$  in  $CH_3CN$  for 36 h at 60 °C. On the other hand, dimeric complex  $[PdCl_2(L)]_2$  (**5**) was obtained by treatment of the **L** ligand with  $Pd^{II}$  in THF or  $CH_2Cl_2$  for 12 h at RT. Furthermore, the corresponding DOSY spectra indicate the existence of two different-sized species that strongly agree with the existence of the monomeric and dimeric complexes. The reaction of **L** and  $K_2PtCl_4$  in distilled  $H_2O$  for 2 h yields the complex  $[PtCl_2(L)]$  (**6**). Finally, when the **L** ligand reacts with  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  in absolute ethanol for 24 h complex  $[NiCl_2(L)]$  (**7**) is obtained. This complex is highly hygroscopic. All the reactions were carried out in a 1:1 M/L molar ratio.

Several techniques were used for the characterization of all complexes: elemental analyses, mass spectrometry, conductivity measurements, IR, and 1D and 2D NMR spectroscopies. In addition a full three-dimensional structure determination for compounds **1**, **2**, **4**, **6**, and **7** was performed. In the case of compounds **3** and **5** regrettably no suitable single crystals could be obtained.

The elemental analyses for complexes **1–7** are consistent with the formula  $[MCl_2(L)]$  [M =  $Zn^{II}$  (**1**),  $Cd^{II}$  (**2**),  $Hg^{II}$  (**3**),  $Pd^{II}$  (**4** and **5**),  $Pt^{II}$  (**6**), and  $Ni^{II}$  (**7**)]. The positive ionization spectra (ESI<sup>+</sup>-MS) of compounds **1–4** and **7** give a peak attributable to  $[MCl(L)]^+$ . For compound **5** a peak attributable to  $[M_2Cl_3(L)]^+$  is observed because of the dimeric nature of this compound, and for compound **6**, the molecular peak is attributable to  $[MCl_2(L)+Na]^+$ . Molecular peaks of the cations are observed with the

(9) (a) Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W. *Tables of Determination of Organic Compounds. 13C NMR, 1H NMR, IR, MS, UV/Vis, Chemical Laboratory Practice*; Springer-Verlag: Berlin, 1989. (b) Williams, D. H.; Fleming, I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*; McGraw-Hill: London, 1995.

(10) Komiya, S. *Synthesis of Organometallic Compounds: A Practice Guide*; Board: New York, 1997.

(6) (a) Aragay, G.; Pons, J.; García-Antón, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3396–3404. (b) Montoya, V.; Pons, J.; Branchadell, V.; García-Antón, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Organometallics* **2008**, *27*, 1084–1091. (c) Muñoz, S.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2132–2138. (d) de León, A.; Pons, J.; García-Antón, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2921–2928. (e) Montoya, V.; Pons, J.; García-Antón, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Organometallics* **2007**, *26*, 3183–3190. (f) Pañella, A.; Pons, J.; García-Antón, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4477–4482. (g) Tribó, R.; Muñoz, S.; Pons, J.; Yáñez, R.; Larena, A. A.; Piniella, J. F.; Ros, J. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4072–4079. (h) García-Antón, J.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *16*, 2992–3000. (i) Esquius, G.; Pons, J.; Yáñez, R.; Ros, J.; Mathieu, R.; Luga, N.; Donnadiou, B. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *667*, 126–134. (j) Guerrero, M.; Pons, J.; Branchadell, V.; Parella, T.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chem.* **2008**, *23*, 11084–11094. (k) Pons, J.; García-Antón, J.; Jimenez, R.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 1554–1556. (l) de León, A.; Pons, J.; García-Antón, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2498–2506.

(7) (a) Braunstein, P.; Naud, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 680–699. (b) Slone, C. S.; Weinberger, D. A.; Mirkin, C. A. *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 233–350. (c) Bader, A.; Lindner, E. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27–110. (d) Boog-Wick, K.; Pregonis, P. S.; Trabesinger, G. *Organometallics* **1998**, *17*, 3254–3264. (e) Sinha, C.; Bandyopadhyay, D.; Chakravorty, A. *Inorg. Chem.* **1998**, *27*, 1173–1178. (f) Chelucci, G.; Muroli, D.; Saba, A.; Saccolini, F. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *197*, 27–35. (g) Stibrany, R. T.; Fox, S.; Bharadwaj, P. K.; Schugar, H. J.; Potenza, J. A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8234–8242. (h) Tresoldi, G.; Baradello, L.; Lanza, S.; Cardiano, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *12*, 2423–2434. (i) Raper, E. S. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *165*, 475–567. (j) Krebs, B.; Henkel, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769–788. (k) Hardt, S.; Schollmeyer, D.; Fleischer, H. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8318–8325. (l) Sousa-Pedrares, A.; Romero, J.; Garcia-Vazquez, J. A.; Duran, M.; Casanova, I. *Dalton Trans.* **2003**, *7*, 1379–1388. (m) English, U.; Ruhland-Senge, K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 135–179.

(8) (a) Würthner, F.; You, C.; Saha-Möller, C. R. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 133–146. (b) Fallis, I. A. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **1999**, *95*, 313–351. (c) Steel, P. J. *Molecules* **2004**, *9*, 440–448. (d) Ward, M. D. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **1999**, *95*, 261–312.

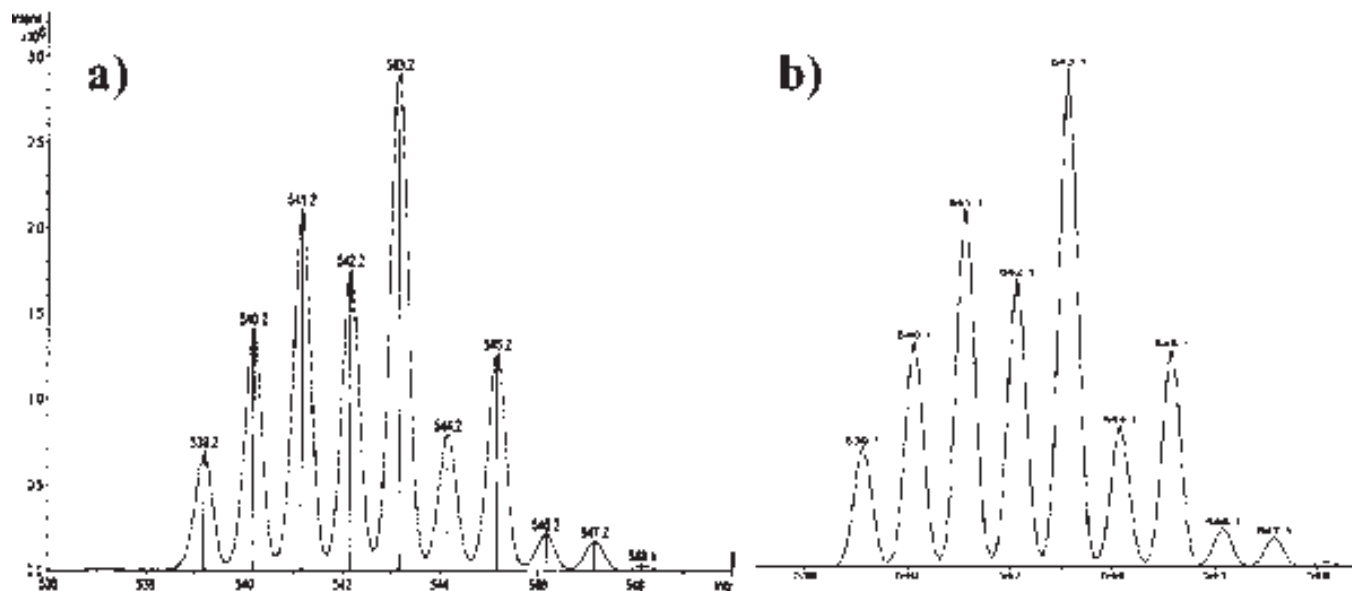
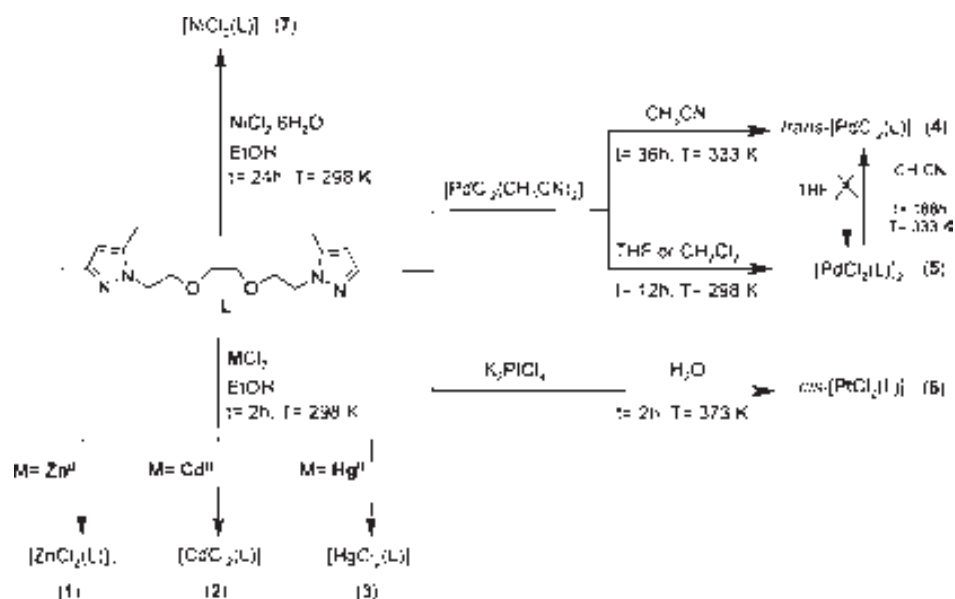


Figure 1. (a) ESI<sup>+</sup>-MS spectra in methanol of fragment [HgCl(L)]<sup>+</sup> for complex 3 and (b) theoretical isotopic distribution of 3.

### Scheme 2



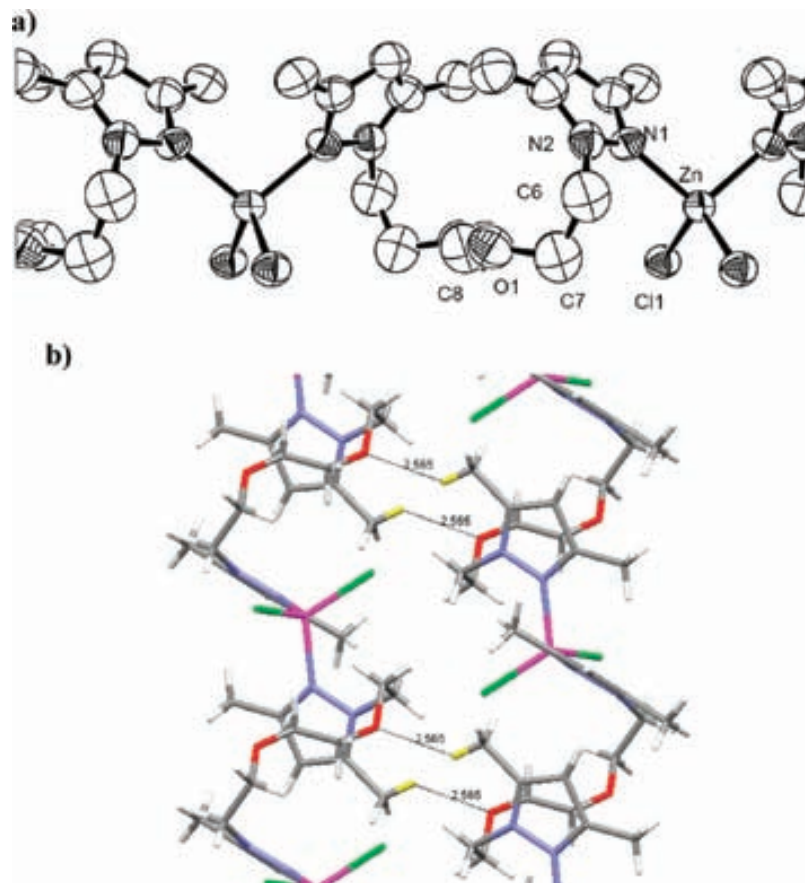
same isotope distribution as the theoretical ones. As an example, ESI<sup>+</sup>-MS spectra of complex 3 for fragment [HgCl(L)]<sup>+</sup> and its theoretical isotopic distribution is presented (Figure 1).

Conductivity values in methanol for complexes 1–6 are in agreement with the presence of non-electrolyte compounds since reported values (21.4–37.2 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) are lower than 80 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>. However, the conductivity value of complex 7 in methanol (187.0 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) is in agreement with a 1:2 electrolyte (tabulated values are between 160 and 220 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) whereas the conductivity value in acetone (29.5 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>) is in agreement with a non-electrolyte complex (reported values are lower than 100 S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>).<sup>11</sup>

Therefore, the electronic spectrum of complex 7 was recorded in these two different solvents to study the geometry of the complex in solution. The spectrum, recorded in methanol, exhibits two bands in the visible region, at 677 and 581 nm ( $\epsilon = 12$  and  $17 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$ , respectively). In acetone, the spectrum also shows two bands at 681 and 595 nm ( $\epsilon = 13$  and  $21 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$ , respectively). All these bands are characteristic of octahedral Ni<sup>II</sup> complexes.<sup>12</sup> So, the local environment in methanol around Ni<sup>II</sup> is [NiN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> with two non-coordinate chloride anions (7') whereas in acetone, the two chlorine atoms are coordinated to the metallic center [NiN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (7).

(11) (a) Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81–122. (b) Thompson, L. K.; Lee, F. L.; Gabe, E. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 39–46.

(12) (a) Sutton, D. *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*; McGraw-Hill: London, 1975. (b) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*; 5th ed.; Wiley: New York, 1988.



**Figure 2.** (a) Oak Ridge thermal ellipsoid plot (ORTEP) diagram of complex **1** showing an atom labeling scheme. 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown. Hydrogen atoms are omitted for clarity. See Table 1 for selected values of the bond lengths and bond angles. (b) View of some bonding interactions in the crystal structure.

The IR spectra of complexes **1–7** in the range 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  show that the **L** ligand is coordinated to the metallic center. The most characteristic bands in the IR spectra are those attributable to the pyrazolyl and ether groups.<sup>9</sup> The IR spectra of complexes **1–7** in the 600–100  $\text{cm}^{-1}$  region were also studied. The presence of bands between 512 and 478  $\text{cm}^{-1}$ , for all complexes, assigned to  $\nu(\text{M–N})$  confirms the coordination of the  $\text{N}_{\text{pz}}$  of the ligand to the metallic atom. It is remarkable to note that complexes **4** and **5** display a  $\nu(\text{Pd–Cl})$  single band between 352 and 347  $\text{cm}^{-1}$ . This band indicates that the chlorine atoms are coordinated to  $\text{Pd}^{\text{II}}$  in *trans* disposition. In contrast, complex **6** displays two  $\nu(\text{Pt–Cl})$  bands at 340 and 328  $\text{cm}^{-1}$ , indicating that the chlorine atoms are coordinated to the  $\text{Pt}^{\text{II}}$  atom in *cis* disposition.<sup>13</sup>

**Crystal Structures of Complexes 1 and 2.** For complexes **1** and **2**, it has been possible to obtain colorless monocrystals suitable for X-ray analyses through crystallization from a diethyl ether/dichloromethane (1:1) mixture. Despite their analogous constitution,  $[\text{MCl}_2(\text{L})]$ , the zinc (**1**) and the cadmium (**2**) compounds display different coordination modes to the metal ion. Complex **1** (Figure 2a) has a polymeric structure and shows a one-dimensional infinite neutral chain  $[\text{ZnCl}_2(\text{L})]_n$  wherein the ligand **L** bridges adjacent tetrahedral metal centers. The local

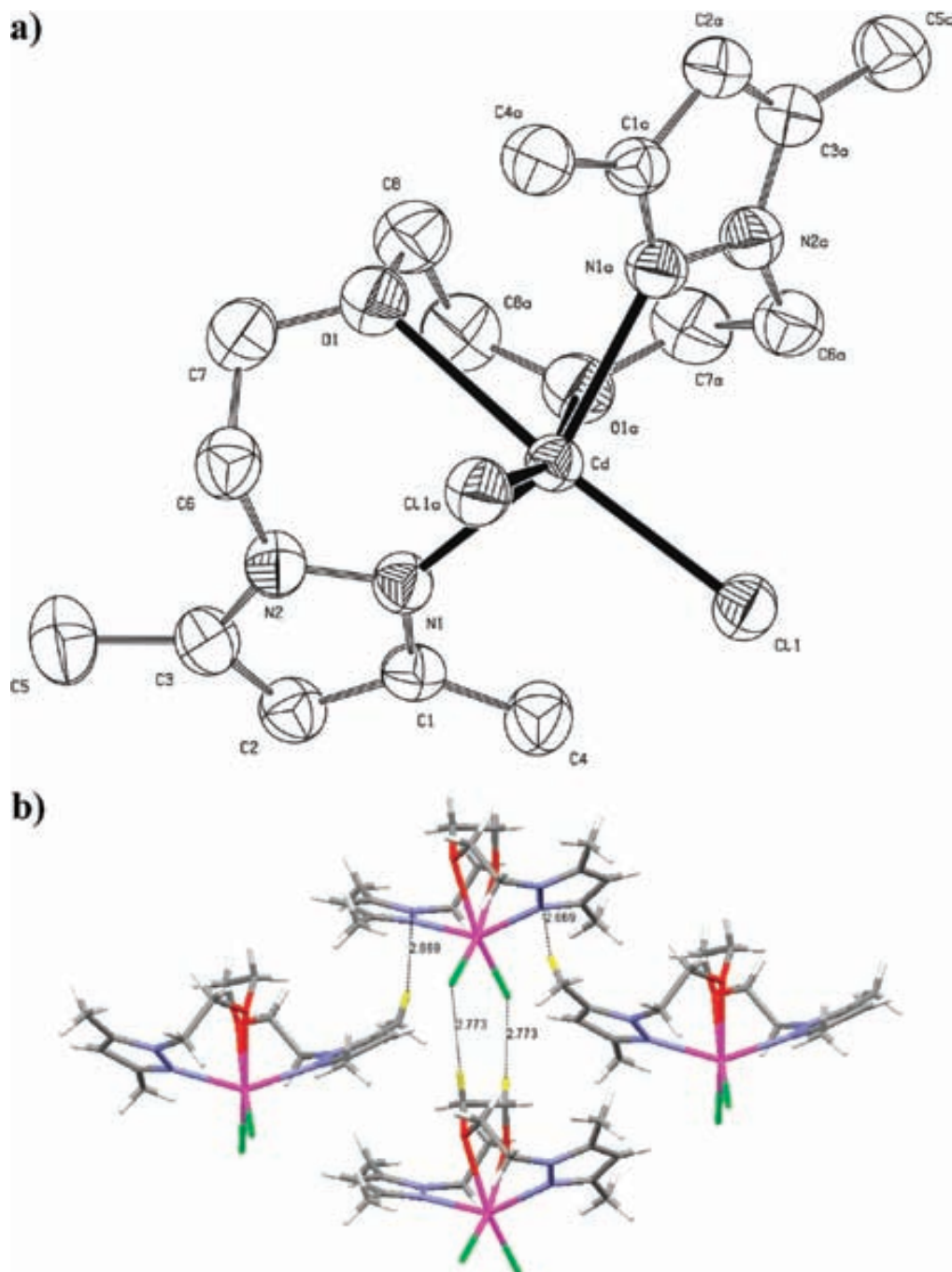
**Table 1.** Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (deg) for **1** and **2**

	<b>1</b> ( $\text{Zn}^{\text{II}}$ )	<b>2</b> ( $\text{Cd}^{\text{II}}$ )
M–N (1)	2.045(3)	2.3111(19)
M–N (4)	2.045(3)	2.3111(19)
M–Cl (2)	2.2574(15)	2.5090(8)
M–Cl (1)	2.2574(15)	2.5090(8)
M–O (1)		2.6581(13)
N (1)–M–N (4)	100.10(15)	144.76(8)
N (1)–M–Cl (2)	117.67(7)	99.47(5)
N (4)–M–Cl (2)	104.32(8)	103.12(5)
N (1)–M–Cl (1)	104.32(8)	103.12(5)
N (4)–M–Cl (1)	117.67(7)	99.47(5)
Cl (2)–M–Cl (1)	112.69(7)	99.39(4)
N (4)–M–O (1)		73.78(4)
N (4)–M–O (2)		76.71(5)
Cl (2)–M–O (1)		96.99(3)
Cl (2)–M–O (2)		163.61(4)
O (2)–M–O (1)		66.62(3)

coordination environment around  $\text{Zn}(\text{II})$  atom is formed by two pyrazolyl nitrogen atoms and two chlorines. The coordination sphere of  $\text{Zn}^{\text{II}}$  can be described as a slightly distorted tetrahedral geometry with angles between 100.10(15) and 117.67(7)°. The  $[\text{ZnCl}_2(\text{N}_{\text{pz}})_2]$  core is present in 18 complexes in the literature<sup>14</sup> but none of them present a polymeric structure. Selected values of bond lengths and bond angles for complex **1** are shown in Table 1. The Zn–Cl and Zn– $\text{N}_{\text{pz}}$  bond distances are in

(13) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley and Sons: New York, 1986.

(14) Allen, F. A. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380–388.



**Figure 3.** (a) ORTEP diagram of complex **2** showing an atom labeling scheme. 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown. Hydrogen atoms are omitted for clarity. See Table 1 for selected values of the bond lengths and bond angles. (b) View of some bonding interactions in the crystal structure.

agreement with the values reported in the literature (2.188–2.373 Å and 1.945–2.172 Å, respectively),<sup>15</sup> and the N–Zn–N and Cl–Zn–Cl angles are within the expected range for zinc(II) compounds with a tetrahedral geometry. In the crystal structure of **1**, Zn<sup>II</sup> metal centers are connected to each other by **L** ligand through a *NN*-bidentate bridging mode into a 1D chain along the

crystallographic *a*-direction, in which the distance between adjacent Zn atoms is 9.523 Å.

In contrast, the structure of complex **2** ( $M = \text{Cd}^{\text{II}}$ ) consists of discrete neutral monomeric units (Figure 3a). The cadmium atom is coordinated to two *cis* chlorine atoms, two *trans* pyrazolic nitrogen atoms, and two *cis* ether oxygen atoms. The **L** ligand in complex **2** is coordinated to the metal centers in a  $\kappa^4$  *NOON*-bonding mode. The **L** ligand chelates the center metal atoms through the pyrazolic nitrogen atoms and the ether oxygen atoms to form two six-membered rings and one five-membered ring. The metal center, which adopts distorted

(15) (a) Balamurugan, V.; Hundal, M. S.; Mukherjee, R. *Chem.—Eur. J.* **2004**, *10*, 1683–1690. (b) Schuitema, A. M.; Engelen, M.; Koval, I. A.; Gorter, S.; Driessen, W. L.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *324*, 57–64. (c) Luo, Y.; Potvin, P. G. *J. Coord. Chem.* **1999**, *46*, 319–344. (d) Bieller, S.; Bolte, M.; Lerner, H. W.; Wagner, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1935–1946.

octahedral coordination geometry, shows bond angles between 99.39° and 144.76°. These angles significantly deviate from 90° or 180°, presumably because of the restrictions provoked by the chelation of the tetradentate **L** ligand. The [CdCl<sub>2</sub>(N<sub>pzz</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] core is not present in the literature<sup>14</sup> but the [CdCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] core is present in five complexes in the literature.<sup>16</sup> As seen in Table 1, the Cd–O distances (2.658(2) Å) are significantly longer than the Cd–N distances (2.3111(19) Å). The numbers of parameters refined and other details concerning the refinement of the crystal structures **1** and **2** are gathered in Table 3.

In the literature it is observed that there are significant differences between the tetrahedral/octahedral geometry with Zn<sup>II</sup> and Cd<sup>II</sup> (both cations are d<sup>10</sup>-configured metals). When Zn<sup>II</sup> is used the preferred geometry is tetrahedral (**67/33**) whereas the octahedral geometry is the most common when the metallic center is Cd<sup>II</sup> (**34/66**). Generally, it is attributed to the different atoms' size (ionic radius: 74 ppm (Zn<sup>II</sup>) and 97 ppm (Cd<sup>II</sup>)).<sup>14,17</sup>

**Crystal Structures of Complexes 4 and 6.** For complexes **4** and **6**, it has been possible to obtain pale yellow monocrystals suitable for X-ray analyses through crystallization from a diethyl ether/dichloromethane (1:1) mixture (**4**) and from THF/dichloromethane (1:1) mixture (**6**). Contrary to what we have found for complexes **1** and **2**, **L** ligand acts in complexes **4** and **6** as a *NN*-bidentate chelate ligand and forms two metallocycles with square planar geometry where the oxygen atoms of the chain remain non-coordinated to metal. This kind of coordination is similar to [PdCl<sub>2</sub>(L<sub>A</sub>)] (L<sub>A</sub> = 1,2-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene) (**4A**), recently published by our group.<sup>6j</sup> The ether moieties can enter into non-covalent interactions and also control the covalent bonding by altering the directional orientation of the pyrazole units.<sup>18</sup>

The molecular structure of complex **4** (Figure 4a) consists of Pd(II) discrete molecules with a very slightly distorted square planar geometry around the metal atom and one solvent molecule severely disordered of diethyl ether. The environment consists of two chlorine atoms in *trans* disposition to the Pd(II) and two nitrogen atoms of the pyrazolic rings of **L**. The N(1)–Pd–N(4) and Cl(1)–Pd–Cl(2) bond angles values are 177.77(7)° and 179.17(3)°, respectively, showing a slightly tetrahedral distortion. This distortion in complex **4** can also be observed from the deviation (0.009 Å) of the Pd<sup>II</sup> from

**Table 2.** Selected Bond Lengths (Å) and Bond Angles (deg) for **4**, **6**, and **7**

	<b>4</b> (Pd <sup>II</sup> )	<b>6</b> (Pt <sup>II</sup> )	<b>7</b> (Ni <sup>II</sup> )
M–N (1)	2.006(2)	2.040(4)	2.071(2)
M–N (4)	2.022(2)	2.023(3)	2.087(2)
M–Cl (2)	2.3125(10)	2.3142(13)	
M–Cl (1)	2.3130(10)	2.3001(13)	
M–O (1)			2.101(2)
M–O (2)			2.092(2)
M–O (3)			2.052(2)
M–O (4)			2.063(2)
N (1)–M–N (4)	177.77(7)	96.59(13)	107.38 (8)
N (1)–M–Cl (2)	88.28(6)	87.71(10)	
N (4)–M–Cl (2)	90.70(6)	174.59(10)	
N (1)–M–Cl (1)	91.60(6)	176.59(9)	
N (4)–M–Cl (1)	89.45(6)	85.77(10)	
Cl (2)–M–Cl (1)	179.17(3)	90.09(5)	
N (4)–M–O (1)			161.57(8)
N (4)–M–O (2)			90.14(9)
O (4)–M–O (1)			92.75(8)
O (4)–M–O (2)			82.30(9)
O (2)–M–O (1)			75.38(9)
N (1)–M–O (4)			89.43(9)
N (4)–M–O (4)			96.59(9)
N (1)–M–O (3)			94.81(9)
N (4)–M–O (3)			84.71(8)
O (4)–M–O (3)			175.00(9)

the mean plane (N(1), N(4), Cl(1), Cl(2)). In comparison with the distortion of the complex **4A** (0.085 Å),<sup>6j</sup> it seems that the new ligand (**L**) is a more flexible derivate ligand because of its deviation is significantly smaller. The **L** ligand acts as a bidentate chelate and forms a metallacycle ring of 13 members. The [PdCl<sub>2</sub>(N<sub>pzz</sub>)<sub>2</sub>] core, with a bidentate chelate ligand, is present in 13 complexes described in the literature.<sup>14</sup> Only two of these structures present the chlorine atoms in *trans* disposition.<sup>6j,19</sup> Selected values of bond lengths and bond angles for complex **4** are shown in Table 2. The Pd–Cl and Pd–N<sub>pzz</sub> bond distances are in agreement with the values reported in the literature (2.220–2.361 Å and 1.979–2.141 Å, respectively),<sup>19,20</sup> and the N–Pd–N and Cl–Pd–Cl angles are also consistent with the values found in the literature for palladium compounds with a distorted square planar geometry.<sup>14</sup>

The crystal structure of complex **6** consists of monomeric *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(L)] molecules (Figure 5a) and one solvent molecule of THF. The environment consists of two chlorine atoms and two nitrogen atoms of the pyrazolic rings. The platinum center has a square planar geometry with a slight tetrahedral distortion and similar deviation from the mean plane (0.008 Å) as Pd<sup>II</sup> (**4**). The main difference between complexes **4** and **6** relies on the disposition of the chlorine atoms: in complex **4** the two chlorines are in *trans* disposition whereas in complex **6** the two chlorines are in *cis* disposition. This difference in the

(16) (a) Gagnon, C.; Beauchamp, A. L.; Tranqui, D. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 1372–1376. (b) Xue, X.; Wang, X.; Wang, L.; Xiong, R.; Abrahams, B.; You, X.; Xue, Z.; Che, C. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6544–6546. (c) Odoko, M.; Isomoto, N.; Okabe, N. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, *57*, m371–m372. (d) Li, M.; Yan, L.; Wang, J.; Zhou, J. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, m2517–m2518. (e) Yeh, C.; Hu, H.; Liang, R.; Wang, K.; Yen, T.; Chen, J.; Wang, J. *Polyhedron* **2005**, *24*, 539–548.

(17) (a) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1997. (b) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*; Prentice Hall: London, 2001.

(18) (a) Holliday, B. J.; Ulmann, P. A.; Mirkin, C. A.; Stern, C. L. *Organometallics* **2004**, *23*, 1671–1679. (b) Masar, M. S., III; Ovchinnikov, M. V.; Mirkin, C. A.; Zakharov, L. V.; Rheingold, A. L. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6851–6858. (c) Brown, A. M.; Ovchinnikov, M. V.; Stern, C. L.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14316–14317. (d) Gianneschi, N. C.; Masar, M. S., III; Mirkin, C. A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *11*, 825–837. (e) Redshaw, C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 45–70. (f) Dawe, L. N.; Abedine, T. S.; Thompson, L. K. *Dalton Trans.* **2008**, *13*, 1661–1675.

(19) Garcia-Antón, J.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3319–3327.

(20) (a) Garcia-Antón, J.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 87–94. (b) Boixassa, A.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *346*, 151–157. (c) Boixassa, A.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 733–738. (d) Torralba, M. C.; Cano, M.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E. Z. *Kristallogr. – New Cryst. Struct.* **2005**, *220*, 617–619. (e) Montoya, V.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 25–34. (f) Spencer, L. C.; Guzei, I. A.; Ojwach, S. O.; Darkwa, J. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2006**, *62*, m421–m423.

Table 3. Crystallographic Data for **1** and **2**

	<b>1</b> (Zn <sup>II</sup> )	<b>2</b> (Cd <sup>II</sup> )
molecular formula	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zn	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cd
formula weigh	442.68	489.71
temperature (K)	293(2)	293(2)
wavelength (Å)	0.71073	0.71073
system, space group	orthorhombic, <i>Pben</i>	orthorhombic, <i>Pcan</i>
unit cell dimensions		
<i>a</i> (Å)	9.523 (6)	8.446 (3)
<i>b</i> (Å)	14.924 (11)	14.659 (3)
<i>c</i> (Å)	14.435 (14)	16.235 (5)
$\alpha$ (deg)	90	90
$\beta$ (deg)	90	90
$\gamma$ (deg)	90	90
<i>U</i> (Å <sup>3</sup> )	2052 (3)	2010.1 (10)
<i>Z</i>	4	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.433	1.618
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.474	1.369
<i>F</i> (000)	920	992
crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.09 × 0.08 × 0.07	0.2 × 0.1 × 0.1
<i>hkl</i> ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
2 $\theta$ range (deg)	2.73 to 32.51	2.87 to 30.23
reflections collected/ unique/[ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	24866/3577 [ <i>R</i> (int) = 0.0358]	14224/2204 [ <i>R</i> (int) = 0.0399]
completeness to $\theta$	98.5% ( $\theta$ = 25.00°)	95.6% ( $\theta$ = 25.00°)
absorption correction	empirical	empirical
data/restraints/ parameters	3557/10/104	2204/4/116
goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.729	1.328
final <i>R</i> indices	<i>R</i> 1 = 0.0403, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0866	<i>R</i> 1 = 0.0618, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1318
[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]		
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1336, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.0977	<i>R</i> 1 = 0.0624, w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0.1325
largest diff. peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.581 and -1.090	0.995 and -0.877

disposition of the chlorine atoms between Pd<sup>II</sup> and Pt<sup>II</sup> complexes with similar ligands had already been observed in the literature<sup>14</sup> and, generally, it is explained by the considerable higher lability of the Pd<sup>II</sup> compared to Pt<sup>II</sup>.<sup>21</sup> The *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(N<sub>pzz</sub>)<sub>2</sub>] *core* is present in eight complexes in the literature<sup>22</sup> but only one of them presents a bidentate chelate ligand, namely, the complex *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>)] (L<sub>1</sub> = bis[2-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl]ether).<sup>22b</sup> The Pt–Cl bond distances (2.3001(13) and 2.3142(13) Å), are typical of platinum square-planar complexes, between 2.276(3) and 2.313(2) Å.<sup>14</sup> However, the Pt–N<sub>pzz</sub> (2.040(4) and 2.023(3) Å) bond lengths are the longest

reported so far (Pt–N<sub>pzz</sub> distances found in the literature are between 1.935(4) and 2.032(8) Å).<sup>22</sup> All the platinum complexes mentioned above have a *cis* disposition of the pyrazolic ligands. Therefore, angles N–Pt–N and Cl–Pt–Cl are also likely to be compared. In most of the cases, the Cl–Pt–Cl angle appears to be wider than the N–Pt–N angle, often by more than 2°. However, in structure **6**, the angle that is clearly wider is the *bite* angle N–Pt–N and deviate by almost 6°. Other selected values of bond lengths and angle data are gathered in Table 2. As it is observed for complex **4**, the metallic center does not interact with the oxygen atom of the ether group in complex **6** (Pt···O = 4.074(2) and 5.089(2) Å). Thus, the **L** ligand adopts a  $\kappa^2$  *NN*-bonding mode in **4** and **6**. In this way, this effect can also be used in the future to introduce other hard metallic centers thereby increasing the functionality of the **L** ligand.<sup>18</sup> The numbers of parameters refined and other details concerning the refinement of the crystal structure are gathered in Table 4.

**Crystal Structures of Complex 7**. Green suitable crystals for X-ray diffraction experiments of complex [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(L)]Cl<sub>2</sub> (**7**) were obtained through crystallization from a THF/dichloromethane (1:1) mixture of complex **7**. X-ray analysis indicates that, contrary to what we have found for the other complexes, **7** is an ionic compound. The crystal structure consists of [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(L)]<sup>2+</sup> cations and two chloride anions (Figure 6a). In the cation, the nickel atom is coordinated to two pyrazolic nitrogen atoms and two ether oxygen atoms, and the remaining two axial coordination sites are occupied by two water molecules. Pyrazolyl and ether moieties are in *cis* disposition. In the same way as in **2**, the **L** ligand in complex **7** is coordinated in a  $\kappa^4$  *NOON*-bonding mode but with a planar disposition in the equatorial plane of the metal cation.

The metal center, which adopts distorted octahedral coordination geometry, has bond angles which vary from 75.38° to 175.00°. These angles significantly deviate from 90° or 180°, respectively. The [Ni(N<sub>pzz</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] *core* is present in 12 structures in the literature<sup>14</sup> but the [Ni(N<sub>pzz</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] *core* is only present in 3 complexes in the literature.<sup>23</sup> As seen in Table 2, the Ni–O distances (2.054(2)–2.101(2) Å) are of the same order as the Ni–N distances (2.072(2)–2.087(2) Å) and are similar to other values described in the literature.<sup>23</sup> The numbers of parameters refined and other details concerning the refinement of the crystal structure are gathered in Table 4. In addition, the cations are linked by four O–H···Cl hydrogen bonds. Each chloride anion is involved in two hydrogen bonds (Table 5) forming bridges between coordinated water molecules. This pattern shows infinite chains parallel to the crystallographic vector *c* (Figure 6c).

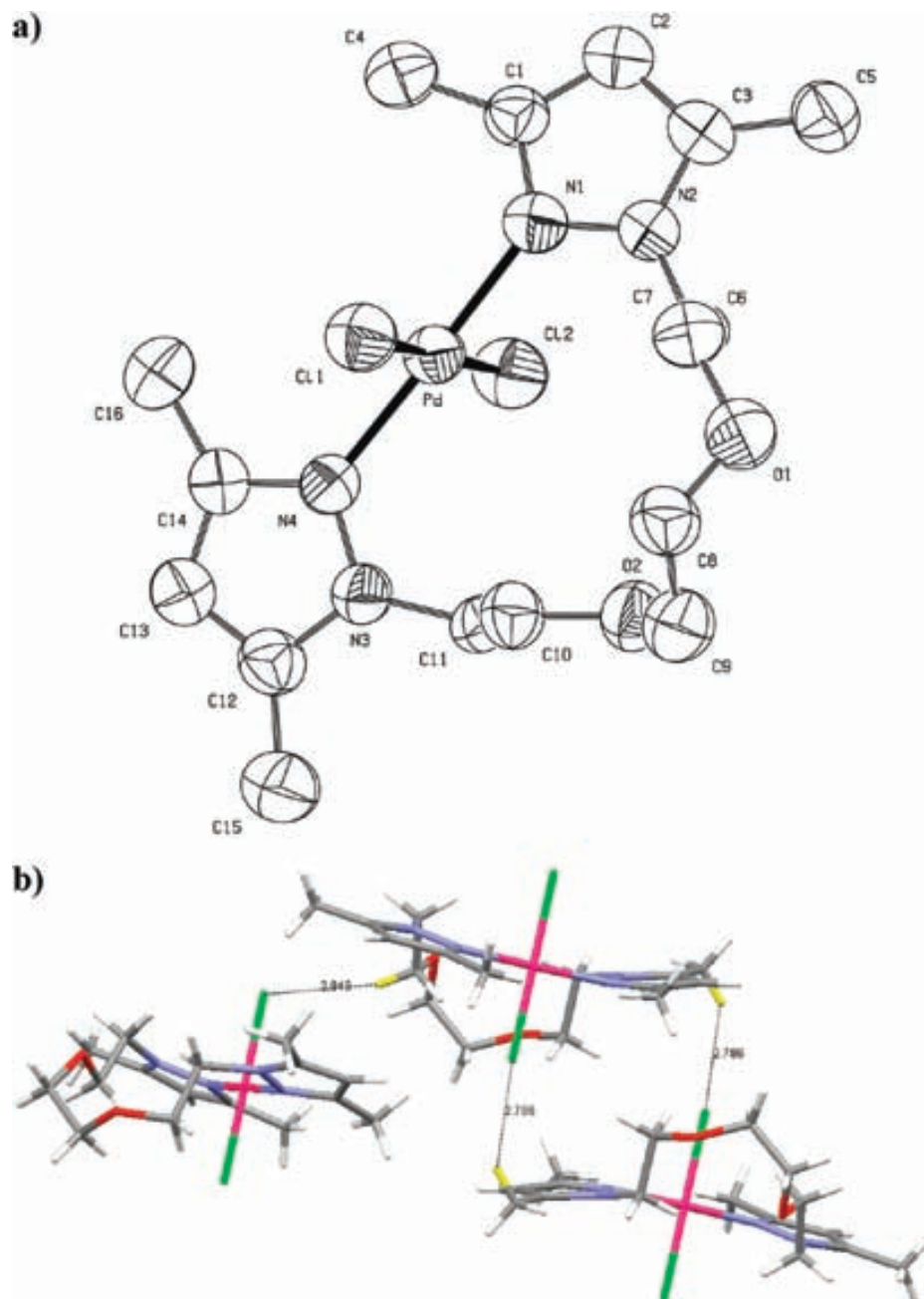
**Extended Structures.** We have also studied the extended structures of complexes **1**, **2**, **4**, **6**, and **7**. In addition to the commonly occurring C–H···N/O/S hydrogen-bonding interactions, the existence of C–H···Cl hydrogen bonds, in general, and charge-assisted (for strengthening non-covalent forces) terminal M–Cl bonds of chlorometalate

(21) (a) Boixassa, A.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 254–263. (b) Boixassa, A.; Pons, J.; Virgili, A.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *340*, 49–55. (c) Palkin, V. A.; Kuzina, T. A.; Kuzmina, N. N.; Shchelokov, R. N. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1980**, *25*, 573–578. (d) Vögtle, F. *Supramolecular Chemistry*; John Wiley and Sons: Chichester, 1991. (e) Wilkinson, G. *Comprehensive Coordination Chemistry: The Synthesis, Reactions, Properties, and Applications of Coordination Compounds*, vol 5, *Late Transition Elements*; Pergamon Press: Oxford, 1987.

(22) (a) Cafeo, G.; Garozzo, D.; Kohnke, F. H.; Pappalardo, S.; Parisi, M. F.; Nascone, R. P.; Williams, D. J. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1895–1902. (b) Boixassa, A.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 827–833. (c) Raptis, R. G.; Fackler, J. P. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 1180–1183. (d) Broomhead, J. A.; Rendina, L. M.; Sterns, M. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1880–1889. (e) Boixassa, A.; Pons, J.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 254–263. (f) Cinellu, M. A.; Stoccoro, S.; Minghetti, G.; Bandini, A. L.; Banditelli, G.; Bovio, B. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 311–325. (g) Khripun, A. V.; Selivanov, S. I.; Kukushkin, V. Y.; Haukka, M. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 320–326. (h) Sakai, K.; Tomita, Y.; Ue, T.; Goshima, K.; Ohminato, M.; Tsubomura, T.; Matsumoto, K.; Ohmura, K.; Kawakami, K. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *297*, 64–71.

(23) (a) Hänggi, G.; Schmalle, H.; Dubler, E. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3131–3137. (b) Pan, L.; Ching, N.; Huang, X.; Li, J. *Chem. Eur. J.* **2001**, *20*, 4431–4437. (c) King, P.; Clérac, R.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Dalton Trans.* **2004**, *31*, 852–861.



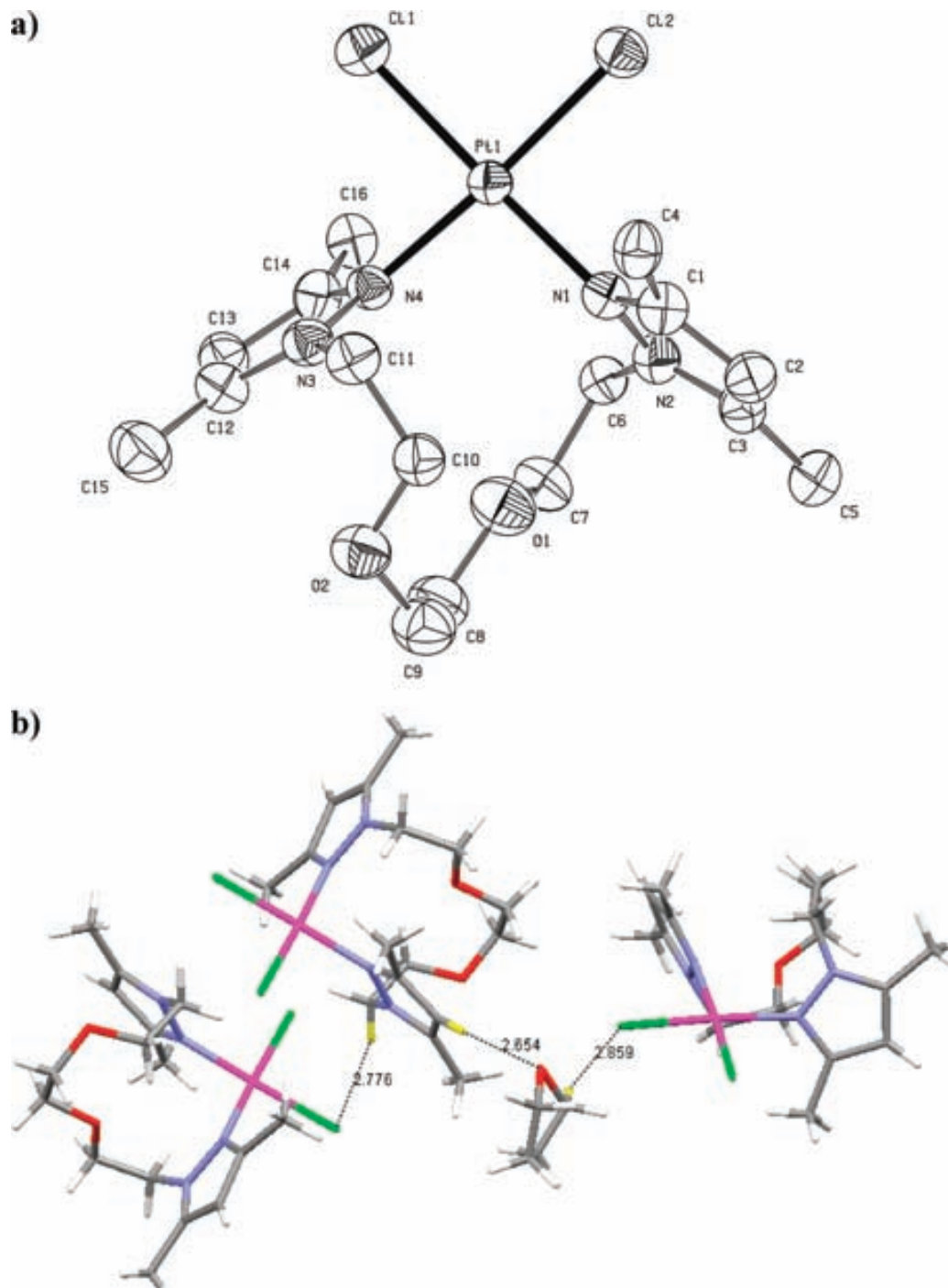


**Figure 4.** (a) ORTEP diagram of complex **4** showing an atom labeling scheme. 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown. Hydrogen atoms are omitted for clarity. See Table 2 for selected values of the bond lengths and bond angles. (b) View of some bonding interactions in the crystal structure.

anions, in particular, have been well-appreciated in recent times. Such interactions have been shown to be capable of playing a decisive role in the supramolecular structure of solids.<sup>24</sup> All the bonding parameters of these complexes are gathered in Table 6. The crystal structure of **1** consists of antiparallel chains of  $[\text{ZnCl}_2(\text{L})]$  units (Figure 2b)

where the bonding interactions  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  (2.565 Å) form a 2D zigzag network. However, in the crystal structure of complex **2** ( $\text{M} = \text{Cd}^{\text{II}}$ ) the oxygen atom does not play any role in this kind of interactions probably because of its participation in the coordination to the metallic center. In this case, the most important interactions are  $\text{C-H}\cdots\text{N}$  (2.669 Å) and  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$  (2.773 Å) (Figure 3b) which form an interconnected supramolecular network. For complexes **4** ( $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$ ) and **6** ( $\text{M} = \text{Pt}^{\text{II}}$ ), the main bonding interactions are  $\text{C-H}\cdots\text{Cl-M}$  (2.776–2.892 Å) (Figure 4b and 5b) which, as previously mentioned, are becoming a rapidly developing area of supramolecular chemistry. In complex **6**, the molecule of THF also participates with a  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  interaction (Figure 5b).

(24) (a) Aullón, G.; Bellamy, D.; Brammer, L.; Bruton, E. A.; Orpen, A. G. *Chem. Commun.* **1998**, 6, 653–654. (b) Balamurugan, V.; Mukherjee, J.; Hundal, M. S.; Mukherjee, R. *Struct. Chem.* **2007**, 18, 133–144. (c) Aakeröy, C. B.; Evans, T. A.; Seddon, K. R.; Pálinkó, I. *New J. Chem.* **1999**, 23, 145–152. (d) Thallapally, P. K.; Nangia, A. *CrystEngComm* **2001**, 27, 1–6. (e) Favero, L. B.; Giuliano, B. M.; Melandri, S.; Maris, A.; Ottaviani, P.; Velino, B.; Caminati, W. J. *Phys. Chem. A* **2005**, 109, 7402–7404. (f) Calhorda, M. J. *Chem. Commun.* **2000**, 10, 801–809.



**Figure 5.** (a) ORTEP diagram of complex **6** showing an atom labeling scheme. 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown. Hydrogen atoms are omitted for clarity. See Table 2 for selected values of the bond lengths and bond angles. (b) View of some bonding interactions in the crystal structure.

Finally, in complex **7'**, apart from the hydrogen bondings mentioned above, there are other new interactions, C–H···Cl<sup>−</sup> (2.641–2.820 Å) (Figure 6b). For all complexes the C–H···Cl intermolecular contacts have been categorized as intermediate (2.52–2.95 Å) (cf. sum of van der Waals radii for H and Cl = 2.95 Å).<sup>24a</sup>

**NMR Spectra.** At room temperature (RT), the ethylene protons of the OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O chain for complexes [MCl<sub>2</sub>(L)] (M = Cd<sup>II</sup> (**2**), Hg<sup>II</sup> (**3**), Pd<sup>II</sup> (**4**), and Pt<sup>II</sup> (**6**)) appear as a singlet ( $\delta(^1\text{H})$  (ppm) = 3.48 (**2**); 3.44 (**3**); 3.92 (**4**), and 3.88 (**6**)) whereas the ethylene protons of the

N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O chain appear as two triplets ( $\delta(^1\text{H})$  (ppm) = 4.17, 3.76 (**2**); 4.09, 3.69 (**3**); 5.16, 4.20 (**4**), and 5.10, 4.16 (**6**)) with values of <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> (5.5–8.5 Hz). However, if we compare the <sup>1</sup>H NMR spectra of Zn<sup>II</sup> (**1**) and Cd<sup>II</sup> (**2**) complexes we can observe that, for complex **1** (Zn<sup>II</sup>), the ethylene protons of OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O and N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O chains appear at lower fields and as broad bands at 3.73 ppm, and 4.57 ppm, 3.98 ppm, respectively (See Supporting Information). The presence of this kind of bands in the <sup>1</sup>H NMR spectra of Zn<sup>II</sup> complex may be explained by the different coordination mode of L with Zn<sup>II</sup> ( $\kappa^2$  NN)

Table 4. Crystallographic data for **4**, **6**, and **7**

	<b>4</b> (Pd <sup>II</sup> )	<b>6</b> (Pt <sup>II</sup> )	<b>7</b> (Ni <sup>II</sup> )
molecular formula	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Pt	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ni
formula weigh	1041.54	644.50	472.05
temperature (K)	293(2)	293(2)	293(2)
wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
system, space group	monoclinic, <i>C2/c</i>	monoclinic, <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	monoclinic, <i>Cc</i>
unit cell dimensions			
<i>a</i> (Å)	30.931 (10)	11.259 (4)	16.654 (9)
<i>b</i> (Å)	11.018 (5)	14.594 (4)	9.433 (5)
<i>c</i> (Å)	16.001 (6)	14.691 (4)	15.762 (10)
$\alpha$ (deg)	90	90	90
$\beta$ (deg)	120.20 (3)	91.96 (2)	120.76 (4)
$\gamma$ (deg)	90	90	90
<i>U</i> (Å <sup>3</sup> )	4713 (3)	2412.5 (13)	2128 (2)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.468	1.774	1.474
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.036	6.066	1.191
<i>F</i> (000)	2136	1272	992
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.2 × 0.1 × 0.1	0.2 × 0.1 × 0.1	0.2 × 0.1 × 0.1
<i>hkl</i> ranges	-46 ≤ <i>h</i> ≤ 46 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 24 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
2 $\theta$ range (deg)	2.70 to 32.33	2.64 to 32.25	2.59 to 32.38
reflections collected/unique/[ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	23062/6639 [ <i>R</i> (int) = 0.0572]	23600/7037 [ <i>R</i> (int) = 0.0676]	10442/5410 [ <i>R</i> (int) = 0.0385]
completeness to $\theta$ ( $\theta = 25.00^\circ$ )	97.2%	99.7%	95.4%
absorption correction	empirical	empirical	empirical
data/restraints/parameters	6639/33/283	7037/6/273	5410/9/260
goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.868	1.140	1.192
final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0321, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0638	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0421, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1267	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0321, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0857
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0740, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0721	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0596, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1389	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0324, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0859
largest diff. peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.351 and -0.416	0.837 and -0.579	0.446 and -0.445

and Cd<sup>II</sup> ( $\kappa^4$  *NOON*) in solid state (Figure 2 and 3). In spite of that, we can not assert for complex **1** that it has the same polymeric structure as in solid state or that it has changed to a monomeric form.

Moreover, it has been possible to register <sup>113</sup>Cd{<sup>1</sup>H} NMR (complex **2**), <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H} NMR (complex **3**), and <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H} NMR (complex **6**) spectra in D<sub>2</sub>O (**2**, **3**) or CDCl<sub>3</sub> (**6**) at 298 K. These nuclei have spins 1/2 and offer several advantages including a larger chemical shift range, stronger heteronuclear coupling, and faster relaxation times. This kind of heteronuclear NMR spectroscopy is often applied on inorganic and organometallic compounds as a probe for structural and mechanistic studies of proteins containing Cd/Hg/Pt or those in which Zn is substituted by Cd/Hg at their active centers.<sup>25</sup> For complex **2**, the <sup>113</sup>Cd{<sup>1</sup>H} NMR spectrum shows only one resonance at 50.1 ppm indicating the presence of a single hexacoordinated complex in solution (CN = 6; two N, two O, and two Cl atoms).<sup>26</sup> Furthermore, the information provided by this solution NMR experiment is corroborated in solid state by the X-ray diffraction of the crystal structure of **2**. In the same way, the Hg<sup>II</sup> complex (**3**) shows one <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H} NMR resonance at -1373 ppm suggesting a single hexacoordinated complex with similar coordination environment as in complex **2**.<sup>27</sup> Additionally,

<sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H} NMR experiments for complex **6** reveal only one signal at -2208 ppm confirming the presence of a single complex in solution and illustrating how the platinum chemical shifts are sensitive to the average ligand environment. The chemical shifts for a PtN<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> core are expected between -1998 and -2279 ppm.<sup>28</sup>

Interestingly, the <sup>1</sup>H NMR spectra of complexes **4** (Figure 7f) and **5** (Figure 7a) of Pd<sup>II</sup> indicate the presence of two types of compounds: one species with a well-defined signal multiplicity (**4**) and another one with several broad resonances (**5**). Recently, we have demonstrated with a similar complex (**4A**) that the probable reason for this effect might be due to the presence of different stable conformers with significant population between 253 and 323 K.<sup>6j</sup> Theoretical calculations were carried out, and we obtained for the dimeric complex eight different conformers in a range of 5.8 kcal mol<sup>-1</sup>. These conformers would only be interchangeable through high-energy barriers. Because of the higher flexibility of **L**, the dimeric complex **5** probably has a smaller number of conformers and/or has a lower energy barrier. The presence of monomeric and dimeric complexes of palladium in solution has been evidenced through diffusion NMR experiments in CD<sub>3</sub>CN.

**Diffusion NMR Studies of Complexes 4 and 5.** These experiments are a powerful method to provide information about the relative size of the molecules in solution.<sup>29</sup>

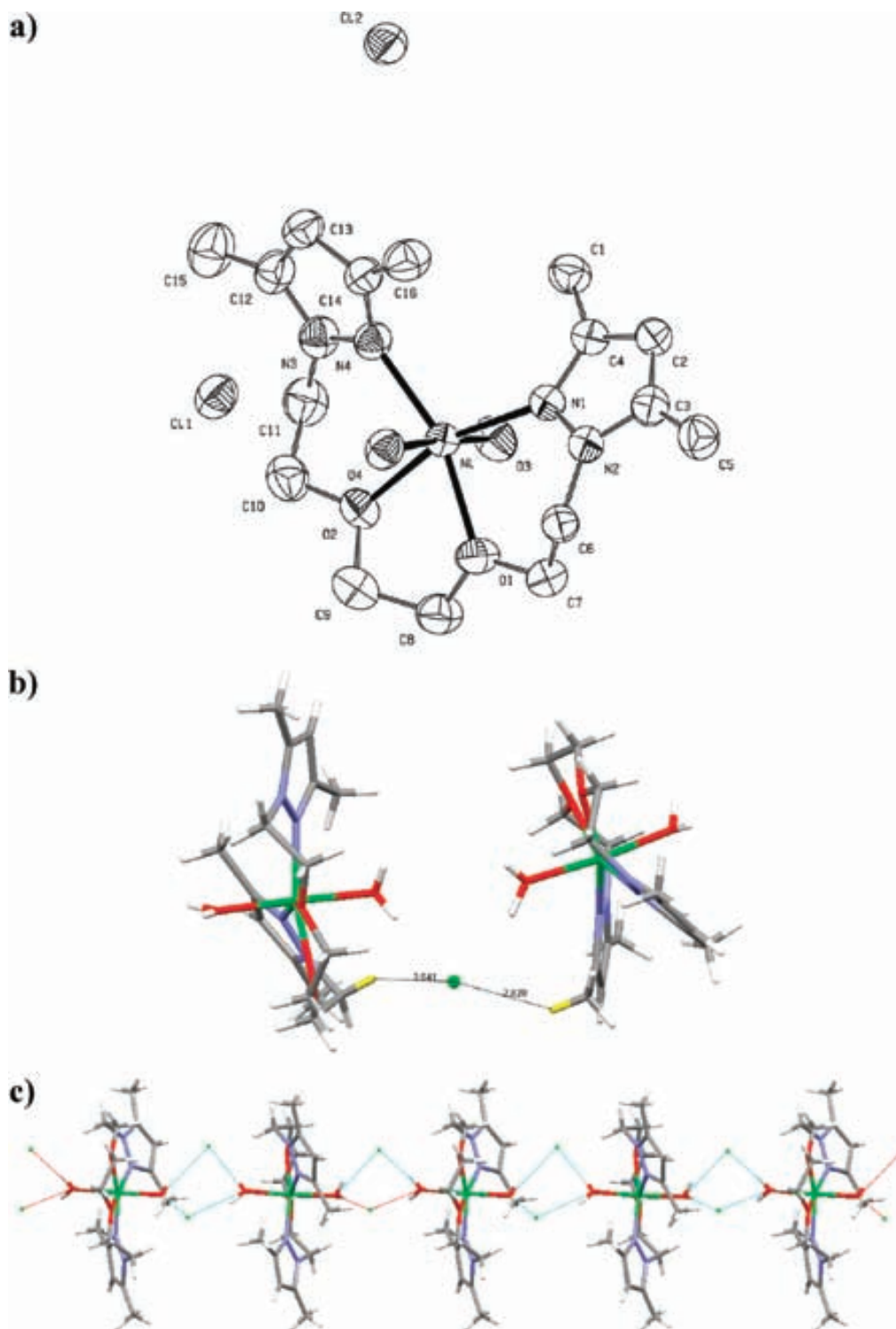
(25) (a) Vig, K.; Megharaj, M.; Sethunathan, N.; Naidu, R. *Adv. Environ. Res.* **2003**, *8*, 121–135. (b) Sigel, A.; Sigel, H. *Metal Ions In Biological Systems*; Dekker: New York, 1997; Vol. 34. (c) Ellis, P. D. *Science* **1983**, *221*, 1141–1146. (d) Utschig, L. M.; Wright, J. G.; Dieckmann, G.; Pecoraro, V.; O'Halloran, T. V. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2497–2498.

(26) (a) Reger, D. L.; Collins, J. E.; Myers, S. M.; Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4904–4909. (b) Summers, M. F. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *86*, 43–134.

(27) Helm, M. L.; Helton, G. P.; VanDerveer, D. G.; Grant, G. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5696–5705.

(28) (a) Trávníček, Z.; Malon, M.; Zatloukal, M.; Dolezal, K.; Strnad, K.; Marek, J. *J. Inorg. Biochem.* **2003**, *94*, 307–316. (b) Tsiveriotis, P.; Hadjiliadis, N.; Slaudropoulos, G. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *261*, 83–92. (c) Tessier, C.; Rochon, F. D. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *295*, 25–38. (d) Pregosin, P. S. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *33*, 247–291.

(29) Valentini, M.; Rüegger, H.; Pregosin, P. S. *Organometallics* **2000**, *19*, 2551–2555.



**Figure 6.** (a) ORTEP diagram of complex 7' showing an atom labeling scheme. 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown. Hydrogen atoms are omitted for clarity. See Table 2 for selected values of the bond lengths and bond angles. (b) View of some bonding interactions in the crystal structure. (c) View of hydrogen bonding in the crystal structure of [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(L)]Cl<sub>2</sub> (7') forming an infinite chain.

Measurement of the diffusion coefficients ( $D$ ) was made from DOSY spectra of a mixture of compounds **4** and **5** at 298 K in a CD<sub>3</sub>CN solution. The monomer **4** (MW = 483.7 g mol<sup>-1</sup>) presents a  $D$  value of  $(12.3 \pm 0.08) \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> that is equivalent to a hydrodynamic radius ( $R_H$ ) of  $5.87 \pm 0.60$  Å. In contrast, the  $D$  value of the dimer **5** (MW = 967.5 g mol<sup>-1</sup>) was determined as  $(9.51 \pm 0.08) \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, with  $R_H$  of  $7.57 \pm 0.60$  Å. The

hydrodynamic radius of the monomeric complex **4** is in qualitative agreement with the crystal structural radius ( $R_E$ ; 5.83 Å). Interestingly, comparing the diffusion coefficients of **4** (12.3) and **4A** (11.2) it is noted that **L** provokes an increase in  $D$  and, consequently, a decrease of the hydrodynamic radius (5.87 (**4**); 6.43 (**4A**)). Assuming that both dimer and monomer derivatives present similar shapes, the predicted ratio between their radii

**Table 5.** Distances (Å) and Angles (deg) Related to Hydrogen Bonding in Complex 7'

	D–H	D···A	A···H	D–H···A	symmetry code
O (3)–H (1O)···Cl (1)	0.80 (4)	3.071 (3)	2.33 (4)	155 (4)	
O (3)–H (2O)···Cl (2)	0.81 (4)	3.071 (3)	2.28 (4)	167 (4)	$x, -1 + y, z$
O (4)–H (3O)···Cl (1)	0.80 (3)	3.097 (3)	2.33 (5)	163 (3)	$x, -y, -1/2 + z$
O (4)–H (4O)···Cl (2)	0.92 (5)	3.196 (3)	2.32 (5)	160 (4)	$x, 1 - y, -1/2 + z$

**Table 6.** Bonding Interactions C–H···X (X = O, N or Cl/Cl<sup>−</sup>) Parameters for Complexes 1, 2, 4, 6, and 7'

complex	D–H···A	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (deg)
1 (Zn <sup>II</sup> )	C (5)–H (5A)···O (1)	2.565	3.340	137.96
2 (Cd <sup>II</sup> )	C (5)–H (5B)···N (2)	2.669	3.588	160.75
	C (6)–H (6A)···Cl (1)	2.880	3.604	132.11
4 (Pd <sup>II</sup> )	C (8)–H (8A)···Cl (1)	2.773	3.718	164.91
	C (5)–H (5B)···Cl (1)	2.786	3.613	144.88
6 (Pt <sup>II</sup> )	C (10)–H (10B)···Cl (2)	2.849	3.783	161.53
	C (6)–H (6B)···Cl (1)	2.892	3.852	170.54
	C (11)–H (11A)···Cl (2)	2.776	3.695	158.33
7' (Ni <sup>II</sup> )	C (13)–H (13)···O (3)	2.654	3.582	174.94
	C (20)–H (20B)···Cl (1)	2.859	3.744	153.07
	C (1)–H (1B)···Cl (2)	2.820	3.596	138.62
	C (6)–H (6A)···Cl (2)	2.641	3.484	145.57
	C (6)–H (6B)···Cl (1)	2.785	3.572	138.68

should be about 1.26. This value is in close analogy to the ratio obtained experimentally for 4/5 (1.29). As we have shown, monomeric and dimeric palladium(II) complexes coexist in a CD<sub>3</sub>CN solution, and no interconversion between them could be observed. They have been fully characterized by 1D and 2D NMR spectroscopy.

It is really interesting to emphasize the solvent effect in the reaction between **L** ligand and Pd<sup>II</sup>. As we have described above, monomeric complex (**4**) was obtained when the solvent of the reaction is acetonitrile whereas dimeric complex (**5**) was obtained as long as the solvent is THF or CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A similar effect has been published recently by our group with modified ligands of **L** introducing a phenyl group in the chain in different relative positions (ortho, meta, and para).<sup>6j</sup> However, the reaction of these ligands bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene with Pd<sup>II</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> yields a mixture of monomeric/dimeric compounds. Unfortunately, we can not justify with total accuracy the exact reason for this behavior. However, this effect made by the solvent in synthesis of metallo-macrocycles, it is also observed in other research groups, for example, by Fujita et al. (with DMSO and CH<sub>3</sub>CN).<sup>30</sup>

In addition to that, another aspect to consider is the role of the heteroatom located in the chain of the hybrid ligand. In our group other studies have been conducted with similar ligands containing sulfur in stead of oxygen. For instance, with the analogous ligand of **L**, 1,8-bis(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-3,6-dithiaoctane; the results indicate that this kind of ligands do not show the same behavior toward Pd<sup>II</sup> (effect of the solvent) as the ones presented on this paper with the same conditions. So, with *N*-pyrazole and *S*-thioether ligands, Pd<sup>II</sup> dimeric complexes have not been observed.<sup>19</sup>

**Conversion of Binuclear Complex 5 to Mononuclear Complex 4.** As in our recently published work with *N*, *O*-hybrid pyrazole ligand (**LA**),<sup>6j</sup> we have also observed

that the dimeric complex (**5**) is converted into the analogous monomeric complex (**4**) (Figure 7). The conversion was studied in CH<sub>3</sub>CN at 333 K to obtain the thermodynamically favored product, complex **4** (168 h). In comparison with **4A** (24 h), we have obtained longer conversion time probably because of the higher flexibility of **L**. Moreover, theoretical calculations showed that the dimerization of monomer **4A** is energetically favorable ( $\Delta E = -4.9$  kcal mol<sup>−1</sup>), but entropy makes the process thermodynamically unfavorable at 25 °C ( $\Delta G^\circ = 7.2$  kcal mol<sup>−1</sup>). Similar conversions have been observed in other systems and, as expected, dimerization of the monomeric complex (**4**) in THF has not been observed.<sup>31</sup>

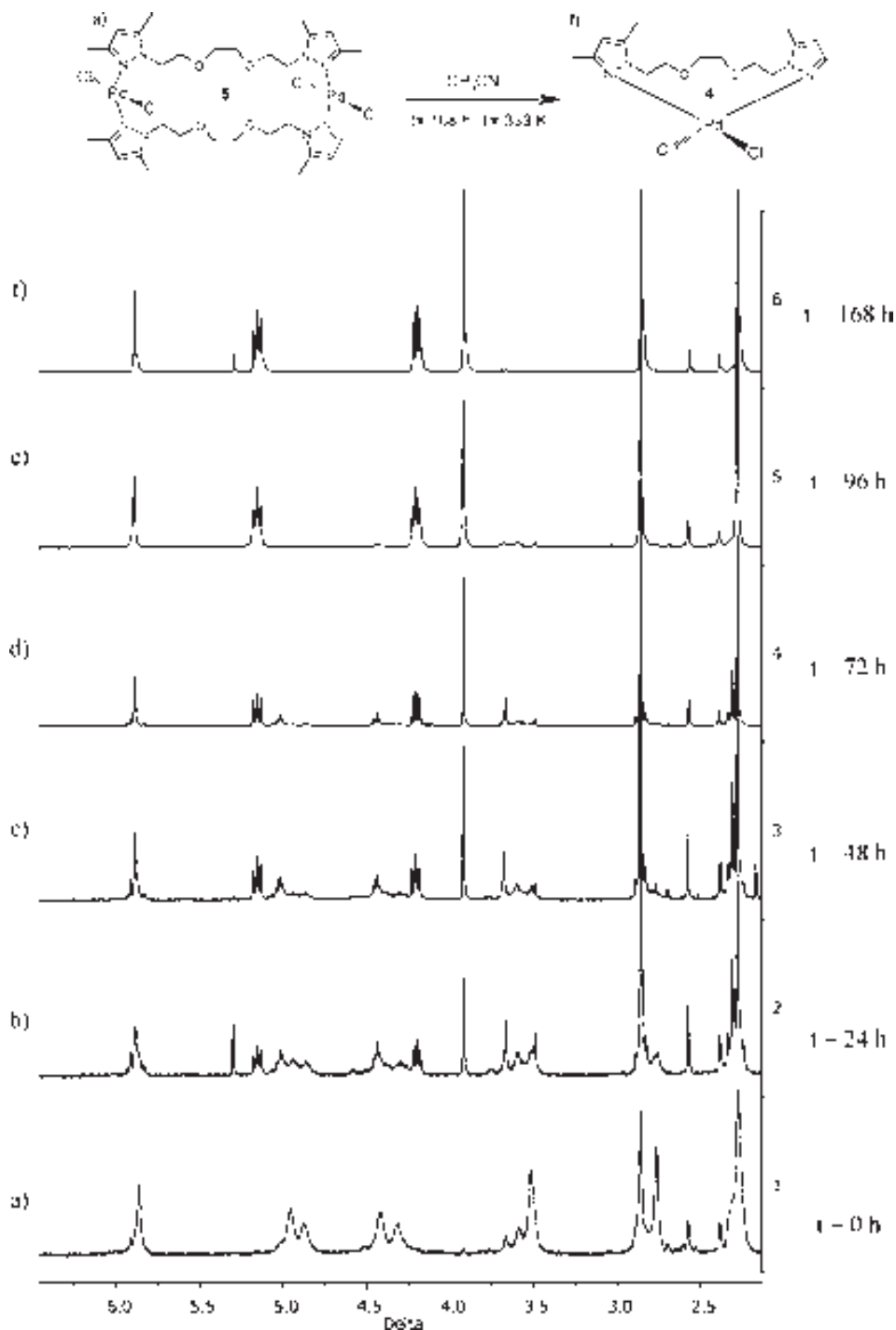
## Conclusion

A series of Zn<sup>II</sup> (**1**), Cd<sup>II</sup> (**2**), Hg<sup>II</sup> (**3**), Pd<sup>II</sup> (**4** and **5**), Pt<sup>II</sup> (**6**), and Ni<sup>II</sup> (**7**) complexes with the new hybrid pyrazole ligand, 1,8-bis(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-3,6-dioxaoctane, (**L**) have been successfully synthesized and characterized. Heteronuclear magnetic resonance (<sup>113</sup>Cd{<sup>1</sup>H}, <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H}, and <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H}) spectroscopy was useful to find out the geometry and the coordination environment of the metallic center of complexes **2**, **3**, and **6**. Moreover, monomeric and dimeric compounds of Pd<sup>II</sup> (**4** and **5**) have been characterized in solution through diffusion NMR studies. It has been observed that the dimeric complex is converted into the corresponding monomer in an acetonitrile reflux, thus indicating that the latter is thermodynamically more stable than the dimer.

The versatility of **L** is demonstrated because of the denticity of the ligand is found to vary from *NN*-bidentate (chelate or bridge) to *NOON*-tetradentate (equatorial or axial) as confirmed in the solid state by single-crystal X-ray diffraction studies. Moreover, the ligand is also found to accommodate a range of metal coordination geometries (tetrahedral,

(30) Suzuki, K.; Kawano, M.; Fujita, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2819–2822.

(31) (a) Hollyday, B. J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043. (b) Farrell, J. R.; Eisenberg, A. H.; Mirkin, C. A.; Guzei, I. A.; Liable-Sands, L. M.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L.; Stern, C. L. *Organometallics* **1999**, *18*, 4856–4868.



**Figure 7.** Monitoring by  $^1\text{H}$  NMR, of conversion of dimeric complex **5** to the corresponding monomeric complex **4** in  $\text{CH}_3\text{CN}$  at 333 K during 168 h (a–f).

*cis/trans*-square planar, or octahedral) and nuclearity (monomer or dimer), as a consequence of the coordination requirement of the metals, the reaction conditions, and the variety of the donor atoms. Such characteristics of **L** have considerable merits for their use in catalysis. Current work is focused on exploring the potential of some of these complexes as catalysts for the Heck reaction.

### Experimental Section

**General Procedures.** Unless otherwise noted, all reactions and manipulations were carried out under an atmosphere of dry nitrogen using vacuum line and standard Schlenk techniques.

All solvents were dried and distilled according to standard procedures and stored under nitrogen.<sup>32</sup> Samples of  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  were prepared as described in the literature.<sup>10</sup>

**Instrumentation.** Melting points were measured on an Electrothermal 1A8104 melting point apparatus. Elemental analyses (C, H, and N) were carried out by the staff of Chemical Analyses Service of the Universitat Autònoma de Barcelona on a Eurovector 3011 instrument. Conductivity measurements were performed at RT in  $10^{-3}$  M methanol or acetone solutions, employing a CyberScan CON 500 (Eutech instrument) conductimeter.

(32) Armarego, W. L. F.; Perrin, D. *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1996.

Infrared spectra were run on a Perkin-Elmer FT spectrophotometer, series 2000  $\text{cm}^{-1}$  as KBr pellets or polyethylene films in the range 4000–150  $\text{cm}^{-1}$ . Electronic spectra were run on a Kontron-Uvikon 860 in methanol between 750 and 350 nm.  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR, HSQC, COSY, and NOESY spectra were recorded on a Bruker AVANCE 250 MHz NMR spectrometer in  $\text{CDCl}_3$  solutions at RT. 1D  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{113}\text{Cd}\{^1\text{H}\}$ , and  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were recorded on a DPX-360 Bruker spectrometer equipped with a 5 mm broadband probe. All spectra were recorded at 298 K in  $\text{CDCl}_3$  ( $^{195}\text{Pt}$ ) or  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^{113}\text{Cd}$  and  $^{199}\text{Hg}$ ), using a recycle time of 0.01 s ( $^{195}\text{Pt}$ ) or 1 s ( $^{113}\text{Cd}$  and  $^{199}\text{Hg}$ ). Spectra were processed with a line broadening of 1 Hz prior to Fourier Transformation and externally referenced to aqueous solutions of  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , 0.1 M  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  and 0.1 M of  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  in  $\text{D}_2\text{O}$ .<sup>27</sup> NMR diffusion experiments were carried out at 298 K in  $\text{CD}_3\text{CN}$  on a 500 MHz AVANCE spectrometer equipped with a 5 mm TCI cryoprobe. Self-diffusion experiments were performed using the compensated BPLED pulse sequence<sup>33</sup> to avoid unwanted convection effects, using a diffusion time of 150 ms and a LED delay of 5 ms. For each experiment, sine-shaped pulsed-field gradients with a duration of 1.5 ms followed by a recovery delay of 100  $\mu\text{s}$  were incremented from 2% to 95% of the maximum strength in 16 equally spaced steps. Diffusion coefficients were obtained by measuring the slope in the following linear relationship:  $\ln(A_g/A_o) = -\gamma^2 g^2 \delta^2 (4\Delta - \delta)D$ ; where  $A_g$  and  $A_o$  are the signal intensities in the presence and absence of pulsed field gradient (PFG), respectively,  $\gamma$  is the gyromagnetic ratio ( $\text{rad s g}^{-1}$ ),  $g$  is the strength of the diffusion gradients ( $\text{G cm}^{-1}$ ),  $D$  is the diffusion coefficient of the observed spins ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $\delta$  is the length of the diffusion gradient (s), and  $\Delta$  is the time separation between the leading edges of the two diffusion pulsed gradients (s). All chemical shifts values ( $\delta$ ) are given in ppm. Electrospray mass spectra were obtained with an Esquire 3000 ion trap mass spectrometer from Bruker Daltonics.

**Synthesis of Ligand L.** A solution of 2.90 g (0.030 mol) of 3,5-dimethylpyrazole in 50 mL of THF was slowly added to a suspension of 0.80 g (0.033 mol) of NaH in 10 mL of THF. The solution was stirred at 60 °C for 2 h. To the resulting solution was added dropwise with stirring a solution of 2.82 g (0.015 mol) of 1,2-bis(2-chloroethoxy)ethane in 10 mL of THF. The resulting mixture was allowed to stir for 12 h at 60 °C. After cooling to RT, 10 mL of water was added dropwise to destroy excess NaH. The solvents were then evaporated under reduced pressure. The residue was taken up in water (40 mL) and extracted with chloroform (3  $\times$  50 mL). The chloroform layers were dried with anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and evaporated to give a white solid.

**L.** Yield: 86% (3.97 g). mp 57.3–58.2 °C.  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ : Anal. Calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ : C, 62.72; H, 8.55; N, 18.29. Found: C, 62.92; H, 8.28; N, 18.14. MS  $m/z$  (%) = 329.1 (100%)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3121  $[\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}]$ , 2960, 2880  $[\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{al}}]$ , 1551  $[\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}]$ , 1430  $[(\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}]$ , 1087  $[\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})]$ , 781, 769  $[\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}]$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$  solution, 250 MHz):  $\delta$  5.73 (s, 2H,  $\text{CH}(\text{pz})$ ), 4.08 (t, 4H,  $^3J = 5.7$  Hz,  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.73 (t, 4H,  $^3J = 5.7$  Hz,  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.44 (s, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.21 (s, 6H,  $\text{CH}_3(\text{pz})$ ), 2.19 (s, 6H,  $\text{CH}_3(\text{pz})$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$  solution, 63 MHz):  $\delta$  147.6 (pz-C), 139.9 (pz-C), 104.8 ( $\text{CH}(\text{pz})$ ), 70.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.4 ( $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 48.5 ( $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 13.5 ( $\text{CH}_3(\text{pz})$ ), 11.1 ( $\text{CH}_3(\text{pz})$ ) ppm.

**Synthesis of Complexes  $[\text{MCl}_2(\text{L})]$  ( $\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}$  (1),  $\text{Cd}^{\text{II}}$  (2),  $\text{Hg}^{\text{II}}$  (3)).** An absolute ethanol solution (10 mL) of the L ligand (0.225 g, 0.73 mmol) was added to an absolute ethanol solution (20 mL) of  $\text{ZnCl}_2$  (0.100 g, 0.73 mmol) for 1,  $\text{CdCl}_2$  (0.134 g, 0.73 mmol) for 2, or  $\text{HgCl}_2$  (0.199 g, 0.73 mmol) for 3, and 4 mL of triethyl orthoformate (for dehydration purposes). The resulting

solution was allowed to stir for 2 h at RT. The solvent was removed in vacuo to yield a white solid in all cases, which was filtered off, washed twice with 5 mL of diethyl ether and dried in vacuum.

**1.** Yield: 78% (0.254 g). Anal. Calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ : C, 43.41; H, 5.92; N, 12.66. Found: C, 43.40; H, 5.85; N, 12.62. Conductivity ( $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ,  $1.12 \cdot 10^{-3}$  M in MeOH): 37.2. MS  $m/z$  (%) = 407.0 (100%)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3125  $[\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}]$ , 2966, 2875  $[\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{al}}]$ , 1553  $[(\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}]$ , 1423  $[(\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}]$ , 1115  $[\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})]$ , 827  $[\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}]$ . (Polyethylene,  $\text{cm}^{-1}$ ): 485  $[\nu(\text{Zn}-\text{N})]$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$  solution, 250 MHz):  $\delta$  5.95 (s, 2H,  $\text{CH}(\text{pz})$ ), 4.57 (m, 4H,  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.98 (m, 4H,  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.73 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.41 (s, 6H,  $\text{CH}_3(\text{pz})$ ), 2.30 (s, 6H,  $\text{CH}_3(\text{pz})$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$  solution, 63 MHz):  $\delta$  153.6 (pz-C), 141.1 (pz-C), 107.8 ( $\text{CH}(\text{pz})$ ), 71.1 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.3 ( $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 48.3 ( $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3(\text{pz})$ ), 11.6 ( $\text{CH}_3(\text{pz})$ ) ppm.

**2.** Yield: 89% (0.319 g). Anal. Calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Cd}$ : C, 39.24; H, 5.35; N, 11.44. Found: C, 39.17; H, 5.55; N, 11.31. Conductivity ( $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ,  $1.15 \cdot 10^{-3}$  M in MeOH): 27.8. MS  $m/z$  (%) = 454.3 (100%)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3125  $[\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}]$ , 2971, 2878  $[\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{al}}]$ , 1554  $[(\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}]$ , 1468  $[(\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}]$ , 1097  $[\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})]$ , 825  $[\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}]$ . (Polyethylene,  $\text{cm}^{-1}$ ): 492  $[\nu(\text{Cd}-\text{N})]$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$  solution, 250 MHz):  $\delta$  5.78 (s, 2H,  $\text{CH}(\text{pz})$ ), 4.17 (t, 4H,  $^3J = 5.6$  Hz,  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.76 (t, 4H,  $^3J = 5.6$  Hz,  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.48 (s, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.22 (s, 12H,  $\text{CH}_3(\text{pz})$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$  solution, 63 MHz):  $\delta$  149.1 (pz-C), 142.3 (pz-C), 105.1 ( $\text{CH}(\text{pz})$ ), 69.8 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 69.4 ( $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 47.7 ( $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 12.2 ( $\text{CH}_3(\text{pz})$ ), 10.1 ( $\text{CH}_3(\text{pz})$ ) ppm.  $^{113}\text{Cd}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$  solution, 88.12 MHz):  $\delta$  50.3 ppm.

**3.** Yield: 93% (0.394 g). Anal. Calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Hg}$ : C, 33.25; H, 4.53; N, 9.69. Found: C, 33.13; H, 4.58; N, 9.45. Conductivity ( $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ,  $1.17 \cdot 10^{-3}$  M in MeOH): 21.4. MS  $m/z$  (%) = 543.2 (100%)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3129  $[\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}]$ , 2915, 2863  $[\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{al}}]$ , 1550  $[(\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}]$ , 1468  $[(\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}]$ , 1109  $[\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})]$ , 805  $[\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}]$ . (Polyethylene,  $\text{cm}^{-1}$ ): 487  $[\nu(\text{Hg}-\text{N})]$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$  solution, 250 MHz):  $\delta$  5.92 (s, 2H,  $\text{CH}(\text{pz})$ ), 4.43 (t, 4H,  $^3J = 5.8$  Hz,  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.85 (t, 4H,  $^3J = 5.8$  Hz,  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.68 (s, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.34 (s, 6H,  $\text{CH}_3(\text{pz})$ ), 2.29s, 6H,  $\text{CH}_3(\text{pz})$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$  solution, 63 MHz):  $\delta$  148.9 (pz-C), 142.4 (pz-C), 106.2 ( $\text{CH}(\text{pz})$ ), 71.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 71.3 ( $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 46.3 ( $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 13.5 ( $\text{CH}_3(\text{pz})$ ), 11.2 ( $\text{CH}_3(\text{pz})$ ) ppm.  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$  solution, 64.43 MHz):  $\delta$  -1373 ppm.

**Synthesis of Complexes  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$  (4) and  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]_2$  (5).** A  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution (20 mL) for 4 or a THF solution (20 mL) for 5 of  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (70 mg, 0.270 mmol) was added to a  $\text{CH}_3\text{CN}$  solution (5 mL) (4) or to a THF solution (5 mL) (5) of the L ligand (83 mg, 0.270 mmol), and the resulting solution was allowed to stir for 36 h at 60 °C (4) or 12 h at RT (5). The solvent was removed in vacuo to yield a yellow solid, which was filtered off, washed with 10 mL of diethyl ether and dried in vacuum.

**4.** Yield: 75% (0.098 g). Anal. Calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$ : C, 39.73; H, 5.42; N, 11.58. Found: C, 39.72; H, 5.31; N, 11.29. Conductivity ( $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ,  $1.17 \cdot 10^{-3}$  M in MeOH): 46.9. MS  $m/z$  (%) = 447.0 (100%)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 507.0 (18%)  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3129  $[\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ar}}]$ , 2954, 2855  $[\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{al}}]$ , 1556  $[(\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}]$ , 1423  $[(\delta(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{C}=\text{N}))_{\text{ar}}]$ , 1117  $[\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})]$ , 794  $[\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}]$ . (Polyethylene,  $\text{cm}^{-1}$ ): 491  $[\nu(\text{Pd}-\text{N})]$ , 347  $[\nu(\text{Pd}-\text{Cl})]$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$  solution, 250 MHz):  $\delta$  5.89 (s, 2H,  $\text{CH}(\text{pz})$ ), 5.16 (t, 4H,  $^3J = 8.1$  Hz,  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.20 (t, 4H,  $^3J = 8.1$  Hz,  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.92 (s, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.86 (s, 6H,  $\text{CH}_3(\text{pz})$ ), 2.28 (s, 6H,  $\text{CH}_3(\text{pz})$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$  solution, 63 MHz):  $\delta$  150.6

(pz-C), 143.3 (pz-C), 108.0 (CH(pz)), 70.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 68.2 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 49.3 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 15.1 (CH<sub>3</sub>(pz)), 11.9 (CH<sub>3</sub>(pz)) ppm.

**5.** Yield: 79% (0.104 g). Anal. Calcd for C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>: C, 39.73; H, 5.42; N, 11.58. Found: C, 39.59; H, 5.57; N, 11.45. Conductivity (S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, 1.04 × 10<sup>-3</sup> M in MeOH): 30.4. MS *m/z* (%) = 988.9 (62%) [M+Na]<sup>+</sup>, 933.0 (100%) [M-Cl]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3130 [ν(C-H)<sub>ar</sub>], 2919, 2868 [ν(C-H)<sub>al</sub>], 1556 [(ν(C=C), ν(C=N))<sub>ar</sub>], 1423 [(δ(C=C), δ(C=N))<sub>ar</sub>], 1111 [ν(C-O-C)], 800 [δ(C-H)<sub>oop</sub>]. (Polyethylene, cm<sup>-1</sup>): 496 [ν(Pd-N)], 352 [ν(Pd-Cl)]. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 250 MHz): δ 5.87 (s, 2H, CH(pz)), 4.96 (m, 4H, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.42 (m, 4H, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.52 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.86 (m, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.25 (m, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 63 MHz): δ 150.5 (pz-C), 145.0 (pz-C), 107.7 (CH(pz)), 70.9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 69.6 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 50.2 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 15.2 (CH<sub>3</sub>(pz)), 12.2 (CH<sub>3</sub>(pz)) ppm.

**Synthesis of Complex [PtCl<sub>2</sub>(L)] (6).** To a solution of K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (70 mg, 0.170 mmol) in 10 mL of distilled water was added 103 mg (0.170 mmol) of the L ligand suspended in 10 mL of the same solvent. The resulting solution was refluxed for 2 h. The aqueous phase was extracted twice with 10 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Water was removed under reduced pressure yielding a yellow solid.

**6.** Yield: 21% (0.020 g). Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pt: C, 33.57; H, 4.58; N, 9.79. Found: C, 33.45; H, 4.69; N, 10.01. Conductivity (S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, 1.04 × 10<sup>-3</sup> M in MeOH): 35.3. MS *m/z* (%) = 595.1 (100%) [M+Na]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3128 [ν(C-H)<sub>ar</sub>], 2920, 2878 [ν(C-H)<sub>al</sub>], 1556 [(ν(C=C), ν(C=N))<sub>ar</sub>], 1422 [(δ(C=C), δ(C=N))<sub>ar</sub>], 1114 [ν(C-O-C)], 798 [δ(C-H)<sub>oop</sub>]. (Polyethylene, cm<sup>-1</sup>): 512 [ν(Pt-N)], 340, 328 [ν(Pt-Cl)]. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 250 MHz): δ 5.90 (s, 2H, CH(pz)), 5.10 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.16 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.88 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.79 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 63 MHz): δ 150.1 (pz-C), 144.2 (pz-C), 107.3 (CH(pz)), 70.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 69.4 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 48.9 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 15.2 (CH<sub>3</sub>(pz)), 12.9 (CH<sub>3</sub>(pz)) ppm. <sup>195</sup>Pt-<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 77.42 MHz): δ -2208 ppm.

**Synthesis of Complex [NiCl<sub>2</sub>(L)] (7).** An absolute ethanol solution (10 mL) of the L ligand (0.277 g, 0.90 mmol) was added to an absolute ethanol solution (20 mL) of NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.117 g, 0.90 mmol), and 4 mL of triethyl orthoformate (for dehydration purposes). The resulting solution was allowed to stir for 24 h at RT. The solvent was removed to yield a green solid, which was filtered off, washed twice with 5 mL of diethyl ether and dried in vacuum.

**7.** Yield: 75% (0.296 g). Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ni: C, 44.08; H, 6.01; N, 12.85. Found: C, 44.17; H, 5.89; N, 12.93. Conductivity (S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, 1.08 × 10<sup>-3</sup> M in MeOH): 187.0; (1.14 × 10<sup>-3</sup> M in acetone): 29.5. MS *m/z* (%) = 399.1 (100%) [M-Cl]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3128 [ν(C-H)<sub>ar</sub>], 2932, 2891 [ν(C-H)<sub>al</sub>], 1554 [(ν(C=C), ν(C=N))<sub>ar</sub>], 1465 [(δ(C=C), δ(C=N))<sub>ar</sub>], 1121 [ν(C-O-C)], 783 [δ(C-H)<sub>oop</sub>]. (Polyethylene, cm<sup>-1</sup>): 478 [ν(Ni-N)]. UV-vis (1.22 × 10<sup>-5</sup> M in MeOH), λ(ε): 677(12), 581(17) nm; (1.14 × 10<sup>-3</sup> M in acetone), λ(ε): 681(13), 595(21) nm.

**X-ray Crystal Structure Analyses of Complexes 1, 2, 4, 6, and 7.** Suitable crystals for X-ray diffraction were obtained through crystallization from a diethyl ether/dichloromethane (1:1) mixture (compounds 1, 2, and 4) or from a THF/dichloromethane (1:1) mixture (compounds 6 and 7).

A prismatic crystal was selected and mounted on a MAR345 diffractometer with an image plate detector. Unit-cell parameters were determined from 904 reflections for 1, 825 reflections for 2, 163 reflections for 4, 426 reflections for 6, and 403

reflections for 7, (3° < θ < 31°) and refined by least-squares method.

Intensities were collected with graphite monochromatized Mo Kα radiation. For 1, 24866 reflections were measured in the range 2.73° ≤ θ ≤ 32.51°, of which 3557 were non-equivalent by symmetry (R<sub>int</sub>(on I) = 0.035). A total of 1477 reflections were assumed as observed applying the condition I ≥ 2σ(I). For 2, 14224 reflections were measured in the range 2.87° ≤ θ ≤ 30.23°, of which 2204 were non-equivalent by symmetry (R<sub>int</sub>(on I) = 0.039). A total of 2149 reflections were assumed as observed applying the condition I ≥ 2σ(I). For 4, 23062 reflections were measured in the range 2.70° ≤ θ ≤ 32.33°, of which 6639 were non-equivalent by symmetry (R<sub>int</sub>(on I) = 0.057). A total of 4086 reflections were assumed as observed applying the condition I ≥ 2σ(I). For 6, 23600 reflections were measured in the range 2.64° ≤ θ ≤ 32.25°, of which 7037 were non-equivalent by symmetry (R<sub>int</sub>(on I) = 0.067). A total of 4955 reflections were assumed as observed applying the condition I ≥ 2σ(I). For 7, 10442 reflections were measured in the range 2.59° ≤ θ ≤ 32.38°, of which 5410 were non-equivalent by symmetry (R<sub>int</sub>(on I) = 0.038). A total of 5324 reflections were assumed as observed applying the condition I ≥ 2σ(I). Lorentz-polarization but no absorption corrections were made.

The structures were solved by Direct methods, using SHELXS computer program (SHELXS-97)<sup>34</sup> and refined by full matrix least-squares method with SHELXL-97<sup>35</sup> computer program using 24866 reflections for 1, 14224 reflections for 2, 23062 reflections for 4, 23600 reflections for 6, and 10442 reflections for 7 (very negative intensities were not assumed). The function minimized was ∑||F<sub>o</sub>|<sup>2</sup> - |F<sub>c</sub>|<sup>2</sup>|<sup>2</sup>, where for 1, w = [σ<sup>2</sup>(I) + 0.0406P<sup>2</sup>]<sup>-1</sup>, for 2, w = [σ<sup>2</sup>(I) + (0.0827P)<sup>2</sup> + 0.2235P]<sup>-1</sup>, for 4, w = [σ<sup>2</sup>(I) + (0.0252P)<sup>2</sup>]<sup>-1</sup>, for 6, w = [σ<sup>2</sup>(I) + (0.0746P<sup>2</sup>)]<sup>-1</sup>, and for 7, w = [σ<sup>2</sup>(I) + (0.0515P)<sup>2</sup> + 0.4235P]<sup>-1</sup>, and P = (|F<sub>o</sub>|<sup>2</sup> + 2|F<sub>c</sub>|<sup>2</sup>)/3 for all the structures. For 1, 2, and 6 all H atoms were computed and refined, using a riding model, with an isotropic temperature factor equal to 1.2 times of the atom which are linked. For 4 and 7, 10 H (4) or 4 H (7) atoms were located from a difference synthesis and refined with an isotropic temperature factor equal to 1.2(4) or 1.5 (5) times of the atom which are linked. For both structures, 26 H atoms were computed and refined, using a riding model, with an overall isotropic temperature factor equal to 1.2 times of the atom which are linked.

The final R(F) factor and R<sub>w</sub>(F<sup>2</sup>) values as well as the number of parameters refined and other details concerning the refinement of the crystal structures are gathered in Table 3 and Table 4. CCDC 725389 (1), CCDC 725390 (2), CCDC 725391 (4), CCDC 725392 (6), and CCDC 725393 (7) contain 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/datarequest/cif.

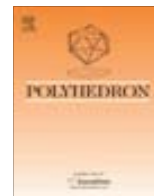
**Acknowledgment.** This work has been financially supported by the Spanish Ministry of Culture and Education (Projects CTQ2007-63913) and by Generalitat de Catalunya (a grant to M.G.).

**Supporting Information Available:** <sup>1</sup>H NMR spectrum (250 MHz, 298 K, TMS) in CDCl<sub>3</sub> of complex 1 (Zn<sup>II</sup>), complex 2 (Cd<sup>II</sup>), and L ligand. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

(34) Sheldrick, G. M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

(35) Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.





## Synthesis, characterization and crystal structure of a novel two-dimensional network formed by the reaction of a pyrazole ligand with nickel(II) ions

Miguel Guerrero<sup>a</sup>, Josefina Pons<sup>a,\*</sup>, Mercè Font-Bardia<sup>b</sup>, Teresa Calvet<sup>b</sup>, Josep Ros<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain

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

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 16 October 2009

Accepted 16 November 2009

Available online 26 November 2009

#### Keywords:

Nickel(II) complex

3,5-Dimethylpyrazole ligand

Supramolecular structure

### ABSTRACT

A new supramolecular complex,  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Hdmpz = 3,5-dimethylpyrazole), has been synthesized and characterized by elemental analyses, mass spectrometry, conductivity measurements, IR and UV–Vis spectroscopies. The behavior of the complex in different solvents is described. The complex has also been characterized crystallographically: the Ni(II) atom is surrounded by two Cl atoms, two N atoms from Hdmpz and two molecules of water to attain a pseudo octahedral structure. All the ligands are *trans*-orientated. In this structure, intermolecular interactions have been identified and studied. Extended structure analyses revealed a novel two-dimensional network in the (1 0 0) plane formed by intermolecular O–H...Cl and N–H...Cl hydrogen bonding interactions.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

The study of molecular crystals, which consist of organic molecules or coordination complexes assembled in the solid-state as a consequence of non-covalent interactions, is a developing field of research [1] which has received enormous attention in recent years due to the potential application of molecular crystals in diverse areas such as electrical conductivity [2], magnetism [3], host–guest chemistry [4] and molecular separation [5]. Among the non-covalent interactions, hydrogen bonding is the major cohesive force in supramolecular aggregation (it combines directionality, selectivity and strength) and it plays a most important role in chemistry, biology and material science [6].

Although most of the research in crystal engineering has been performed in the field of organic chemistry, the use of coordination complexes as building blocks allows compounds with novel solid-state properties to be obtained. Thus, organometallic crystal engineering has become a rapidly developing research field [7]. Moreover, in the past decade, organometallic nickel complexes have gained an enormous interest. One of the reasons is their success as effective catalysts in olefin polymerization [8]. They were found to have attractive characteristics compared with early transition metal counterparts [9]. Associated with this development, an increasing interest in the fundamental investigation of structures, spectroscopic and electrochemical properties of such organonickel complexes can be stated [10].

The framework structures of coordination complexes are primarily dependent upon the coordination preferences of the central metal ions and the functionality of the ligands. However, their research remains a great challenge for chemists due to the difficulty of controlling the extended structures or the coordination modes of the individual components. Intelligent use of ligands and the selection of the metal centre are therefore the main keys to intriguing and useful supramolecular materials.

Pyrazole-type heterocycles ligands are a class of good candidates in this respect because they effectively incorporate a nitrogen moiety for coordination with metal ions, and a non-coordinating pyrazole nitrogen atom (N–H) which, in most cases, acts as a hydrogen bond donor in the formed coordination compounds [11]. Furthermore, substitution at carbons adjacent to the nitrogen atoms is particularly straightforward to achieve, and can strongly affect the steric environment around the N-donor atoms and any metal ions coordinated to them. Thus, pyrazoles represent a good choice for designing new structures sustained by coordinate [12] and hydrogen bonds [13]. Such ligands have been intensively developed over many years [14] and have been thoroughly reviewed [15]. Nevertheless, the use of pyrazolyl complexes for self-assembly in extended arrays is still scarce in literature [16]. Recently, in our research group we have studied the reactivity of the pyrazole (Hpz) and 3,5-dimethylpyrazole (Hdmpz) ligands towards Pd(II) and Pt(II), respectively [17].

In this work, we report a novel two-dimensional network with octahedral 3,5-dimethylpyrazole nickel(II) complexes. We describe the synthesis and characterization, the solution behavior and the solid-state structure of  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . We also describe the extended structure and the X–H...Cl (X = N or O) intermolecular

\* Corresponding author. Fax: +34 93 581 31 01.

E-mail address: [Josefina.Pons@uab.es](mailto:Josefina.Pons@uab.es) (J. Pons).

contacts, and thus the self-assembly of the complex via intermolecular hydrogen bonds involving the heterocycle N–H group has been demonstrated.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and methods

Elemental analyses (C, H and N) were carried out by the staff of the Chemical Analyses Service of the Universitat Autònoma de Barcelona on a Eurovector 3011 instrument. Conductivity measurements were performed at room temperature (r.t.) in  $10^{-3}$  M methanol or acetone solutions, employing a CyberScan CON 500 (Euthech instrument) conductimeter. Infrared spectra were run on a Perkin Elmer FT spectrophotometer, series 2000  $\text{cm}^{-1}$  as KBr pellets or polyethylene films in the range 4000–150  $\text{cm}^{-1}$ . Electronic spectra were run on a Kontron-Uvikon 860 in methanol or acetone between 750 and 350 nm. Electrospray mass spectra were obtained with an Esquire 3000 ion trap mass spectrometer from Bruker Daltonics.

### 2.2. Synthesis

An absolute ethanol solution (10 ml) of the 3,5-dimethylpyrazole ligand (0.425 g, 4.42 mmol) was added to an absolute ethanol solution (20 ml) of  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.525 g, 2.21 mmol). The resulting solution was allowed to stir for 24 h at room temperature. The solvent was removed to yield a green solid, which was filtered off, washed twice with 5 ml of diethyl ether and dried in vacuum. (Yield: 86%). *Anal. Calc.* for  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{NiO}_2$ : C, 33.56; H, 5.63; N, 15.65. Found: C, 33.23; H, 5.90; N, 15.76%. *ESI*<sup>+</sup>-MS in methanol: *m/z* (%) = 381.1 (67%,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ); 285.0 (100%,  $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}]^+$ ). *ESI*<sup>+</sup>-MS in acetone: *m/z* (%) = 345.0 (100%,  $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}+\text{Na}]^+$ ). Conductivity ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ,  $1.06 \times 10^{-3}$  M in methanol): 171; ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ,  $1.18 \times 10^{-3}$  M in acetone): 14. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O}-\text{H})$  3257;  $\nu(\text{N}-\text{H})$  3142, 3113;  $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{al}}$  2925;  $\delta(\text{O}-\text{H})$  1612; ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ) 1570; ( $\delta(\text{C}=\text{C})$ ,  $\delta(\text{C}=\text{N})$ ) 1420;  $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{oop}}$  787. IR (polyethylene,  $\text{cm}^{-1}$ ): ( $\nu(\text{Ni}-\text{N})$ ,  $\nu(\text{Ni}-\text{O})$ ) 462, 427;  $\nu(\text{Ni}-\text{Cl})$  299. UV-Vis: ( $1.10 \times 10^{-3}$  M in methanol),  $\lambda(\epsilon)$ : 682(30), 412(91) nm; ( $1.15 \times 10^{-3}$  M in acetone),  $\lambda(\epsilon)$ : 568(24), 553(21) nm.

### 2.3. Crystallography

Green suitable crystals for X-ray diffraction experiments of complex  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  were obtained through crystallization from a ethanol/diethyl ether (1:1) mixture. Structural measurements were performed on a MAR345 diffractometer with an image plate detector. Intensities were collected with graphite monochromatized Mo  $K\alpha$  radiation. Unit-cell parameters were determined from 168 reflections ( $3 \leq \theta \leq 31^\circ$ ) and refined by least-squares method. About 7977 reflections were measured in the range  $2.88 \leq \theta \leq 32.42$  ( $R_{\text{int}}(I) = 0.038$ ). About 1962 reflections were assumed as observed applying the condition  $[I > 2\sigma(I)]$ . Lorentz polarization but no absorption corrections were made. The structure was solved by direct methods and refined with the full-matrix least-squares technique using *SHELXS-97* and *SHELXL-97* programs [18]. 2H atoms were located from a difference synthesis and refined with an overall isotropic temperature factor and 7H 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 to which they are linked. The final  $R(F)$  and  $R_w(F)$  values as well as the number of parameters refined and other details concerning the refinement of the crystal structure are summarized in Table 1.

**Table 1**

Crystallographic data for  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

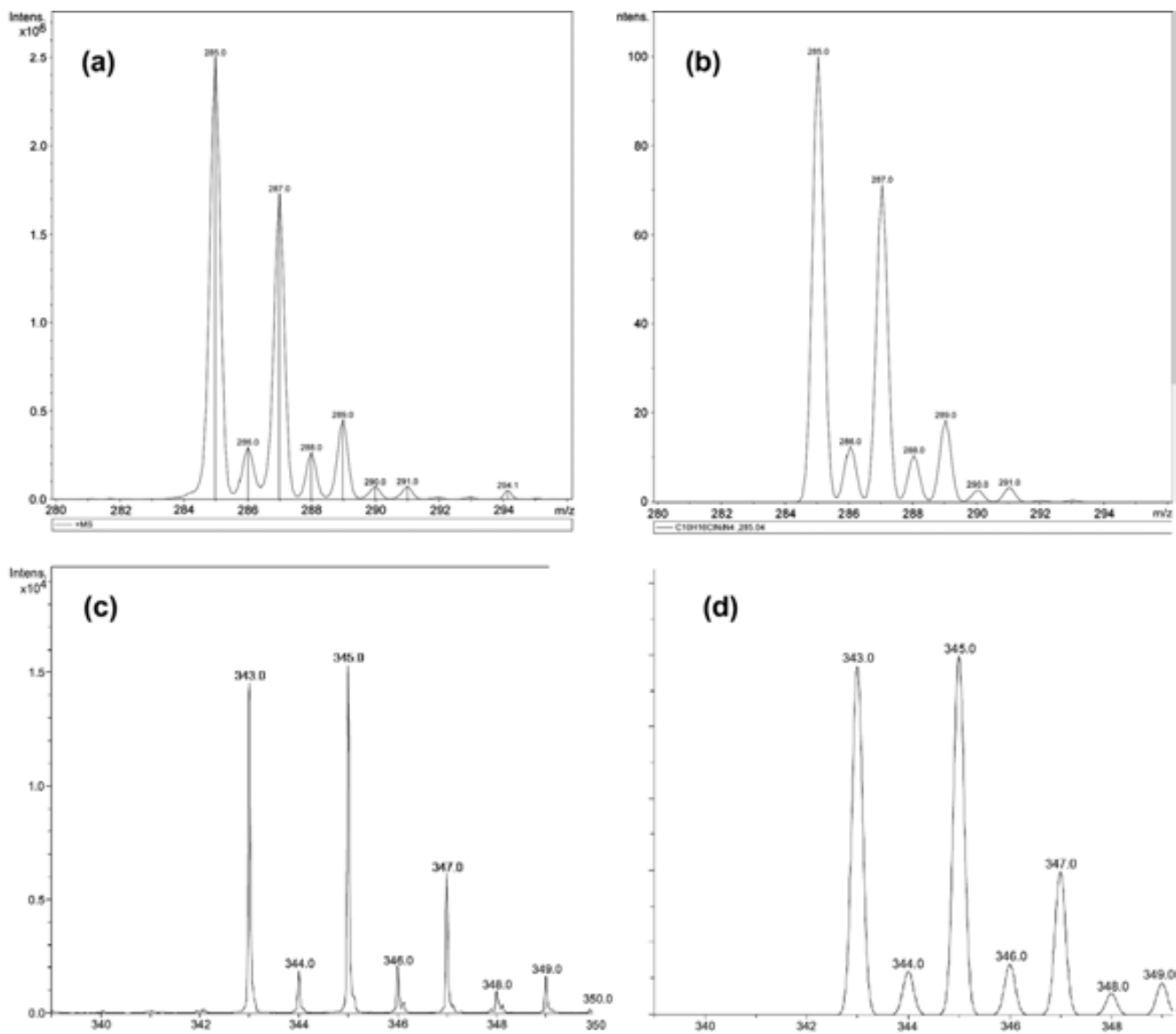
	$[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
Molecular formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$
Formula weigh	357.91
<i>T</i> (K)	293(2)
Wavelength (Å)	0.71073
System, space group	monoclinic, $P2_1/c$
<i>Unit-cell dimensions</i>	
<i>a</i> (Å)	10.801(7)
<i>b</i> (Å)	9.347(5)
<i>c</i> (Å)	7.871(7)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	92.11(4)
$\gamma$ (°)	90
<i>U</i> (Å <sup>3</sup> )	794.1(10)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.497
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.561
<i>F</i> (0 0 0)	372
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.2 × 0.1 × 0.1
<i>hkl</i> Ranges	$-16 \leq h \leq 16$ , $-13 \leq k \leq 11$ , $-11 \leq l \leq 11$
$2\theta$ Range (°)	2.88–32.42
Reflections collected/unique/ $[R_{\text{int}}]$	7977/2434, $[R_{\text{int}} = 0.0388]$
Completeness to $\theta$	99.0% ( $\theta = 25.00^\circ$ )
Absorption correction	empirical
Data/restraints/parameters	2434/19/102
Goodness-of-fit (GOF) on $F^2$	1.177
Final <i>R</i> indices $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0381$ , $wR_2 = 0.1225$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.0489$ , $wR_2 = 0.1294$
Largest difference in peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.541 and -0.447

## 3. Results and discussion

The reaction of 3,5-dimethylpyrazole (Hdmpz) with  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in absolute ethanol in a 1:2 M/L molar ratio for 24 h yields the green complex  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . This complex has been characterized by elemental analyses, mass spectrometry, conductivity measurements, IR and UV-Vis spectroscopies. In addition, a full supramolecular structure determination was performed.

The positive ionization spectra (*ESI*<sup>+</sup>-MS) in methanol gave two peaks at 381.1 and 285.0 (*m/z*), attributable to  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{Na}]^+$  and  $[\text{NiCl}(\text{Hdmpz})_2]^+$ , respectively. However, in acetone there was one peak at 345.0 (*m/z*), attributable to  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2 + \text{Na}]^+$ . The molecular peaks of the cations were observed with the same isotope distribution as the theoretical ones (Fig. 1).

The solution behavior of the Ni(II) complex was studied. Surprisingly, conductivity values in methanol are in agreement with the presence of a 1:2 electrolyte compound, since the reported value is between 160 and 220  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ . However, the conductivity value of the same complex in acetone is in agreement with a non-electrolyte complex (the reported value is lower than 100  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) [19]. Therefore, the electronic spectra of the complex were recorded in these two different solvents in order to study the geometry of the complex in solution. When the green complex  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  was dissolved in methanol, a pale green solution was obtained. However, a blue-violet solution was obtained when the green complex was dissolved in acetone. The spectrum in acetone shows two bands at 568 and 553 nm; and in methanol, it shows two bands at 682 and 412 nm. The presence of these d–d bands are assigned to the  ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$  and  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$  transitions, respectively, and suggest an octahedral geometry around Ni(II) in the complex [20]. All these observations probably indicate that methanol can induce a structural rearrangement of



**Fig. 1.** (a) ESI<sup>+</sup>-MS spectra in methanol of fragment [NiCl(Hdmpz)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> and (b) theoretical isotopic distribution. (c) ESI<sup>+</sup>-MS spectra in acetone of fragment [NiCl<sub>2</sub>(Hdmpz)<sub>2</sub> + Na]<sup>+</sup> and (d) theoretical isotopic distribution.

the complex and the chloride anions are dissociated from the nickel in solution. So, the local environment in methanol around Ni(II) is [NiN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> with two non-coordinate chloride anions, whereas in acetone the two chlorine atoms are coordinated to the metallic centre ([NiN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]). These observations are consistent with the above reported peaks in the positive ionization spectra. Moreover, this same solution behavior has been observed in our group with a similar complex, [NiCl<sub>2</sub>(L)] (L = 1,8-bis(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazole-1-yl)-3,6-dioxaoctane [21].

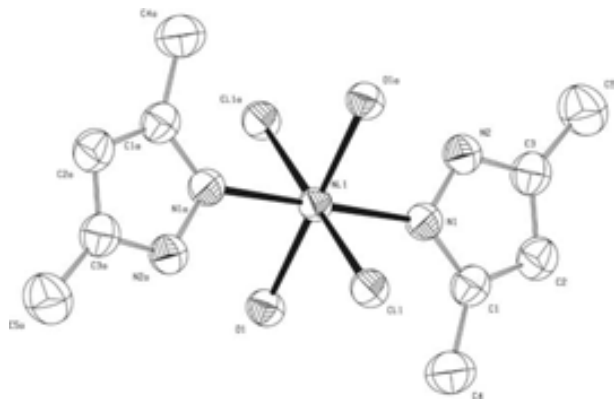
The presence of ν(NH) absorptions in the IR spectra at 3142 and 3113 cm<sup>-1</sup> probably indicate the existence of NH...Cl hydrogen bonds in this complex [22]. The observed shift of the ν(N-H) bands to a lower frequency with respect to free Hdmpz (3478 cm<sup>-1</sup>) has been considered by many authors as strong evidence of hydrogen bond formation in metal complexes of pyrazoles [22]. A strong and well-defined band at 3257 cm<sup>-1</sup> was also observed, which corresponds to ν(O-H) and is generally associated with coordinated water molecules [22]. The IR spectrum of the complex in the 600–100 cm<sup>-1</sup> region was also studied. Coordination of the ligands

to Ni(II) is confirmed with the presence of new bands between 462 and 427 cm<sup>-1</sup>, assignable to ν(Ni-N) [23] and ν(Ni-O) [24]. Moreover, the Ni(II) complex displays a well-defined band for ν(Ni-Cl) at 299 cm<sup>-1</sup> [25].

The solid-state structure of the complex was unequivocally determined by single-crystal X-ray diffraction. Selected distances and angles around the metal are listed in Table 2. Green suitable crystals were obtained through crystallization from an ethanol/diethyl ether (1:1) mixture of the complex. The compound [NiCl<sub>2</sub>(Hdmpz)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Fig. 2) is a mononuclear pseudo octahedral

**Table 2**  
Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for [NiCl<sub>2</sub>(Hdmpz)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

Ni-O(1)	2.089(2)	Ni-N(1)	2.100(2)
Ni-Cl(1)	2.4320(14)		
O(1)-Ni-N(1)	89.22(9)	N(1)-Ni-Cl(1)	90.43(4)
O(1)#-Ni-N(1)	90.78(9)	O(1)#-Ni-Cl(1)	88.84(3)
O(1)-Ni-Cl(1)	91.16(3)	N(1)-Ni-Cl(1)#	89.57(4)

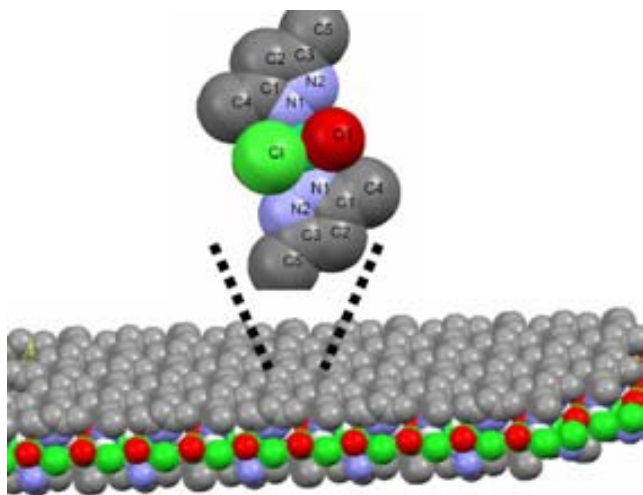


**Fig. 2.** ORTEP diagram of complex  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  showing all non-hydrogen atoms and the atom-numbering scheme; 50% probability displacement ellipsoids are shown.

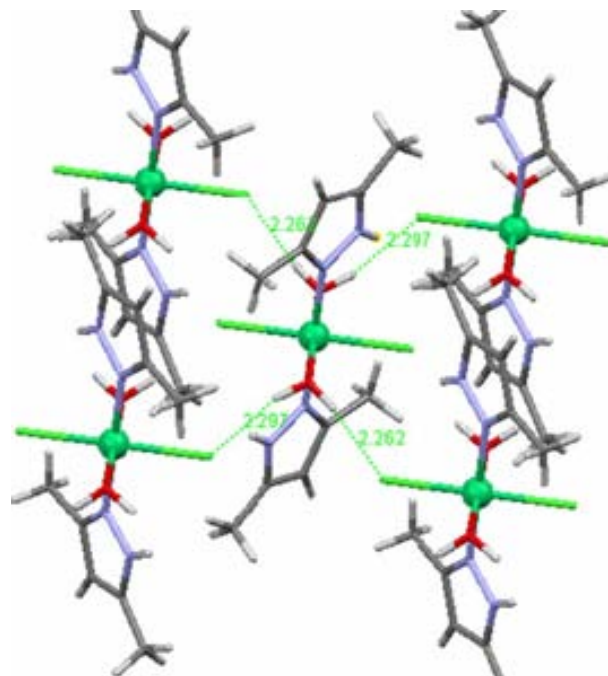
complex and the nickel(II) atom, lying on an inversion centre, is bound to two *trans*-pyrazolyl nitrogen atoms of the ligands Hdmpz ( $\text{Ni}-\text{N}_{\text{pz}}$  2.100(2) Å) and two *trans*-coordinated  $\text{H}_2\text{O}$  molecules ( $\text{Ni}-\text{OH}_2$  2.089(2) Å) forming the equatorial plane, and two *trans*-chlorine atoms ( $\text{Ni}-\text{Cl}$  2.4320(14) Å) in the axial positions. Each pair of mutually *trans*-Hdmpz groups are perfectly coplanar with each other (interplanar angle of  $0^\circ$ ) and almost perpendicular to the other pair of Hdmpz groups (interplanar angle of  $79.7(1)^\circ$ ). The distance between two consecutive nickel atoms is 6.110 Å.

The  $[\text{NiCl}_2\text{N}_2\text{O}_2]$  (terminal chlorine) core has already been found in the literature as a part of 38 crystal structures [26], but the  $[\text{NiCl}_2\text{N}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  core is only present in five complexes [27]. The values of  $\text{Ni}-\text{N}_{\text{pz}}$ ,  $\text{Ni}-\text{OH}_2$  and  $\text{Ni}-\text{Cl}$  bond distances can be regarded as normal compared to the distances found in the literature ( $\text{Ni}-\text{N}_{\text{pz}}$  between 2.056 and 2.115 Å [26],  $\text{Ni}-\text{OH}_2$  between 2.039 and 2.095 Å [27], and  $\text{Ni}-\text{Cl}$  between 2.413 and 2.556 Å [26]).

To deeply understand the structure for the framework, it would be important to explore the connection modes of the metal centres and organic ligands. An extended structure analyses revealed a novel two-dimensional network in the (1 0 0) plane (Fig. 3). We have investigated the self-assembly pattern of  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  in the crystal through intermolecular  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  and  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonding interactions. The three potentially active H atoms (H2N,



**Fig. 3.** Schematic drawing of the two-dimensional layered supramolecular architecture of  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . The hydrogen atoms have been omitted for clarity.



**Fig. 4.** Two-dimensional ordering of the  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  units generated by intermolecular  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  and  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bondings.  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonding interactions are indicated with dashed lines.

H1W and H2W) are engaged in hydrogen bonds with the Cl atom, which acts as the sole receptor for all three interactions. Each  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  unit is linked to four neighboring molecules, which all are in the same plane, via  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonding (2.297(3) Å and  $165.2^\circ$ ; 2.262(2) Å and  $164.8^\circ$ ), accompanied by  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  interactions (2.409(1) Å and  $156.7^\circ$ ) (Fig. 4). The Hdmpz groups are turned in such a way that the  $\text{N}-\text{H}$  bonds of the two Hdmpz ligands in *trans* positions point roughly to two adjacent monomers. The  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  ( $\text{X} = \text{N}$  or  $\text{O}$ ) intermolecular contacts can be considered as “weak” on the basis of the contact distances and angles [28]. It is important to take in account that the  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bond interactions present in this structure are intermolecular, whereas in most of the corresponding pyrazole compounds they are intramolecular [15c].

#### 4. Conclusions

We have synthesized and well characterized a novel supramolecular architecture from nickel dichloride and the 3,5-dimethylpyrazole ligand (Hdmpz). The structure of the complex  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  has been established by single-crystal X-ray diffraction and also characterized by elemental analyses, mass spectrometry, conductivity measurements, IR and UV–Vis spectroscopies. Finally, a 2D layered structure of the complex in the (1 0 0) plane is achieved by intermolecular  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  and  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonding interactions between Ni(II) centres which adopt a pseudo octahedral coordination geometry.

#### 5. Supplementary data

CCDC 741110 contains the supplementary crystallographic data for  $[\text{NiCl}_2(\text{Hdmpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## Acknowledgments

This work has been financially supported by the Spanish Ministry of Culture and Education (Project CTQ2007-63913) and by Generalitat de Catalunya (a grant to M.G.).

## References

- [1] (a) J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995;  
(b) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* 378 (1995) 469;  
(c) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 417;  
(d) P.J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 502.
- [2] O. Ermer, *Adv. Mat.* 3 (1991) 608. and references cited therein.
- [3] K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 1803.
- [4] T. Kitazawa, S. Nishikiori, R. Kuroda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1994) 1029.
- [5] (a) K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, H.C. Chang, T. Mizutani, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 3587;  
(b) D.N. Dybtsev, H. Chun, S.H. Yoon, D. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 32.
- [6] (a) G.A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, 1991;  
(b) I. Haiduc, F.T. Edelman, *Supramolecular Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999;  
(c) M. Alajarin, A.E. Aliev, A.D. Burrows, K.D.M. Harris, A. Pastor, J.W. Steed, D.R. Turner, *Supramolecular Assembly via H-Bonds*, Springer, Berlin, 2004.
- [7] (a) P.J. Davies, N. Veldman, D.M. Grove, A.L. Spek, B.T.G. Lutz, G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.* 35 (1996) 1959;  
(b) M.M. Chowdhry, D.M.P. Mingos, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Commun.* (1996) 899;  
(c) K. Biradha, A. Nangia, G.R. Desiraju, C.J. Carrell, H.L. Carrell, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1111.
- [8] (a) V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* 103 (2003) 283;  
(b) M.J. Szabo, N. M. Galea, A. Michalak, S.-Y. Yang, L.F. Groux, W.E. Piers, T. Ziegler, *Organometallics* 24 (2005) 2147;  
(c) S. Mecking, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 534.
- [9] (a) Z. Guan, P. M. Cotts, E.F. McCord, S.J. McLain, *Science* 283 (1999) 2059;  
(b) S. Luo, R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12072.
- [10] (a) A. Klein, A. Kaiser, B. Sarkar, M. Wanner, J. Fiedler, *Eur. J. Inorg. Chem.* 14 (2007) 965;  
(b) R.M. Ceder, G. Muller, M. Ordinas, J.I. Ordinas, *Dalton Trans.* 23 (2007) 83;  
(c) J. Forniés, A. Martín, L.F. Martín, B. Menjón, H.A. Kalamarides, L.F. Rhodes, C.S. Day, V.W. Day, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 4925.
- [11] (a) M.K. Ehlert, S.J. Rettig, A. Storr, R.C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 71 (1993) 1425;  
(b) G.A. Ardizzoia, G.L. Monica, S. Cenini, M. Moret, N. Masciocchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 1351;  
(c) G. López, J. Ruiz, C. Vicente, J.M. Martí, G. García, P.A. Chaloner, P.B. Hitchcock, R.M. Harrison, *Organometallics* 11 (1992) 4090.
- [12] (a) N. Masciocchi, M. Moret, P. Cairati, A. Sironi, G.A. Ardizzoia, G.L. Monica, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7668;  
(b) N. Masciocchi, G.A. Ardizzoia, A. Maspero, G.L. Monica, A. Sironi, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 3657.
- [13] (a) M.K. Ehlert, S.J. Rettig, A. Storr, R.C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* 68 (1990) 1494;  
(b) C.H. Cheng, J.S. Lain, Y.J. Wu, S.L. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. C* 46 (1990) 208.
- [14] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* 72 (1972) 497.
- [15] (a) S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* 34 (1986) 115;  
(b) A.P. Sadimenko, *Adv. Heterocycl. Chem.* 80 (2001) 157;  
(c) M.A. Halcrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 12 (2009) 2059.
- [16] (a) K. Sakai, Y. Tomita, T. Ue, K. Goshima, M. Ohminato, T. Tsubomura, K. Matsumoto, K. Ohmura, K. Kawakami, *Inorg. Chim. Acta* 297 (2000) 64;  
(b) M.A.S. Goher, F.A. Mautner, M.A.M. Abu-Youssef, *Transition Met. Chem.* 24 (1999) 29.
- [17] (a) A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 922;  
(b) A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* 355 (2003) 254.
- [18] (a) G.M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, 1997;  
(b) G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [19] W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [20] (a) D. Sutton, *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*, McGraw-Hill, London, 1975;  
(b) A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [21] M. Guerrero, J. Pons, T. Parella, M. Font-Bardía, T. Calvet, J. Ros, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 8736.
- [22] (a) D.H. Williams, I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, McGraw-Hill, London, 1997;  
(b) A.R. Katritzky, C.W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry: The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1984;  
(c) D. Carmona, L.A. Oro, M.P. Lamala, J. Elguero, M.C. Apreda, C. Foces-Foces, F.H. Cano, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1114.
- [23] (a) V. Suni, M.R.P. Kurup, M. Nethaji, *Polyhedron* 26 (2007) 3097;  
(b) D.X. West, A.A. Nassar, F.A. El-Saied, M.I. Ayad, *Transition Met. Chem.* 23 (1998) 423.
- [24] M. Mikuriya, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 3717.
- [25] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1986.
- [26] F.H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B* 58 (2002) 380.
- [27] (a) G. Bombieri, E. Forsellini, G. Bandoli, L. Sindellari, R. Graziani, C. Panattoni, *Inorg. Chim. Acta* 2 (1968) 27;  
(b) L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio, F. Porta, *Cryst. Eng. Comm.* 8 (2006) 696;  
(c) G. Hänggi, H. Schmalle, E. Dubler, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 44 (1988) 1557;  
(d) A. M. Atria, P. Cortés, M.T. Garland, R. Baggio, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 59 (2003) m396;  
(e) P.M.T. Piggot, L.A. Hall, A.J. P. White, D.J. Williams, L.K. Thompson, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 1167.
- [28] (a) T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002) 48;  
(b) G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, 1997.

# Synthesis, Characterization, and Photoluminescent Properties of Zn<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup>, and Hg<sup>II</sup> Complexes with *N,O* Hybrid Pyrazole Ligand

Miguel Guerrero,<sup>A</sup> Josefina Pons,<sup>A,C</sup> Mercè Font-Bardia,<sup>B</sup> Teresa Calvet,<sup>B</sup> and Josep Ros<sup>A</sup>

<sup>A</sup>Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain.

<sup>B</sup>Cristallografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028-Barcelona, Spain.

<sup>C</sup>Corresponding author. Email: Josefina.Pons@uab.es

The synthesis and characterization by elemental analysis, mass spectrometry, conductance measurements, IR, <sup>1</sup>H, and <sup>13</sup>C NMR spectroscopies of compounds with the general formula [MCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>], where M = Zn (**1**), Cd (**2**), or Hg (**3**) and L = 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole have been described. The <sup>13</sup>Cd{<sup>1</sup>H} and <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H} NMR spectra were also measured to investigate the coordination environment of the metal in solution. The structure of complex [ZnCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] was determined by single-crystal structure analysis. The extended structure revealed a 1D chain caused by several O–H...CH<sub>3</sub> intermolecular interactions. Moreover, we have determined the fluorescent properties of complexes **1–3**; it was found that L demonstrates the higher sensibility to Hg<sup>II</sup> ion, one of the most toxic agent in the environment. The preliminary results indicate that L could have a promising future for the detection of mercury in real environmental samples.

Manuscript received: 21 January 2010.

Manuscript accepted: 9 March 2010.

## Introduction

Pyrazole-based hybrid ligands have been the subject of ever-increasing interest in recent times. The interest in such compounds is due, first of all, to their variety of coordination complexes with a great number of metal ions and, second, to their ability to provide an extensive variety of coordination geometries and significant structural nuclearity introducing different kind of heteroatoms.<sup>[1]</sup> Moreover, the combination of coordination chemistry with intermolecular interactions, provides a powerful method for creating supramolecular architectures from simple building blocks.<sup>[2]</sup>

Pyrazole ligands are a good class of candidates; given that substitution at carbons adjacent to the nitrogen atoms is particularly straightforward to achieve, and can strongly affect the steric environment around the *N*-donor atoms and any metal ions coordinated to them. Furthermore, the pyrazole ring is one of the easiest and most flexible *N*-donor heterocycles to incorporate into larger polydentate ligand structures.<sup>[3]</sup>

In particular, the chemistry of *N*-hydroxyalkylpyrazole complexes has been extensively used in coordination, organometallic and bio-inorganic chemistry due to their variable coordination nature.<sup>[4]</sup> Driessen and co-workers described in 1985 the synthesis and structural characterization of Ni<sup>II</sup> and Cu<sup>II</sup> complexes with 1-hydroxymethyl-3,5-dimethylpyrazole.<sup>[5]</sup> The crystal structures of Cu<sup>II</sup> and Co<sup>II</sup> complexes with 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole (**L**) were also subsequently described.<sup>[6]</sup>

In the past 10 years our research group has also focussed on this subject, in particular the reactivity and the complexing properties of the *N*-hydroxyalkylpyrazole and *N*-hydroxyalkyl-3,5-dimethylpyrazole ligands towards Pd<sup>II</sup> and Pt<sup>II</sup>.<sup>[7]</sup> Very recently, we have also examined the reaction of *N*-hydroxyalkylpyridylpyrazole derived ligands towards Pd<sup>II</sup>, and their catalytic properties in the Heck reaction.<sup>[8]</sup>

To best of our knowledge, reactions of 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole (**L**) with group XII metals have not yet been explored. Evidence suggests that Zn imbalances are involved in seizures that occur in epilepsy, neurodegenerative diseases, and traumatic brain damage.<sup>[9]</sup> The use of ligands that might be useful as selective sensors for the toxic Cd<sup>II</sup> or Hg<sup>II</sup> ions is also of interest, particularly in the environment in the presence of the ubiquitous Zn<sup>II</sup> ion.<sup>[10]</sup>

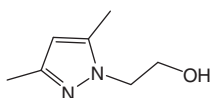
The marked coordinating capability of the nitrogen could induce the formation of stable complexes of the zinc triad, with potential photophysical properties. The monitoring of these metals, which heavily interfere with living organisms as bioactive species,<sup>[11]</sup> and pollutants, by means of versatile spectrophotometric techniques represents an easily available and low cost analytical approach, as suggested by the impressive number of articles in the current literature.<sup>[12]</sup> Many analytical techniques based on sample destructive methods can be used to detect these metals; however, less attention has been devoted to fluorescent chemosensors as non-destructive methods for the detection of Cd<sup>II</sup> and Hg<sup>II</sup> in solution.<sup>[13]</sup>

As an extension of our previous studies, we have examined the reactivity of **L** ligand toward  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ , and  $\text{Hg}^{\text{II}}$  metals. Herein, we describe the synthesis and full characterization of compounds with the formula  $[\text{MCl}_2(\text{L})_2]$ ; where  $\text{M} = \text{Zn}$  (**1**),  $\text{Cd}$  (**2**),  $\text{Hg}$  (**3**). The structure of the zinc complex (**1**) in the solid state has been determined by X-ray diffraction and the results are discussed. In the extended structure, intermolecular interactions have been identified and studied. Finally, we have also determined the photoluminescent properties of complexes **1–3**.

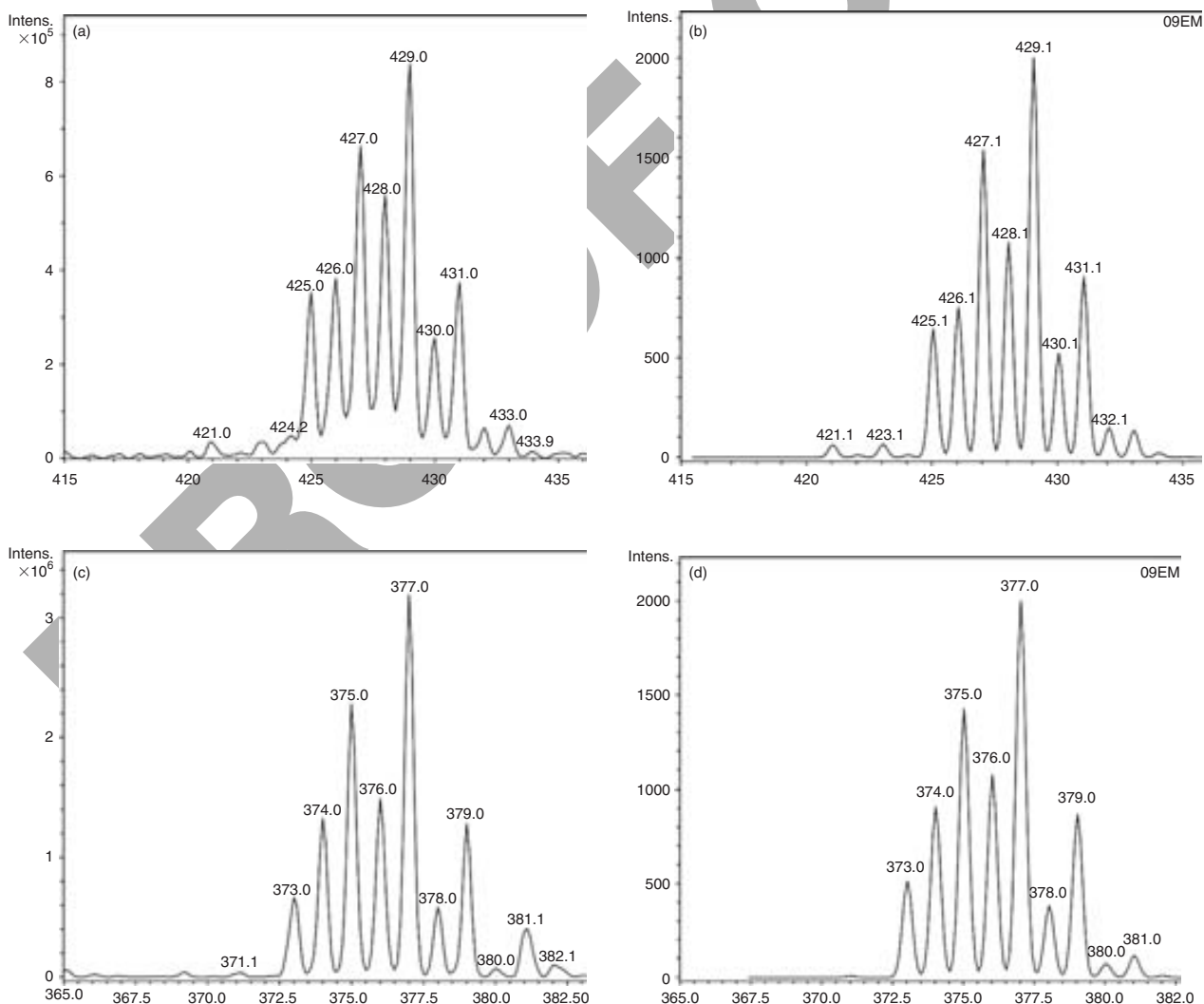
## Results and Discussion

### Synthesis and General Characterization of Complexes

The reaction of 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole (**L**) (Fig. 1) with  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ , or  $\text{Hg}$ ) in a  $\text{M/L}$  molar ratio (1/2) in absolute ethanol for 24 h, gave the desired complexes  $[\text{MCl}_2(\text{L})_2]$  [ $\text{M} = \text{Zn}$  (**1**),  $\text{Cd}$  (**2**),  $\text{Hg}$  (**3**)]. Several techniques



**Fig. 1.** 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole ligand (**L**).



**Fig. 2.** (a) ESI-MS spectra in methanol of fragment  $[\text{CdCl}(\text{L})_2]^+$ ; and (b) corresponding theoretical isotopic distribution; (c) ESI-MS spectra in methanol of fragment  $[\text{HgCl}(\text{L})_2]^+$ ; and (d) corresponding theoretical isotopic distribution.

were used for the characterization of all complexes; including elemental analyses, mass spectrometry, conductivity measurements, IR, 1D, and 2D NMR spectroscopies. In addition a full 3-D structure determination by X-ray diffraction for compound **1** was performed.

The elemental analyses for complexes **1–3** were consistent with the formula  $[\text{MCl}_2(\text{L})_2]$ . The positive ionization spectra (electrospray ionization-mass spectrometry; ESI-MS) of compound **1** gave a peak attributable to  $[\text{MCl}_2(\text{L})_2 + \text{Na}]^+$ . For compounds **2** and **3** a peak attributable to  $[\text{MCl}(\text{L})]^+$  was observed. Moreover, a peak attributable to  $[\text{MCl}(\text{L})_2]^+$  was also observed for complex **2**. The observed molecular peaks of the cations exhibit the same isotope distribution as predicted theoretically. The ESI-MS spectra of complexes **2** and **3**, detailing the relevant  $[\text{CdCl}(\text{L})_2]^+$  and  $[\text{HgCl}(\text{L})]^+$  fragments, in addition to the theoretical isotopic distribution, are presented in Fig. 2. Conductivity values in methanol are in agreement with the presence of non-electrolyte compounds, given that the observed values ( $25.2\text{--}31.4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) are lower than  $80 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ .<sup>[14]</sup>

The IR spectra of these complexes, in the range  $4000\text{--}400 \text{cm}^{-1}$ , support that **L** is coordinated to the metallic centre. The most characteristic bands in the IR spectra are

those attributable to the alcohol ( $\nu(\text{O-H})$ ) and pyrazolyl groups ( $\nu(\text{C=C})$ ,  $\nu(\text{C=N})$ ,  $\nu(\text{C-H})_{\text{oop}}$ ).<sup>[15]</sup> These bands typically increase their frequencies when they are part of complexes. The IR spectra in the 600–100  $\text{cm}^{-1}$  region were also studied. The presence of bands between 499 and 479  $\text{cm}^{-1}$ , assigned to  $\nu(\text{M-N})$ , confirms the coordination of the  $\text{N}_{\text{pz}}$  of the ligand to the metallic atom. Additionally, a band assigned to  $\nu(\text{M-Cl})$  was observed between 314 and 302  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[16]</sup>

### NMR Studies

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , DEPT, HSQC, COSY, and NOESY spectra were recorded in MeOD solution. The signals in the  $^1\text{H}$  NMR spectra for all complexes appear at slightly lower fields than for the free ligand, especially for the protons of the  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  fragment, due to the proximity to the nitrogen-coordinated atom in the chain. For all the complexes, at room temperature, the ethylene protons of the  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  chain appear as two triplets ( $\delta_{\text{H}}$  4.16, 3.86 (**1**); 4.20, 3.84 (**2**), and 4.07, 3.82 (**3**) with  $^3J_{\text{HH}}$  4.8–5.7 Hz).

Moreover, it was been possible to register  $^{113}\text{Cd}\{^1\text{H}\}$  NMR (complex **2**) and  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  NMR (complex **3**) spectra in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (**2**) or  $\text{D}_2\text{O}$  (**3**) at 298 K. These nuclei each have spins of 1/2, and thus offer several advantages, including a larger chemical shift range, stronger heteronuclear coupling, and faster relaxation times. This kind of heteronuclear NMR spectroscopy is often applied on inorganic and organometallic compounds, as a probe for structural and mechanistic studies of proteins containing Cd/Hg, or those in which Zn is substituted by Cd/Hg at their active centres.<sup>[17]</sup> For complex **2**, the  $^{113}\text{Cd}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum showed only one broad band at +454 ppm indicating the presence of a single tetracoordinated complex in solution (where  $\text{CN} = 4$ ; two N and two Cl atoms).<sup>[18]</sup> The  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra of complex **3** exhibited one resonance at  $-1137$  ppm, suggesting a mononuclear structure with coordination environment similar to complex **1**.<sup>[19]</sup>

While  $^{113}\text{Cd}\{^1\text{H}\}$  and  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  NMR data are less common in the literature,<sup>[20]</sup> they can be useful not only to better understand the coordination modes of Cd/Hg<sup>II</sup> complexes with similar cores, but also for Zn<sup>II</sup> complexes by comparison with their Cd/Hg<sup>II</sup> analogues.<sup>[21]</sup>

### Crystal Structures of $[\text{ZnCl}_2(\text{L})_2]$ (**1**)

For complex **1** it has been possible to obtain colourless monocrystals suitable for X-ray analysis through crystallization from a diethyl ether/dichloromethane (1:1) mixture. This complex consists of discrete neutral monomeric units of  $[\text{ZnCl}_2(\text{L})_2]$  (Fig. 3). The local coordination environment around  $\text{Zn}^{\text{II}}$  atom is formed by two pyrazolyl nitrogen atoms (2.043(4) Å) and two chlorine atoms (2.2524(16) Å). The coordination sphere of Zn can be described as a distorted tetrahedral geometry with angles between 100.2(2) and 117.50(13)°.

While the  $[\text{ZnCl}_2(\text{N}_{\text{pz}})_2]$  core is distinct to 21 complexes in the literature, most of these present a chelated ligand (16 structures).<sup>[22]</sup> Selected values of bond lengths and bond angles for complex **1** are shown in Table 1. The Zn–Cl and Zn– $\text{N}_{\text{pz}}$  bond distances are in agreement with the values reported in the literature (2.188–2.373 Å and 1.945–2.172 Å, respectively) and the N–Zn–N and Cl–Zn–Cl angles are within the expected range for Zn<sup>II</sup> compounds with a tetrahedral geometry.<sup>[23]</sup>

Despite the considerable importance of this kind of compounds, little is known about their intermolecular interactions

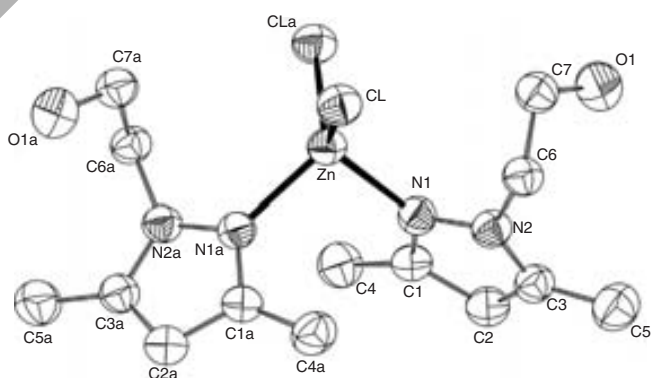
that could be an aid in the elucidation of their biological activity. Therefore, we have investigated the extended structure and the self-assembly pattern of  $[\text{ZnCl}_2(\text{L})_2]$  units in the crystal through intermolecular O–H...CH<sub>3</sub> bonding interactions. The latter results in the formation of one-dimensional chains in the crystal structure, along the crystallographic [210] and  $[\bar{2}10]$  directions (Fig. 4a), where the distance between adjacent Zn atoms is 11.981(2) Å.

The two potentially active H atoms (alcohol groups) of the ligands (**L**) are engaged in intermolecular bonds with the C atom (CH<sub>3</sub>) of the pyrazolyl group, which acts as the receptor for this kind of interaction. Each  $[\text{ZnCl}_2(\text{L})_2]$  unit is linked to two neighbouring molecules, via four O–H...CH<sub>3</sub> intermolecular bonds (2.764(3) Å and 133.9°), (Fig. 4b). The O–H...CH<sub>3</sub> intermolecular contacts can be considered as ‘weak’ on the basis of the contact distances and bond angles.<sup>[24]</sup>

In this structure, it is important to acknowledge that these interactions and the cooperative effect (four intermolecular bonds in each complex) result in a single infinite chain where, unusually, the chlorine atoms do not play any role in the inter- or intra-molecular interactions.<sup>[25]</sup> Moreover, these one-dimensional chains are arranged in such a way that chains of the same layer are anti-parallel to each other, whereas chains of adjacent layers are perpendicular.

### Spectrofluorimetric Characterization of the Complexes **1–3**

Fig. 5 details the emission spectra of ligand (**L**), and its complexes **1–3**, in a concentration of  $10^{-5}$  M in methanol at 298 K. The fluorescence emission spectra of the complexes were carried out with excitation wavelength of 325 nm. The fluorescence intensity of these complexes is larger than that of the free ligand.

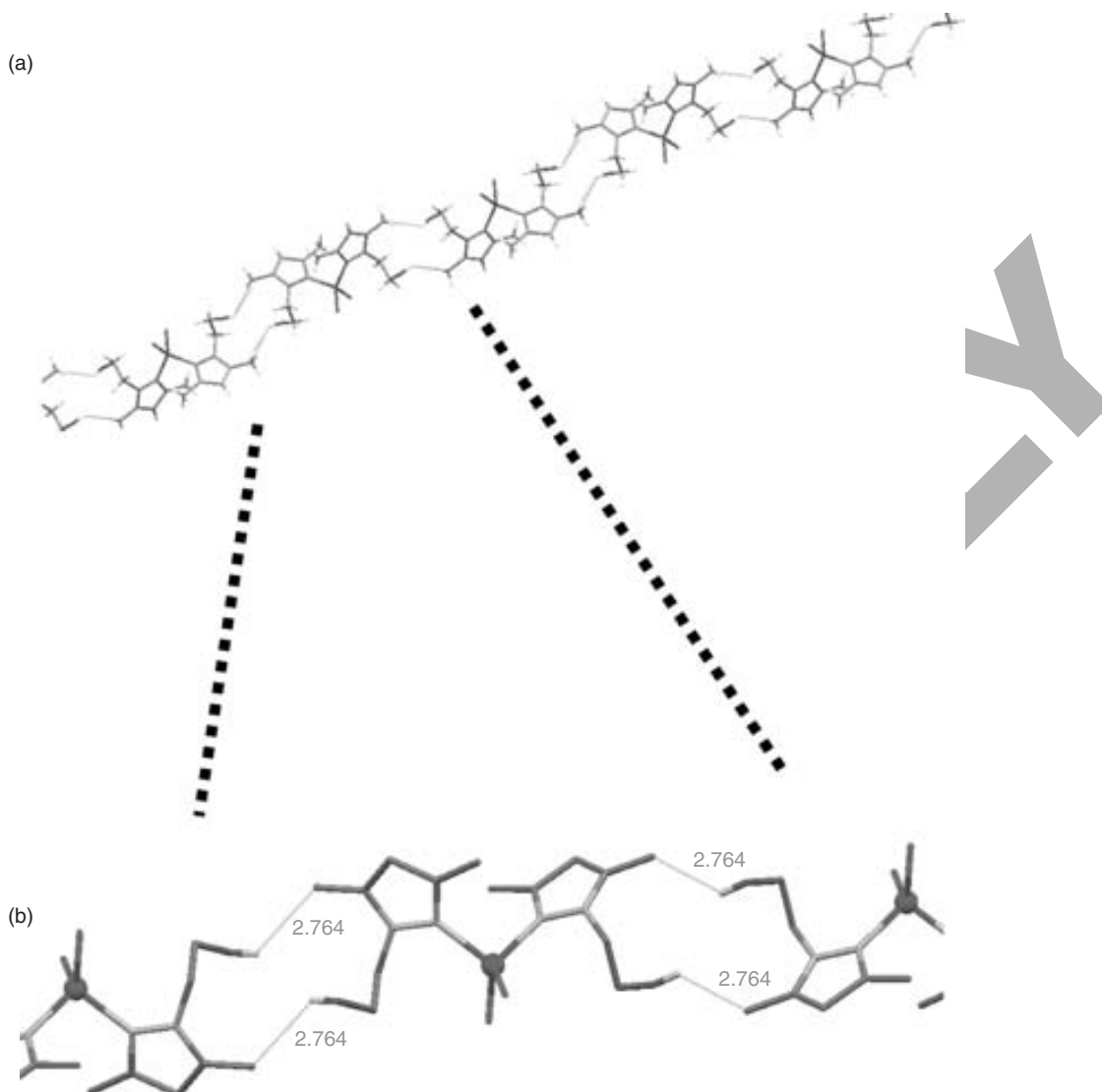


**Fig. 3.** (a) ORTEP diagram of complex **1** showing an atom labeling scheme. 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown. Hydrogen atoms are omitted for clarity. See Table 1 for selected values of the bond lengths and bond angles.

**Table 1.** Selected bond lengths [Å] and bond angles [°] for compound **1**

	$[\text{ZnCl}_2(\text{L})_2]$ ( <b>1</b> )
Zn–N (1)	2.043(4)
Zn–Cl (1)	2.2524(16)
N (1)–Zn–N (1')	100.2(2)
N (1)–Zn–Cl (1')	104.62(13)
N (1)–Zn–Cl (1)	117.50(13)
Cl (1')–Zn–Cl (1)	112.38(9)





**Fig. 4.** (a) View of the one-dimensional ordering of the  $[\text{ZnCl}_2(\text{L})_2]$  units generated by intermolecular  $\text{O-H}\cdots\text{CH}_3$  bonding interactions; (b) view of some  $\text{O-H}\cdots\text{CH}_3$  intermolecular bonding interactions in the crystal structure of complex **1**. The hydrogen atoms have been omitted for clarity except hydrogen atoms of the alcohol groups;  $\text{O-H}\cdots\text{CH}_3$  bonding interactions are indicated with dashed lines.

This could be explained by enhanced rigidity of the coordinated ligands in when complexed.<sup>[26]</sup>

Experimentally, the highest fluorescent quantum yields were observed for the complex  $[\text{HgCl}_2(\text{L})_2]$ , where the fluorescence emission spectrum exhibits a maximum at 355 nm, with a 20-fold fluorescence emissions increase. For  $\text{Zn}^{\text{II}}$  and  $\text{Cd}^{\text{II}}$  complexes the quantum yields are practically the same, exhibit very similar fluorescence spectra, and the results are lower than for  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ; in this case the fluorescence intensity is enhanced by a factor of  $\sim 10$ . Such an increase obtained with the heavy mercury metal may be related to the deficient spin-orbital interaction, which decreases the intersystem crossing probability, thus avoiding the non-radiative deactivation of the fluorescent  $SI$  ( $\pi$ - $\pi^*$ ) state.<sup>[26a]</sup>

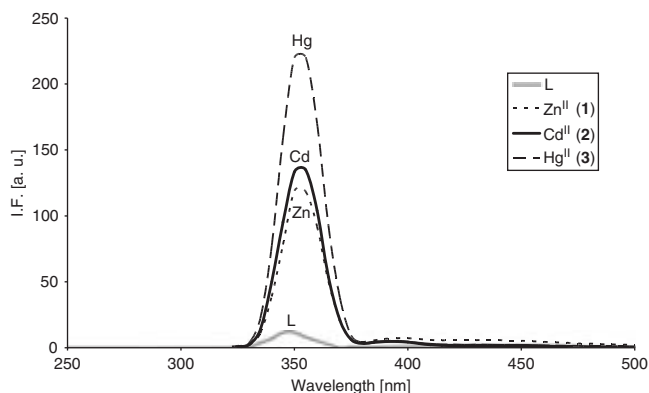
The free ligand (**L**) displays a weak luminescence at  $\sim 345$  nm. It is important to take into account that the fluorescent maxima of the complexes are slightly batho-chromically shifted (355 nm), indicating the lengthening of the conjugated  $\pi$ -electronic system in the complexes **1–3**. The fluorescence intensity of the obtained complexes is stable over a long period

of time (more than 24 h); this is very promising for using the corresponding ligand for sensitive luminescent determination of heavy metals.<sup>[10b]</sup>

## Conclusions

A series of  $\text{Zn}^{\text{II}}$  (**1**),  $\text{Cd}^{\text{II}}$  (**2**), and  $\text{Hg}^{\text{II}}$  (**3**) complexes with the *N,O*-hybrid pyrazole ligand 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole (**L**), have been successfully synthesized and fully characterized. In addition,  $^{113}\text{Cd}$  and  $^{199}\text{Hg}$  NMR have been utilized to characterize the new complexes in solution. In the crystal structure of complex **1**, the extended analysis reveals a novel one-dimensional chain facilitated by the cooperative effect of the  $\text{O-H}\cdots\text{CH}_3$  intermolecular interactions.

Moreover, the photoluminescent characterization of complexes **1–3** suggests that 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole ligand (**L**) could be used as a starting point to develop an efficient fluorescent chemosensor for the zinc triad of biological



**Fig. 5.** Fluorescence spectra of (L) ligand and its complexes of Zn<sup>II</sup> (1), Cd<sup>II</sup> (2), and Hg<sup>II</sup> (3) (all 10<sup>-5</sup> M) in methanol at 298 K. The wavelength of the exciting radiation is 325 nm. The fluorescence maximum for the complexes is at 355 nm, while that of free ligand is at 345 nm.

relevance, specially for Hg<sup>II</sup> ions, due to the high toxicity of their compounds and their widespread use.

## Experimental

### General Details

Elemental analyses (C, H, and N) were carried out by the staff of Chemical Analyses Service of the Universitat Autònoma de Barcelona on a Eurovector 3011 instrument. Conductivity measurements were performed at room temperature (r.t.) in 10<sup>-3</sup> M methanol solutions, employing a CyberScan CON 500 (Eutech instrument) conductimeter. Infrared spectra were run on a Perkin-Elmer FT spectrophotometer, series 2000 cm<sup>-1</sup> as KBr pellets or polyethylene films in the range 4000–150 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C <sup>1</sup>H NMR, HSQC, COSY, and NOESY spectra were recorded on a Bruker AVANCE 250 MHz NMR spectrometer in MeOD solutions at room temperature. ID <sup>113</sup>Cd{<sup>1</sup>H} and <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded on a DPX-360 Bruker spectrometer equipped with a 5-mm broadband probe at 298 K in CD<sub>3</sub>CN (2) or D<sub>2</sub>O (3) using a recycle time of 1 s. Spectra were processed with a line broadening of 1 Hz before Fourier Transformation and externally referenced to aqueous solutions of 0.1 M Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and 0.1 M Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.<sup>[19]</sup> All chemical shifts values (δ) are given in ppm. Electrospray mass spectra were obtained with an Esquire 3000 ion trap mass spectrometer from Bruker Daltonics. Fluorescence measurements were made on a SpectraMax M2<sup>c</sup> spectrophotometer, equipped with quartz cuvettes of 1 cm path length, and recorded in 10<sup>-5</sup> M methanol solutions within the region 250–750 nm. The instrument was configured to collect the signal in the ratio mode with dark offset using 5 nm band-passes on both excitation and emission monochromators. Ligand 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole (L) was prepared as described in the literature.<sup>[27]</sup>

### Synthesis of Complexes [MCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (M = Zn (1), Cd (2), Hg (3))

An absolute ethanol solution (20 mL) of L (0.196 g, 1.40 mmol) was added to an absolute ethanol solution (20 mL) of ZnCl<sub>2</sub> (0.096 g, 0.70 mmol) for 1, CdCl<sub>2</sub> (0.128 g, 0.70 mmol) for 2 or HgCl<sub>2</sub> (0.191 g, 0.70 mmol) for 3, and 4 mL of triethyl orthoformate (for dehydration purposes). The resulting solution was allowed to stir for 24 h at room temperature. The solvent was

removed under vacuum to yield a white solid in all cases, which was filtered off, washed twice with 5 mL of cool diethyl ether and subsequently dried under vacuum.

Compound 1 (0.248 g, 85%). Calc. for C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn (416.6): C 40.36, H 5.81, N 13.45%. Found: C 40.12, H 5.85; N 13.54%. Conductivity (Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, 1.07 × 10<sup>-3</sup> M in methanol) 29.3. ν<sub>max</sub> (KBr)/cm<sup>-1</sup> (O–H) 3476, ν(C–H)<sub>ar</sub> 3086, ν(C–H)<sub>al</sub> 2977, 2891, [ν(C=C), ν(C=N)]<sub>ar</sub> 1553, [δ(C=C), δ(C=N)]<sub>ar</sub> 1444, δ(C–H)<sub>oop</sub> 789. ν<sub>max</sub> (polyethylene)/cm<sup>-1</sup> ν(Zn–N) 479, ν(Zn–Cl) 302. δ<sub>H</sub> (250 MHz, MeOD, 298 K) 5.88 (s, 2H, CH(pz)), 4.16 (t, 4H, <sup>3</sup>J 4.8 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.86 (t, 4H, <sup>3</sup>J 4.8 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.28 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.22 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)). δ<sub>C</sub> (63 MHz, MeOD, 298 K) 150.2 (pz-C), 140.2 (pz-C), 105.9 (CH(pz)), 63.1 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 50.5 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 13.5 (CH<sub>3</sub>(pz)), 11.6 (CH<sub>3</sub>(pz)). Fluorescence: (1.12 × 10<sup>-5</sup> M in methanol), λ (I. F.): 355 nm (119). *m/z* (ESI) 439.6 (100%, [ZnCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> + Na]<sup>+</sup>).

Compound 2 (0.302 g, 93%). Calc. for C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cd (463.7): C 36.26, H 5.22, N 12.08. Found: C 36.37, H 5.50, N 11.99%. Conductivity (Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, 1.14 × 10<sup>-3</sup> M in methanol) 25.2. ν<sub>max</sub> (KBr)/cm<sup>-1</sup> ν(O–H) 3303, ν(C–H)<sub>ar</sub> 3126, ν(C–H)<sub>al</sub> 2995, 2888, [ν(C=C), ν(C=N)]<sub>ar</sub> 1552, [δ(C=C), δ(C=N)]<sub>ar</sub> 1468, δ(C–H)<sub>oop</sub> 878. ν<sub>max</sub> (polyethylene)/cm<sup>-1</sup> ν(Cd–N) 499, ν(Cd–Cl) 311. δ<sub>H</sub> (250 MHz, MeOD, 298 K) 5.89 (s, 2H, CH(pz)), 4.20 (t, 4H, <sup>3</sup>J 5.1 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.84 (t, 4H, <sup>3</sup>J 5.1 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.28 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)). δ<sub>C</sub> (63 MHz, MeOD, 298 K) 149.6 (pz-C), 142.7 (pz-C), 106.5 (CH(pz)), 62.5 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 51.3 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 13.5 (CH<sub>3</sub>(pz)), 11.2 (CH<sub>3</sub>(pz)). δ <sup>113</sup>Cd{<sup>1</sup>H} (80 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K) +454 (s). Fluorescence: (1.15 × 10<sup>-5</sup> M in methanol), λ (I. F.): 355 nm (133). *m/z* (ESI) 429.0 (100%, [CdCl(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 288.9 (67%, [CdCl(L)]<sup>+</sup>).

Compound 3 (0.305 g, 79%). Calculated for C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Hg (551.8): C 30.47, H 4.38, N, 10.15. Found: C 30.45, H 4.58, N 10.26%. Conductivity (Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>, 1.09 × 10<sup>-3</sup> M in methanol) 31.4. ν<sub>max</sub> (KBr)/cm<sup>-1</sup> ν(O–H) 3374, ν(C–H)<sub>ar</sub> 3092, ν(C–H)<sub>al</sub> 2930, [ν(C=C), ν(C=N)]<sub>ar</sub> 1552, [δ(C=C), δ(C=N)]<sub>ar</sub> 1423, δ(C–H)<sub>oop</sub> 784. ν<sub>max</sub> (polyethylene)/cm<sup>-1</sup> ν(Hg–N) 480, ν(Hg–Cl) 314. δ<sub>H</sub> (250 MHz, MeOD, 298 K) 5.84 (s, 2H, CH(pz)), 4.07 (t, 4H, <sup>3</sup>J 5.7 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.82 (t, 4H, <sup>3</sup>J 5.7 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.28 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.12 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)). δ<sub>C</sub> (63 MHz, MeOD, 298 K) 148.7 (pz-C), 142.4 (pz-C), 106.0 (CH(pz)), 62.0 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 51.7 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 13.3 (CH<sub>3</sub>(pz)), 11.2 (CH<sub>3</sub>(pz)). δ <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H} (65 MHz, D<sub>2</sub>O solution, 298 K) –1137 (s). Fluorescence: (1.14 × 10<sup>-5</sup> M in methanol), λ (I. F.): 355 nm (220). *m/z* (ESI) 377.0 (100%, [HgCl(L)]<sup>+</sup>).

### X-ray Crystallographic Study

Colourless suitable crystals for X-ray diffraction experiments of complex [ZnCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (1) were obtained through crystallization from a solution of diethyl ether/dichloromethane (1/1). Structural measurements were performed on a MAR345 diffractometer with an image plate detector. Intensities were collected with graphite monochromatized MoK<sub>α</sub> radiation. Unit cell parameters were determined from nine reflections (3 ≤ θ ≤ 31°) and refined by least-squares method. 13260 reflections were measured in the range 2.74 ≤ θ ≤ 25.68, 1941 of which were non-equivalent by symmetry (*R*<sub>int</sub> (*I*) = 0.065). 1616 reflections were assumed as observed applying the condition [I > 2σ(I)]. Lorentz polarization but no absorption corrections were made.

Table 2. Crystallographic data for compound 1

	[ZnCl <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> ] (1)
Formula	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zn
M	416.64
Temperature [K]	293(2)
Crystal System Space group	Orthorhombic Pcnb
Unit cell dimensions	
<i>a</i> [Å]	9.529(7)
<i>b</i> [Å]	14.479(5)
<i>c</i> [Å]	14.879(10)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2053(2)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.348
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	1.468
<i>F</i> (000)	864
Crystal size (mm)	0.09 × 0.08 × 0.08
Index ranges	−11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 −17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 −17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
<i>θ</i> Range [°]	2.74 to 25.68
Reflections collected/unique	13260/1941 [ <i>R</i> (int) = 0.0656]
Completeness to <i>θ</i> [%]	99.5 ( <i>θ</i> = 25.68°)
Absorption correction	Empirical
Data/restraints/parameters	1941/2/106
Goodness-of-fit	1.278
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 <i>σ</i> ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0714, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2077
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0860, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2226
Residual electron density [e Å <sup>-3</sup> ]	1.020 and −0.862

The structure was solved by direct methods and refined with the full-matrix least-squares technique using *SHELXS-97* and *SHELXL-97* programs [28] using 106 reflections, (very negative intensities were not assumed). The function minimized was  $\sum w ||F_O|^2 - |F_C|^2|^2$ , where  $w = [\sigma^2(I) + (0.1233P)^2 + 0.0511P]^{-1}$  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*) and *R*<sub>w</sub>(*F*) values as well as the number of parameters refined, and other details concerning the refinement of the crystal structure, are summarized in Table 2.

CCDC 762162 contains the supplementary crystallographic data for complex [ZnCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (1). These data can be obtained free of charge via: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or email: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)

### Acknowledgements

This work has been financially supported by the Spanish Ministry of Culture and Education (Project CTQ2007-63913) and by Generalitat de Catalunya (a grant to M. G.). We are very grateful to Dr Arben Merkoçi for useful discussions and analysis of the fluorescence spectra.

### References

- [1] (a) J. Klingele, S. Dechert, F. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2698. doi:10.1016/J.CCR.2009.03.026  
(b) C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 663. doi:10.1016/J.CCR.2004.08.017  
(c) M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2009**, 2059. doi:10.1039/B815577A  
(d) R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 151. doi:10.1016/S0010-8545(99)00144-7
- [2] (a) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 565. doi:10.1021/AR010054T  
(b) A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schroder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 155. doi:10.1016/S0010-8545(01)00370-8  
(c) C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 409. doi:10.1071/CH01133  
(d) P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19990917)38:18<2638::AID-ANIE2638>3.0.CO;2-4  
(e) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005. doi:10.1021/CR960053S
- [3] (a) M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2880. doi:10.1016/J.CCR.2005.03.010  
(b) C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 525.  
(c) M. D. Ward, J. A. McCleverty, J. C. Jeffery, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 251. doi:10.1016/S0010-8545(01)00301-0  
(d) T. A. Kaden, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *371*, 190.  
(e) F. Mani, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 325. doi:10.1016/0010-8545(92)80058-Y
- [4] (a) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, A. Gitlits, R. Harika, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 3249. doi:10.1002/1521-3773(20020902)41:17<3249::AID-ANIE3249>3.0.CO;2-D  
(b) D. Pfeiffer, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2377. doi:10.1021/IC991049C  
(c) J. R. Perera, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4536. doi:10.1021/JA990109A  
(d) I. A. Guzei, A. G. Baboul, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3387. doi:10.1021/JA963446H
- [5] (a) A. R. Oki, J. Sánchez, R. J. Morgan, J. T. Emge, *J. Coord. Chem.* **1995**, *36*, 167. doi:10.1080/00958979508022558  
(b) F. Paap, E. Bouwman, W. L. Driessen, R. A. G. Graaff, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 737. doi:10.1039/DT9850000737
- [6] (a) W. L. Driessen, B. Maase, J. Reedijk, H. Kooijman, M. T. Lakin, A. L. Spek, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 1099. doi:10.1016/S0020-1693(99)00484-3  
(b) W. L. Driessen, S. Gorter, W. G. Haanstra, L. J. J. Laarhoven, J. Reedijk, K. Goubitz, F. R. Seljeé, *Recl. Trav. Chim. Pays. Bas.* **1993**, *112*, 309.
- [7] (a) A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 733. doi:10.1016/J.ICA.2003.06.015  
(b) A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 254. doi:10.1016/S0020-1693(03)00346-3  
(c) A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *340*, 49. doi:10.1016/S0020-1693(02)01052-6
- [8] (a) V. Montoya, J. Pons, V. Branchadell, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Organometallics* **2008**, *27*, 1084. doi:10.1021/OM7009182  
(b) V. Montoya, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 625. doi:10.1016/J.ICA.2006.08.058
- [9] S. C. Burdette, G. K. Walkup, B. Spingler, R. Y. Tsien, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7831. doi:10.1021/JA010059L
- [10] (a) G. M. Cockrell, G. Zhang, D. G. VanDerveer, R. P. Thummel, R. D. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1420. doi:10.1021/RA077141M  
(b) S. Radi, A. Attayibat, A. Ramdani, M. Bacquet, *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 3163. doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2008.07.021  
(c) X. Peng, J. Du, J. Fan, J. Wang, Y. Wu, J. Zhao, S. Sun, T. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1500. doi:10.1021/JA0643319  
(d) S. Charles, S. Yunus, F. Dubois, E. Vander Donckt, *Anal. Chim. Acta* **2001**, *440*, 37. doi:10.1016/S0003-2670(01)00857-1

- [11] (a) M. Patra, N. Bhowmik, B. Bandopadhyay, A. Sharma, *Environ. Exp. Bot.* **2004**, *52*, 199. doi:10.1016/J.ENVEXPBOT.2004.02.009  
(b) K. Vig, M. Megharaj, N. Sethunathan, R. Naidu, *Adv. Environ. Res.* **2003**, *8*, 121. doi:10.1016/S1093-0191(02)00135-1  
(c) D. A. Suhy, T. V. O'Halloran, *Metal-responsive Gene Regulation and the Zinc Metalloregulatory Model* **1996** (Marcel Dekker: Basel).
- [12] (a) F. Bolletta, A. Garelli, M. Montalti, L. Prodi, S. Romano, N. Zacheroni, L. Canovesi, G. Chessa, C. Santo, F. Visentin, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4078. doi:10.1016/J.ICA.2004.05.001  
(b) P. Bühlmann, E. Pretsch, E. Bakker, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1593. doi:10.1021/CR970113+  
(c) U. E. Spichiger-Keller, *Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Application* **1997** (Wiley: Berlin).  
(d) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515. doi:10.1021/CR960386P
- [13] (a) Z. Dai, J. W. Canary, *N. J. Chem.* **2007**, *31*, 1708. doi:10.1039/B710803F  
(b) B. Valeur, I. Leray, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 3. doi:10.1016/S0010-8545(00)00246-0
- [14] (a) L. K. Thompson, F. L. Lee, E. J. Gabe, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 39. doi:10.1021/IC00274A010  
(b) W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81. doi:10.1016/S0010-8545(00)80009-0
- [15] (a) D. H. Williams, I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry* **1995** (McGraw-Hill: London).  
(b) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tables of Determination of Organic Compounds. <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR, IR, MS, UV/Vis, Chemical Laboratory Practice* **1989** (Springer-Verlag: Berlin).
- [16] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* **1986** (John Wiley and Sons: New York, NY).
- [17] (a) A. Sigel, H. Sigel, *Metal Ions In Biological Systems* **1997** (Dekker: New York, NY).  
(b) L. M. Utschig, J. G. Wright, G. Dieckmann, V. Pecoraro, T. V. O'Halloran, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2497. doi:10.1021/IC00114A004  
(c) P. D. Ellis, *Science* **1983**, *221*, 1141. doi:10.1126/SCIENCE.221.4616.1141
- [18] (a) J. Pons, J. García-Antón, M. Font-Bardía, T. Calvet, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2698. doi:10.1016/J.ICA.2008.12.009  
(b) E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. S. Pérez, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5222. doi:10.1021/IC035461A  
(c) D. L. Reger, J. E. Collins, S. M. Myers, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4904. doi:10.1021/IC951554J  
(d) M. F. Summers, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *86*, 43. doi:10.1016/0010-8545(88)85012-4
- [19] M. L. Helm, G. P. Helton, D. G. VanDerveer, G. J. Grant, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5696. doi:10.1021/IC050500Z
- [20] (a) K. Baba, T.-A. Okamura, H. Yamamoto, T. Yamamoto, N. Ueyama, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2837. doi:10.1021/IC702037K  
(b) S. M. Berry, D. C. Bebout, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 27. doi:10.1021/IC048915S
- [21] (a) R. J. Goodfellow, *Multinuclear NMR* **1987** (Plenum: New York, NY).  
(b) R. G. Kidd, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1980**, *10a*, 6.  
(c) F. A. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380.
- [22] F. A. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380.
- [23] (a) S. Bieller, M. Bolte, H. W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1935. doi:10.1016/J.JORGANOCHEM.2004.11.004  
(b) V. Balamurugan, M. S. Hundal, R. Mukherjee, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1683. doi:10.1002/CHEM.200305701  
(c) A. M. Schuitema, M. Engelen, I. A. Koval, S. Gorter, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *324*, 57. doi:10.1016/S0020-1693(01)00500-X  
(d) Y. Luo, P. G. Potvin, *J. Coord. Chem.* **1999**, *46*, 319. doi:10.1080/00958979908048477
- [24] (a) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48. doi:10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U  
(b) G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding* **1997** (Oxford University Press: Oxford).  
(c) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441. doi:10.1021/AR950135N
- [25] (a) V. Balamurugan, J. Mukherjee, M. S. Hundal, R. Mukherjee, *Struct. Chem.* **2007**, *18*, 133. doi:10.1007/S11224-006-9113-2  
(b) M. J. Calhorda, *Chem. Commun.* **2000**, *10*, 801. doi:10.1039/A900221I  
(c) C. B. Aakeröy, T. A. Evans, K. R. Seddon, I. Pálkó, *N. J. Chem.* **1999**, *23*, 145. doi:10.1039/A809309A  
(d) G. Aullón, D. Bellamy, L. Brammer, E. A. Bruton, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **1998**, *67*, 653. doi:10.1039/A709014E
- [26] (a) E. L. Que, D. W. Dommelle, C. J. Chang, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1517. doi:10.1021/CR078203U  
(b) C. R. Goldsmith, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 555. doi:10.1021/IC051113S  
(c) A. Ajayaghosh, P. Carol, S. Sreejith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14962. doi:10.1021/JA054149S
- [27] W. G. Haanstra, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2309. doi:10.1039/DT9890002309
- [28] (a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, **1997**.  
(b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, **1997**.

## **AUTHOR QUERIES**

AQ1: Author – you may wish to expand on this. The importance is not clearly linked. i.e. Evidence suggests. . . The development of highly sensitive sensors for the accurate measuring of Zn is therefore paramount.

**PROOF ONLY**



## **7. Anexos**





**Trabajos posteriores a la Comisión de Doctorado del 28 de Abril de 2010**

**Artículo 5:** “*Effect of NI-substituted Pyrazolic Hybrid Ligands on Palladium Catalysts for the Heck Reaction*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Josep Ros

Journal of Organometallic Chemistry. **En prensa.** 10.1016/j.jorganchem.2010.05.012

**Artículo 6:** “*N,O-hybrid pyrazolic ligand: X-ray Crystallographic Analysis and study of the Framework Structure*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros.

Journal Chemical Crystallography. **Enviado.** JOCC-S-10-00131

**Artículo 7:** “*Design of new N,O hybrid pyrazole derived ligands and their use as stabilizers for the synthesis of Pd nanoparticles*”

Miguel Guerrero, Jordi García-Antón, Mar Tristany, Josefina Pons, Josep Ros, Karine Philippot, Bruno Chaudret, Pierre Lecante.

Langmuir. **Enviado.** la-2010-016802

**Artículo 8:** “*Synthesis and Characterization of ionic complexes by reaction of N,O hybrid pyrazole ligand with Zinc, Cadmium and Mercury (II) ions*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros.

En preparación

**Artículo 9:** “*Variable coordination behaviour of N,O-mixed pyrazol ligand towards Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions.*”

Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardia, Teresa Calvet, Josep Ros.

En preparación.





Contents lists available at ScienceDirect

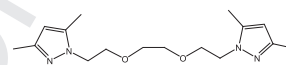
## Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jorganchem](http://www.elsevier.com/locate/jorganchem)

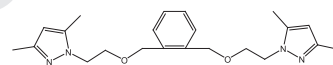
## Graphical abstract

**Miguel Guerrero, Josefina Pons, Josep Ros***J. Organomet. Chem. xx (2010) xx*Several Pd<sup>II</sup> complexes with dimethylpyrazolic hybrid ligands efficiently catalyze the Heck

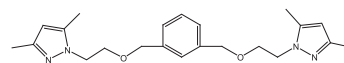
olefination and provide good yields under phosphine-free conditions even for aryl chlorides.



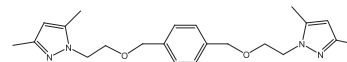
L1



L2



L3



L4



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jorganchem](http://www.elsevier.com/locate/jorganchem)Effect of *N1*-substituted pyrazolic hybrid ligands on palladium catalysts for the Heck reaction

Miguel Guerrero, Josefina Pons\*, Josep Ros

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

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 26 March 2010

Received in revised form

7 May 2010

Accepted 7 May 2010

Available online xxx

## Keywords:

Heck reaction

*N1*-Substituted pyrazole

Hybrid ligands

Phosphine-free

Palladium

## ABSTRACT

In this paper we have explored the influence of several linkers present on the [PdCl<sub>2</sub>(L)] complexes, where L is 3,5-dimethylpyrazolic hybrid ligand *N1*-substituted by polyether chains and/or phenyl groups. These complexes have been used as pre-catalysts in the Heck reaction between phenyl halides and *tert*-butyl acrylate. The corresponding complexes efficiently catalyze the Heck olefination and provide good yields under phosphine-free conditions, even for aryl chlorides. Different reaction conditions were investigated and it was found that the nature of the ligand has an important influence on the effectiveness of the catalytic system. Ligand 1,8-bis(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-3,6-dioxaoctane (**L1**), which has previously shown to be the most flexible and versatile, achieved high turnover numbers within very short reaction times and low catalyst loadings.

© 2010 Published by Elsevier B.V.

## 1. Introduction

The great importance of palladium-catalyzed carbon–carbon bond-forming reactions has encouraged the chemical community to search for very active, and at the same time stable, palladium-based catalysts, which should also be versatile and efficient systems [1–4]. This pertains particularly to the vinylation of aryl halides called the Heck reaction which is a “classical” process in organic synthesis and material science [5–10]. This construction of C–C single bond has attracted increasing attention due to their synthetic versatility; the recent development of many efficient procedures involving Pd-catalyst precursors is quite impressive [11–19].

The Heck reaction is normally carried out in the presence of phosphine ligands and a base under an inert atmosphere to minimize the deleterious effect of oxygen in the air. Therefore, the development of catalysts under phosphine-free conditions would be an important achievement and many research groups have been seriously involved in the development of easy-handling catalysts. To date, a number of reports on phosphine-free catalyst systems for the Heck reaction have been made [20–23]. However, far less attention has been devoted to phosphine-free nitrogen-based catalysts such as imines, imidazoles, pyrazoles, or 1,2,3-

triazoles, even though nitrogen-based catalysts have also proved to be efficient catalysts for C–C and C–N bond-forming reactions [24–29].

The use of pyrazole (*pz*) ligands is interesting due to their straightforward preparative chemistry that includes modification of the substituents as well as the linkers that hold the pyrazolyl moieties together. The nature of substituents affects the nucleophilicity of the nitrogen atoms and hence the strength of bonding to the coordinated metal. Thus, the overall electrophilic nature of the metal complex can be fine tuned by the suitable choice of *pz*'s substituents, linkers, or both [30–34].

Recently, we have successfully developed Pd-catalysts for the Heck reaction containing pyridylpyrazole ligands; the most efficient catalyst were the ones in which the pyrazole ring has a hydroxyethyl substituent in the *N1*-position ([PdCl<sub>2</sub>(L)]) (*L* = 2-(5-phenyl-3-pyridin-2-yl-pyrazol-1-yl)ethanol) [35]. In this case, the presence of an OH group in the ligand favours the Pd–X dissociation, due to the further stabilization of the resulting cationic complex.

As an extension of our work, we have recently reported the synthesis and characterization of several 3,5-dimethylpyrazolic hybrid ligands the reactivity of them with Pd<sup>II</sup> and other M<sup>II</sup> transition metals has also been studied [36,37]. The aim of our research work is to develop an efficient catalyst system for the cross-coupling of aryl halides with both activated (electron-deficient) and deactivated (electron-rich) alkenes, and study the effect provoked by the different ligands in the catalytic activity.

\* Corresponding author. Fax: +34 93 581 31 01.

E-mail address: [Josefina.Pons@uab.es](mailto:Josefina.Pons@uab.es) (J. Pons).

In this paper we describe the study of the catalytic activity of several Pd<sup>II</sup> complexes in the Heck reaction with the main objective of checking the influence of the linkers between the pyrazole rings.

## 2. Experimental

All experiments were carried out under an inert atmosphere using standard Schlenk-type techniques. The quantification of the catalytic reaction was carried out using a Hewlett Packard HP5890 gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID), and a Hewlett Packard HP-5 column (30 m long, 0.32 mm internal diameter and 0.25 mm film thickness). The stationary phase consists of 5% diphenyl/95% dimethyl polysiloxane. Complexes **1** [37], **2**, **3**, and **4** [36] were prepared according to the literature methods. NMR spectra were recorded on a Bruker DPX-300 spectrometer. Chemical shifts are referenced to an internal Me<sub>4</sub>Si standard for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR.

### 2.1. General procedure for the Heck-type coupling reactions

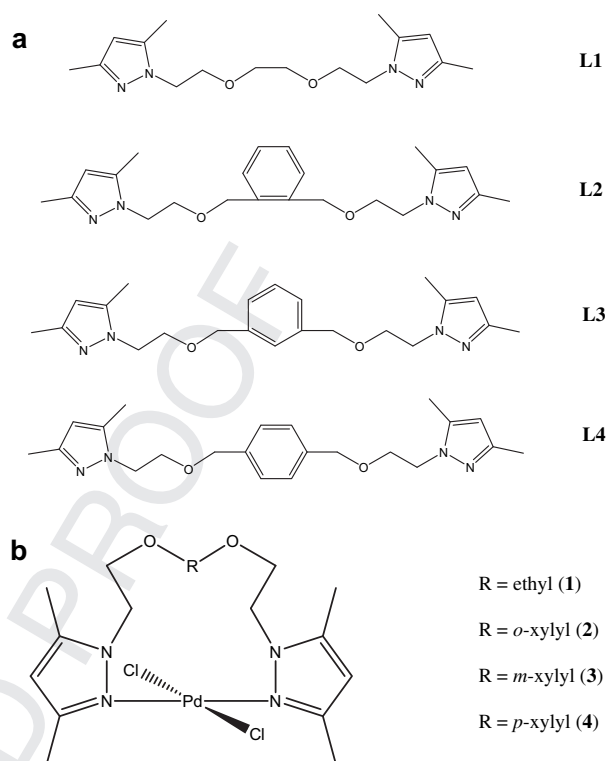
Prescribed amount of base (1.4 equiv), alkene (1.5 equiv), aryl halide (1.0 equiv) and decane (GC internal standard) were placed in a round bottom flask under a dry nitrogen atmosphere with a magnetic stirring bar. A solution of the palladium complex (2 mL) was added through a rubber septum and the resulting mixture was heated to the prescribed temperature until reaction completion. The reaction mixture was then cooled to room temperature. After extraction with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 20 mL), the combined organic phases were dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was evaporated and a crude product analyzed by GC. The cross-coupling products were characterized by their <sup>1</sup>H NMR or GC analysis.

## 3. Results and discussion

We have previously reported the synthesis and characterization of the ligands 1,8-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-3,6-dioxaoctane (**L1**) [37], 1,2-bis[4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene (**L2**), 1,3-bis[4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene (**L3**), and 1,4-bis[4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene (**L4**) [36] (Scheme 1a). These ligands and their corresponding complexes [PdCl<sub>2</sub>(L)] (L = **L1** (**1**), **L2** (**2**), **L3** (**3**) and **L4** (**4**)) were prepared in good yields using the method previously described in the literature by our research group (Scheme 1b) [36,37].

Complexes **1–4** have been used as pre-catalysts in the Heck reaction between phenyl halides and *tert*-butyl acrylate. A characteristic of these complexes is the thermal stability, which makes it possible to perform the reactions even at temperatures above 140 °C. In some cases, the reaction has also been studied using styrene as the olefin. The reaction progress was analyzed by gas chromatography (GC). The use of complexes **1–4** for the Heck olefination of aryl halides gives rise exclusively to the formation of *trans*-acrylic acid esters (<sup>1</sup>H NMR). 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. During the reaction, a black solid precipitated from the reaction mixture. This solid was identified as Pd<sup>0</sup> through the mercury poisoning test [38]. The results of the catalytic Heck olefination of aryl iodides, bromides and chlorides using complexes **1–4** are summarized in Table 1.

Preliminary catalytic studies of complexes **1** and **2** in the Heck reaction between iodobenzene and *tert*-butyl acrylate at 140 °C (bath temperature) and with triethylamine (Et<sub>3</sub>N) as base in dimethylformamide (DMF) showed that they have similar efficiencies (entries 1–4). We have found that complexes **1** and **2** are more effective catalysts than classical Pd<sup>II</sup> salts (even PdCl<sub>2</sub> is an

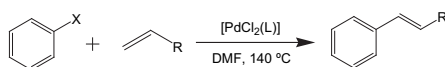


Scheme 1.

active catalyst for the Heck reactions when aryl iodides are used). It is worthy to note that the normally inactive styrene can also proceed the cross-coupling reaction smoothly under the same reaction conditions to afford the cross-coupled products in quantitative yields (entries 5–6). However, the reaction time has to be prolonged to get a complete conversion. Otherwise, the use of bromobenzene as reagent yields slightly lower results (entry 7–8), especially for complex **2** (entry 9–10). However, it is remarkable that complex **1** has a better catalytic activity than complex **2**. This behaviour may be explained by the higher flexibility exhibited by **L1** (its square planar Pd<sup>II</sup> complex is less distorted) [37].

For several years, aryl bromides and iodides have been preferably used as substrates in such reactions; aryl chlorides are transformed very sluggishly by standard palladium catalysts due to the strength of the C–Cl bond. There has been a growing interest in finding catalytic systems that can successfully catalyze cross-coupling reactions with aryl chlorides [39,40]. Therefore, in order to check the activity of complexes **1–4** and try to optimize the conditions of the reaction, we have chosen the reaction of chlorobenzene with *tert*-butyl acrylate as olefinic counterpart. Interestingly, we have found that complex **1** shows the best catalytic results (entries 11–12) and no marked differences in the reactivity between complexes **2**, **3**, and **4** have been observed (entries 13–18). All these observations are in agreement with those published by our group for **L1**. This ligand has a major flexibility and versatility than their analogous because **L1** is able to accommodate a wide range of metal coordination geometries (tetrahedral, *cis/trans*-square planar, or octahedral) [37]. In consequence, the presence of the phenyl group (linker) in the alkyl chain of the complex provokes an important decreasing effect in the catalytic activity. Moreover, there is no significant difference between the relative positions of the substituents in the phenyl ring (*ortho*, *meta* and *para*). In spite of that, complex **1** exhibits good catalytic results in the Heck reaction even for less reactive olefin such as styrene (entries 19–20) and these results are better than those obtained for complex **2** (entries 21–22).

**Table 1**  
Heck coupling reaction<sup>a</sup> of Aryl Halides using Pre-Catalysts **1–4**.



Entry	Ar-X	Catalyst <sup>b</sup>	mol %	R <sup>c</sup>	Base	t (h)	Yield <sup>d</sup> (%)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )
1	I	<b>1</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	0.05	100	1011	20226
2	I	<b>1</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	1.75	100	9708	5548
3	I	<b>2</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	0.25	100	1139	4677
4	I	<b>2</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	3	100	11234	3745
5	I	<b>1</b>	0.1	sty	Et <sub>3</sub> N	0.35	100	991	2831
6	I	<b>1</b>	0.01	sty	Et <sub>3</sub> N	9	100	9611	1068
7	Br	<b>1</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	2	93	942	496
8	Br	<b>1</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	12	75	7294	608
9	Br	<b>2</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	3.5	75	854	244
10	Br	<b>2</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	18	56	6252	347
11	Cl	<b>1</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	53	89	895	17
12	Cl	<b>1</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	60	71	6850	115
13	Cl	<b>2</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	29	34	395	14
14	Cl	<b>2</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	30	28	3126	104
15	Cl	<b>3</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	30	32	372	12
16	Cl	<b>3</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	35	26	2902	83
17	Cl	<b>4</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	29	31	353	12
18	Cl	<b>4</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	31	24	2680	86
19	Cl	<b>1</b>	0.1	sty	Et <sub>3</sub> N	72	49	502	7
20	Cl	<b>1</b>	0.01	sty	Et <sub>3</sub> N	25	32	3084	124
21	Cl	<b>2</b>	0.1	sty	Et <sub>3</sub> N	33	28	326	10
22	Cl	<b>2</b>	0.01	sty	Et <sub>3</sub> N	50	22	2456	49
23	Cl	<b>1</b> + 10 L1	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	37	28	276	8
24	Cl	<b>1</b> + 10 L1	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	51	31	2991	59
25 <sup>e</sup>	Cl	<b>1'</b>	0.1	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	23	25	255	11
26 <sup>e</sup>	Cl	<b>1'</b>	0.01	<i>t</i> -BA	Et <sub>3</sub> N	24	20	1930	80
27	Cl	<b>1</b>	0.1	<i>t</i> -BA	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	26	36	362	14
28	Cl	<b>1</b>	0.01	<i>t</i> -BA	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	22	28	2701	123

<sup>a</sup> Reaction conditions: 1.0 equiv of phenyl halide, 1.5 equiv of alkene, 1.4 equiv of base, 0.5 equiv of NBu<sub>4</sub>Br, 5 mL solvent (DMF).

<sup>b</sup> See Scheme 1.

<sup>c</sup> Alkene: *tert*-butyl acrylate (*t*-BA) or styrene (sty).

<sup>d</sup> determined by GC, based on the phenyl halide using decane as internal standard.

<sup>e</sup> <sup>1'</sup> Catalytic complex generated "*in situ*". X = I, Br or Cl. L = L1–L4.

For this reason, we have carried out several reactions with complex **1** to examine the scope of the present catalyst system. Firstly, in order to check the influence of the excess of the ligand, we have added ten equivalents of the ligand to the catalytic system and the result was an important decreasing of the catalytic activity (entries 23–24); this effect could be due to the saturation of the metallic centre and, therefore, the lack of coordination vacancies. Another additional experiments consisted in generating "*in situ*" the catalytic complex adding at the same time the metallic precursor [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] [**41**] and the **L1** ligand. Unfortunately, it also had a negative effect in the catalytic results (entries 25–26). In this case, it could be due to the low stability of the metallic salt in these extreme conditions (140 °C in DMF). Finally, we have studied the effect of the replacement of triethylamine by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Once again, the effect of this change was not successful (entries 27–28).

#### 4. Conclusions

In summary, we have demonstrated that the previously described air- and heat-stable Pd<sup>II</sup> complexes **1–4** derived from *N1*-substituted 3,5-dimethylpyrazolic hybrid ligands could be effective catalysts under phosphine-free conditions for the Heck reaction. Moreover, we have checked the influence of the different linkers in each mixed ligand (**L1–L4**) and we have observed that the more flexible is the ligand, the better catalytic results are obtained. The most efficient catalyst is the one in which the linker between the two ether moieties is an ethyl chain (complex **1**). The advantages of this practical and efficient catalyst system include its generality and high catalytic activity even for aryl chlorides under mild and convenient

conditions. Further studies aimed at the improvement of the catalytic activity of our nitrogen catalysts in the Heck reaction with wide substrate scope are currently in progress.

#### Acknowledgments

This work has been financially supported by the Spanish Ministry of Culture and Education (Project CTQ2007-63913) and by Generalitat de Catalunya (a grant to M.G.).

#### References

- [1] A. Meijere, F. Diedrich, Metal-catalyzed cross-coupling reactions. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004.
- [2] B. Cornils, W.A. Herrmann, Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds, VCH. Germany, Weinheim, 2002.
- [3] J.L. Malleron, J.C. Fiaud, J.Y. Legros, Handbook of palladium-catalyzed organic reactions. Academic Press, San Diego, USA, 1997.
- [4] A.F. Littke, G.C. Fu, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 41 (2002) 4176–4211.
- [5] N.J. Whitcombe, K.K. Hii, S.E. Gibson, Tetrahedron 57 (2001) 7449–7476.
- [6] N.T.S. Phan, M. Van Der Sluys, C.J. Jones, Adv. Synth. Catal. 348 (2006) 609–679.
- [7] R.F. Heck, Org. React. 27 (1982) 345–390.
- [8] A. Schnyder, T. Aemmer, A.F. Indolese, U. Pittelkow, M. Studer, Adv. Synth. Catal. 344 (2002) 495–498.
- [9] F. Alonso, I.P. Beletskaya, M. Yus, Tetrahedron 61 (2005) 11771–11835.
- [10] M. Oestreich, The Mizoroki-Heck reaction. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2009.
- [11] H.-U. Blaser, A. Indolese, F. Naud, U. Nettekoven, A. Schnyder, Adv. Synth. Catal. 346 (2004) 1583–1598.
- [12] W.A. Herrmann, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 41 (2001) 1290–1309.
- [13] A.S. Gruber, D. Zim, G. Ebeling, A.L. Monteiro, J. Dupont, Org. Lett. 2 (2000) 1287–1290.
- [14] T. Taniguchi, H. Zaimoku, H. Ishibashi, J. Org. Chem. 74 (2009) 2624–2626.
- [15] R.B. Bedford, Chem. Commun. (2003) 1787–1797.

- [16] D.E. Bergbreiter, P.L. Osburn, A. Wilson, E.M. Sink, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 9058–9064.
- [17] G. Blond, C. Bour, B. Salem, J. Suffert, *Org. Lett.* 10 (2008) 1075–1078.
- [18] M.T. Reetz, J.G. de Vries, *Chem. Commun.* (2004) 1559–1563.
- [19] G.P. McGlacken, I.J.S. Fairlamb, *Eur. J. Org. Chem.* (2009) 4011–4029.
- [20] T. Mino, H. Shindo, T. Kaneda, T. Koizumi, Y. Kasashima, M. Sakamoto, T. Fujita, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 5358–5360.
- [21] E. Peris, J.A. Loch, J. Mata, R.H. Crabtree, *Chem. Commun.* (2001) 201–202.
- [22] I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *Chem. Rev.* 100 (2000) 3009–3066.
- [23] L.S. Liebeskind, *Advances in metal-organic chemistry*. JAI, London, UK, 1996.
- [24] H. Liua, D.-M. Dub, *Adv. Synth. Catal.* 351 (2009) 489–519.
- [25] M.G. Banwell, T.E. Goodwin, S. Ng, J.A. Smith, D.J. Wong, *Eur. J. Org. Chem.* (2006) 3043–3060.
- [26] C. Yang, S.P. Nolan, *Synlett.* 10 (2001) 1539–1542.
- [27] C. Gürtler, S.L. Buchwald, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 3107–3112.
- [28] V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 1553–1582.
- [29] I.P. Beletskaya, A.V. Cheprakov, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 4055–4082.
- [30] M.A. Halcrow, *Dalton Trans.* 12 (2009) 2059–2073.
- [31] A.P. Sadimenko, *Adv. Heterocycl. Chem.* 80 (2001) 157–240.
- [32] I.A. Fallis, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A* 95 (1999) 313–351.
- [33] P.J. Steel, *Molecules* 9 (2004) 440–448.
- [34] L.L. de Oliveira, R.R. Campedelli, M.C.A. Kuhn, J.-F. Carpentier, O.L. Casagrande Jr., *J. Mol. Catal. A Chem.* 288 (2008) 58–62.
- [35] V. Montoya, J. Pons, V. Branchadell, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Organometallics* 27 (2008) 1084–1091.
- [36] M. Guerrero, J. Pons, V. Branchadell, T. Parella, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 11084–11094.
- [37] M. Guerrero, J. Pons, T. Parella, M. Font-Bardia, T. Calvet, J. Ros, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 8736–8750.
- [38] J.A. Widegren, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A Chem.* 198 (2003) 317–341.
- [39] W.A. Herrmann, K. Ofele, D. von Preysing, S.K. Schneider, *J. Organomet. Chem.* 687 (2003) 229–248.
- [40] R.B. Bedford, C.S.J. Cazin, D. Holder, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2283–2321.
- [41] S. Komiya, *Synthesis of organometallic compounds: a practice guide*. Board, New York, 1997.

386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400





Editorial Manager(tm) for Journal of Chemical Crystallography  
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: N,O-hybrid pyrazolic ligand: X-ray Crystallographic Analysis and study of the Framework Structure

Article Type: Original Research

Keywords: Supramolecular chemistry; X-ray crystal structure; Hydrogen bond; Dimeric compound; hybrid Pyrazole ligand.

Corresponding Author: Josefina Pons,

Corresponding Author's Institution:

First Author: Miguel Guerrero

Order of Authors: Miguel Guerrero; Josefina Pons; Mercè Font-Bardia; Teresa Calvet; Josep Ros

Abstract: The crystal structure of the title compound  $C_{22}H_{30}N_4O_2 \cdot H_2O$  (L), has been determined using X-ray diffraction at 298 K. The crystal of 1,2-bis[4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-2-oxobutyl]benzene is in triclinic crystal system with space group  $P(-1)$  ( $Z = 2$ ), lattice parameters  $a = 8.225(6)$  Å,  $b = 10.967(6)$  Å,  $c = 12.903(6)$  Å,  $V = 1119.1(11)$  Å<sup>3</sup>. Analyses of single crystals of L, crystallized from dichloromethane/diethyl ether (1:1), revealed that the molecules are arranged in couples, which adopt a pseudo chair conformation, by means of intermolecular O-H\*\*\*N hydrogen bonding interactions. Moreover, the extended structure revealed a 1D chain caused by several C-H\*\*\*N intermolecular interactions.

From: Dra. Josefina Pons Picart  
Departament de Química  
Universitat Autònoma de Barcelona  
E-08193-Bellaterra, Barcelona  
Spain  
E-mail: [Josefina.Pons@uab.es](mailto:Josefina.Pons@uab.es)

To: W.T. Pennington  
Journal of Chemical Crystallography  
Clemson University  
SC, USA

March 25, 2010

Dear Prof. Pennington,

We are hereby submitting the manuscript entitled “*N,O*-hybrid pyrazolic ligand: X-ray Crystallographic Analysis and study of the Framework Structure” to be considered for publication in Journal of Chemical Crystallography. This article is original and is not being considered for publication elsewhere.

Enclosed you will find the electronic version. Supplementary material corresponding to the X-Ray structure of compound  $C_{22}H_{30}N_4O_2 \cdot H_2O$  (**L**) is deposited in the Cambridge Crystallographic Database, and is available as a cif file CCDC 771079.

Sincerely yours,

Dra. Josefina Pons

Submitted to J. Chem. Crystallogr.  
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](mailto:Josefina.Pons@uab.es)

## ***N,O*-hybrid pyrazolic ligand: X-ray Crystallographic Analysis and study of the Framework Structure**

**Miguel GUERRERO<sup>a</sup>, Josefina PONS<sup>a\*</sup>, Mercè FONT-BARDIA<sup>b</sup>, Teresa CALVET<sup>b</sup>, and Josep ROS<sup>a</sup>**

<sup>A</sup>*Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain*

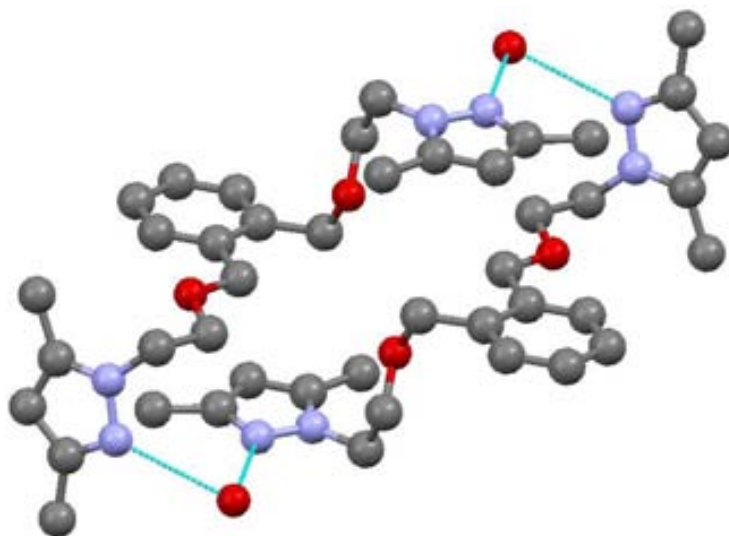
<sup>B</sup>*Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028-Barcelona, Spain*

## Index abstract

### *N,O*-hybrid pyrazolic ligand: X-ray Crystallographic Analysis and study of the Framework Structure

Miguel GUERRERO, Josefina PONS, Mercè FONT-BARDÍA, Teresa CALVET, Josep ROS

The crystal of a *N,O*-hybrid pyrazolic ligand has been determined. Analyses of single crystals revealed that the molecules in the crystal pack are arranged in couples, due to intermolecular O-H $\cdots$ N and C-H $\cdots$ N interactions.



## Abstract

The crystal structure of the title compound  $C_{22}H_{30}N_4O_2 \cdot H_2O$  (**L**), has been determined using X-ray diffraction at 298 K. The crystal of 1,2-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxobutyl]benzene is in triclinic crystal system with space group  $P(-1)$  ( $Z = 2$ ), lattice parameters  $a = 8.225(6)$  Å,  $b = 10.967(6)$  Å,  $c = 12.903(6)$  Å,  $V = 1119.1(11)$  Å<sup>3</sup>. Analyses of single crystals of **L**, crystallized from dichloromethane/diethyl ether (1:1), revealed that the molecules are arranged in couples, which adopt a pseudo chair conformation, by means of intermolecular O-H $\cdots$ N hydrogen bonding interactions. Moreover, the extended structure revealed a 1D chain caused by several C-H $\cdots$ N intermolecular interactions.

**Keywords** Supramolecular chemistry · X-ray crystal structure · Hydrogen bonding · Dimeric compound · Pyrazole hybrid ligand.

## Introduction

Since the first comprehensive review of pyrazole derived ligands appeared in 1972 [1], the preparation and characterization of pyrazole and its derivatives have been developed vigorously over the last three decades [2-5]. Moreover, the recent period has evidenced an ever-increasing interest in pyrazole-based hybrid ligands containing hard and soft donor atoms. This kind of ligands has been extensively used in coordination and organometallic chemistry due to their ability to provide an extensive variety of coordination geometries and significant structural nuclearity introducing different kinds of heteroatoms [6-8]. The combination of coordination chemistry with intermolecular interactions, provides a powerful method for creating supramolecular architectures from simple building blocks [9,10].

In the last ten years our research group has focused on the synthesis and characterization of the *N*-hydroxyalkylpyrazole, *N*-hydroxyalkyl-3,5-dimethylpyrazole and *N*-hydroxyalkylpyridylpyrazole ligands [11-15]. Recently, we have been interested in the design of new systems of *N*-pyrazolether and exploring their ability as potential host molecules for future industrial applications [16-20].

In this paper, we present the synthesis and the solid state structure analyses of 1,2-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxobutyl]benzene (**L**) (Scheme 1). The molecules in the crystal packing are arranged in couples, across inversion centres, by means of weak intermolecular O-H···N and C-H···N bonding interactions.

## Experimental Section

### Materials and Measurements

All solvents were dried and distilled according to standard procedures and stored under nitrogen [21]. Crystals of title compound (**L**), suitable for X-ray diffraction, were obtained by slow evaporation of a solution in dichloromethane/diethyl ether (1:1) at 293 K. The data were collected using a MAR345 diffractometer with a image plate detector. Unit-cell parameters were determined from 121 reflections ( $3 < \theta < 31^\circ$ ) and refined by least-squares method. Intensities were collected with graphite monochromatized Mo  $K\alpha$  radiation. 11,349 reflections were measured in the range  $1.60 \leq \theta \leq 32.29^\circ$ , 6,119 of which were non-equivalent by symmetry ( $R_{\text{int}}(\text{on } I) = 0.030$ ). 4,135 reflections were assumed as observed applying the condition  $I > 2\sigma(I)$ . Lorentz-polarization but no absorption corrections were made.

The structure was solved by Direct methods, using SHELXS97 computer program [22], and refined by full-matrix least-squares method with SHELXL97 computer program [23] using 11,349 reflections, (very negative intensities were not assumed). The function minimized was  $\sum w \left( |F_o|^2 - |F_c|^2 \right)^2$  where  $w = [\sigma^2(I) + (0.0934P)^2]^{-1}$ , and  $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$ . 2 H atoms were located from a difference synthesis and were refined with an isotropic temperature factor and 30 H atoms were computed 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. Table 1 illustrates the crystal data and structure refinements of **L**.

Melting point was measured on a Electro-thermal 1A8104 melting point apparatus.

Elemental analyses (C, H, N) were carried out by the staff of Chemical Analyses Service of the Universitat Autònoma de Barcelona on a Carlo Erba CHNS EA-1108 instrument. Infrared spectra were run on a Perkin-Elmer FT spectrophotometer, series 2,000  $\text{cm}^{-1}$  as KBr pellets or polyethylene films in the range 4,000-600  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$ , and HMQC spectra were recorded on a NMR-FT Bruker AC-250 MHz

spectrometer in [D]chloroform solution at room temperature. All chemical shifts values ( $\delta$ ) are given in ppm. Mass spectrum was obtained with an Esquire 3000 ion trap mass spectrometer from Bruker Daltonics.

#### Synthesis of $C_{22}H_{30}N_4O_2 \cdot H_2O$ (**L**)

A solution of 2.80 g (0.020 mol) of 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole [24] in 50 ml of tetrahydrofuran was slowly added to a suspension of 0.53 g (0.022 mol) of NaH in 10 ml of tetrahydrofuran. The solution was stirred at 60 °C for 2 h. 2.75 g (0.010 mol) of  $\alpha, \alpha'$ -dibromo-*o*-xylene in 10 ml of tetrahydrofuran were added dropwise and under vigorous stirring. The resulting mixture was allowed to stir for 12 h at 60 °C. After cooling to room temperature, 10 ml of water were added dropwise in order to destroy excess NaH. The solvents were then evaporated under reduced pressure. The residue was taken up in water (40 ml) and extracted with chloroform (3 x 50 ml). The chloroform layers were dried with anhydrous  $MgSO_4$  and evaporated. The crystals were obtained by the slow evaporation of a solution in dichloromethane/diethyl ether (1:1) at 293 K.

Yield: 2.60 g (65 %). Mp: 68.7-69.9 °C. ( $C_{22}H_{30}N_4O_2 \cdot H_2O$ ): Anal. Calc.: C, 65.98; H, 8.05; N, 13.99; Found: C, 65.72; H, 7.94; N, 13.67 %. MS(ESI):  $m/z$  (%) = 383 (100) [ $L + H$ ]<sup>+</sup>. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3,454  $\nu$ (O-H), 3,129  $\nu$ (C-H)<sub>ar</sub>, 2,986, 2,865  $\nu$ (C-H)<sub>al</sub>, 1,623  $\delta$ (O-H), 1,556 ( $\nu$ (C=C),  $\nu$ (C=N))<sub>ar</sub>, 1,422 ( $\delta$ (C=C),  $\delta$ (C=N))<sub>ar</sub>, 1,104  $\nu$ (C-O-C), 754  $\delta$ (C-H)<sub>oop</sub>. <sup>1</sup>H NMR ([D]chloroform solution, 250 MHz)  $\delta$ : 7.21 [4H, s, Ph], 5.81 [2H, s, CH(pz)], 4.40 [4H, s, OCH<sub>2</sub>Ph], 4.15 [t, 4H, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, NpzCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O], 3.68 [t, 4H, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, NpzCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O], 2.28 [s, 12H, CH<sub>3</sub>(pz)] ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR ([D]chloroform solution, 63 MHz)  $\delta$ : 147.5 (pz-C), 140.3 (pz-C), 136.9-128.5 (Ph), 105.9 (CH(pz)),



73.7 (OCH<sub>2</sub>Ph), 69.1 (NpzCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 49.2 (NpzCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 12.5 (CH<sub>3</sub>(pz)), 11.4 (CH<sub>3</sub>(pz)) ppm.

## Result and Discussion

The synthetic route for the preparation of the ligand 1,2-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxobutyl]benzene (**L**) consists of two steps (Scheme 1). The 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole was reacted with NaH in dry tetrahydrofuran to give the sodium alkoxide. This sodium salt was converted to ligand **L**, by reacting it with  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*o*-xylene in dry tetrahydrofuran. For **L** it has been possible to obtain colourless monocrystals suitable for X-ray analysis through crystallization from a dichloromethane/diethyl ether (1:1) mixture.

The ligand has been fully characterized by melting point, elemental analysis, mass spectrometry, IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopies and X-ray crystal structure. The NMR signals were assigned by reference to the literature [25] and from COSY and HMQC NMR experiments. Elemental analysis, mass spectrometry and all spectroscopic data are consistent with the proposed structure. The most characteristic bands in the IR spectra are those attributable to the ether ( $\nu(\text{C-O-C})$ ) and pyrazolyl groups ( $\nu(\text{C=C})$ ,  $\nu(\text{C=N})$ ,  $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$ ) [25]. A strong and well-defined band at 3,454 cm<sup>-1</sup> it is also observed, which corresponds to  $\nu(\text{O-H})$  and it is generally associated to coordinated water molecules [26]. In the NMR, at room temperature, the signals attributable to *CH* group of the pyrazole ring appear at ( $\delta(^1\text{H}) = 5.81$  and  $\delta(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}) = 105.9$  ppm).

The ORTEP [27] view of compound **L** is shown in Figure 1. Selected bond lengths and bond angles are presented in Table 2. The crystal structure, which lies on a crystallographic inversion centre, consists of one dimeric molecule formed by two ligands and two molecules of water (Figure 2). The two potentially active H atoms (water molecules) are engaged in intermolecular bonds with the lone-pair of the N atom

of the pyrazolyl group of **L**, which acts as a bidentate bridge ligand. Each pair of pyrazole rings of the molecule **L** are almost perpendicular to each other (interplanar angle of  $77^\circ$ ) and one of them coplanar to the benzene groups (interplanar angle of  $4^\circ$ ). The distance between two consecutive oxygen atoms (OW1) in the macrocycle is 14.483 Å. Moreover, the aromatic rings are parallel planar but do not overlap (their centroids are displaced by over 4 Å), and therefore exhibit evidence of very slight intramolecular  $\pi$ - $\pi$  interaction in the solid state. However, in this system, the free ether moieties can be envisaged to be applied in host-guest chemistry because of the similarity with the hetero-crown ether [28, 29].

A detailed examination of the crystal packing (Figure 3) revealed that each dimeric unit is linked to two neighbouring molecules, which all are in the same plane, via four C–H $\cdots$ N intermolecular bonding (2.721 Å). This intermolecular interaction leads to the formation of a one-dimensional infinite chain, running approximately along the *b* axis. The X–H $\cdots$ N (X = C or O) intermolecular contacts can be considered as “weak” on the basis of the contact distances and angles reported by Steiner [30]. The details of the hydrogen bonding interactions are given in Table 3.

## Conclusion

In summary, we have synthesized the 1,2-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxobutyl]benzene (**L**) ligand. The X-ray analysis reveals that **L** adopts a pseudo chair conformation. The ligand is arranged in couples by means of intermolecular O–H $\cdots$ N hydrogen bonding interactions. The extended structure shows a 1D chain caused by several weak C–H $\cdots$ N intermolecular interactions.

## Supplementary material

CCDC-771079 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)

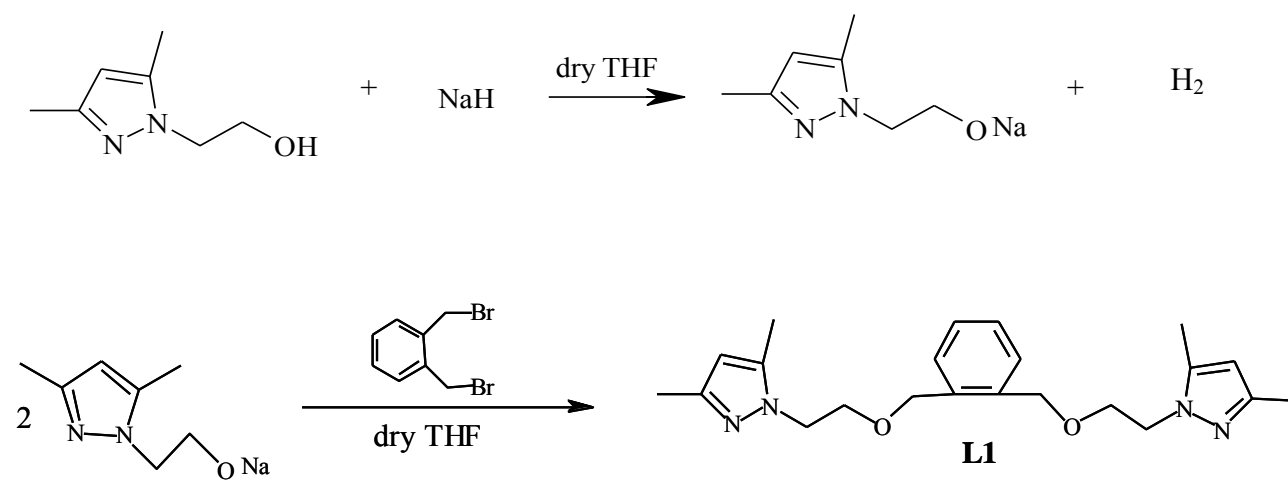
**Acknowledgments** This work has been financially supported by the Spanish Ministry of Culture and Education (Project CTQ2007-63913) and by Generalitat de Catalunya (a grant to M. G.).

## References

- [1] Trofimenko S (1972) *Chem Rev* 72:497-508
- [2] Pettinari C, Pettinari R (2005) *Coord Chem Rev* 249:663-691
- [3] La Monica G, Ardizzoia GA (1997) *Prog Inorg Chem* 46:151-213
- [4] Trofimenko S (1993) *Chem Rev* 93:943-980
- [5] Trofimenko S (1986) *Prog Inorg Chem* 34:115-210
- [6] Klingele J, Dechert S, Meyer F (2009) *Coord Chem Rev* 253:2698-2741
- [7] Halcrow MA (2009) *Dalton Trans* 2059-2073
- [8] Mukherjee R (2000) *Coord Chem Rev* 203:151-218
- [9] Desiraju GR (2002) *Acc Chem Res* 35:565-573
- [10] Piguet C, Bernardinelli G, Hopfgartner G (1997) *Chem Rev* 97:2005-2062
- [11] Boixassa A, Pons J, Solans X, Font-Bardía M, Ros J (2003) *Inorg Chim Acta* 355:254-263
- [12] Boixassa A, Pons J, Solans X, Font-Bardía M, Ros J (2004) *Inorg Chim Acta* 357:733-738
- [13] Boixassa A, Pons J, Virgili A, Solans X, Font-Bardía M, Ros J (2002) *Inorg Chim Acta* 340:49-55
- [14] Montoya V, Pons J, Branchadell V, García-Antón J, Solans X, Font-Bardía M, Ros J (2008) *Organometallics* 27:1084-1091
- [15] Montoya V, Pons J, García-Antón J, Solans X, Font-Bardía M, Ros J (2007) *Inorg Chim Acta* 360:625-637
- [16] Boixassa A, Pons J, Solans X, Font-Bardía M, Ros J (2003) *Inorg Chim Acta* 346:151-157
- [17] Boixassa A, Pons J, Ros J, Mathieu R, Lugan N (2003) *J Organomet Chem* 682: 233-239

- [18] Boixassa A, Pons J, Solans X, Font-Bardía M, Ros J (2004) *Inorg Chim Acta* 357:827-833
- [19] Guerrero M, Pons J, Branchadell V, Parella T, Solans X, Font-Bardía M, Ros J (2008) *Inorg Chem* 47:11084-11094
- [20] Guerrero M, Pons J, Parella T, Font-Bardía M, Calvet T, Ros J (2009) *Inorg Chem* 48:8736-8750
- [21] Armarego WLF, Perrin D (1996) *Purification of Laboratory Chemicals*. Butterworth-Heinemann, Oxford
- [22] Sheldrick, GM (1997) SHELXS-97, Program for Crystal Structure Determination; University of Göttingen, Germany
- [23] Sheldrick, GM (1997) SHELXL-97, Program for Crystal Structure Determination; University of Göttingen, Germany
- [24] Haanstra WG, Driessen WL, Reedijk J, Turpeinen U, Hämäläinen R (1989) *J Chem Soc, Dalton Trans* 11:2309-2314
- [25] Williams DH, Fleming I (1995) *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. McGraw-Hill, London
- [26] Pretsch E, Clerc T, Seibl J, Simon W (1989) *Tables of Determination of Organic Compounds. <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR, IR, MS, UV/Vis*. Chemical Laboratory Practice, Berlin
- [27] Burnett MN, Johnson CK (1996) ORTEP III, Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge TN
- [28] Tsubuke H (1996) *Coord Chem Rev* 148:1-17
- [29] Schäfer M (2003) *Angew Chem Int Ed* 42:1896-1899
- [30] Steiner T (2002) *Angew Chem Int Ed* 41:48-76

### Scheme 1



**Table 1** Crystal Data and Refinement Parameters for the Compound  $C_{22}H_{30}N_4O_2 \cdot H_2O$   
(L)

CCDC	771079
Molecular formula	$C_{22}H_{32}N_4O_3$
Molecular weight	400.52
Temperature (K)	293(2)
Crystal System	Triclinic
Space group	P(-1)
$a$ (Å)	8.225(6)
$b$ (Å)	10.967(6)
$c$ (Å)	12.903(6)
$\alpha$ (°)	92.09(3)
$\beta$ (°)	98.44(3)
$\gamma$ (°)	102.94(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1119.1(11)
$Z$	2
$D_{\text{calc}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	1.189
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	0.080
$F(000)$	432
Radiation ( $\lambda$ )	MoK $\alpha$ (0.71073 Å)
Crystal dimensions (mm)	0.2x0.09x0.09
$\theta$ range (°)	1.60 to 32.29
Index range	-12 $\leq h \leq 11$ , -16 $\leq k \leq 16$ , -19 $\leq l \leq 19$
Reflexions collected/ unique	11349 / 6119 [R(int) = 0.0308]
Completeness to $\theta$ (%)	93.4
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.99 and 0.98
Data/restraints/parameters	6119 / 14 / 271
Goodness-of-fit	1.082
Final $R_1$ , $\omega R_2$	0.0497, 0.1483
$R_1$ (all data), $\omega R_2$	0.0784, 0.1703
Largest diff. peak and hole	0.230 and - 0.215

**Table 2** Selected bond lengths (Å), bond angles (°) and torsion angles (°) for the compound C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**L**)

Bond lengths			
O(1)-C(7)	1.4129(18)	C(3)-C(5)	1.492(2)
O(1)-C(8)	1.4331(18)	C(6)-C(7)	1.503(2)
O(2)-C(15)	1.4109(16)	C(8)-C(9)	1.499(2)
O(2)-C(16)	1.4161(17)	C(9)-C(10)	1.386(2)
N(1)-N(2)	1.3608(16)	C(9)-C(14)	1.4064(18)
N(1)-C(1)	1.364(2)	C(10)-C(11)	1.376(3)
N(1)-C(6)	1.442(2)	C(11)-C(12)	1.381(3)
N(2)-C(3)	1.334(2)	C(12)-C(13)	1.387(2)
N(3)-C(18)	1.3476(19)	C(13)-C(14)	1.381(2)
N(3)-N(4)	1.3614(19)	C(14)-C(15)	1.5150(19)
N(3)-C(17)	1.453(2)	C(16)-C(17)	1.509(2)
N(4)-C(20)	1.333(2)	C(18)-C(19)	1.375(2)
C(1)-C(2)	1.373(2)	C(18)-C(22)	1.489(2)
C(1)-C(4)	1.484(2)	C(19)-C(20)	1.395(2)
C(2)-C(3)	1.393(2)	C(20)-C(21)	1.504(3)
Bond angles			
C(7)-O(1)-C(8)	112.91(11)	C(10)-C(9)-C(14)	118.60(14)
C(15)-O(2)-C(16)	111.35(11)	C(10)-C(9)-C(8)	120.54(13)
N(2)-N(1)-C(1)	112.15(12)	C(14)-C(9)-C(8)	120.85(12)
N(2)-N(1)-C(6)	119.31(12)	C(11)-C(10)-C(9)	121.94(15)
C(1)-N(1)-C(6)	128.43(13)	C(10)-C(11)-C(12)	119.23(16)
C(3)-N(2)-N(1)	104.87(12)	C(11)-C(12)-C(13)	119.88(17)
C(18)-N(3)-N(4)	112.70(12)	C(14)-C(13)-C(12)	121.07(15)
C(18)-N(3)-C(17)	128.36(13)	C(13)-C(14)-C(9)	119.24(13)
N(4)-N(3)-C(17)	118.88(12)	C(13)-C(14)-C(15)	121.47(13)
C(20)-N(4)-N(3)	104.59(12)	C(9)-C(14)-C(15)	119.27(12)
N(1)-C(1)-C(2)	105.55(14)	O(2)-C(15)-C(14)	110.42(11)
N(1)-C(1)-C(4)	123.55(16)	O(2)-C(16)-C(17)	109.54(12)
C(2)-C(1)-C(4)	130.90(16)	N(3)-C(17)-C(16)	113.80(11)
C(1)-C(2)-C(3)	106.57(15)	N(3)-C(18)-C(19)	105.61(13)
N(2)-N(3)-C(2)	110.85(13)	N(3)-C(18)-C(22)	123.88(14)
N(2)-C(3)-C(5)	119.95(14)	C(19)-C(18)-C(22)	130.49(15)
C(2)-C(3)-C(5)	129.19(15)	C(18)-C(19)-C(20)	106.41(14)
N(1)-C(6)-C(17)	113.05(13)	N(4)-C(20)-C(19)	110.68(14)
O(1)-C(7)-C(6)	108.62(13)	N(4)-C(20)-C(21)	120.97(15)
O(1)-C(8)-C(9)	112.33(12)	C(19)-C(20)-C(21)	128.35(16)
Torsion angles			
N2-N1-C6-C7	76.61	C14-C15-O2-C16	172.16
N4-N3-C17-C16	76.58	C8-C9-C14-C15	-3.17
C9-C8-O1-C7	-79.96		



**Table 3** Distances (d, Å) and angles (<, °) related to hydrogen bonding in the compound C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**L**)

	d (D-H)	d (H···A)	d (D···A)	< (D···A)	Symmetry code
O (1W)–H (1W)···N(2)	0.901 (15)	2.199 (14)	2.998 (3)	148 (2)	x, 1 + y, z
O (1W)–H (2W)···N(4)	0.900 (12)	2.41(2)	3.008 (3)	124 (18)	2 - x, 1 - y, 1 - z
C (22)–H (22A)···N (2)	0.959 (12)	2.72(3)	3.527 (3)	142 (18)	1 + x, y, z

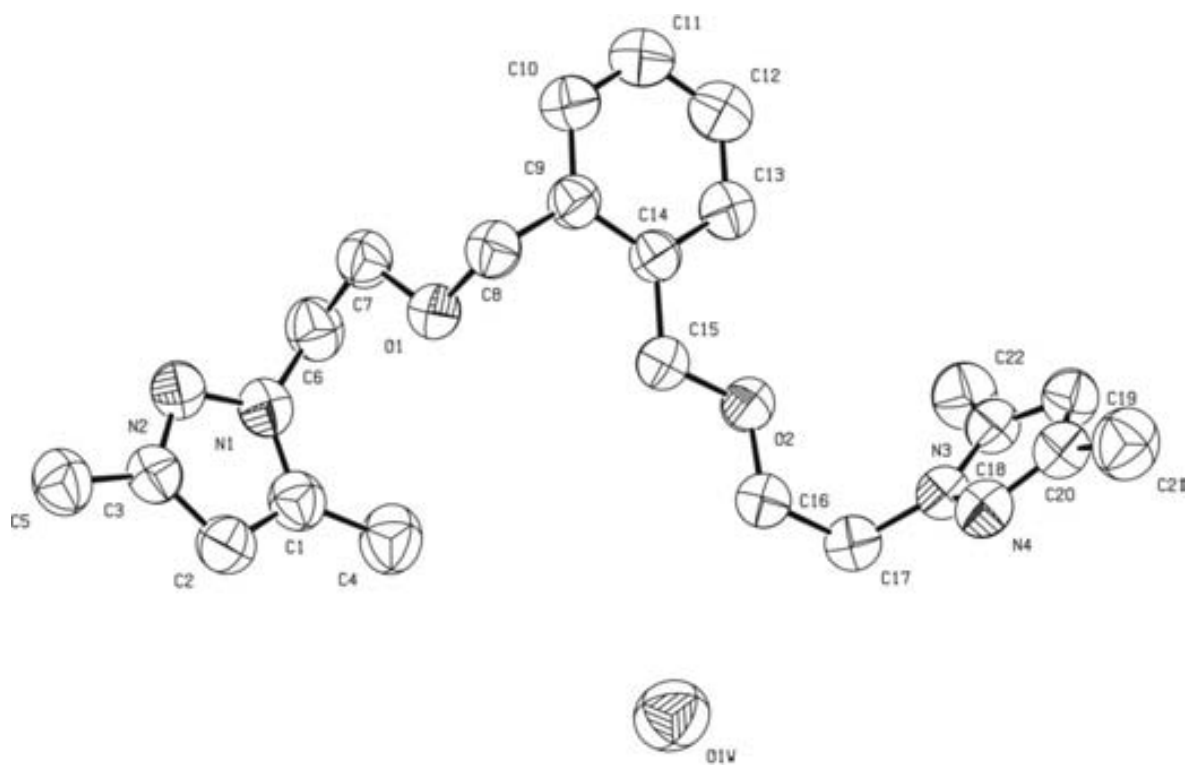
## Caption Figures

**Figure 1** ORTEP diagram of ligand **L** showing atom labelling scheme. 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown. Hydrogen atoms are omitted for clarity. See Table 2 for selected bond lengths, bond angles and torsion angles.

**Figure 2** View of the supramolecular architecture of the **L** units generated by intermolecular O–H···N bonding interactions. The hydrogen atoms have been omitted for clarity. O–H···N bonding interactions are indicated with dashed lines. See Table 3 for selected bond lengths and bond angles.

**Figure 3** A vision of the three-dimensional ordering of the **L** units. O–H···N bonding interactions are indicated with dashed lines.

Figure 1



**Figure 2**

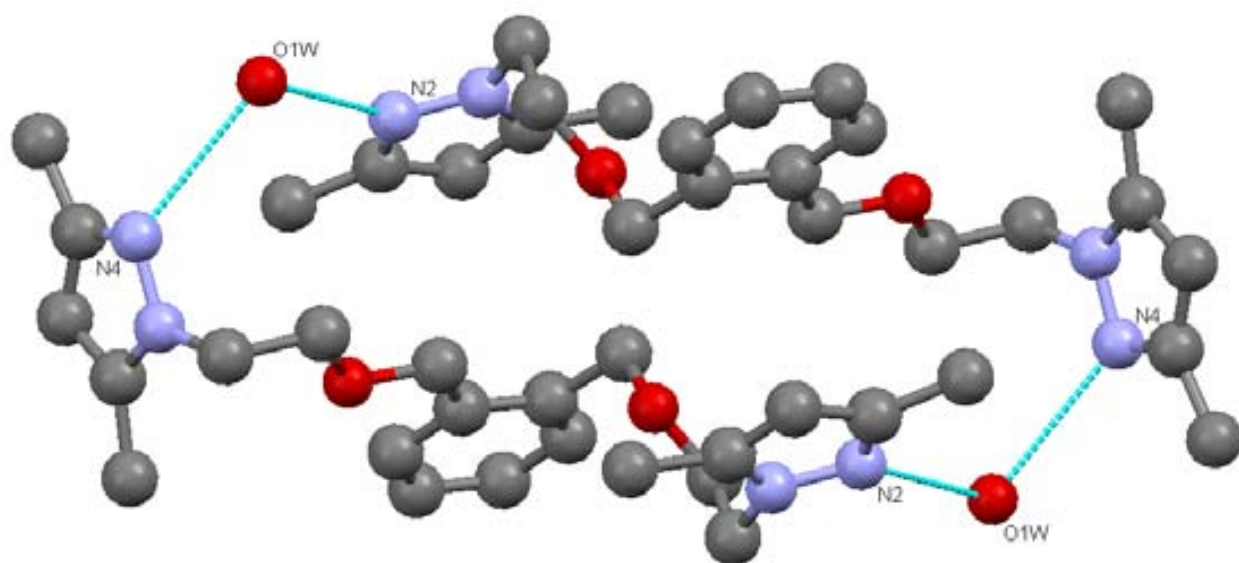
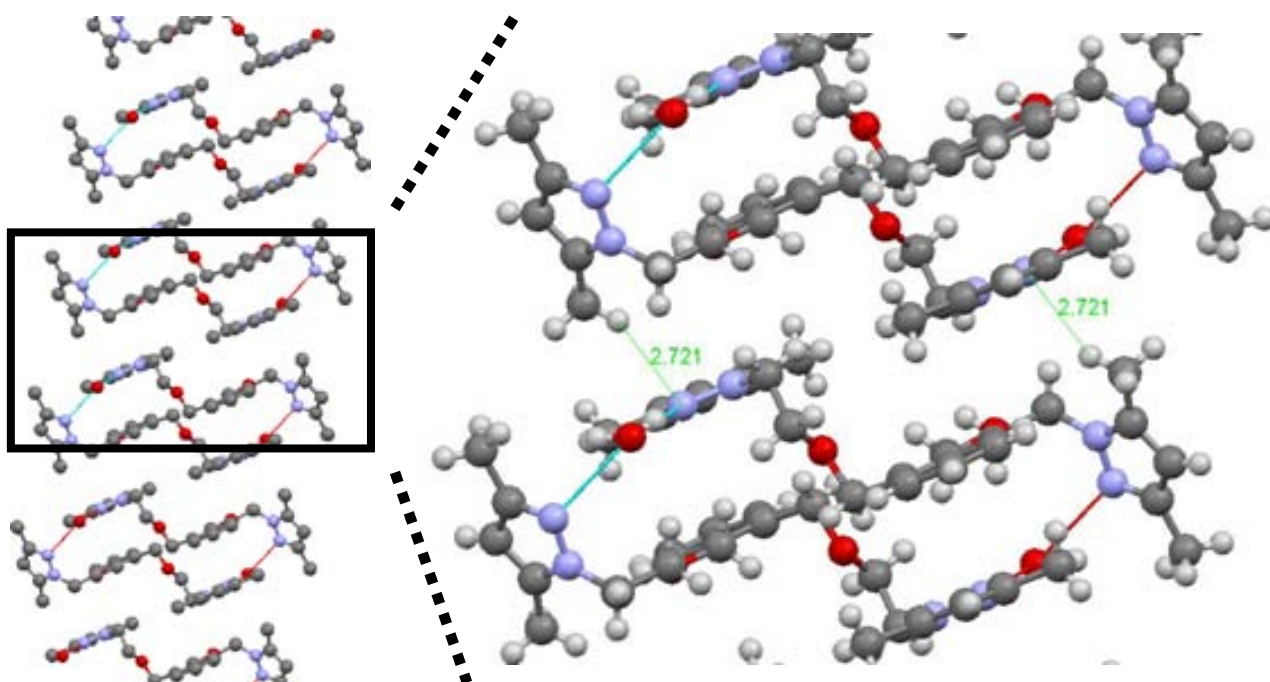


Figure 3



## checkCIF/PLATON report

No syntax errors found.    CIF dictionary    Interpreting this report

### Datablock: **fiom28a**

---

Bond precision:    C-C = 0.0024 A                      Wavelength=0.71073

Cell:                      a=8.225(6)                      b=10.967(6)                      c=12.903(6)  
                            alpha=92.09(3)                      beta=98.44(3)                      gamma=102.94(3)

Temperature:            293 K

	Calculated	Reported
Volume	1119.2(12)	1119.1(11)
Space group	P -1	P-1
Hall group	-P 1	?
Moiety formula	C22 H30 N4 O2, H2 O	C22 H30 N4 O2, H2 O
Sum formula	C22 H32 N4 O3	C22 H32 N4 O3
Mr	400.52	400.52
Dx,g cm-3	1.189	1.189
Z	2	2
Mu (mm-1)	0.080	0.080
F000	432.0	432.0
F000'	432.17	
h,k,lmax	12,16,19	12,16,19
Nref	7982	6119
Tmin,Tmax	0.991,0.993	0.980,0.990
Tmin'	0.984	

Correction method= EMPIRICAL

Data completeness= 0.767                      Theta(max)= 32.290


R(reflections)= 0.0497( 4135)                      wR2(reflections)= 0.1703( 6119)

S = 1.082    Npar= 271

---

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format  
**test-name\_ALERT\_alert-type\_alert-level**.  
Click on the hyperlinks for more details of the test.

---

 **Alert level A**  
PLAT029\_ALERT\_3\_A \_diffn\_measured\_fraction\_theta\_full Low .....                      0.93

---

 **Alert level C**  
PLAT153\_ALERT\_1\_C The su's on the Cell Axes    are Equal (x 100000)                      600 Ang.

## Alert level G

PLAT860_ALERT_3_G	Note: Number of Least-Squares Restraints .....	14
PLAT154_ALERT_1_G	The su's on the Cell Angles are Equal (x 10000)	3000 Deg.
PLAT199_ALERT_1_G	Check the Reported _cell_measurement_temperature	293 K
PLAT200_ALERT_1_G	Check the Reported _diffrn_ambient_temperature	293 K

1 **ALERT level A** = In general: serious problem  
0 **ALERT level B** = Potentially serious problem  
1 **ALERT level C** = Check and explain  
4 **ALERT level G** = General alerts; check

4 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data  
0 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient  
2 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low  
0 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion  
0 ALERT type 5 Informative message, check

### Publication of your CIF in IUCr Journals

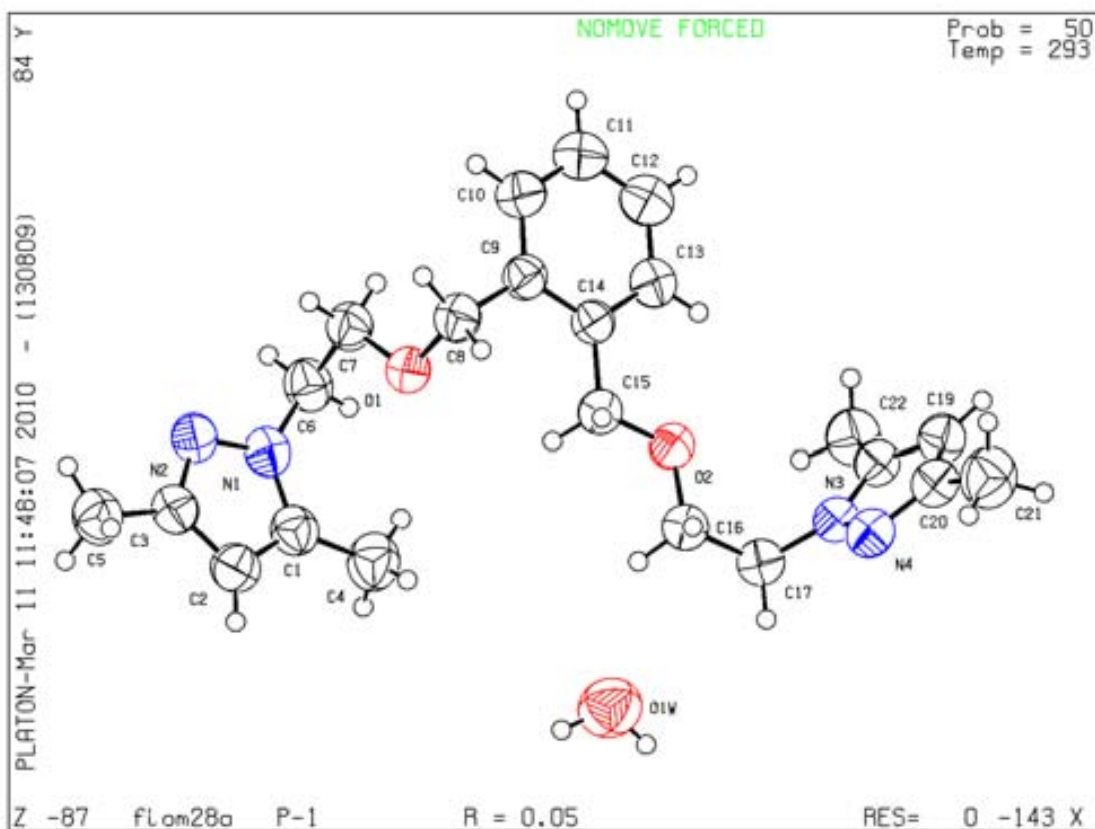
A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr Journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

### Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 13/08/2009; check.def file version of 12/08/2009

### Datablock f1om28a - ellipsoid plot



## Cambridge Crystallographic Data Centre

CCDC-771079 contains the supplementary crystallographic data for this compound.



# Design of new N,O hybrid pyrazole derived ligands and their use as stabilizers for the synthesis of Pd nanoparticles

Miguel Guerrero,<sup>[a,b]</sup> Jordi García-Antón,<sup>[a]\*</sup> Mar Tristany<sup>[b,c]</sup>, Josefina Pons,<sup>[a]</sup> Josep Ros,<sup>[a]</sup> Karine Philippot,<sup>[b,c]\*</sup> Pierre Lecante<sup>[d]</sup> and Bruno Chaudret<sup>[b,c]</sup>.

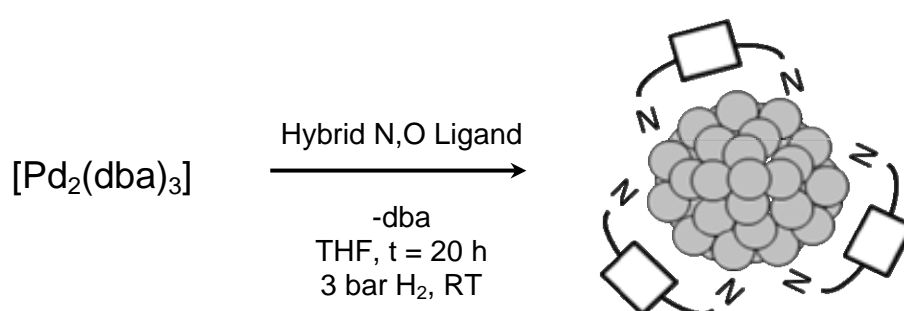
[a] M. Guerrero, Dr. J. García-Antón, Dr. J. Pons, Dr. J. Ros  
Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain.  
Fax: (+34) 93 581 3101  
E-mail: [Jordi.GarciaAnton@uab.cat](mailto:Jordi.GarciaAnton@uab.cat)

[b] Dr. M. Tristany, Dr. K. Philippot, Dr. B. Chaudret  
CNRS; LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS), 205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse, France  
Fax: (+33) 5 61553003  
E-mail: [Karine.Philippot@lcc-toulouse.fr](mailto:Karine.Philippot@lcc-toulouse.fr)

[c] Université de Toulouse; UPS, INPT ; LCC ; F-31077 Toulouse, France

[d] CNRS, CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales), 29 rue J. Marvig, F-31055 Toulouse, France

## Graphical abstract



## **Abstract**

We describe the stabilization studies of new palladium nanoparticles (Pd NPs) with a family of hybrid ligands. For this purpose, two new *N,O*-hybrid pyrazole derived ligands, as well as other previously reported, have been used as NPs stabilizing agents following an organometallic approach. A comparison with corresponding palladium complexes has been carried out. We have also studied the superstructures formed by the agglomeration of NPs.

In order to evaluate the scope of the system, different parameters have been studied such as the structure of the ligand, the ligand/metal ratio, the nature of the solvent, the concentration and the reaction time. The colloidal materials resulting from the different syntheses were all characterized by IR, DOSY NMR experiments, transmission electron microscopy techniques at low or high resolution (TEM and HR-TEM) and scanning electron microscopy (SEM).

All these observations have allowed us to better understand the coordination modes of the different ligands onto the surface of the NPs.

## **Introduction**

Colloid materials containing metal nanoparticles have been known for a long time.<sup>1</sup> Current attention on nanotechnology has attracted renewed interest toward metal nanoparticles, from both fundamental and practical points of view, because at a size of particle in the nano range, different physical/chemical properties may occur compared with molecular and bulk metal counterparts. Nowadays, preparation, structural determination, study of the properties and exploration for diverse applications of nanosized particles are hot research topics. For example, metal nanoparticles have applications in areas such as information storage or biological and chemical sensing.<sup>2-6</sup>

Moreover, the use of metal nanoparticles for catalytic transformations of organic substrates is a growing area<sup>7-9</sup> and has been recently reviewed.<sup>10-12</sup> Metal nanoparticles have been proved to be efficient and selective catalysts for reactions which are catalyzed by molecular complexes such as olefins hydrogenation or C-C couplings, for example, but also for reactions which are not or poorly catalyzed by molecular species such as arenes hydrogenation.<sup>13,14</sup> Most of the catalytic applications of nanoparticles are dependent on their size and composition. Consequently, in recent years, considerable efforts have been made to synthesize controlled metal nanoparticles for their use as nanocatalysts.<sup>15</sup>

Among all transition metals, Pd is probably the most versatile in promoting or catalyzing reactions, many of which are not easily achieved with other transition metals. The success observed using Pd nanoparticles as catalysts has led to a growing demand which in turn has resulted in an exponential growth in the number of nanoparticle synthesis procedures reported for this metal.<sup>16,17</sup> However, the reproducible preparation of small and stable palladium nanoparticles with a narrow size distribution is of high importance and still remains a challenging task. Unfortunately, as the size of the nanoparticle gets smaller, the preparation becomes more laborious because of their high tendency to aggregate. For this reason, a major demand exists in the ability to produce well-defined and monodisperse Pd nanoparticles in the 1-4 nm size range. Pd nanoparticles have been prepared by methods like inverse micelle systems,<sup>18,19</sup> reduction of palladium acetate,<sup>20</sup> electrochemical synthesis,<sup>21</sup> reduction of palladium salts<sup>22,23</sup> or sonochemical reduction.<sup>24</sup>

The decomposition of organometallic precursors under mild conditions represents an alternative synthetic methodology to give well-controlled metallic nanoparticles displaying a very small size.<sup>25,26</sup> This characteristic is a key aspect for their subsequent

applications in catalysis where a high surface atom number will favor a higher activity.<sup>27</sup> Nevertheless, the presence of a stabilizing agent is required to prevent the facile agglomeration of the particles and the precipitation of “palladium black”. As a result, besides the synthesis methodology, the stabilizer is also a key-point in nanoparticles synthesis. This stabilizer has to allow the control of the size of the nanoparticles and maintain their stabilization under catalytic conditions without quenching their surface reactivity. In the literature, several kinds of stabilizers such as dendrimers,<sup>28-30</sup> polymers<sup>31-33</sup> or surfactants<sup>34,35</sup> have been reported. Recently, the use of coordinating ligands like phosphines,<sup>36-38</sup> thiols,<sup>39,40</sup> thioethers,<sup>41</sup> or amines<sup>42-44</sup> has been developed. But most of the time, commercial or simple ligands are used and the resulting catalytic properties show that they are not well adapted to the surface of metal nanoparticles since they do not lead to efficient catalytic properties, more particularly in asymmetric catalysis. Nevertheless, recent findings show that more sophisticated ligands can modify the reactivity of small nanoparticles in a way similar to the orientation of reactivity achieved by ligands in molecular organometallic complexes.<sup>45</sup> It is thus necessary to design ligands to act as efficient stabilizers for metal nanoparticles without loss of their reactivity. For that purpose, the development of new hybrid ligands (also called mixed ligands) containing two or more differentiated donor moieties, represents an interesting alternative. Such ligands will chemically coordinate on the particle surface and protect them from aggregation. To improve the design of ligands well-adapted to the surface of metal nanoparticles, it is very important to understand the role of each functional group of the ligand in the stabilization of metal particles but, unfortunately, this is not always possible.

In this paper we report a family of ligands, namely N,O hybrid bis or tris-pyrazole ligands (**L1-L6**), which have been used as stabilizing agents for the synthesis of

palladium nanoparticles through an organometallic methodology. Taking into account previous results,<sup>46,47</sup> these ligands appeared to us interesting since they have different sites for anchorage at the particle surface: 1) the pyrazole rings can interact with the metal surface through nitrogen donor atoms or through  $\pi$ -interaction; 2) the oxygen atom of the alkylether chain may complete the ligand coordination; and 3) the introduction of phenyl rings may also complete the coordination of the ligand by  $\pi$ -interaction. We have also tested 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole ligand (**L0**, precursor of **L2-L6**), in order to compare the effect between mono-, bis- and tris-pyrazolyl ligands.

## Results

### 1. Synthesis of alkylether N-substituted pyrazole ligands

The following alkylether N-substituted pyrazole ligands (Scheme 1) have been synthesized: 1,8-bis(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-3,6-dioxaoctane (**L1**), 1,2-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene (**L2**), 1,3-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene (**L3**), 1,4-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene (**L4**), 4,4'-bis[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]biphenyl (**L5**) and 1,3,5-tris[4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2-oxabutyl]benzene (**L6**).

Compounds **L5** and **L6** were synthesized for the first time in this work, using a similar reaction pathway published for **L1-L4**.<sup>48,49</sup> The synthetic procedure for **L5** and **L6** consists of two steps (Scheme 2). Firstly, 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole<sup>50,51</sup> was reacted with NaH in dry tetrahydrofurane to give the corresponding sodium alkoxide. In the second step, this sodium salt was converted to the corresponding ligand (**L5** or **L6**) by reaction with the appropriate reagent (**L5** = 0.50 equivalents of 4,4'-

bis(chloromethyl)-1,1'-biphenyl; **L6** = 0.33 equivalents of 1,3,5-tris(bromomethyl)benzene) in dry tetrahydrofuran.

All the ligands have been fully characterized by determination of their melting point, elemental analysis, mass spectrometry, IR and  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopies. The NMR signals were assigned by reference to the literature<sup>52,53</sup> and from DEPT, COSY and HMQC NMR experiments. Elemental analyses, mass spectrometry and all spectroscopic data for **L5** and **L6** are consistent with the proposed structures.

## **2. Synthesis of Pd nanoparticles in the presence of alkylether N-substituted pyrazole ligands**

**L1-L6** ligands have been used as stabilizing agents of nanosized Pd particles. These particles have been prepared according to the organometallic method developed by some of us (Scheme 3).<sup>54</sup> The organometallic complex  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (dba = dibenzylideneacetone) was used as Pd source. The syntheses of the nanoparticles were carried out in a Fisher-Porter reactor under 3 bar of dihydrogen, at room temperature and in the presence of the chosen ligand among **L1-L6**. In order to determine the influence of reaction conditions on the mean size of the nanoparticles, several parameters were evaluated, namely: nature of ligand (**L1-L6**), ligand/metal ratio ( $[\text{L}]/[\text{Pd}]$ ), nature of solvent (a coordinating one as THF or a non-coordinating one as toluene), reaction time (1, 5 or 20 hours) and concentration of the reagents. Experimental data of the synthesis of the nanoparticles are reported in Table 1 and details are described in the experimental section. The colloidal materials resulting from the different syntheses were all characterized by transmission electron microscopy techniques at low or high resolution (TEM and HR-TEM). Representative images of the resulting Pd nanoparticles (Pd NPs) are given in Figure 1. Moreover, the IR spectra of

the NPs in the range 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  show that the ligands **L1-L6** are not altered during NPs synthesis and that they are coordinated onto the surface of the NPs.

$^1\text{H}$  and DOSY NMR studies with several samples of Pd NPs have been carried out. Unfortunately, these experiments did not give rise to conclusive results as the NPs are not very soluble in THF- $\text{d}_8$  or in other deuterated solvents.

During the synthesis of Pd NPs, we observed that all the tested ligands except **L6** need to be added in the reaction medium with a  $[\text{L}]/[\text{Pd}]$  ratio of at least 0.2 to stabilize efficiently the particles. If the  $[\text{L1-L5}]/[\text{Pd}]$  ratio is lower (for example 0.1) black metal powders containing large and dense aggregates of nanoparticles are formed, while **L6** is capable to stabilize well separated small particles in these conditions (Table 1, entry 27, Figure 1f). The use of a higher  $[\text{L}]/[\text{Pd}]$  ratio was thus investigated and is hereafter commented for each ligand.

With **L1**, the mean size of the obtained Pd NPs, *ca.* 4.2 nm, does not significantly depend on the  $[\text{L}]/[\text{Pd}]$  ratio, (see Figure 2, Table 1, entries 4-6). More or less spherical superstructures containing individual nanoparticles are obtained and they are irregular in size (Figures 1a and 3a).

On the contrary, with **L2**, the mean size of Pd NPs varies with the  $[\text{L}]/[\text{Pd}]$  ratio from 4.2 nm (0.2 eq.) to 2.5 nm (1.0 eq.) (Table 1, entries 8, 10 and 11, Figure 1b), the size of the Pd NPs significantly decreasing with increasing quantity of **L2** (Figure 2). Superstructures are also obtained with this ligand, which are also irregular in size and shape. These superstructures are larger than those obtained with **L1**, and their size tends to decrease when the concentration of the reagents in the reaction medium decreases (Table 1, entries 8 and 9, Figures 1b and 3b).

**L3** (Table 1, entries 13,14) and **L4** (Table 1, entries 15-17) did not lead to satisfactory results regarding the stabilization of Pd NPs (formation of precipitates) except when a

[**L4**]/[Pd] ratio of 1.0 was used. In this case, Pd NPs with a mean size of *ca.* 4.4 nm are formed embedded into irregular superstructures (Table 1, entry 17, Figure 1c).

The structure of **L4** ligand probably induces its coordination to the NPs metal surface via only one of the pyrazolyl rings (Scheme 4a). In order to check the effect of the steric hindrance provoked by the free pyrazole-ether chain, we synthesized a new hybrid ligand similar to **L4** but containing a biphenyl ring instead of a simple phenyl ring (**L5**, Scheme 1). In this case, and in contrast to what we have previously observed with **L4**, a [**L5**]/[Pd] ratio of 0.2 was enough to get stable Pd NPs with a mean size of *ca.* 2.7 nm (Table 1, entry 19, Figure 3c). However, we did not notice a significant variation of the particles mean size for higher [**L5**]/[Pd] ratio, as previously observed with **L1** (Figure 2). Nevertheless, the colloids obtained with [**L5**]/[Pd] = 0.2 (Table 1, entry 19; 2.7 nm) are smaller than with [**L1**]/[Pd] = 0.2 (Table 1, entry 4, 4.2 nm).

It is also interesting to note the effect of ligand **L5** in the formation of superstructures resulting from assembly of Pd NPs (Figures 3c and 3d). When a small amount of ligand is used ([**L5**]/[Pd] ratio=0.2), spherical assemblies of *ca.* 120 nm, more or less regular in size and containing small Pd NPs are observed (Table 1, entry 19, Figure 3c). In the presence of a large amount of **L5** (5.0 eq.), the nanoparticles appear separated on the microscopy grid, embedded in the matrix of ligand (Table 1, entry 26, Figures 1e and 3d). The difference observed between these two samples is more evident with the SEM-FEG images where a continuous layer of nanoparticles is observed for 5 eq. of **L5** (Figure 4). It is also important to note that there is a good correlation in the mean size of the spherical assemblies when obtained from TEM or SEM-FEG images. For example, the mean size of the spherical assemblies obtained with [**L5**]/[Pd]=0.2 is 120(10) nm for TEM and 118(15) nm for SEM-FEG.



In order to circumvent the lack of stabilization observed with **L3**, we have designed a new ligand, **L6**. This new ligand is very similar to **L3**, but it displays a tripodal structure, since a new alkylpyrazole-ether chain has been grafted in the 5-relative position of the phenyl ring (Scheme 1). In comparison with **L3**, this new ligand **L6** gave rise to stable colloidal solutions (Figures 3e and 3f), while **L3** led only to precipitates. A comparison between **L6** and **L4** points out that **L6** is a better stabilizer since at least a ratio  $[\mathbf{L4}]/[\text{Pd}]=1.0$  is necessary to obtain stable colloidal solutions while a  $[\mathbf{L6}]/[\text{Pd}]$  ratio of 0.1 is enough (Table 1, entry 27, Figure 1f). Finally, if we compare the effect of **L6** on the mean size of the particles with that of **L2**, we can conclude that they present a similar behavior. Indeed, with **L6** we obtained Pd NPs with a mean size of *ca.* 4.0 ( $[\mathbf{L6}]/[\text{Pd}]$  ratio=0.2) to *ca.* 2.6 nm ( $[\mathbf{L6}]/[\text{Pd}]$  ratio=1.0) (Table 1, entries 28 and 30) against *ca.* 4.2 ( $[\mathbf{L2}]/[\text{Pd}]$  ratio=0.2) and *ca.* 2.5 ( $[\mathbf{L2}]/[\text{Pd}]$  ratio=1.0) with **L2** (Table 1, entries 8 and 11). This shows, in comparison with **L3**, that the introduction of a third alkylpyrazole-ether chain highly improves the stabilization of the colloids giving rise to Pd NPs with a mean size decreasing with a ligand increase (Figure 2).

Wide-Angle X-Rays Scattering (WAXS) measurements have been performed on a few isolated samples, namely samples obtained for  $[\mathbf{L2}]/[\text{Pd}]=0.5$  (Table 1, entry 10),  $[\mathbf{L5}]/[\text{Pd}]=0.2$  (Table 1, entry 19) and  $[\mathbf{L6}]/[\text{Pd}]=0.2$  (Table 1, entry 28). The related Radial Distribution Functions (RDF, Figure 5) are very similar in shape, amplitude and extent, and also quite similar to the function computed from a 3.5 nm fcc model based on bulk Pd. These Pd NPs clearly adopt the crystalline structure of bulk palladium. From the dampening of the RDFs, the average size of the crystalline domains can be estimated in the 3.5-4.0 nm range, not significantly different from the sizes obtained from TEM (3.1, 2.7 and 4.0 nm, respectively), clearly indicating that the NPs are single crystals. Electron diffraction (ED) confirms the presence of face centered cubic (fcc)

palladium(0) in all the samples. Figure 6 shows the interplanar spacing of (111) Pd planes (2.24 Å).

### **3. Synthesis of Pd complexes in the presence of alkylether N-substituted pyrazole ligands**

Although the coordination of a ligand on an isolated Pd atom in a molecular complex is probably a little different from that on a particle surface, we thought that the behavior of the ligand in complexes could shed some light on our study. For that purpose, we prepared Pd molecular complexes with the same pyrazole ligands. This allowed us to know their preferential coordination mode and further, to better understand the coordination ability of these ligands at the particle surface and the potential influence of this coordination on the stabilization and the control of the size of Pd NPs.

The coordination chemistry of **L1-L4** ligands towards Pd(II) has been recently described in the literature.<sup>48,49</sup> Monomeric  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$  and dimeric  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]_2$  complexes have been obtained depending on the solvent and conditions of the reaction: when **L1-L6** ligands react with  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  in acetonitrile they yield monomers while dimers are formed when THF is used (Scheme 5). We have observed that the N,O hybrid ligands coordinate to the metal centers via the N of the pyrazole rings, whereas the ether moieties remain uncoordinated.

### **Discussion**

Taking into account the obtained results in coordination chemistry with Pd(II), we consider that N,O hybrid pyrazole ligands only coordinate through the nitrogen atoms as these are better coordinating donor atoms than the ether moieties. Indeed, we have only observed this type of coordination in the crystal structure of the molecular Pd(II)

complexes (**1A**, **2A** and **2B**) (Scheme 5).<sup>48,49</sup> This hypothesis is further used to compare the coordination of the ligands at the particles surface.

In addition to the tests performed with the ligands, the 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole (**L0**), precursor of **L2-L6** ligands, has also been tested as a stabilizing agent in the synthesis of Pd nanoparticles using  $[\mathbf{L0}]/[\text{Pd}]=0.1-5.0$ . With this ligand, the decomposition of  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  led to the precipitation of Pd as a black powder even when a large quantity of ligand (5 eq.) was used (Table 1, entry 2). These experiments suggest that the coordination of the pyrazolyl groups on the nanoparticles is weak and that the ligands are labile on the surface. This further suggests that at least two pyrazolyl groups are necessary to stabilize the particles thanks to a chelating effect, i.e. a kinetic effect.

In the case of **L1**, we observed the formation of Pd NPs with a mean size of *ca.* 4.2 nm whatever the quantity of added ligand, with a slight tendency to self-assembly (Figure 1a). This suggests a very weak coordination of the ligand, probably through only one nitrogen group and a very fluxional system.

In contrast to what we found for **L1**, **L2** gave rise to a significant variation of the mean size of the nanoparticles depending on the  $[\mathbf{L2}]/[\text{Pd}]$  ratio, with a decreasing size when this ratio increases. This suggests that **L2** is indeed coordinated on the particles with enough energy to influence their growth process. This can result from the presence of the two pyrazolyl moieties in *ortho* position which can serve as a pincer as well as from the presence of a phenyl ring which may coordinate flat on the particles<sup>46</sup> (Scheme 4b). The presence of an equilibrium is attested by the influence of the concentration of **L2** on the size of the particles which is an indication of the number of ligands coordinated at the particles surface. DOSY NMR experiments, despite the low quality of the spectra due to a lack of solubility of the particles, seem to corroborate that **L2** is not strongly attached at the particle surface.

The pincer hypothesis is supported by the differences found in **L1** and **L2** coordination in the molecular Pd(II) complex [PdCl<sub>2</sub>(**L**)] (**1A** and **2A**, Scheme 5). Complex **2A** presents a higher distortion on the square-planar geometry than **1A** showing the less flexibility of **L2**.<sup>48,49</sup> As happened with **L1**, we have also obtained spherical superstructures with **L2** (Figure 3b) which result from the lack of spatial extension of the ligands.

The unsatisfactory results obtained with **L3**, which contains a phenyl ring substituted in *meta* position, may be explained by its intermediate coordination mode on the surface of the nanoparticles. No pincer type coordination is expected with this ligand and the *meta* position of the substituents is unfavorable for a  $\pi$ -coordination. The newly synthesized tripodal ligand **L6**, obtained by adding a new alkylpyrazole chain in the 5-relative position of the phenyl ring (Scheme 1), corrects this disadvantage. Even if this ligand still coordinates at the particle surface in the same manner as **L3** (via two N pyrazolyl rings), **L6** has a third alkylpyrazole chain that can complete the ligand coordination through a chelating effect extended to three weakly coordinating groups. It may also induce the necessary steric hindrance around the particles to avoid their agglomeration (Scheme 4c).

In opposition with the behavior of *ortho* (**L2**) and *meta* (**L3**) ligands and similarly to **L1**, **L4** can coordinate to nanoparticle surface via only one of its pyrazolyl groups (Scheme 4a), due to the *para* relative substitution of the two alkylpyrazolyl chains in the phenyl ring. In this case, a ligand concentration [**L4**]/[Pd]=1.0 was needed to obtain some stabilization of the Pd NPs.

The use of **L5**, which contains a biphenyl ring, results in an improvement of the nanoparticles stabilization. In this case, we always obtain nanoparticles of *ca.* 2.7 nm for [**L5**]/[Pd] $\geq$ 0.2 (Table 1, entries 19-25). Spherical superstructures containing

individual Pd NPs are also observed when the quantity of ligand is low (Figure 3c). For a large ligand excess ( $[L5]/[Pd]=5.0$ ), spherical assemblies are no longer obtained but a continuous layer of nanoparticles is formed showing that Pd NPs are close together (Figure 3d). This suggests first a strong interaction between **L5** and the particles surface. This may be due to the presence of the biphenyl moieties able to strongly interact with the palladium surface. The small size of the particles obtained in this case and the absence of size variation as a function of the ligand concentration points to this strong coordination of **L5**. The particles display little interaction between them; the aggregation observed at low ligand concentration can be disrupted at high ligand coverage, either thanks to coordination of excess **L5** through one pyrazolyl group or to supramolecular interactions.

DOSY NMR experiments suggest that **L5** and **L6** ligands are more strongly attached at the NPs surface but their poor quality, as result of the lack of solubility, prevents any quantitative or at least more conclusive comment.

In addition, we have carried out some complementary experiments to examine the scope of the present stabilizing agents. As an example, with **L5** ( $[L5]/[Pd]=0.2$ ) we observed that the reaction time does not affect the size and the morphology of the nanoparticles and superstructures (Table 1, entries 19 (20h), 22 (1h), 23 (5h)). Similarly, we did not observe significant difference by changing THF for toluene as the solvent of the reaction, (Table 1, entries 19 (THF) and 21 (toluene)). With the system **L2** ( $[L2]/[Pd]=1.0$ ), the use of toluene or THF did not affect the synthesis of the nanoparticles (Table 1, entries 11 and 12). Finally, when the initial concentration of the reagents in the  $[L5]/[Pd]=0.2$  system was diluted, we did not either notice any significant difference in the mean size of the NPs and superstructures (Table 1, entry 19 and 20). However, we observed that for the  $[L2]/[Pd]=0.2$  system, there were some

differences in the mean size of the spherical assemblies: 130 nm (entry 8, 1 mg Pd precursor/mL) and 40 nm (entry 9, 0.5 mg Pd precursor/mL).

## Conclusion

In summary, the synthesis of Pd nanoparticles in the presence of N,O hybrid pyrazole ligands was successfully carried out. A comparison of the results of these syntheses with those obtained with the ~~in the preparation of~~ corresponding Pd complexes ~~with the same ligands~~ allowed us to get information on the coordination ability of such ligands at the particle surface. It is therefore possible to conclude that the pyrazolyl groups are weak ligands and consequently that at least two of them are necessary to stabilize Pd NPs efficiently. When two pyrazolyl groups are present in the ligand, their position relative to a phenyl group may be a key-factor to orientate their coordination mode at the particle surface and thus the Pd NPs stabilization.

While the *ortho* ligand (**L2**) favors the coordination of both pyrazolyl moieties to one single nanoparticle, *meta* (**L3**) and *para* (**L4**) ligands are not good for the NPs stabilization. New designed and synthesized ligands (**L5** and **L6**) improve these results and provoke the link between nanoparticles by the means of the different pyrazolyl rings. In the case of **L5**, which appears to be the best ligand to obtain smaller nanoparticles, the presence of two arene rings able at  $\pi$ -coordinating on the surface of the particles may be the critical point. As previously observed, the conjunction of weak nitrogen ligands able at kinetically approaching the nanoparticle with phenyl rings able at strongly coordinating on the particle surface may be a key point to prepare new ligands fully adapted to nanoparticles. It is noteworthy that this is the type of structure adopted by cinchonidine which remains the best substituent for achieving catalytic asymmetric reactions on nanoparticles.

## Experimental Section

### 1. General procedure and reagents

All manipulations were carried out under argon atmosphere using standard Schlenk tube or Fischer–Porter reactor and vacuum line techniques, or in a glove-box.  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  was purchased from Strem Chemicals and  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  was prepared as described in the literature<sup>55</sup>. **L1**<sup>49</sup> and **L2-L4**<sup>48</sup> ligands were synthesized following methodologies previously described. Solvents were purchased from SDS and dried through a purification machine (MBraun MB SPS-800) or distilled prior to use: THF over sodium/benzophenone, toluene over sodium and pentane over calcium hydride. ~~All reagents and solvents were degassed before use by using three freeze pump thaw cycles.~~

Melting points were measured on an Electrothermal 1A8104 melting point apparatus. Elemental analyses (C, H, and N) were carried out by the staff of Chemical Analyses Service of the Universitat Autònoma de Barcelona on a Eurovector 3011 instrument. Infrared spectra were run on a Perkin Elmer FT spectrophotometer, series 2000  $\text{cm}^{-1}$  as KBr pellets or polyethylene films in the range 4000-150  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR, HSQC, COSY and NOESY spectra were recorded on a Bruker AVANCE 250 MHz NMR spectrometer in  $\text{CDCl}_3$  solutions at room temperature. All chemical shifts values ( $\delta$ ) are given in ppm. Electrospray mass spectra were obtained with an Esquire 3000 ion trap mass spectrometer from Bruker Daltonics.

Specimens for TEM/HR-TEM and SEM-FEG analyses were prepared by slow evaporation of a drop of crude colloidal solution deposited under argon onto holey carbon-covered copper grids. In some cases grids were prepared after dispersion in THF of the isolated nanomaterial after precipitation with pentane. TEM/HR-TEM and SEM

analyses were performed at “Servei Microscopia de la UAB” with a JEOL JEM 2010 electron microscope working at 200 kV with a resolution point of a 2.5 Å and with a HITACHI S-570 electron microscope working at 15 kV and at 2 mm WD, respectively. The size distributions were determined via manual analysis of enlarged micrographs by measuring *ca.* 200 particles on a given grid to obtain a statistical size distribution and a mean diameter.

Data collection for WAXS was performed at the CEMES-CNRS (Toulouse) on small amounts of powder. All samples were sealed in 1 mm diameter Lindemann glass capillaries. The measurements of the X-ray intensity scattered by the samples irradiated with graphite monochromatized MoK $\alpha$  (0.071069 nm) radiation were performed using a dedicated two-axis diffractometer. Measurement time was 15h for each sample. Scattering data were corrected for polarization and absorption effects, then normalized to one Pd atom and Fourier transformed to obtain the RDFs. To make comparisons with the crystalline structure in real space, a model was generated from bulk Pd parameters. The classic Debye’s function was then used to compute intensity values subsequently Fourier transformed in the same conditions than the experimental ones.

## **2. Synthesis and characterization of Ligands L5 and L6.**

A solution of 4.20 g (0.030 mol) of 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole<sup>50,51</sup> in 50 mL of tetrahydrofuran was slowly added to a suspension of 0.80 g (0.033 mol) of NaH in 20 mL of tetrahydrofuran. The solution was stirred at 60 °C for 2 h. A total of 3.77 g (0.015 mol) of 4,4’-bis(chloromethyl)-1,1’-biphenyl for **L5** or 3.57 g (0.010 mol) of 1,3,5-tris(bromomethyl)benzene for **L6** in 20 mL of tetrahydrofuran was added dropwise and under vigorous stirring. The resulting mixture was allowed to stir for 12 h at 60 °C. After cooling to room temperature, 10 mL of water was added dropwise to



destroy excess NaH. The solvents were then evaporated under reduced pressure. The residue was taken up in water (40 mL) and extracted with chloroform (3-50 mL). The chloroform layers were dried with anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated.

**Ligand L5.** Yield: 83% (5.71 g). m.p. 55.2-56.4 °C. C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: Anal. Calcd. for C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: C, 73.33; H, 7.47; N, 12.22. Found: C, 73.15; H, 7.57; N, 12.01. MS *m/z* (%) = 481.3 (100%) [L+Na]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3070 [ν(C-H)<sub>ar</sub>], 2950, 2865 [ν(C-H)<sub>al</sub>], 1548 [(ν(C=C), ν(C=N))<sub>ar</sub>], 1454 [(δ(C=C), δ(C=N))<sub>ar</sub>], 1107 [ν(C-O-C)], 808 [δ(C-H)<sub>oop</sub>]. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 250 MHz) δ: 7.53 (d, 4H, Ph), 7.29 (d, 4H, Ph), 5.79 (s, 2H, CH(pz)), 4.48 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.17 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.83 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 5.6 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.26 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 63 MHz) δ: 147.7 (pz-C), 139.9 (pz-C), 137.5-127.1 (Ph), 104.9 (CH(pz)), 72.9 (OCH<sub>2</sub>Ph), 69.4 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 48.7 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 13.6 (CH<sub>3</sub>(pz)), 11.2 (CH<sub>3</sub>(pz)) ppm.

**Ligand L6.** Yield: 78% (4.17 g). m.p. 44.3-45.3 °C. C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>: Anal. Calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>: C, 67.39; H, 7.92; N, 15.72. Found: C, 67.45; H, 8.18; N, 15.70. MS *m/z* (%) = 557.3 (100%) [L+Na]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3101 [ν(C-H)<sub>ar</sub>], 2923, 2856 [ν(C-H)<sub>al</sub>], 1552 [(ν(C=C), ν(C=N))<sub>ar</sub>], 1459 [(δ(C=C), δ(C=N))<sub>ar</sub>], 1108 [ν(C-O-C)], 774 [δ(C-H)<sub>oop</sub>]. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 250 MHz) δ: 6.96 (s, 3H, Ph), 5.75 (s, 3H, CH(pz)), 4.37 (s, 6H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.13 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.76 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.21 (s, 9H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.19 (s, 9H, CH<sub>3</sub>(pz)) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 63 MHz) δ: 147.5 (pz-C), 139.7 (pz-C), 139.4-125.6 (Ph), 104.7 (CH(pz)), 72.8 (OCH<sub>2</sub>Ph), 69.3 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 48.4 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 14.0 (CH<sub>3</sub>(pz)), 11.0 (CH<sub>3</sub>(pz)) ppm.

### 3. Synthesis and characterization of Complexes [PdCl<sub>2</sub>(L)] (L = L5 (5A); L = L6 (6A)) and [PdCl<sub>2</sub>(L)]<sub>2</sub> (L = L5 (5B); L = L6 (6B)).

#### 3.1 Synthesis of Complexes [PdCl<sub>2</sub>(L5)] (5A) and [PdCl<sub>2</sub>(L5)]<sub>2</sub> (5B).

A CH<sub>3</sub>CN solution (20 ml) for **5A** or a THF solution (20 ml) for **5B** of [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] (70 mg, 0.270 mmol) was added to a CH<sub>3</sub>CN solution (5 ml) (**5A**) or to a THF solution (5 ml) (**5B**) of the **L5** ligand (0.124 g, 0.270 mmol), and the resulting solution was allowed to stir for 216 h at 60°C (**5A**) or 12 h at room temperature (**5B**). The solvent was removed in vacuo to yield a yellow solid, which was filtered off, washed with 10 ml of diethyl ether and dried in vacuum.

**5A.** Yield: 41% (0.071 g). Anal. Calcd. for C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd: C, 52.88; H, 5.39; N, 8.81. Found: C, 52.65; H, 5.31; N, 8.92. Conductivity (S cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>, 1.14 10<sup>-3</sup> M in CH<sub>3</sub>CN): 31.8. MS *m/z* (%) = 658.9 (100%) [M+Na]<sup>+</sup>. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3120 [ν(C-H)<sub>ar</sub>], 2919, 2856 [ν(C-H)<sub>al</sub>], 1557 [(ν(C=C), ν(C=N))<sub>ar</sub>], 1422 [(δ(C=C), δ(C=N))<sub>ar</sub>], 1102 [ν(C-O-C)], 799 [δ(C-H)<sub>oop</sub>]. (Polyethylene, cm<sup>-1</sup>): 495 [ν(Pd-N)], 349 [ν(Pd-Cl)]. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 250 MHz) δ: 7.33 (dd, 8H, Ph), 5.88 (s, 2H, CH(pz)), 4.92 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.40 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.30 (t, 4H, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.87 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)), 2.30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>(pz)) ppm. <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub> solution, 63 MHz) δ: 150.3 (pz-C), 144.4 (pz-C), 140.1-127.1 (Ph), 107.7 (CH(pz)), 73.4 (OCH<sub>2</sub>Ph), 68.9 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 49.9 (N<sub>pz</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 15.2 (CH<sub>3</sub>(pz)), 12.3 (CH<sub>3</sub>(pz)) ppm.

**5B.** Yield: 77% (0.132 g).  $C_{56}H_{68}Cl_4N_8O_4Pd_2$ : Anal. Calc.: C, 52.88; H, 5.39; N, 8.81; Found: C, 53.01; H, 5.23; N, 8.89. Conductivity ( $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ,  $1.02\ 10^{-3}\ M$  in  $CH_3CN$ ): 43.2. MS ( $m/z$ ) (%) = 1237.1 (100%)  $[M-Cl]^+$ . IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3120  $\nu(C-H)_{ar}$ , 2921, 2859  $\nu(C-H)_{al}$ , 1556 ( $\nu(C=C)$ ,  $\nu(C=N)_{ar}$ ), 1400 ( $\delta(C=C)$ ,  $\delta(C=N)_{ar}$ ), 1104  $\nu(C-O-C)_{as}$ , 804  $\delta(C-H)_{oop}$ . (Polyethylene,  $cm^{-1}$ ): 479  $\nu(Pd-N)$ , 362  $\nu(Pd-Cl)$ .  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$  solution, 250 MHz)  $\delta$ : 7.53 (m, 8H, Ph), 5.89 (m, 2H,  $CH(pz)$ ), 5.05 (m, 4H,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 4.48 (m, 4H,  $OCH_2Ph$ ), 4.41 (m, 4H,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 2.90 (m, 6H,  $CH_3(pz)$ ), 2.31 (m, 6H,  $CH_3(pz)$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$  solution, 63 MHz,)  $\delta$ : 150.4 (pz-C), 144.4 (pz-C), 137.2-127.2 (Ph), 107.7 ( $CH(pz)$ ), 73.3 ( $OCH_2Ph$ ), 68.9 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 49.9 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 15.2 ( $CH_3(pz)$ ), 12.2 ( $CH_3(pz)$ ) ppm.

#### 4.2 Synthesis of Complexes $[PdCl_2(L6)]$ (**6A**) and $[PdCl_2(L6)]_2$ (**6B**).

A  $CH_3CN$  solution (20 ml) for **6A** or a THF solution (20 ml) for **6B** of  $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$  (70 mg, 0.270 mmol) was added to a  $CH_3CN$  solution (5 ml) (**6A**) or to a THF solution (5 ml) (**6B**) of the **L6** ligand (0.144 g, 0.270 mmol), and the resulting solution was allowed to stir for 72 h at 60°C (**6A**) or 12 h at room temperature (**6B**). The solvent was removed in vacuo to yield a yellow solid, which was filtered off, washed with 15 ml of diethyl ether and dried in vacuum.

**6A.** Yield: 56% (0.107 g).  $C_{30}H_{42}Cl_2N_6O_3Pd$ : Anal. Calc.: C, 50.61; H, 5.95; N, 11.80; Found: C, 50.32; H, 5.76; N, 11.75. Conductivity ( $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ,  $1.08\ 10^{-3}\ M$  in  $CH_3CN$ ): 18.1. MS ( $m/z$ ) (%) = 677.2 (100%)  $[M-Cl]^+$ . IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3104  $\nu(C-H)_{ar}$ , 2921, 2856  $\nu(C-H)_{al}$ , 1555 ( $\nu(C=C)$ ,  $\nu(C=N)_{ar}$ ), 1422 ( $\delta(C=C)$ ,  $\delta(C=N)_{ar}$ ), 1110  $\nu(C-O-C)_{as}$ , 783  $\delta(C-H)_{oop}$ . (Polyethylene,  $cm^{-1}$ ): 481  $\nu(Pd-N)$ , 346  $\nu(Pd-Cl)$ .  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$

solution, 250 MHz)  $\delta$ : 7.13 (s, 3H, Ph), 5.91, 5.88 (2s, 3H, CH(pz)), 4.99 (t, 4H,  $^3J = 5.9$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 4.87 (t, 2H,  $^3J = 5.9$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 4.60 (s, 2H,  $OCH_2Ph$ ), 4.37 (s, 4H,  $OCH_2Ph$ ), 4.31 (t, 4H,  $^3J = 5.9$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 3.85 (t, 2H,  $^3J = 5.9$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 2.91 (s, 9H,  $CH_3(pz)$ ), 2.34 (s, 9H,  $CH_3(pz)$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_3CN$  solution, 63 MHz,)  $\delta$ : 150.6 (pz-C), 144.3 (pz-C), 138.6-126.2 (Ph), 107.9 (CH(pz)), 73.4 ( $OCH_2Ph$ ), 69.0 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 49.8 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 15.3 ( $CH_3(pz)$ ), 12.4 ( $CH_3(pz)$ ) ppm.

**6B.** Yield: 89% (0.171 g).  $C_{60}H_{84}Cl_4N_{12}O_6Pd_2$ : Anal. Calc.: C, 50.61; H, 5.95; N, 11.80; Found: C, 50.85; H, 5.96; N, 11.97. Conductivity ( $S\ cm^2\ mol^{-1}$ ,  $1.13\ 10^{-3}\ M$  in  $CH_3CN$ ): 21.2. MS ( $m/z$ ) (%) = 1389.4 (100%)  $[M-Cl]^+$ . IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3118  $\nu(C-H)_{ar}$ , 2924, 2859  $\nu(C-H)_{al}$ , 1555 ( $\nu(C=C)$ ,  $\nu(C=N)_{ar}$ ), 1450 ( $\delta(C=C)$ ,  $\delta(C=N)_{ar}$ ), 1108  $\nu(C-O-C)_{as}$ , 824  $\delta(C-H)_{oop}$ . (Polyethylene,  $cm^{-1}$ ): 492  $\nu(Pd-N)$ , 365  $\nu(Pd-Cl)$ .  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$  solution, 250 MHz)  $\delta$ : 6.98 (m, 6H, Ph), 5.97 (m, 6H, CH(pz)), 4.82 (m, 12H,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 4.42 (m, 12H,  $OCH_2Ph$ ), 4.37 (m, 12H,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 2.78 (m, 18H,  $CH_3(pz)$ ), 2.33 (m, 18H,  $CH_3(pz)$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CD_3CN$  solution, 63 MHz,)  $\delta$ : 150.8 (pz-C), 146.1 (pz-C), 139.5-126.5 (Ph), 108.6 (CH(pz)), 73.6 ( $OCH_2Ph$ ), 69.5 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 50.5 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 15.1 ( $CH_3(pz)$ ), 12.2 ( $CH_3(pz)$ ) ppm.

#### 4 Synthesis of Pd/ $L_n$ nanoparticles

The procedure for the preparation of palladium nanoparticles is hereafter illustrated through the case of sample  $[L5]/[Pd]=0.2$  (Table 1, entry 19, Figure 3c). The procedure was similar for all other samples.

150 mg of  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$  (0.16 mmol) and the chosen quantity of **L5** (30.1 mg for  $[\text{L5}]/[\text{Pd}]=0.2$ ) were dissolved in a Fischer–Porter reactor in THF (150 mL) under argon and vigorous stirring at 196 K. The mixture was then pressurized under 3 bar of dihydrogen and the mixture was left to room temperature. The color of the solution turned after 1 hour from purple to black. The hydrogen pressure and the temperature were maintained for 20 h. After that period of time, the colloidal solution is black and homogeneous. The hydrogen was evacuated and a drop of the crude colloidal solution was deposited under argon on a holey carbon covered copper grid for TEM and SEM analysis. Then, the colloidal solution was concentrated to *ca.* 5 ml. Addition of cold pentane (20 ml) allowed the precipitation of the particles as a black solid which was washed with pentane (3 x 20 ml) and dried under reduced pressure. The filtrated pentane from NPs precipitation was slightly yellow, showing dba elimination. This was corroborated by  $^1\text{H-NMR}$  experiments of the dried pentane solution.

### **Acknowledgements**

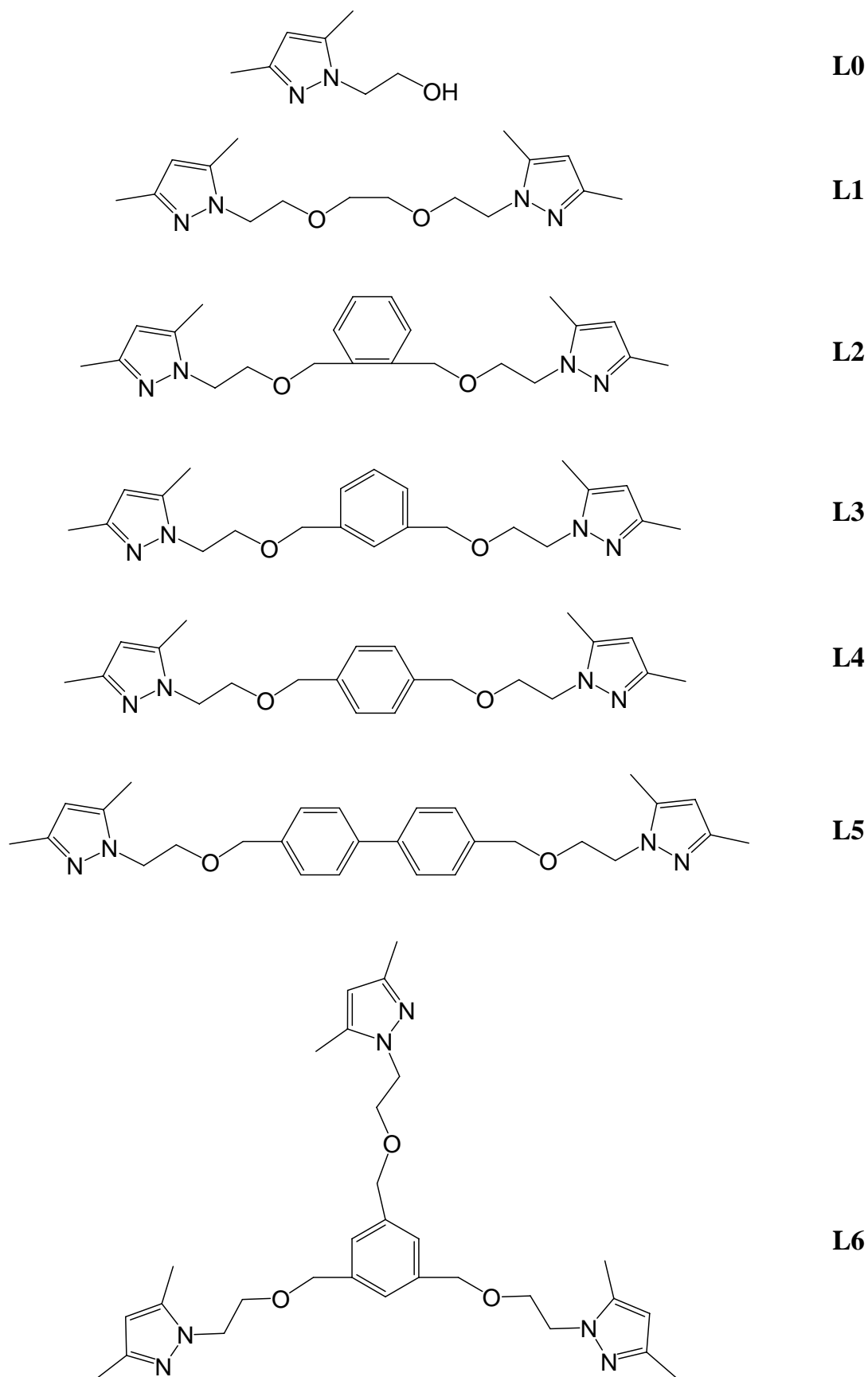
This has been supported by the *Acción Integrada Hispano-Francesa* HF2007-0035 and the project CTQ2007-63913 BQU by the *Ministerio de Educación y Cultura* of Spain. M. Guerrero also acknowledges the *Generalitat de Catalunya* for his FI-2007 pre-doctoral grant. The authors would like to thank the Microscopy Service of the *Universitat Autònoma de Barcelona* for its technical assistance with TEM, HR-TEM and SEM. CNRS is also thanked through the LTPMM-LEA 368 action as well as Y. Coppel at the NMR service of the LCC for NMR DOSY experiments.

**Table 1** Stabilization of palladium nanoparticles by N,O hybrid ligands **L0-L6**

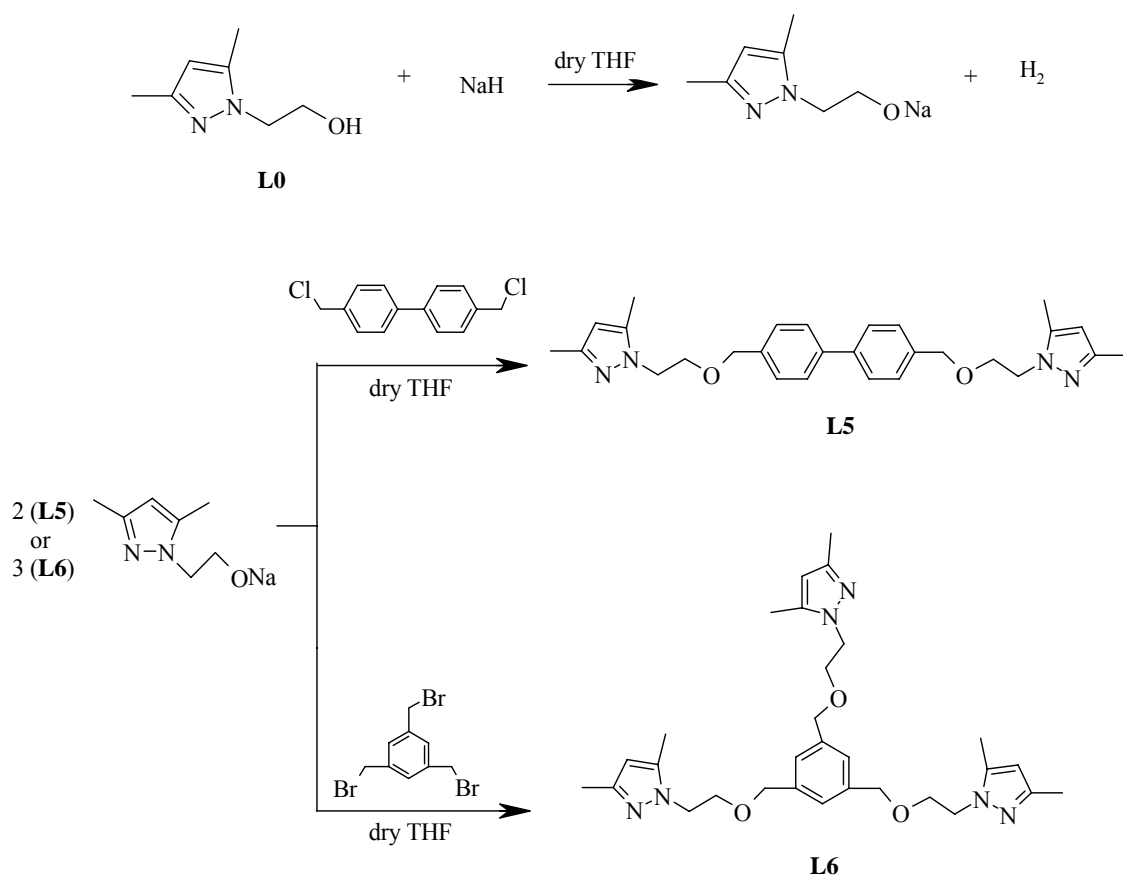
Entry	L	[L]/[Pd] ratio	Nanoparticles d (nm)	Superstructures D (nm)
1	L0	0.1	---	---
2	L0	5.0	---	---
3	L1	0.1	---	---
4	L1	0.2	4.2(1.1)	55(10)
5	L1	0.5	4.2(1.2)	58(12)
6	L1	1.0	4.3(0.9)	56(10)
7	L2	0.1	---	---
8	L2	0.2	4.2(1.3)	130(10)
9 <sup>a</sup>	L2	0.2	4.2(1.0)	40(7)
10	L2	0.5	3.1(0.7)	155(15)
11	L2	1.0	2.5(0.8)	110(10)
12 <sup>b</sup>	L2	1.0	2.3(0.7)	125(9)
13	L3	0.1	---	---
14	L3	1.0	---	---
15	L4	0.1	---	---
16	L4	0.5	---	---
17	L4	1.0	4.4(1.2)	---
18	L5	0.1	---	---
19	L5	0.2	2.7(0.8)	120(20)
20 <sup>a</sup>	L5	0.2	2.8(0.7)	100(10)
21 <sup>b</sup>	L5	0.2	2.7(0.6)	80(10)
22 <sup>c</sup>	L5	0.2	2.8(0.9)	110(10)
23 <sup>d</sup>	L5	0.2	2.6(0.6)	120(15)
24	L5	0.5	2.6(0.7)	160(10)
25	L5	1.0	2.8(0.7)	---
26	L5	5.0	2.4(0.8)	---
27	L6	0.1	4.2(0.7)	---
28	L6	0.2	4.0(0.9)	---
29	L6	0.5	3.0(0.8)	---
30	L6	1.0	2.6(0.8)	---

Experimental conditions: 1 mL of solvent / mg of organometallic precursor, except <sup>a</sup> where 2 mL of solvent / mg of metallic precursor was used. THF was used as solvent, except <sup>b</sup> toluene. Time of reaction = 20 h except <sup>c</sup> 1 h and <sup>d</sup> 5 h.

**Scheme 1** Scheme of the **L0 – L6** ligands.

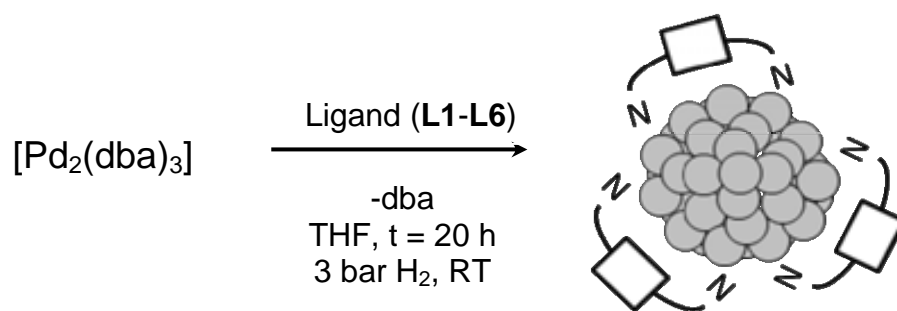


**Scheme 2** Synthesis of **L5** and **L6** ligands.

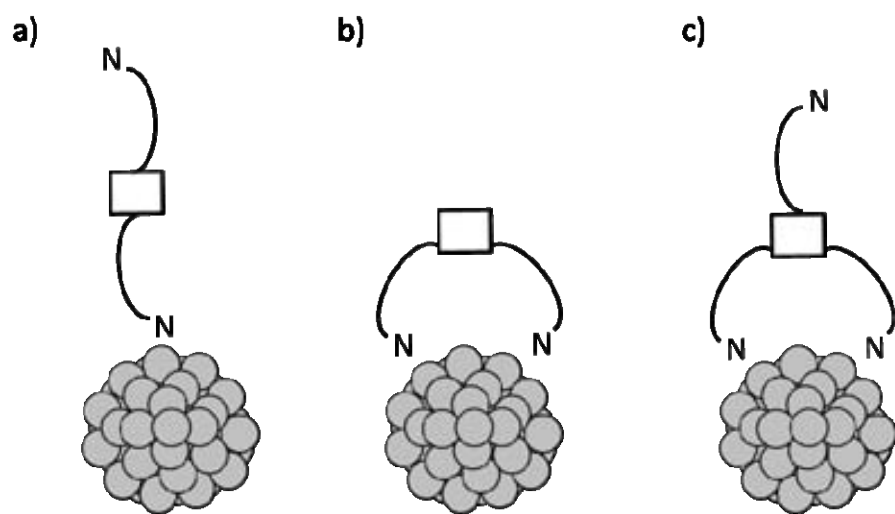




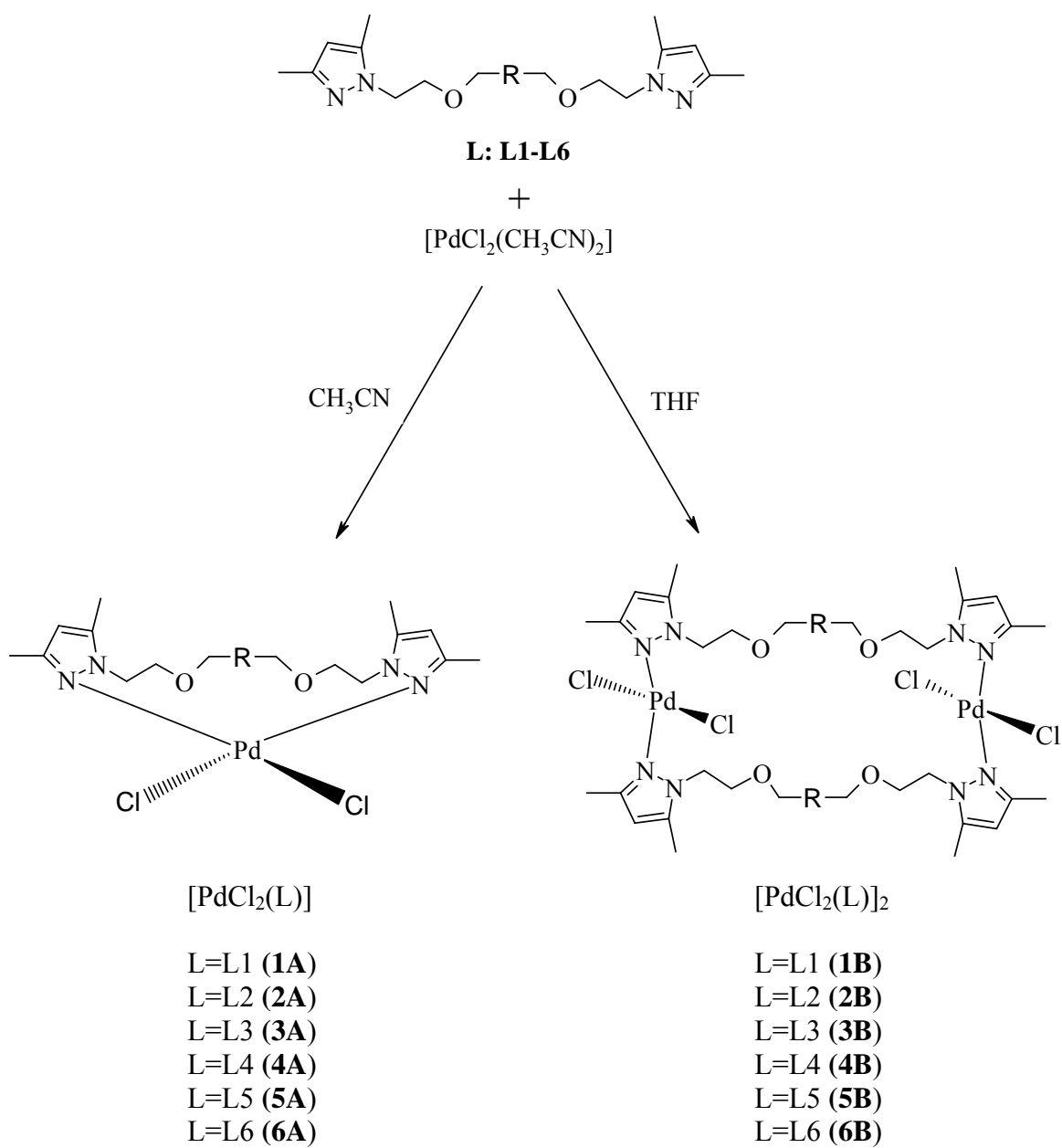
**Scheme 3** Synthesis of the Pd nanoparticles



**Scheme 4** Modes of coordination of ligands onto the surface of the nanoparticles



**Scheme 5** General synthesis of the complexes



## Figures Caption

**Figure 1** HR-TEM micrographs and the corresponding size- histograms of Pd nanoparticles synthesized as following: a) [L1]/[Pd]=0.5; b) [L2]/[Pd]=0.5; c) [L4]/[Pd]=1.0; d) [L5]/[Pd]=1.0; e) [L5]/[Pd]=5.0; f) [L6]/[Pd]=0.1 and g) [L6]/[Pd]=1.0

**Figure 2** Influence of the variation of the [L]/[Pd] ratio on the mean size of the Pd nanoparticles

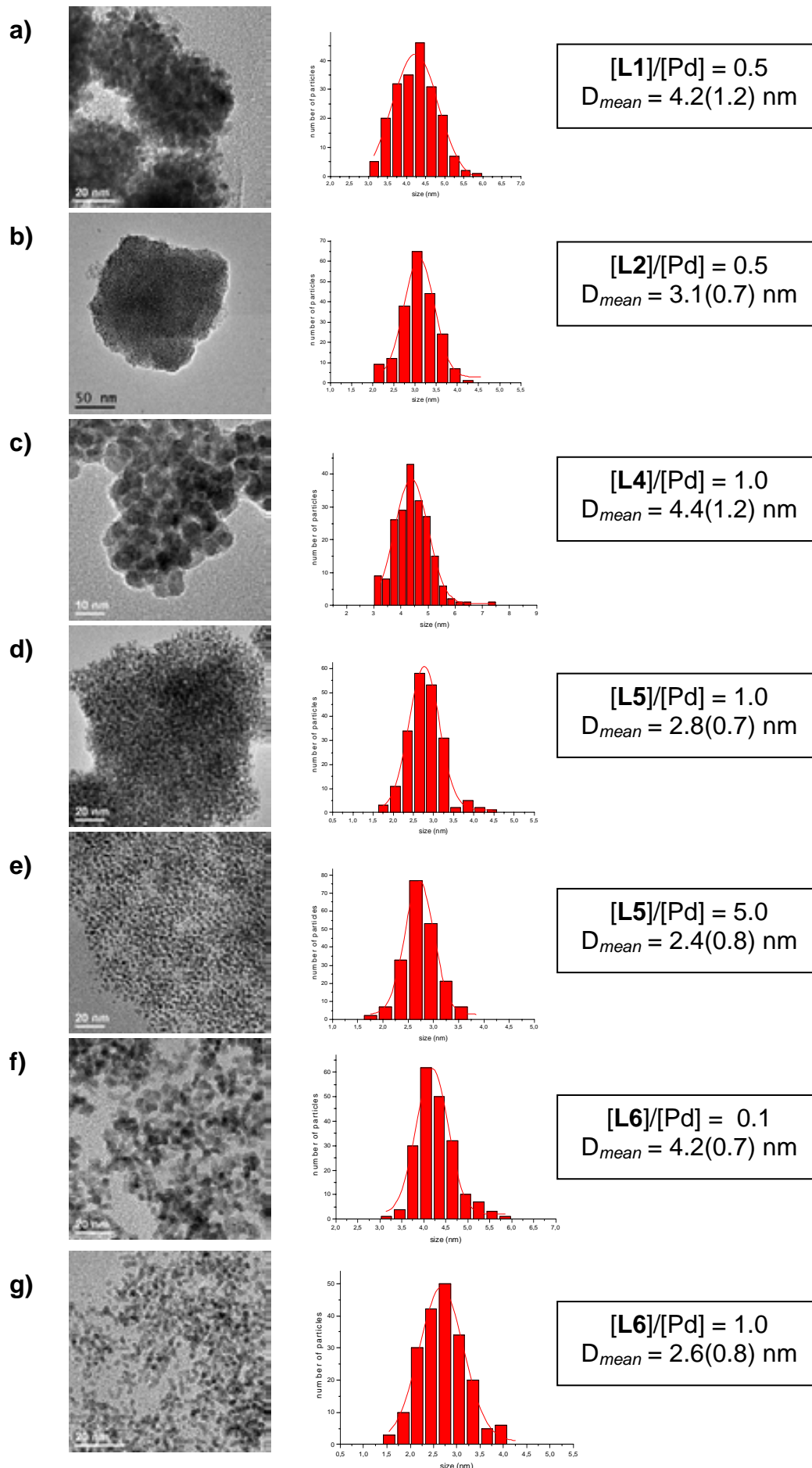
**Figure 3** HR-TEM micrographs of Pd nanoparticles synthesized in THF from  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  as following: a) [L1]/[Pd]=0.5; b) [L2]/[Pd]=0.5; c) [L5]/[Pd]=0.2; d) [L5]/[Pd]=5.0; e) [L6]/[Pd]=0.1 and f) [L6]/[Pd]=1.0

**Figure 4** SEM-FEG analyses of the Pd materials produced with a) [L5]/[Pd]=0.2 or b) [L5]/[Pd]=5.0

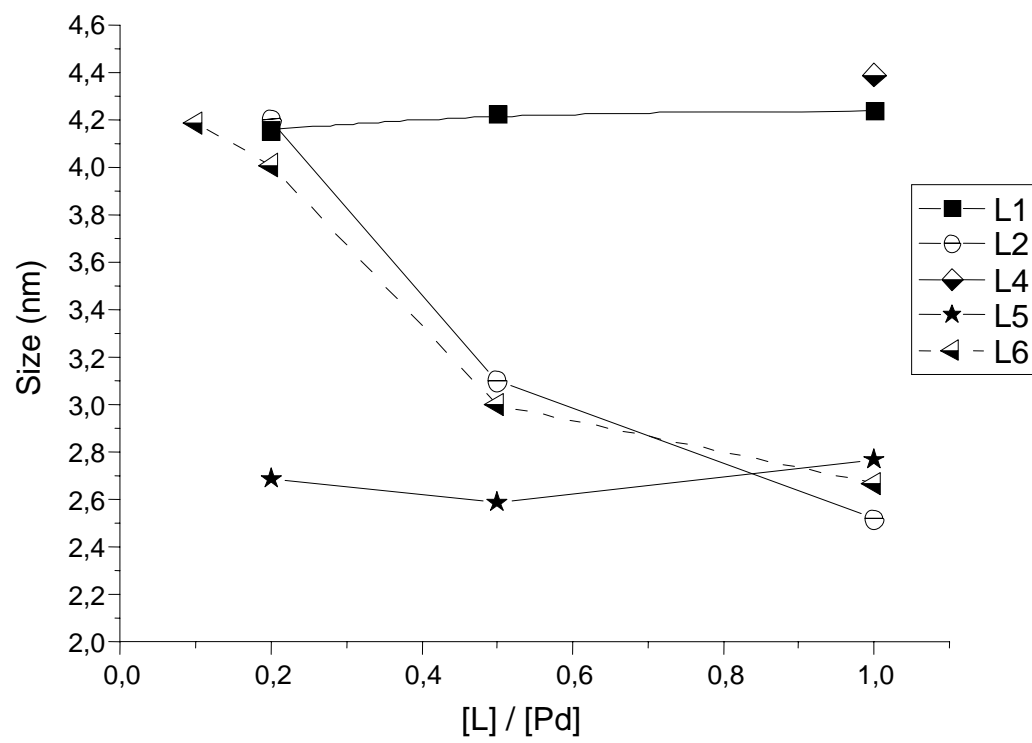
**Figure 5** WAXS measurements on Pd nanoparticles for [L2]/[Pd]=0.5, [L5]/[Pd]=0.2 and [L6]/[Pd]=0.2 and comparison with Pd fcc

**Figure 6** HR-TEM micrograph of Pd nanoparticles synthesized in the presence of [L5]/[Pd]=1.0 showing the interplanar spacing of (111) Pd planes (2.24 Å).

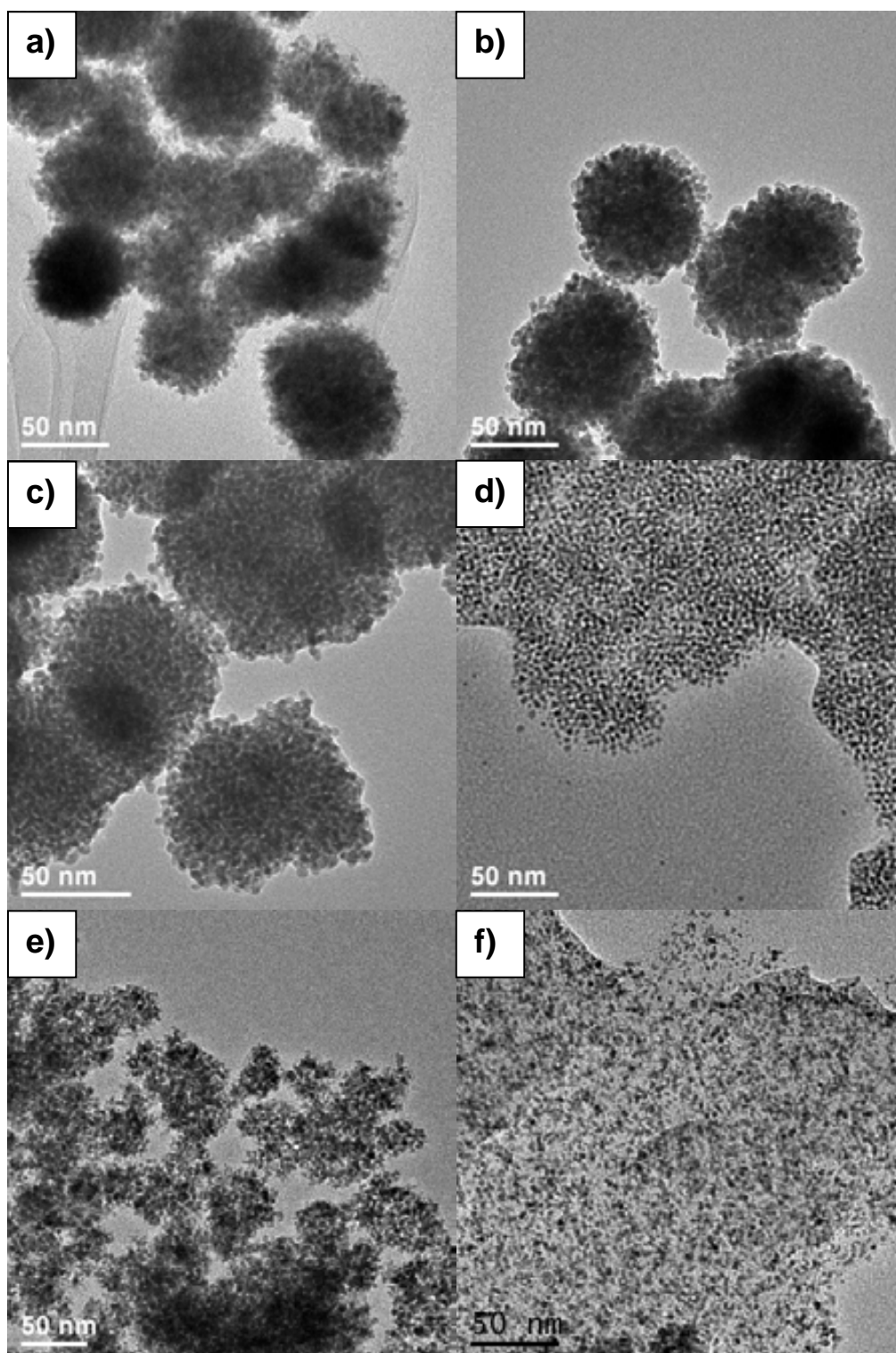
**Figure 1**



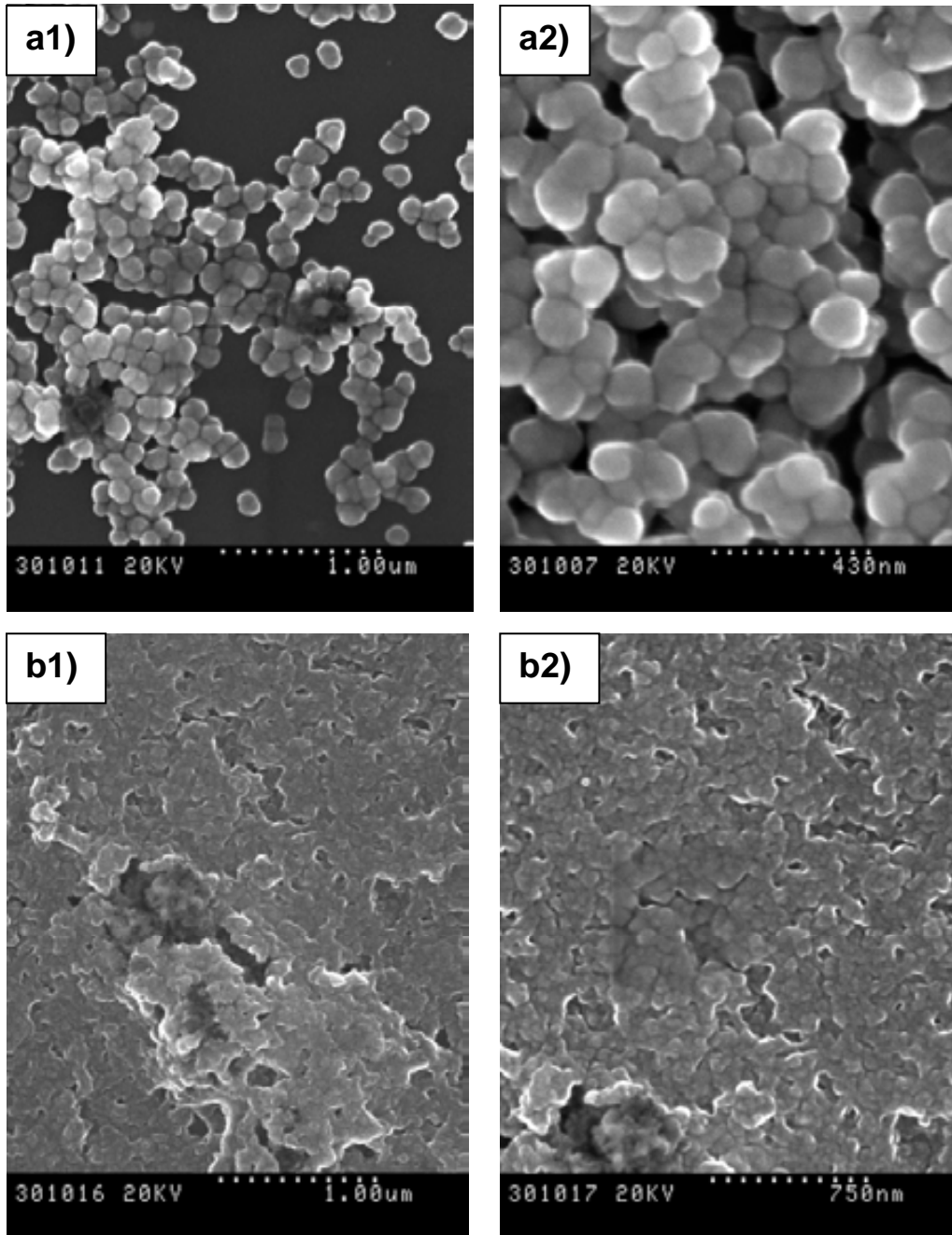
**Figure 2**



**Figure 3**

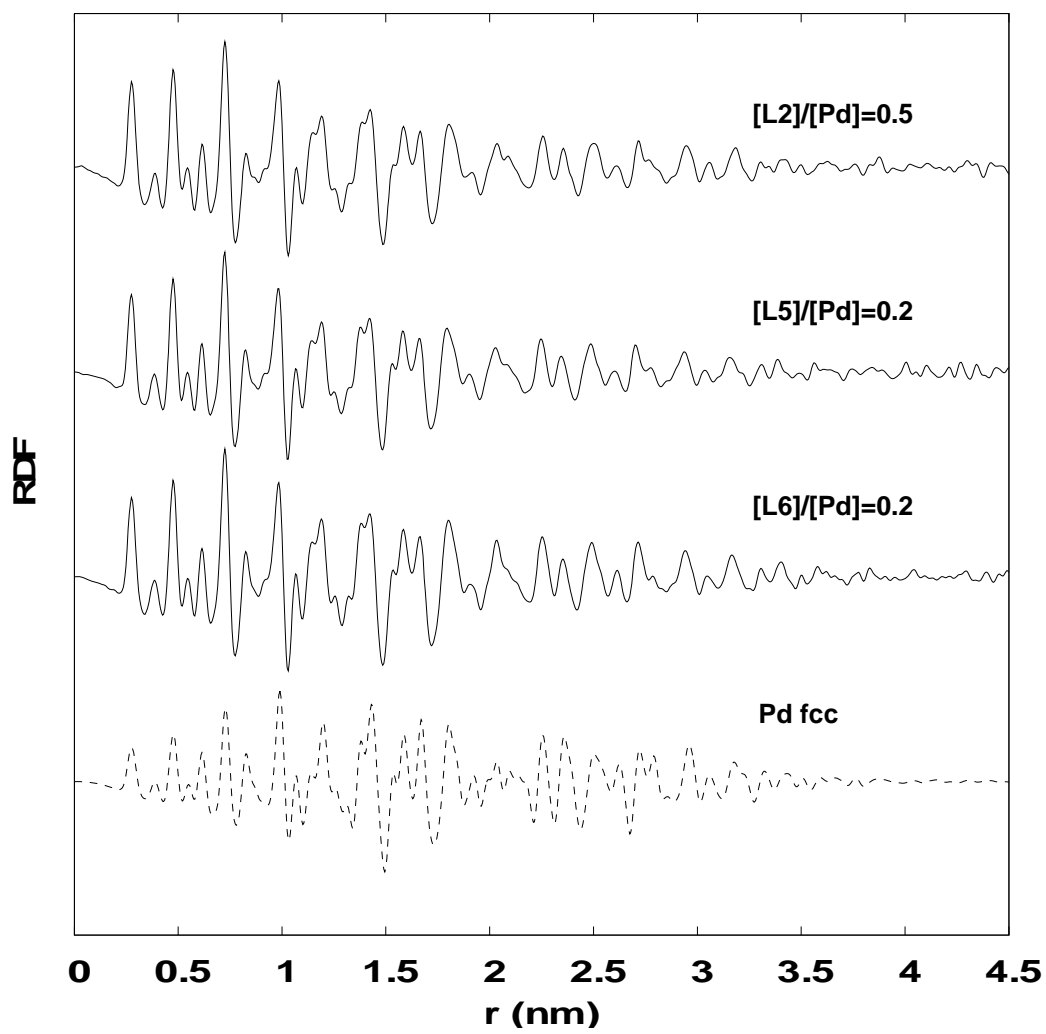


**Figure 4**

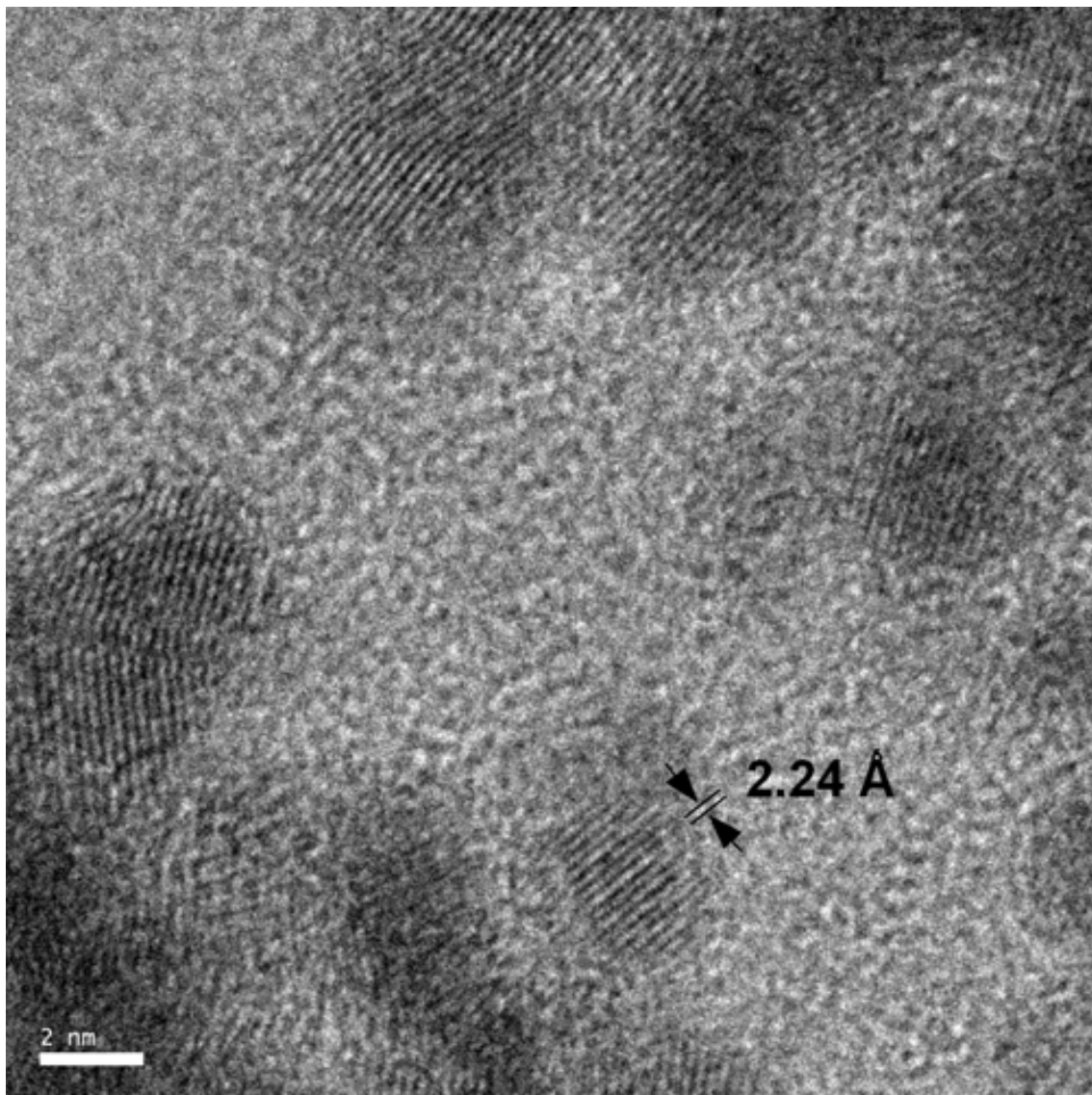




**Figure 5**



**Figure 6**



## References

- <sup>1</sup> Faraday, M. *Philos. Trans. Royal Soc. London* **1857**, 147, 145.
- <sup>2</sup> Tkachenko, A. G.; Xie, H.; Coleman, D.; Glomm, W.; Ryan, J.; Anderson, M. F.; Franzen, S.; Feldheim, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4700.
- <sup>3</sup> Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 27.
- <sup>4</sup> Peyser, L. A.; Vinson, A. E.; Bartko, A. P.; Dickson, R. M. *Science* **2001**, 291, 103.
- <sup>5</sup> Teng, X.; Black, D.; Watkins, N. J.; Gao, Y.; Yang, H. *Nano Lett.* **2003**, 3, 261.
- <sup>6</sup> Murphy, C. J.; Jana, N. R. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 80.
- <sup>7</sup> Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 7852.
- <sup>8</sup> Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 638.
- <sup>9</sup> Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 145, 1.
- <sup>10</sup> Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3757.
- <sup>11</sup> Durán Pachón, L.; Rothenberg, G. *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, 22, 288.
- <sup>12</sup> Durand, J.; Teuma, E.; Gómez, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3577.
- <sup>13</sup> Jansat, S.; Picurelli, D.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Gómez, M.; Muller, G.; Lecante, P.; Chaudret, B. *New J. Chem.* **2006**, 30, 115.
- <sup>14</sup> Widegren, J. A.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 191, 187.
- <sup>15</sup> Rao, C. N. R.; Kulkarni, G. U.; Thomas, P. J.; Edwards, P. P. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 27.
- <sup>16</sup> Astruc, D. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1884.
- <sup>17</sup> Bonnemant, H.; Richards, R. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 10, 2455.
- <sup>18</sup> Martin, J.E.; Wilcoxon, J.P.; Odinek, J.; Provencio, P. *J. Phys. Chem.* **2002**, 5, 971.
- <sup>19</sup> Chen, M.; Falkner, J.; Guo, W.-H.; Zhang, J.-Y.; Sayes, C.; Colvin, V.L. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2005**, 287, 146.
- <sup>20</sup> Schmid, G.; Harms, M.; Malm, J.; Bovin, J.; Ruitenbeck, J.; Zandbergen, H. W.; Fu, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2046.
- <sup>21</sup> Reetz, M.T.; Helbig, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401.
- <sup>22</sup> Chen, S.; Huang, K.; Stearns, J. A. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 540.
- <sup>23</sup> Yonezawa, T.; Imamura, K.; Kimizuka, N. *Langmuir* **2001**, 17, 4701.
- <sup>24</sup> Misukoshi, Y.; Okitsu, K.; Maeda, Y.; Yamamoto, T. A.; Oshima, R.; Nagata, Y. *J. Phys. Chem.* **1997**, B101, 7033.
- <sup>25</sup> Philippot, K.; Chaudret, K. *C. R. Chim.* **2003**, 6, 1019.
- <sup>26</sup> K. Philippot and B. Chaudret, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, R.H. Crabtree & M.P. Mingos (Eds-in-Chief), Elsevier, Volume 12 – Applications III: Functional Materials, Environmental and Biological Applications, Dermot O'Hare (Volume Ed.), 2007, Chapter 12-03, 71-99.
- <sup>27</sup> Roucoux, A.; Philippot, K. *Hydrogenation With Noble Metal Nanoparticles in Handbook of Homogenous Hydrogenations*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- <sup>28</sup> Scott, R. W. J.; Ye, H.; Henriquez, R. R.; Crooks, R. M. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3873.
- <sup>29</sup> Ye, H.; Scott, R. W. J.; Crooks, R. M. *Langmuir* **2004**, 20, 2915.
- <sup>30</sup> Oh, S. K.; Niu, Y. H.; Crooks, R. M. *Langmuir* **2005**, 21, 10209.
- <sup>31</sup> Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8340.
- <sup>32</sup> Cioffi, N.; Torsi, L.; Losito, I. *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 4205.
- <sup>33</sup> Wang, J. G.; Neoh, K. G.; Kang, E. T. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 239, 78.
- <sup>34</sup> Veisz, B.; Kiraly, Z. *Langmuir* **2003**, 19, 4817.
- <sup>35</sup> Tan, H.; Zhan, T.; Fan, W.Y. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 428, 352.
- <sup>36</sup> Tamura, M.; Fujihara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15742.
- <sup>37</sup> Kim, S.-W.; Park, J.; Jang, Y.; Chung, Y.; Hwang, S.; Hyeon, T. *Nano. Lett.* **2003**, 3, 1289.
- <sup>38</sup> Schmid, G.; Maihack, V.; Lantermann, F.; Peschel, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 589.
- <sup>39</sup> Zelakiewicz, B. S.; Lica, G. C.; Deacon, M. L.; Tong, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10053.
- <sup>40</sup> Yee, C. K.; Jordan, R.; Ulman, A.; White, H.; King, A.; Rafailovich, M.; Sokolov, J. *Langmuir* **1999**, 15, 3486.
- <sup>41</sup> Ganesan, M.; Freemantle, R.G.; Obare, S.O. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3464.
- <sup>42</sup> Gomez, S.; Erades, L.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Colliere, V.; Balmes, O.; Bovin, J. O. *Chem. Commun.* **2001**, 1474.

- 
- <sup>43</sup> Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584.
- <sup>44</sup> Tian, F.; Klabunde, K. J. *New J. Chem.* **1998**, 1275.
- <sup>45</sup> Favier, I.; Gómez, M.; Muller, G.; Axet, R.; Castellón, S.; Claver, C.; Jansat, S.; Chaudret, B.; Philippot, K. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2459 and references therein.
- <sup>46</sup> Favier, I.; Massou, S.; Teuma, E.; Gómez, M.; Philippot, K.; Chaudret, B. *Chem. Commun.* **2008**, 3296.
- <sup>47</sup> Gual, A.; Godard, C.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Denicourt-Nowicki, A.; Roucoux, A.; Castellón, S.; Claver, C. *Chem. Sus. Chem.* **2009**, *2*, 769.
- <sup>48</sup> Guerrero, M.; Pons, J.; Branchadell, V.; Parella, T.; Solans, X.; Font-Bardia, M.; Ros, J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11084.
- <sup>49</sup> Guerrero, M.; Pons, J.; Parella, T.; Font-Bardia, M.; Calvet, T.; Ros, J. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8736
- <sup>50</sup> Driessen, W. L.; Maase, B.; Reedijk, J.; Kooijman, H.; Lakin, M. T.; Spek, A. L. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 1099.
- <sup>51</sup> Driessen, W. L.; Gorter, S.; Haanstra, W. G.; Laarhoven, L. J. J.; Reedijk, J.; Goubitz, K. F.; Seljeé, R. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1993**, *112*, 309.
- <sup>52</sup> Pretsh, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon W. *Tables of Determination of Organic Compounds. <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR, IR, MS, UV/Vis, Chemical Laboratory Practice*; Springer-Verlag: Berlin, 1989.
- <sup>53</sup> Williams, D. H.; Fleming, I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*; McGraw-Hill: London, 1995.
- <sup>54</sup> Ramirez, E.; Jansat, S.; Philippot, K.; Lecante, P.; Gómez, M.; Masdeu, A.; Chaudret, B. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4601.
- <sup>55</sup> Komiya, S. *Synthesis of Organometallic Compounds: A Practice Guide*; Board: New York, 1997.

Submitted to XXX  
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](mailto:Josefina.Pons@uab.es)

**Synthesis and Characterization of ionic complexes by reaction of N,O hybrid pyrazole ligand with Zinc, Cadmium and Mercury (II) ions.**

**Miguel GUERRERO<sup>a</sup>, Josefina PONS<sup>a\*</sup>, Mercè FONT-BARDIA<sup>b</sup>, Teresa CALVET<sup>b</sup>, and Josep ROS<sup>a</sup>**

*<sup>a</sup>Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain*

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

## **Abstract**

## 1. Introduction

## 2. Experimental

### 2.1 Materials and methods

Elemental analyses (C, H, and N) were carried out by the staff of Chemical Analyses Service of the Universitat Autònoma de Barcelona on a Eurovector 3011 instrument.

Conductivity measurements were performed at room temperature (r.t.) in  $10^{-3}$  M methanol or acetone solutions, employing a CyberScan CON 500 (Euthech instrument) conductimeter. Infrared spectra were run on a Perkin Elmer FT spectrophotometer, series 2000  $\text{cm}^{-1}$  as KBr pellets or polyethylene films in the range 4000-150  $\text{cm}^{-1}$ .

Electronic spectra were run on a Kontron-Uvikon 860 in methanol or acetone between 750 and 350 nm. Electrospray mass spectra were obtained with an Esquire 3000 ion trap mass spectrometer from Bruker Daltonics.

Synthesis of Complexes  $[\text{M}(\text{L})(\text{ClO}_4)_2]$  ( $\text{M}=\text{Zn}$ (**1**),  $\text{Cd}$ (**2**),  $\text{Hg}$ (**3**)) and  $[\text{Zn}(\text{L})(\text{BF}_4)_2]$  (**4**)

An absolute ethanol solution (20 mL) of **L** (0.196 g, 0.64 mmol) was added to an absolute ethanol solution (20 mL) of  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$  (0.169 g, 0.64 mmol) for **1**,  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  (0.199 g, 0.64 mmol) for **2**,  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  (0.256 g, 0.64 mmol) for **3**, or  $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$  (0.153 g, 0.64 mmol) for **4** and 5 mL of triethyl orthoformate (for dehydration purposes). The resulting solution was allowed to stir for 24 h at room temperature. The solvent was removed in vacuo to yield a white solid in all cases, which was filtered off, washed twice with 5 mL of cool diethyl ether and dried in vacuum.

Compound **1**. Yield: 59% (0.216 g).  $C_{16}H_{26}Cl_2N_4O_{10}Zn$ : Anal. Calc.: C, 33.67; H, 4.59; N, 9.82; Found: C, 33.69; H, 4.76; N, 9.95. Conductivity ( $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ ,  $1.12 \cdot 10^{-3}$  M in MeOH): 160.1. MS (m/z) (%) = 469.1 (100%)  $[M-ClO_4]^+$ . IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3134  $\nu(C-H)_{ar}$ , 2970, 2905  $\nu(C-H)_{al}$ , 1553 ( $\nu(C=C)$ ,  $\nu(C=N)_{ar}$ ), 1472 ( $\delta(C=C)$ ,  $\delta(C=N)_{ar}$ ), 1045  $\nu(C-O-C)_{as}$ , 1103  $\nu(B-F)$ . (Polyethylene,  $cm^{-1}$ ): 493 (Zn-N).  $^1H$  NMR ( $D_2O$  solution, 250 MHz)  $\delta$ : 6.03 (s, 2H,  $CH(pz)$ ), 4.59 (t, 4H,  $^3J = 5.7$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 4.17 (t, 4H,  $^3J = 5.7$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 4.12 (s, 4H,  $OCH_2CH_2O$ ), 2.33 (s, 6H,  $CH_3(pz)$ ), 2.12 (s, 6H,  $CH_3(pz)$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $D_2O$  solution, 63 MHz)  $\delta = 151.6$  (pz-C), 143.4 (pz-C), 108.1 ( $CH(pz)$ ), 71.8 ( $OCH_2CH_2O$ ), 69.6 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 47.1 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 13.5 ( $CH_3(pz)$ ), 11.7 ( $CH_3(pz)$ ) ppm.

Compound **2**. Yield: 76% (0.301 g).  $C_{16}H_{26}Cl_2N_4O_{10}Cd$ : Anal. Calc.: C, 31.11; H, 4.24; N, 9.07; Found: C, 31.25; H, 4.18; N, 9.17. Conductivity ( $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ ,  $1.07 \cdot 10^{-3}$  M in MeOH): 145.8. MS (m/z) (%) = 519.1 (100%)  $[M-ClO_4]^+$ . IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3129  $\nu(C-H)_{ar}$ , 2952, 2887  $\nu(C-H)_{al}$ , 1552 ( $\nu(C=C)$ ,  $\nu(C=N)_{ar}$ ), 1470 ( $\delta(C=C)$ ,  $\delta(C=N)_{ar}$ ), 1120  $\nu(Cl-O)$ , 1034  $\nu(C-O-C)_{as}$ . (Polyethylene,  $cm^{-1}$ ): 489  $\nu(Cd-N)$ .  $^1H$  NMR ( $D_2O$  solution, 250 MHz)  $\delta$ : 6.05 (s, 2H,  $CH(pz)$ ), 4.57 (t, 4H,  $^3J = 4.1$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 4.13 (s, 4H,  $OCH_2CH_2O$ ), 4.08 (t, 4H,  $^3J = 4.1$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 2.36 (s, 6H,  $CH_3(pz)$ ), 2.30 (s, 6H,  $CH_3(pz)$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $D_2O$  solution, 63 MHz)  $\delta = 149.1$  (pz-C), 142.3 (pz-C), 105.1 ( $CH(pz)$ ), 69.8 ( $OCH_2CH_2O$ ), 69.4 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 47.4 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 14.3 ( $CH_3(pz)$ ), 11.6 ( $CH_3(pz)$ ) ppm.  $^{113}Cd$  NMR ( $D_2O$  solution, 88 MHz)  $\delta = 149.1$  ppm.



Compound **3**. Yield: 66% (0.298 g).  $C_{16}H_{26}Cl_2N_4O_{10}Hg$ : Anal. Calc.: C, 27.22; H, 3.71; N, 7.94; Found: C, 27.31; H, 3.70; N, 7.85. Conductivity ( $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ ,  $1.12 \cdot 10^{-3}$  M in MeOH): 175.2. MS (m/z) (%) = 507.2 (100%)  $[M-ClO_4]^+$ . IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3113  $\nu(C-H)_{ar}$ , 2924, 2902  $\nu(C-H)_{al}$ , 1552 ( $\nu(C=C)$ ,  $\nu(C=N)_{ar}$ ), 1424 ( $\delta(C=C)$ ,  $\delta(C=N)_{ar}$ ), 1091  $\nu(C-O-C)_{as}$ , 1081  $\nu(Cl-O)$ . (Polyethylene,  $cm^{-1}$ ): 497 (Hg-N).  $^1H$  NMR ( $D_2O$  solution, 250 MHz)  $\delta$ : 6.02 (s, 2H,  $CH(pz)$ ), 4.54 (t, 4H,  $^3J = 6.1$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 3.84 (t, 4H,  $^3J = 5.7$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 3.59 (s, 4H,  $OCH_2CH_2O$ ), 2.37 (s, 6H,  $CH_3(pz)$ ), 2.35 (s, 6H,  $CH_3(pz)$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $D_2O$  solution, 63 MHz)  $\delta = 148.9$  (pz-C), 142.4 (pz-C), 106.2 ( $CH(pz)$ ), 71.7 ( $OCH_2CH_2O$ ), 71.3 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 46.3 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 11.9 ( $CH_3(pz)$ ), 11.3 ( $CH_3(pz)$ ) ppm.

Compound **4**. Yield: 81% (0.283 g).  $C_{16}H_{26}B_2F_8N_4O_2Zn$ : Anal. Calc.: C, 35.23; H, 4.80; N, 10.27; Found: C, 35.31; H, 4.67; N, 10.14. Conductivity ( $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ ,  $1.18 \cdot 10^{-3}$  M in MeOH): 168.2. MS (m/z) (%) = 458.6 (100%)  $[M-BF_4]^+$ . IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3142  $\nu(C-H)_{ar}$ , 2956  $\nu(C-H)_{al}$ , 1552 ( $\nu(C=C)$ ,  $\nu(C=N)_{ar}$ ), 1470 ( $\delta(C=C)$ ,  $\delta(C=N)_{ar}$ ), 1103  $\nu(C-O-C)_{as}$ , 1061  $\nu(B-F)$ . (Polyethylene,  $cm^{-1}$ ): 494  $\nu(Zn-N)$ .  $^1H$  NMR ( $D_2O$  solution, 250 MHz)  $\delta$ : 5.92 (s, 2H,  $CH(pz)$ ), 4.09 (t, 4H,  $^3J = 5.3$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 3.74 (t, 4H,  $^3J = 5.3$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 3.48 (s, 4H,  $OCH_2CH_2O$ ), 2.20 (s, 6H,  $CH_3(pz)$ ), 2.15 (s, 6H,  $CH_3(pz)$ ) ppm.  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $D_2O$  solution, 63 MHz)  $\delta = 150.1$  (pz-C), 144.2 (pz-C), 107.3 ( $CH(pz)$ ), 70.8 ( $OCH_2CH_2O$ ), 69.4 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 48.9 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 12.1 ( $CH_3(pz)$ ), 10.1 ( $CH_3(pz)$ ) ppm.

### 2.3 Crystallography

Colorless single crystals suitable for X-ray analyses were grown by slow diffusion of diethyl ether into a ethanol solution of **1** and **2**, respectively. A prismatic crystal was selected and mounted on a MAR345 diffractometer with an image plate detector. Unit-cell parameters were determined from automatic centering of 443 reflections ( $3 < \theta < 31^\circ$ ) for **1** and 694 reflections ( $3 < \theta < 31^\circ$ ) for **2** and refined by least-squares method. Intensities were collected with graphite monochromatized Mo K $\alpha$  radiation, using  $\omega / 2\theta$  scan-technique. For complex **1**, 15830 reflections were measured in the range  $2.58 \leq \theta \leq 32.57$ , 4549 of which were non-equivalent by symmetry ( $R_{int}(on I) = 0.066$ ). 2385 reflections were assumed as observed applying the condition  $I \geq 2 \sigma(I)$  while for complex **2**, 16256 reflections were measured in the range  $2.65 \leq \theta \leq 27.79$ , 5060 of which were non-equivalent by symmetry ( $R_{int}(on I) = 0.043$ ). 4785 reflections were assumed as observed applying the condition  $I \geq 2 \sigma(I)$ . Lorentz-polarization and absorption corrections were made.

The structure was solved by Direct methods, using SHELXS computer program (SHELXS-97) [REF] and refined by full matrix least-squares method with SHELXL-97 [REF] computer program using 15830 reflections for **1** and 16256 reflections for **2**, (very negative intensities were not assumed). The function minimized was  $\sum w \left| |F_O|^2 - |F_C|^2 \right|^2$ , where  $w = [\sigma^2(I) + (0.0469P)^2 + 0.0821P]^{-1}$  for **1** and  $w = [\sigma^2(I) + (0.0852P)^2 + 2.4555P^2]^{-1}$  for **2** and  $P = (|F_O|^2 + 2|F_C|^2) / 3$ . For complex **1**, 13 H atoms were computed 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 and 2 H atoms were located for a difference synthesis with an isotropic temperature factor equal to 1.2 time the equivalent temperature factor of the atom which are linked. For complex **2**, 2 H atoms were calculated and refined with an isotropic temperature factor equal to 1.2 time the equivalent temperature factor of the atom which are linked

and 26 H atoms were computed 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 Rw(F2) values as well as the number of parameters refined and other details concerning the refinement of the crystal structure are gathered in Table X. CCDC XXXXX (1) and XXXXXX (2) contain 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/datarequest/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/datarequest/cif).

### **3. Results and discussion**

### **4. Conclusions**

### **Appendix A. Supplementary material**

CCDC XXXXXX and XXXXXX contain the supplementary crystallographic data for complex **1** and **2**. These data can be obtained free of charge via:

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> or from the Cambridge

Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44)

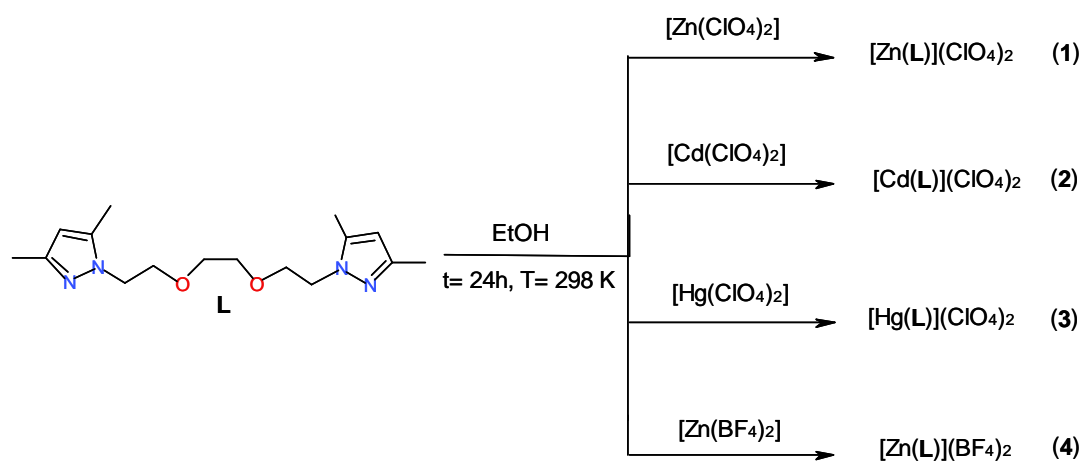
1223-336-033; or e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)

### **Acknowledgments**

This work has been financially supported by the Spanish Ministry of Culture and Education (Project CTQ2007-63913) and by Generalitat de Catalunya (a grant to M. G.).

### **References**

## Scheme 1



**Table 1**

	<b>1 (Zn)</b>	<b>2 (Cd)</b>
M – N (1)	2.069(3)	2.242(4)
M – N (1')	2.069(3)	2.245(3)
M – O (1)	2.171(3)	2.318(3)
M – O (1')	2.171(3)	2.407(4)
M – O (2)	2.182(2)	2.357(3)
M – O (2')	2.182(2)	2.372(3)
N (1') – M – N (1)	110.72(16)	123.19(13)
N (1') – M – O (1')	100.32(11)	86.97(12)
N (1) – M – O (1')	86.56(11)	88.25(13)
O (1') – M – O (1)	167.97(14)	173.16(14)
O (1') – M – O (2)	92.10(10)	100.00(13)
O (1) – M – O (2)	78.21(9)	80.86(13)
N (1') – M – O (1)	86.56(11)	88.91(14)
N (1) – M – O (1)	100.32(11)	98.58(15)
N (1') – M – O (2)	156.66(10)	149.05(13)
N (1) – M – O (2)	89.54(11)	87.35(12)
O (2) – M – O (2')	73.64(12)	68.22(11)

**Table 2**

	1	2
Molecular Formula	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Zn	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>11</sub> Cd
Formula weigh	606.71	635.72
Temperature (K)	293(2)	293(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073
System, space group	Monoclinic, <i>C2/c</i>	Monoclinic, <i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Unit cell dimensions		
<i>a</i> (Å)	17.111 (14)	10.267 (3)
<i>b</i> (Å)	9.427 (5)	14.302 (3)
<i>c</i> (Å)	17.606 (12)	17.097 (4)
$\alpha$ (°)	90	90.00
$\beta$ (°)	113.37 (4)	95.02 (2)
$\gamma$ (°)	90	90.00
U (Å <sup>3</sup> )	2607 (3)	2500.9 (11)
Z	4	4
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.546	1.688
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.210	1.147
F (000)	1256	1288
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.09x0.07x0.07	0.2x0.1x0.1
hkl ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -14 ≤ k ≤ 14, -24 ≤ l ≤ 25	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 22
2 $\theta$ Range (°)	2.58 to 32.57	2.65 to 27.79
Reflections	15830/4549 [R(int) =	16256/5060 [R(int) =
collected/unique/[R <sub>int</sub> ]	0.0664]	0.0432]
Completeness to $\theta$ (%)	99.0% ( $\theta = 25.00^\circ$ )	99.3% ( $\theta = 25.00^\circ$ )
Absorption correction	Empirical	None
Data/restraints/parameters	4549/3/201	5060/5/318
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.094	1.202
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0659, wR <sub>2</sub> = 0.1221	R <sub>1</sub> = 0.0538, wR <sub>2</sub> = 0.1417
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1529, wR <sub>2</sub> = 0.1468	R <sub>1</sub> = 0.0595, wR <sub>2</sub> = 0.1494
Largest diff. peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.375 and -0.358	0.980 and -0.912

**Figure 1**

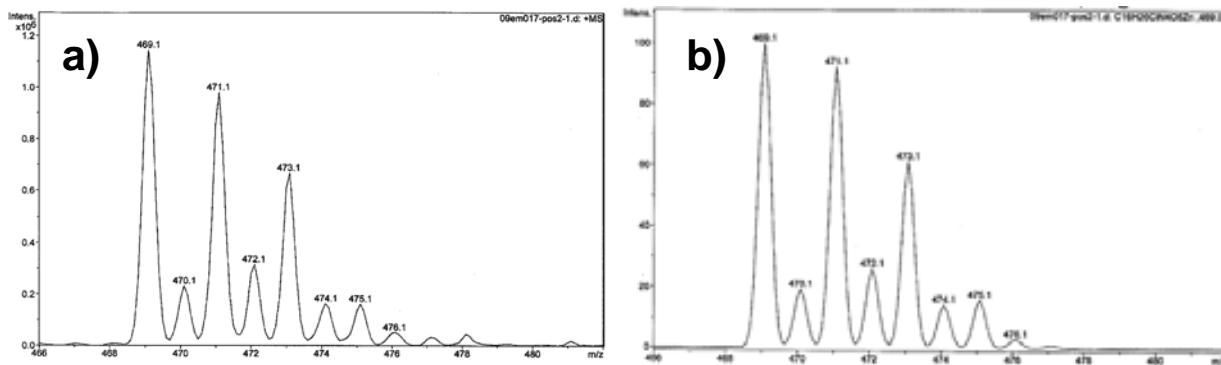
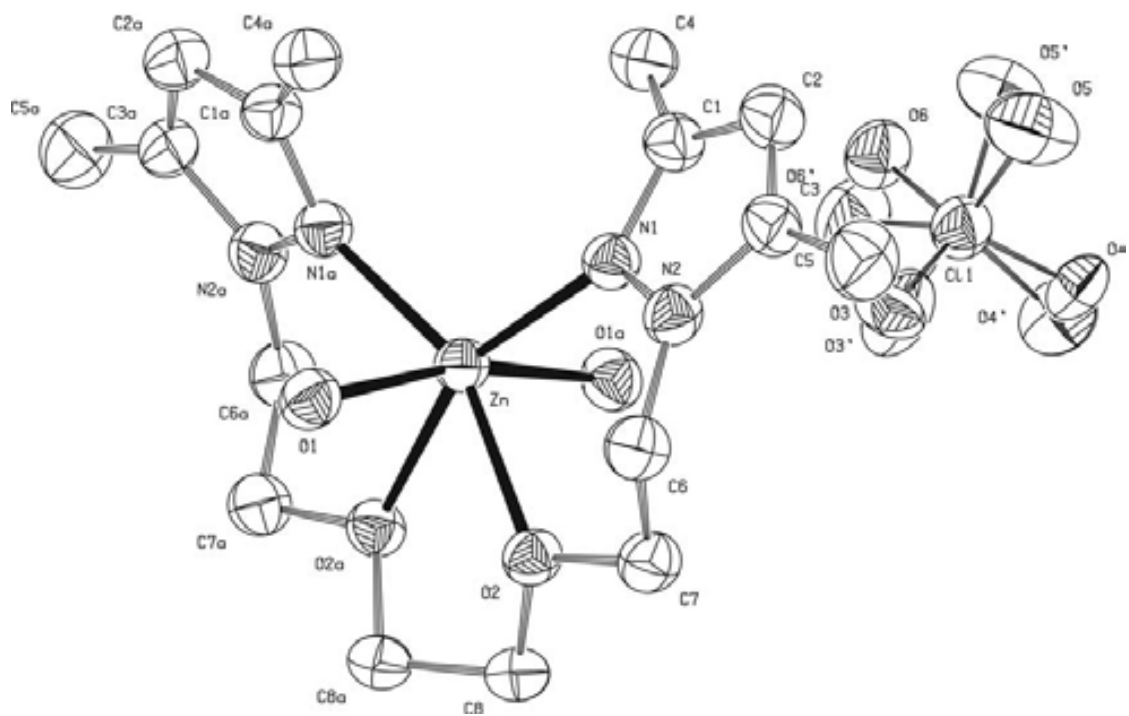
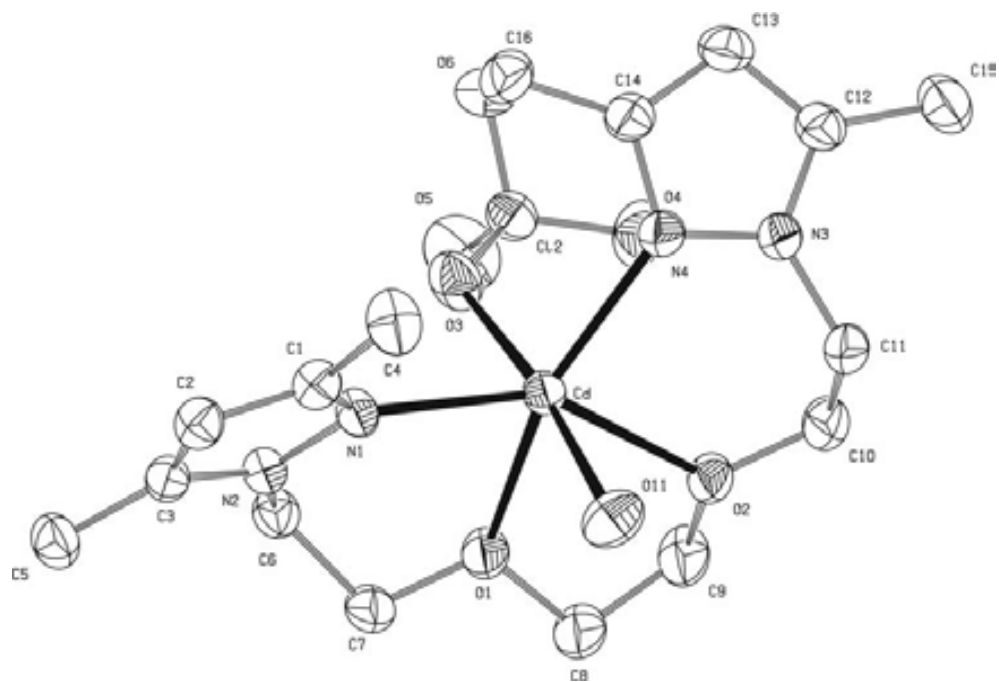


Figure 2

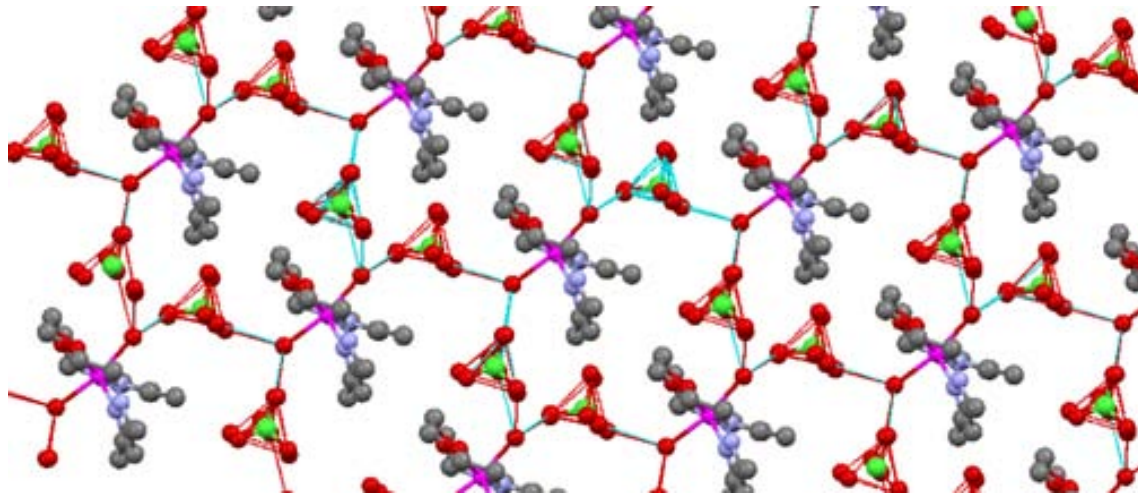




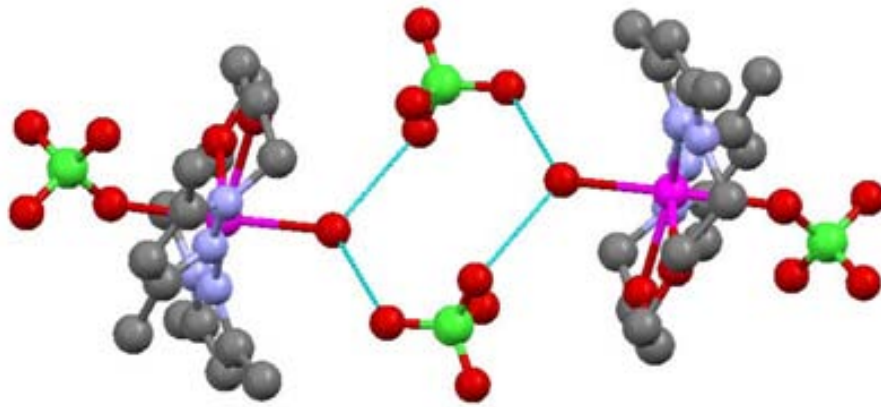
**Figure 3**



**Figure 4**



**Figure 5**





Submitted to XXX  
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](mailto:Josefina.Pons@uab.es)

**Variable coordination behaviour of N,O-mixed pyrazol ligand towards  
Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions.**

**Miguel GUERRERO<sup>A</sup>, Josefina PONS<sup>A\*</sup>, Mercè FONT-BARDIA<sup>B</sup>, Teresa  
CALVET<sup>B</sup>, and Josep ROS<sup>A</sup>**

*<sup>A</sup>Departament de Química, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de  
Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain*

*<sup>B</sup>Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Martí i  
Franquès s/n, 08028-Barcelona, Spain*

**Keywords:**

## Abstract

The coordination behavior of the mixed ligand 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole (**L**) towards divalent Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions have been investigated. Three new complexes  $[\text{ZnCl}_2(\text{L})]$  (**1**),  $[\text{CdCl}_2(\text{L})]_2$  (**2**), and  $[\text{HgCl}_2(\text{L})]_n$  (**3**) with different structures and topologies were obtained by direct reaction of group XII metals chloride with **L** in a metal to ligand ratio of 1:1. All the complexes have been fully characterized by techniques including  $^{113}\text{Cd}$  and  $^{199}\text{Hg}$ . The structures of complexes **2** and **3** were also characterized in solid state by single crystal X-ray diffraction analysis and shows that **L** ligand was incorporated in the resulting complexes in a different way. Moreover, the weak  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions and intermolecular hydrogen bonds resulted in the two-dimensional network structures. All these results point out the versatility of the hybrid pyrazole ligand on its coordination.

## Introduction

Polymeric coordination networks have been the focus of intense research efforts around the world during the past 15 years, in part because of the unique structural motifs that can be generated and in part because of the unique chemical and physical characteristics that are associated with such motifs [1].

Moreover, metallosupramolecular chemistry is now widely accepted as an approach to the construction of functional materials and devices [2]. Many recent examples have evidenced that topological types unprecedented in inorganic compounds and in minerals can be observed within coordination polymer frameworks [3]. Now the utilization of a polynuclear metal cluster as building blocks has proved to be a versatile strategy to construct supramolecular coordination frameworks, especially highly connected structures [4]. The synthetic approach coordination polymers typically consist of two main building blocks, the inorganic metal ions (Lewis acids) and the multi-dentate organic ligands (Lewis bases), which are held together by Lewis acid–base interactions to form infinitely repeating 1-, 2-, and 3-D structures.

Particularly attractive is the finding of species with novel modes of supramolecular intertwining, that contribute more and more to increase our knowledge of the self-assembly processes and of the supramolecular self-organization of coordination polymers [5]. Moreover, the resulting structures are of interest for a number of potential applications in areas such as optoelectronic materials, magnetic materials, molecular storage, ion-exchange, size/shape-selective separations, catalysis, and molecular switches [6].

It is important to take in account that the structural characteristics of the complexes depend on the coordinating modes of the ligand, the inorganic counterions, the solvent system, the reaction temperature, the metal-to-ligand ratio, and the preferred geometry of the metal ion, which critically determine the final coordination architectures of the target complexes. Therefore, through the careful choice of suitable ligands, reaction conditions, and metal ions, a wide range of structural motifs could be obtained [7]. However, one ever-present hurdle in coordination chemistry continues to be the inability to *absolutely* predict dimensionality and topology when assembling a

chosen ligand with the desired metal center. This fact is important due to the dimensionality and topology often define and/or restrict the potential application of coordination materials.

The  $N_{ar}$ -based coordination ligands have recently gained more and more interest due to their intriguing framework topologies and potential applications in magnetism, luminescence, and gas storage [8]. What is more, the pyrazole-containing ligands, especially for the pyrazole-containing different heteroatoms or linkers (also called “hybrid ligand”), have proved popular in recent years in the construction of these supramolecular structures with diverse topology [9].

The ligands with pyrazole ring and alcohol group have not been studied thoroughly up to now and in this paper we have used a hybrid ligand, namely 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole (**L**) as a continued investigation extended from our systematic research of pyrazole-containing ligand which has remarkable features in the construction of supramolecular structures [10]. First, the lone pair of electrons on the nitrogen can readily be donated to a metal center to form a ligand–metal linkage; second, the alternative linking modes of the alcohol group can satisfy different geometric requirement of the metal centers; third, weak interactions, such as hydrogen bonding,  $\pi$ - $\pi$  interactions, can be expected in the structural construction [11].

## Results and Discussion

### *Synthesis and general Characterization of Complexes.*

The reaction of 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole [12] (**L**) (Scheme 1) with  $MCl_2$  ( $M = Zn, Cd$  or  $Hg$ ) in a 1:1 M/L molar ratio in absolute ethanol for 24 h yields the complexes  $[ZnCl_2(L)]$  (**1**),  $[CdCl_2(L)]_2$  (**2**), and  $[HgCl_2(L)]_n$  (**3**). Several techniques were used for the characterization of all complexes: elemental analyses, mass spectrometry, conductivity measurements, IR, 1D, and 2D NMR spectroscopies. In addition a full 3-D structure determination by X-ray diffraction for compound **2** and **3** were performed.

### Insert Scheme 1

The elemental analyses for complexes **1-3** are consistent with the formula  $1M/2Cl/1L$ . The positive ionization spectra (ESI<sup>+</sup>-MS) of compounds **1-3** give a peak



attributable to  $[\text{MCl}(\text{L})]^+$ . Moreover, the peak attributable to  $[\text{M}_2\text{Cl}_3(\text{L})_2]^+$  is also observed for complex **2** due to the dimeric nature of this compound. Molecular peaks of the cations are observed with the same isotope distribution as the theoretical ones. The ESI<sup>+</sup>-MS spectra of complexes **1-3** for fragment  $[\text{MCl}(\text{L})]^+$  and its theoretical isotopic distribution are presented (Figure 1). Conductivity values in methanol are in agreement with the presence of non-electrolyte compounds since reported values ( $28.1\text{-}29.5 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) are lower than  $80 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  [13].

### Insert Figure 1

The IR spectra of these complexes in the range  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  show that **L** is coordinated to the metallic center. The most characteristic bands in the IR spectra are those attributable to pyrazolyl groups ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$ ) [14]. These bands increase their frequencies when they are part of the complexes. Moreover, in the IR spectra of all three compounds, a broad band occurs at  $3400\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$  showing the presence of the alcohol group. The shape and position of this band could indicate if hydrogen bond interactions are present [15] (Figure 2). The IR spectra in the  $600\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$  region were also studied. The presence of bands between  $519$  and  $485 \text{ cm}^{-1}$  assigned to  $\nu(\text{M-N})$  confirms the coordination of the  $\text{N}_{\text{pz}}$  of the ligand to the metallic atom. It is also observed a band assigned to  $\nu(\text{M-Cl})$  between  $313$  and  $299 \text{ cm}^{-1}$  [16].

### Insert Figure 2

#### *NMR studies.*

<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, DEPT, HSQC, COSY, and NOESY spectra were recorded in CD<sub>3</sub>CN solution. The signals in the <sup>1</sup>H NMR spectra for all complexes appear slightly at lower fields than for the free ligand, especially for the protons of the  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  fragment due to the proximity to the nitrogen-coordinated atom in the chain. For all the complexes, at room temperature, the ethylene protons of the  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  chain appear as two triplets ( $\delta(^1\text{H})$  (ppm) = 4.16, 3.86 (**1**); 4.20, 3.84 (**2**) and 4.07, 3.82 (**3**) with values of <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> (4.8 – 5.7 Hz).

Moreover, it has been possible to register <sup>113</sup>Cd{<sup>1</sup>H} NMR (complex **2**) and <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H} NMR (complex **3**) spectra in CD<sub>3</sub>CN (**2**) or D<sub>2</sub>O (**3**) at 298 K. These nuclei have spins ½ and offer several advantages including a larger chemical shift range,

stronger heteronuclear coupling, and faster relaxation times. This kind of heteronuclear NMR spectroscopy is often applied on inorganic and organometallic compounds as a probe for structural and mechanistic studies of proteins containing Cd/Hg or those in which Zn is substituted by Cd/Hg at their active centers [17]. For complex **2**, the  $^{113}\text{Cd}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum shows only one broad band at +674 ppm indicating the presence of a single pentacoordinated complex in solution [18]. The  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra of complex **3** show one resonance at -1281 ppm suggesting a mononuclear structure with similar coordination environment as in complex **2** [19].

These  $^{113}\text{Cd}\{^1\text{H}\}$  and  $^{199}\text{Hg}\{^1\text{H}\}$  NMR data are less common in the literature [20] and can be useful not only to better understand the coordination modes of Cd/Hg(II) complexes with similar cores but also for Zn(II) complexes by comparison with their Cd/Hg(II) analogues [21].

#### *Crystal Structures of [CdCl<sub>2</sub>(L)] (2) and [HgCl<sub>2</sub>(L)] (3)*

For complex **2** and **3** it has been possible to obtain colorless monocrystals suitable for X-ray analysis through crystallization from a diethyl ether/dichloromethane (1:1) mixture. Complex **2** consists of centrosymmetric dimeric units of [CdCl<sub>2</sub>(L)] (**Figure 3**). The N atom of the pyrazol ring and the O atom of the alcohol group along with a terminal Cl atom and two bridging Cl atoms form a slightly distorted trigonal-bipyramidal environment with a  $\Gamma$  value (where the  $\Gamma$  range from 0 to 1 represents the geometric distortions from a perfect square-pyramid to a trigonal bipyramid, respectively) [22] of 0.86 about each of the two crystallographically equivalent Cd atoms. The two terminal Cl atoms have *trans* orientations with respect to the planar Cd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> core. The Cd-Cl<sub>terminal</sub> bond distance of 2.430 (2) Å is shorter than the Cd-Cl<sub>bridging</sub> bond distances of 2.5130 (19) and 2.6475 (18) Å, this shows that the dinuclear Cd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> core is asymmetric. Moreover, the Cd-N bond distance (2.235 (4) Å) is much shorter than the Cd-O bond distance (2.437 (4) Å), indicating comparatively strong coordination. One of the bridging Cl atoms (Cl1) and the O atom from the chelated ligand (**L**) are in the apical positions; the ligand N atom, another bridging Cl (Cl1') and a terminal chlorine (Cl2) atom occupy the equatorial positions. The trigonal-planar angles, with ideal values of 120°, vary between 114.79 and 123.31°. The angles formed by apical atoms and those in the trigonal plane, with ideal values of 90°, vary between 78.80 and 100.97°, while the angle formed by the apical atoms is 174.67°. The Cd(II) ion lies 0.171 (2) Å above the equatorial plane. The Cd-Cl-Cd angle is 93.69(6)°; this

gives rise to a Cd...Cd distance of 3.766(2) Å, which is too long to include any metal-metal interaction.

### Insert Figure 3

The [Cd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] *core* (two Cl<sub>terminal</sub> and two Cl<sub>bridging</sub>) is present in twenty-four complexes in the literature but none of them present a *N,O* ligand [23]. Selected values of bond lengths and bond angles for complex **2** are shown in Table 1. The Cd-N<sub>pz</sub> bond distances are in agreement with the values reported in the literature (2.194–2.417 Å) [23]. The two asymmetric Cd-Cl distances are also common for compounds containing a Cd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> core (2.487 – 2.811 Å) [24].

### Insert Table 1

On the other hand, complex **3** (Figure 4) has a polymeric structure and shows a one-dimensional infinite neutral chain of centrosymmetric [HgCl<sub>2</sub>(L)] units. Similarity to what we have found for the Cd(II) complex, the mercury(II) center in **3** is also five-coordinate, with a higher distorted trigonal-bipyramidal geometry as exemplified by its tau parameter of  $\Gamma=0.77$ . Nevertheless, the local environment around the Hg(II) is formed by one N atoms of the pyrazole and four bridging Cl. Atoms Cl2' and Cl1' are in axial positions, while atoms Cl1, Cl2 and N1 are in equatorial positions. In this case the trigonal-planar angles vary between 110.05 and 128.75 °. The angles formed by apical atoms and those in the trigonal plane vary between 86.73 and 94.15 °, while the angle formed by the apical atoms is 174.83°. The Hg(II) ion lies 0.008 (1) Å above the equatorial plane. The Hg-Cl-Hg angle is 94.15(3)° and the value of the Hg...Hg distance is 3.988(2) Å. Selected values of bond lengths and bond angles for complex **3** are shown in Table 1. The Hg-Cl<sub>equatorial</sub> bond distance of 2.426 (2) and 2.496 Å are much shorter than the Hg-Cl<sub>axial</sub> bond distances of 2.948 (2) and 2.992 Å; once again it is observed that the polymeric [HgCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> core is asymmetric. These Hg-Cl bond lengths can be compared with the Hg-Cl bond lengths of 2.35, 2.40, 2.81 Å in NaHgCl<sub>3</sub>, which is composed of twofold polymeric ribbons of [Hg<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] units in the solid-state structure [25]. These values are all well within the sum of the Hg/Cl van der Waals radii of 3.30 Å [26]. Mercury halide anions are known to form a variety of multidimensional arrays

via bridging chlorides [27]. This could be considered as a reflection of the substantially Lewis acidity of  $\text{HgCl}_2$  [28].

### *Extended Structures*

Evidence suggests that Zn imbalances are involved in seizures that occur in epilepsy, neurodegenerative diseases, and traumatic brain damage [29]. The use of this kind of ligands that might be useful as selective sensors for the toxic Cd(II) or Hg(II) ions is also of interest, particularly in the environment in the presence of the ubiquitous Zn(II) ion [30]. Despite the considerable importance of this kind of compounds, little is known about their intermolecular interactions that could be an aid in the elucidation of their biological activity. Therefore, we have investigated the extended structure and the self-assembly pattern of  $[\text{Cd}_2\text{Cl}_4(\text{L})_2]$  and  $[\text{HgCl}_2(\text{L})]$  units in the crystal through intermolecular interactions.

In complex **2**, the two potentially active H atoms (alcohol groups) of the **L** ligands are engaged in intermolecular bonds with the Cl atom, which acts as the receptor for this kind of interaction. Each  $[\text{Cd}_2\text{Cl}_4(\text{L})_2]$  unit is linked to two neighboring molecules, via four O–H $\cdots$ Cl intermolecular bonding (2.216 (3) Å and 167.29°), (Figure 4b). These intermolecular contacts, which can be considered as “moderate” on the basis of the contact distances and angles [31], form a polymeric structure and shows a one-dimensional infinite neutral chain. Moreover, the adjacent chains are connected together through weak  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between pyrazole rings (5.024(3) Å) [32]. It is important to take in account that this kind of interactions and the cooperative effect form a 2D supramolecular network (Figure 4). Each pair of mutually *trans* pyrazolyl rings are perfectly coplanar to each other (interplanar angle of 0°)

### **Insert Figure 4**

Contrary what we have found with complex **2**, in the Hg(II) complex the O–H $\cdots$ Cl interactions (2.516 (2) Å and 168.43°) are intramolecular (Figure 4b). This interaction is weaker than in complex **2** even though the alcohol group is not coordinated to de metallic center in **3**. In spite of that, each oxygen atom is also engaged in two O $\cdots$ H–C intermolecular interactions (2.554(3) Å, 172.03° and 2.598(2) Å, 133.88°) which form a 2D superstructure. In this extended structure it is worthy to

comment that all the CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH uncoordinated fragments of the **L** ligand are arranged in such a way that alkyl chains of the same polymer are parallel to each other. What is more, and in the same manner as with Cd(II) ions, all the *trans* pyrazolyl rings are perfectly coplanar to each other (interplanar angle of 0°).

### Insert Figure X

## Conclusions

A series of Zn(II) (**1**), Cd(II) (**2**) and Hg(II) (**3**) complexes with different structures and topologies were obtained with the *N,O*-hybrid pyrazole ligand 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole (**L**). These complexes have been successfully synthesized and fully characterized. In addition, <sup>113</sup>Cd and <sup>199</sup>Hg NMR have been recorded to characterize the new complexes in solution. The structures of complexes **2** and **3** were also characterized in solid state by single crystal X-ray diffraction analysis and shows that **L** was incorporated in the resulting complexes in a different way. Moreover, the weak  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions and intermolecular hydrogen bonds resulted in the two-dimensional network structures. All these results point out the versatility of the hybrid pyrazole ligand on its coordination.

## Experimental Section

### *General Details.*

Elemental analyses (C, H, and N) were carried out by the staff of Chemical Analyses Service of the Universitat Autònoma de Barcelona on a Eurovector 3011 instrument. Conductivity measurements were performed at room temperature (r.t.) in 10<sup>-3</sup> M methanol solutions, employing a CyberScan CON 500 (Euttech instrument) conductimeter. Infrared spectra were run on a Perkin Elmer FT spectrophotometer, series 2000 cm<sup>-1</sup> as KBr pellets or polyethylene films in the range 4000-150 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR, HSQC, COSY and NOESY spectra were recorded on a Bruker AVANCE 250 MHz NMR spectrometer in CD<sub>3</sub>CN solutions at room temperature. 1D <sup>113</sup>Cd{<sup>1</sup>H} and <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H} NMR spectra were recorded on a DPX-360 Bruker spectrometer equipped with a 5-mm broadband probe at 298 K in CD<sub>3</sub>CN (**2**) or D<sub>2</sub>O (**3**) using a recycle time of 1s. Spectra were processed with a line broadening of 1Hz

prior to Fourier Transformation and externally referenced to aqueous solutions of 0.1 M  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  and 0.1 M of  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  [19]. All chemical shifts values ( $\delta$ ) are given in ppm. Electrospray mass spectra were obtained with an Esquire 3000 ion trap mass spectrometer from Bruker Daltonics. Fluorescence measurements were made on a SpectraMax M2<sup>e</sup> spectrophotometer equipped with quartz cuvettes of 1 cm path length and were recorded in  $10^{-5}$  M methanol solutions within the region 250-750 nm. The instrument was configured to collect the signal in the ratio mode with dark offset using 5 nm bandpasses on both excitation and emission monochromators. Ligand 1-(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylpyrazole (**L**) was prepared as described in the literature [12].

*Synthesis of Complexes [MCl<sub>2</sub>(L)] (M=Zn (1), Cd (2), Hg (3))*

An absolute ethanol solution (20 mL) of **L** (0.098 g, 0.7 mmol) was added to an absolute ethanol solution (20 mL) of  $\text{ZnCl}_2$  (0.096 g, 0.70 mmol) for **1**,  $\text{CdCl}_2$  (0.128 g, 0.70 mmol) for **2** or  $\text{HgCl}_2$  (0.191 g, 0.70 mmol) for **3**, and 4 mL of triethyl orthoformate (for dehydration purposes). The resulting solution was allowed to stir for 24 h at room temperature. The solvent was removed in vacuo to yield a white solid in all cases, which was filtered off, washed twice with 5 mL of cool diethyl ether and dried in vacuum.

*Compound 1* (0.157 g, 81%). (Found: C 30.25, H 4.44; N 10.01.  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OZn}$  (276.5) requires C 30.41, H 4.37, N 10.13%). Conductivity ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ,  $1.17 \times 10^{-3}$  M in methanol) 28.1.  $\nu_{\text{max}}$  (KBr)/  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{O-H})$  3431,  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3073,  $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$  2976, 2895, [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ]<sub>ar</sub> 1552, [ $\delta(\text{C}=\text{C})$ ,  $\delta(\text{C}=\text{N})$ ]<sub>ar</sub> 1469,  $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$  876.  $\nu_{\text{max}}$  (polyethylene)/  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{Zn-N})$  485,  $\nu(\text{Zn-Cl})$  299.  $\delta_{\text{H}}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) 6.09 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{pz})$ ), 4.34 (t, 2H,  $^3J = 5.1$  Hz,  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.10 (t, 2H,  $^3J = 5.1$  Hz,  $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3(\text{pz})$ ), 2.29 (s, 3H,  $\text{CH}_3(\text{pz})$ ).  $\delta_{\text{C}}$  (63 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) 149.4 ( $\text{pz-C}$ ), 140.1 ( $\text{pz-C}$ ), 105.6 ( $\text{CH}(\text{pz})$ ), 61.0 ( $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 49.5 ( $\text{N}_{\text{pz}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3(\text{pz})$ ), 11.2 ( $\text{CH}_3(\text{pz})$ ). (ESI+) 240.9 (100%,  $[\text{ZnClL}]^+$ ).

*Compound 2* (0.197 g, 87%). (Found C 26.10, H 3.64, N 8.49.  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OCd}$  (646.0) requires C 25.99, H 3.74, N 8.66%). Conductivity ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ,  $1.05 \times 10^{-3}$  M in methanol) 29.5.  $\nu_{\text{max}}$  (KBr)/  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{O-H})$  3303,  $\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$  3127,  $\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$  2948, 2886, [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ]<sub>ar</sub> 1553, [ $\delta(\text{C}=\text{C})$ ,  $\delta(\text{C}=\text{N})$ ]<sub>ar</sub> 1494,  $\delta(\text{C-H})_{\text{oop}}$  809.  $\nu_{\text{max}}$  (polyethylene)/  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{Cd-N})$  503,  $\nu(\text{Cd-O})$  457,  $\nu(\text{Cd-Cl})$  305.  $\delta_{\text{H}}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K) 5.96 (s,

1H, *CH*(pz)), 4.51 (t, 2H,  $^3J = 5.6$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 4.30 (t, 2H,  $^3J = 5.6$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 2.29 (s, 6H, *CH*<sub>3</sub>(pz)), 2.26 (s, 6H, *CH*<sub>3</sub>(pz)).  $\delta_C$  (63 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K) 149.4 (pz-C), 142.2 (pz-C), 106.3 (*CH*(pz)), 62.0 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 49.8 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 13.4 (*CH*<sub>3</sub>(pz)), 12.2 (*CH*<sub>3</sub>(pz)).  $\delta$  <sup>113</sup>Cd{<sup>1</sup>H} (80 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K) +674 (s). *m/z* (ESI+) 288.9 (100%, [CdClL]<sup>+</sup>), 612.8 (35%, [Cd<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>L<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

*Compound 3* (0.213 g, 74%). (Found C 20.45, H 3.06, N 6.82. C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OHg (411.7) requires C 20.42, H 2.94, N, 6.80%). Conductivity ( $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ , 1.15 x 10<sup>-3</sup> M in methanol) 38.9.  $\nu_{max}$  (KBr)/ cm<sup>-1</sup>  $\nu$ (O-H) 3495,  $\nu$ (C-H)<sub>ar</sub> 3075,  $\nu$ (C-H)<sub>al</sub> 2926, 2865, [ $\nu$ (C=C),  $\nu$ (C=N)<sub>ar</sub>] 1548, [ $\delta$ (C=C),  $\delta$ (C=N)<sub>ar</sub>] 1494,  $\delta$ (C-H)<sub>oop</sub> 810.  $\nu_{max}$  (polyethylene)/ cm<sup>-1</sup>  $\nu$ (Hg-N) 519,  $\nu$ (Hg-Cl) 313.  $\delta_H$  (250 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K) 5.93 (s, 1H, *CH*(pz)), 4.19 (t, 2H,  $^3J = 5.3$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 3.82 (t, 2H,  $^3J = 5.3$  Hz,  $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 2.25 (s, 3H, *CH*<sub>3</sub>(pz)), 2.23 (s, 6H, *CH*<sub>3</sub>(pz)).  $\delta_C$  (63 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K) 148.8 (pz-C), 142.4 (pz-C), 106.5 (*CH*(pz)), 62.2 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 51.0 ( $N_{pz}CH_2CH_2O$ ), 13.6 (*CH*<sub>3</sub>(pz)), 11.4 (*CH*<sub>3</sub>(pz)).  $\delta$  <sup>199</sup>Hg{<sup>1</sup>H} (65 MHz, D<sub>2</sub>O solution, 298 K) -1281 (s). *m/z* (ESI+) 377.1 (100%, [HgClL]<sup>+</sup>).

**X-ray crystal structure analyses of complexes 2 and 3.** Colorless suitable crystals for X-ray analyses were grown by slow diffusion of diethyl ether into a dichloromethane solution of **2** and **3**, respectively. A prismatic crystal was selected and mounted on a MAR345 diffractometer with an image plate detector. Unit-cell parameters were determined from automatic centering of 2940 reflections ( $3 < \theta < 31^\circ$ ) for **2** and 3690 reflections ( $3 < \theta < 31^\circ$ ) for **3** and refined by least-squares method. Intensities were collected with graphite monochromatized Mo K $\alpha$  radiation, using  $\omega / 2\theta$  scan-technique. For complex **2**, 4061 reflections were measured in the range  $2.35 \leq \theta \leq 30.22$ , 2329 of which were non-equivalent by symmetry ( $R_{int}(on I) = 0.029$ ). 2256 reflections were assumed as observed applying the condition  $I \geq 2 \sigma(I)$  while for complex **3**, 17613 reflections were measured in the range  $2.01 \leq \theta \leq 30.67$ , 2891 of which were non-equivalent by symmetry ( $R_{int}(on I) = 0.040$ ). 2885 reflections were assumed as observed applying the condition  $I \geq 2 \sigma(I)$ . Lorentz-polarization but no absorption corrections were made.

The structure was solved by Direct methods, using SHELXS computer program (SHELXS-97) [33] and refined by full matrix least-squares method with SHELXL-97 [34] computer program using 4061 reflections for **2** and 17613 reflections for **3**, (very

negative intensities were not assumed). The function minimized was  $\sum w | |F_O|^2 - |F_C|^2 |^2$ , where  $w = [\sigma^2 (I) + (0.0452P)^2 + 1.7044P]^{-1}$  for **2** and  $w = [\sigma^2 (I) + (0.0413P)^2 + 12.4032P]^{-1}$  for **3** and  $P = (|F_O|^2 + 2 |F_C|^2)/3$ . For **2** 1H atom were located from a difference synthesis and refined with an overall isotropic temperature factor and 11 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  $R_w(F^2)$  values as well as the number of parameters refined and other details concerning the refinement of the crystal structure are gathered in Table 2.

### Insert Table 2

CCDC 762162 (**2**) and CCDC XXXXX (**3**) contain the supplementary crystallographic data for complex  $[CdCl_2(L)]_2$  (**2**) and  $[HgCl_2(L)]_n$  (**3**), respectively. These data can be obtained free of charge via: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)

### Acknowledgments

This work has been financially supported by the Spanish Ministry of Culture and Education (Project CTQ2007-63913) and by Generalitat de Catalunya (a grant to M. G.). We are very grateful to Dr. Arben Merkoçi for useful discussions and analysis of the fluorescence spectra.



## References

- [1] (a) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, 44, 4670. (b) O. R. Evans and W. Lin, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 511. (c) D. Bradshaw, J. B. Claridge, E. J. Cussen, T. J. Prior and M. J. Rosseinsky, *Acc. Chem. Res.*, 2005, 38, 273. (d) Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* 2003, 423, 705. (e) Miller, J. S. *Adv. Mater.* 2001, 13, 525.
- [2] (a) E. C. Constable, *Chem. Ind.*, 1994, 56. (b) F. Würthner, C.-C. You and C. R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33, 133. (c) A. Ludi, M. Mayor and S. Husi, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16, 143.
- [3] C. V. K. Sharma, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 1999, 83.
- [4] (a) Livage, C.; Guillou, N.; Chaigneau, J.; Rabu, P.; Drillon, M.; Férey, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 6488. (b) Zhang, X. M.; Fang, R. Q.; Wu, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 7670. (c) Wen, Y. H.; Zhang, J.; Wang, X. Q.; Feng, Y. L.; Cheng, J. K.; Li, Z. J.; Yao, Y. G. *New J. Chem.* 2005, 29, 995.
- [5] (a) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, and S. Rizzato, *Chem. Commun.*, 2000, 1319. (b) C. Hamers, O. Kocian, F. M. Raymo, and J. F. Stoddart, *Adv. Mater.*, 10, 1366 (1998).
- [6] (a) B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 5962. (b) A. Y. Robin and K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 2595. (c) S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, 43, 2334. (d) Z. Wang, X. Zhang, S. R. Batten, M. Kurmoo and S. Gao, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 8439. (e) P. Amo-Ochoa, P. J. Sanz Miguel, O. Castillo and F. Zamora, *CrystEngComm*, 2007, 9, 987.
- [7] (a) Qing-Qing Liang, Zheng-Yu Liu, En-Cui Yang, Xiao-Jun Zhao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009, 635, 2653–2659. (b) Joseph M. Ellsworth, Hans-Conrad zur Loye, *Dalton Trans.*, 2008, 5823–5835
- [8] (a) H.-L. Gao, L. Yi, B. Zhao, X.-Q. Zhao, P. Cheng, D.-Z. Liao and S.-P. Yan, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 5980. (b) T. K. Prasad and M. V. Rajasekharan, *Polyhedron*, 2007, 26, 1364. (c) M. Nagarathinam, J. J. Vittal, *Chem. Commun.*, 2008, 438. (d) E.-C. Yang, Z.-Y. Liu, X.-G. Wang, S. R. Batten, X.-J. Zhao, *CrystEngComm* 2008, 10, 140.
- [9] (a) Halcrow MA (2009) *Dalton Trans* 2059-2073. (b) Klingele J, Dechert S, Meyer F (2009) *Coord Chem Rev* 253:2698-2741. (c) La Monica G, Ardizzoia GA (1997) *Prog Inorg Chem* 46:151-213.

- [10] (a) Guerrero M, Pons J, Parella T, Font-Bardía M, Calvet T, Ros J (2009) *Inorg Chem* 48:8736-8750. (b) Miguel Guerrero, Josefina Pons, Merce Font-Bardía, Teresa Calvet, Josep Ros. *Polyhedron* 29 (2010) 1083–1087.
- [11] (a) E.-C. Yang, Q.-Q. Liang, P. Wang, X.-J. Zhao, *Inorg. Chem. Commun.* 2009, 12, 211. (b) E.-C. Yang, Q.-Q. Liang, X.-G. Wang, X.-J. Zhao, *Aust. J. Chem.* 2008, 61, 813.
- [12] (a) W. L. Driessen, B. Maase, J. Reedijk, H. Kooijman, M. T. Lakin, A. L. Spek, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300, 1099. (b) W. L. Driessen, S. Gorter, W. G. Haanstra, L. J. J. Laarhoven, J. Reedijk, K. Goubitz, F. R. Seljeé, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1993**, 112, 309.
- [13] (a) L. K. Thompson, F. L. Lee, E. J. Gabe, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 39. (b) W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 7, 81.
- [14] (a) D. H. Williams, I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry* **1995** (McGraw-Hill: London, U.K.).  
(b) E. Pretsh, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tables of Determination of Organic Compounds. <sup>13</sup>C NMR, <sup>1</sup>H NMR, IR, MS, UV/Vis, Chemical Laboratory Practice* **1989** (Springer-Verlag: Berlin, Germany).
- [15] (a) A.R. Katritzky, C.W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry: The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds*, Pergamon Press, Oxford, 1984;  
(b) D. Carmona, L.A. Oro, M.P. Lamala, J. Elguero, M.C. Apreda, C. Foces-Foces, F.H. Cano, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1114.
- [16] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1986.
- [17] (a) A. Sigel, H. Sigel, *Metal Ions In Biological Systems* **1997** (Dekker: New York, USA).  
(b) L. M. Utschig, J. G. Wright, G. Dieckmann, V. Pecoraro, T. V. O'Halloran, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2497.  
(c) P. D. Ellis, *Science* **1983**, 221, 1141.
- [18] (a) J. Pons, J. García-Antón, M. Font-Bardía, T. Calvet, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 2698.  
(b) E. Lopez-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. S. Pérez, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5222.

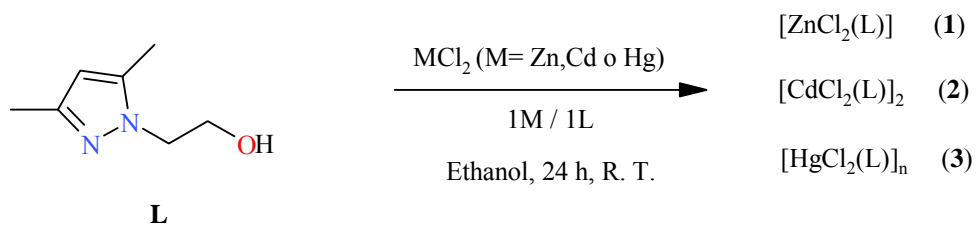
- (c) D. L. Reger, J. E. Collins, S. M. Myers, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4904.
- (d) M. F. Summers, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *86*, 43.
- [19] M. L. Helm, G. P. Helton, D. G. VanDerveer, G. J. Grant, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5696.
- [20] (a) K. Baba, T.-A. Okamura, H. Yamamoto, T. Yamamoto, N. Ueyama, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2837.
- (b) S. M. Berry, D. C. Bebout, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 27.
- [21] (a) R. J. Goodfellow, *Multinuclear NMR* **1987** (Plenum: New York, USA).
- (b) R. G. Kidd, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1980**, *10a*, 6.
- [22] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.V. Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349.
- [23] F. A. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380.
- [24] Matthews, C. J., Clegg, W., Heath, S. L., Nartin, N. C., Hill, M. N. S. & Lockhart, J. C. (1998). *Inorg. Chem.* **37**, 199.
- [25] K. Brodersen, H.-U. Hummel, in: G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1987, p. 1047.
- [26] D. Grdenic, *Quart. Rev.* **19** (1965) 303.
- [27] (a) D.A. House, W.T. Robinson, V. McKee, *Coord. Chem. Rev.* **136** (1994) 533.
- (b) A. Schunk, U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 797.
- [28] D.P. Graddon, *Rev. Inorg. Chem.* **4** (1982) 211.
- [29] S. C. Burdette, G. K. Walkup, B. Spingler, R. Y. Tsien, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7831.
- [30] (a) G. M. Cockrell, G. Zhang, D. G. VanDerveer, R. P. Thummel, R. D. Hancock, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1420.
- (b) S. Radi, A. Attayibat, A. Ramdani, M. Bacquet, *Euro. Polym. J.* **2008**, *44*, 3163.
- (c) X. Peng, J. Du, J. Fan, J. Wang, Y. Wu, J. Zhao, S. Sun, T. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1500.
- (d) S. Charles, S. Yunus, F. Dubois, E. Vander Donckt, *Anal. Chim. Acta* **2001**, *440*, 37.
- [31] (a) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- (b) G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding* **1997** (Oxford University Press: Oxford, U.K.).
- (c) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441.

[32] C. Janiak, *J Chem Soc Dalton*, **2008**, 3885.

[33] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Program for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Germany, **1997**.

[34] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, **1997**.

### Scheme 1



**Table 1.** Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg) for compounds **2** and **3**.

	[CdCl <sub>2</sub> (L)] <sub>2</sub> ( <b>2</b> )	[HgCl <sub>2</sub> (L)] <sub>n</sub> ( <b>3</b> )
M – N (1)	2.235 (4)	2.144 (6)
M – Cl (1)	2.6475 (18)	2.426 (2)
M – Cl (1')	2.5130 (19)	---
M – Cl (2)	2.430 (2)	2.496 (2)
M – Cl (2')	---	2.948 (2)
M – O (1)	2.437 (4)	---
Cl – M (1')	2.5130 (19)	2.948 (2)
N (1) – M – Cl (1)	100.97 (12)	128.75 (15)
N (1) – M – Cl (2)	123.31 (13)	121.20 (15)
Cl (1) – M – Cl (2)	94.67 (7)	110.05 (7)
N (1) – M – Cl (2')	---	92.49 (15)
Cl (1) – M – Cl (2')	120.37 (6)	86.73 (7)
Cl (2) – M – Cl (2')	---	91.23 (7)
Cl (1') – M – Cl (1)	86.31 (6)	174.83 (12)
N (1) – M – O (1)	78.80 (15)	---
Cl (2) – M – O (1)	89.84 (12)	---
N (1) – M – Cl (1')	114.79 (13)	---
O (1) – M – Cl (1)	174.67 (12)	---
O (1) – M – Cl (1')	88.97 (13)	---
M – Cl(2) – M	93.69 (6)	94.15 (7)

**Table 2.** Crystallographic data for compounds **2** and **3**.

	[CdCl <sub>2</sub> (L)] <sub>2</sub> ( <b>2</b> )	[HgCl <sub>2</sub> (L)] <sub>n</sub> ( <b>3</b> )
Molecular Formula	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cd <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OHg
Formula weigh	646.97	411.68
Temperature (K)	293(2)	293(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073
System, space group	Triclinic, <i>P</i> $\bar{1}$	Orthorhombic, <i>Pbca</i>
Unit cell dimensions		
<i>a</i> (Å)	8.457 (5)	14.691 (6)
<i>b</i> (Å)	8.555 (4)	7.384 (5)
<i>c</i> (Å)	9.024 (5)	20.279 (9)
$\alpha$ (°)	73.90 (3)	90.00
$\beta$ (°)	81.76 (4)	90.00
$\gamma$ (°)	65.32 (2)	90.00
U (Å <sup>3</sup> )	569.7 (5)	2200 (2)
Z	1	8
D <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.886	2.486
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.351	14.443
F (000)	316	1520
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.09x0.08x0.07	0.2x0.1x0.1
hkl ranges	-10≤h≤9, -11≤k≤10, -11≤l≤11	-8≤h≤9, -19≤k≤19, -25≤l≤27
2 $\theta$ Range (°)	2.35 to 30.22	2.01 to 30.67
Reflections	4061/2329 [R(int) =	17613/2891 [R(int) =
collected/unique/[R <sub>int</sub> ]	0.0298]	0.0405]
Completeness to $\theta$ (%)	91.9% ( $\theta$ = 25.00°)	97.4% ( $\theta$ = 25.00°)
Absorption correction	None	Empirical
Data/restraints/parameters	2329/1/124	2891/1/120
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.233	1.196
Final R indices [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0341, wR <sub>2</sub> = 0.1073	R <sub>1</sub> = 0.0450, wR <sub>2</sub> = 0.1167
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0365, wR <sub>2</sub> = 0.1136	R <sub>1</sub> = 0.0451, wR <sub>2</sub> = 0.1168
Largest diff. peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.683 and -0.978	1.946 and -1.253

## Figure Captions

**Figure 1.** ESI<sup>+</sup>-MS spectra in methanol of fragment (A1) [ZnCl(L)]<sup>+</sup>, (B1) [CdCl(L)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, (C1) [HgCl(L)]<sup>+</sup> and (A2, B2, C2) theoretical isotopic distribution, respectively.

**Figure 2.** IR spectrum of the complex **3** registered in KBr.

**Figure 3.** ORTEP diagram of complex **2** showing an atom labeling scheme. 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown. Hydrogen atoms are omitted for clarity. See Table 1 for selected values of the bond lengths and bond angles.

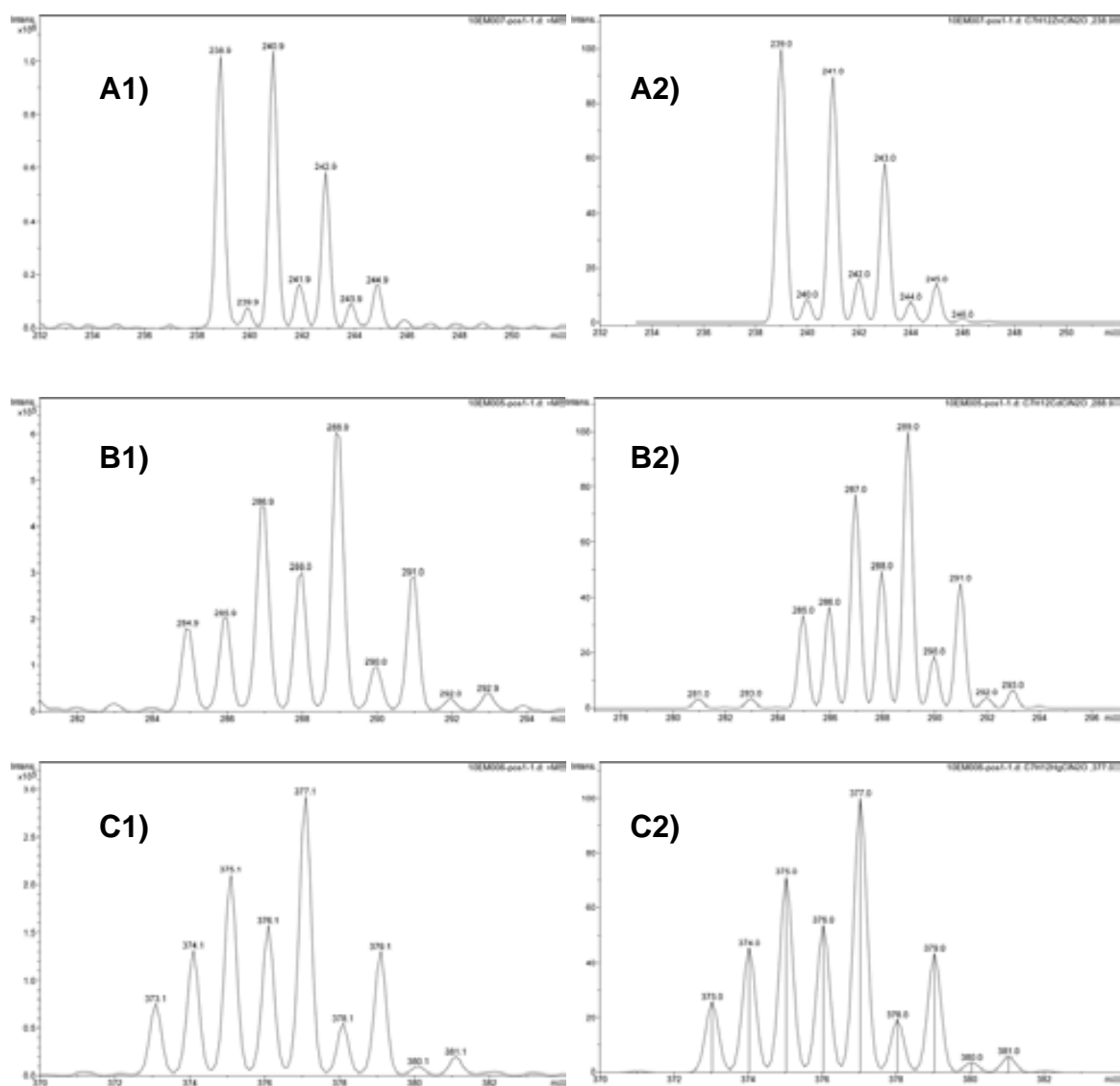
**Figure 4.** ORTEP diagram of complex **3** showing an atom labeling scheme. 50% probability amplitude displacement ellipsoids are shown. Hydrogen atoms are omitted for clarity. See Table 1 for selected values of the bond lengths and bond angles.

**Figure 5.** a) View of the two-dimensional ordering of the [CdCl<sub>2</sub>(L)]<sub>2</sub> units generated by intermolecular O–H⋯Cl bonding interactions and π–π stacking interactions. The hydrogen atoms have been omitted for clarity except hydrogen atoms of alcohol groups. O–H⋯Cl bonding interactions are indicated with dashed lines. b) A general vision of the two-dimensional ordering of complex **2**.

**Figure 6.** a) View of the intramolecular O–H⋯Cl bonding interactions and intermolecular O⋯H–C bonding interactions. The hydrogen atoms have been omitted for clarity except hydrogen atoms of alcohol and CH<sub>3</sub> groups. All the bonding interactions are indicated with dashed lines. b) A general vision of the two-dimensional ordering of complex **3**.



**Figure 1**



**Figure 2**

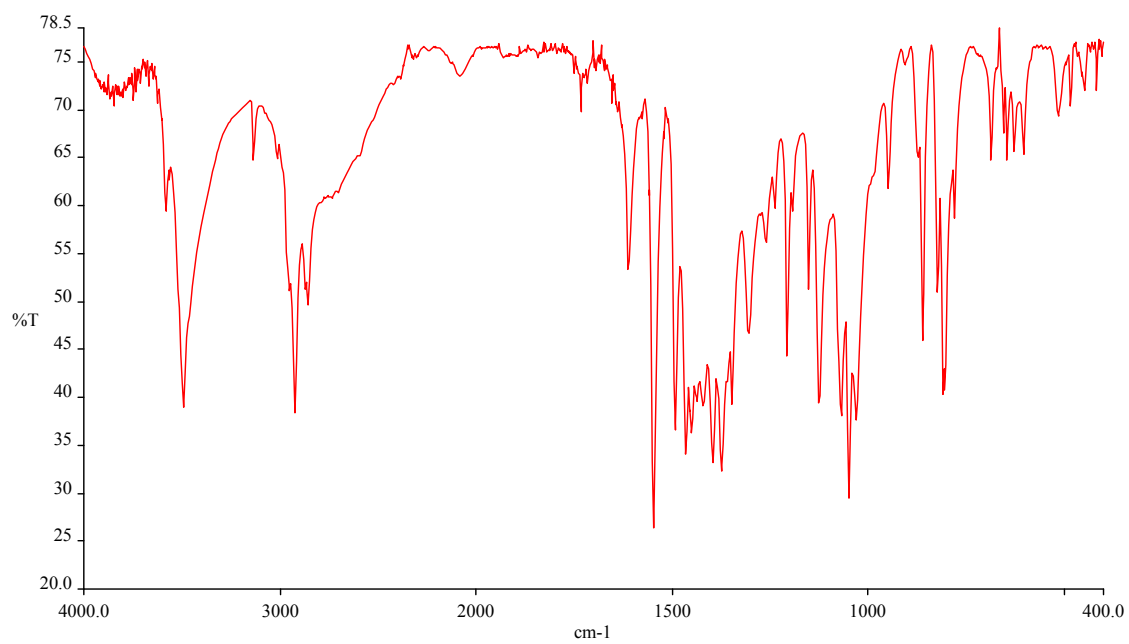


Figure 3

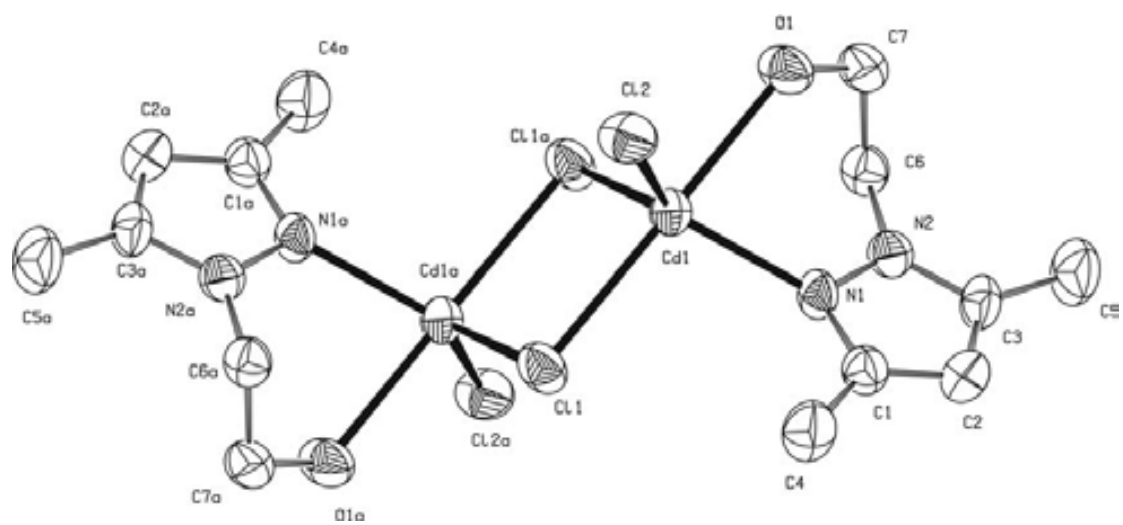
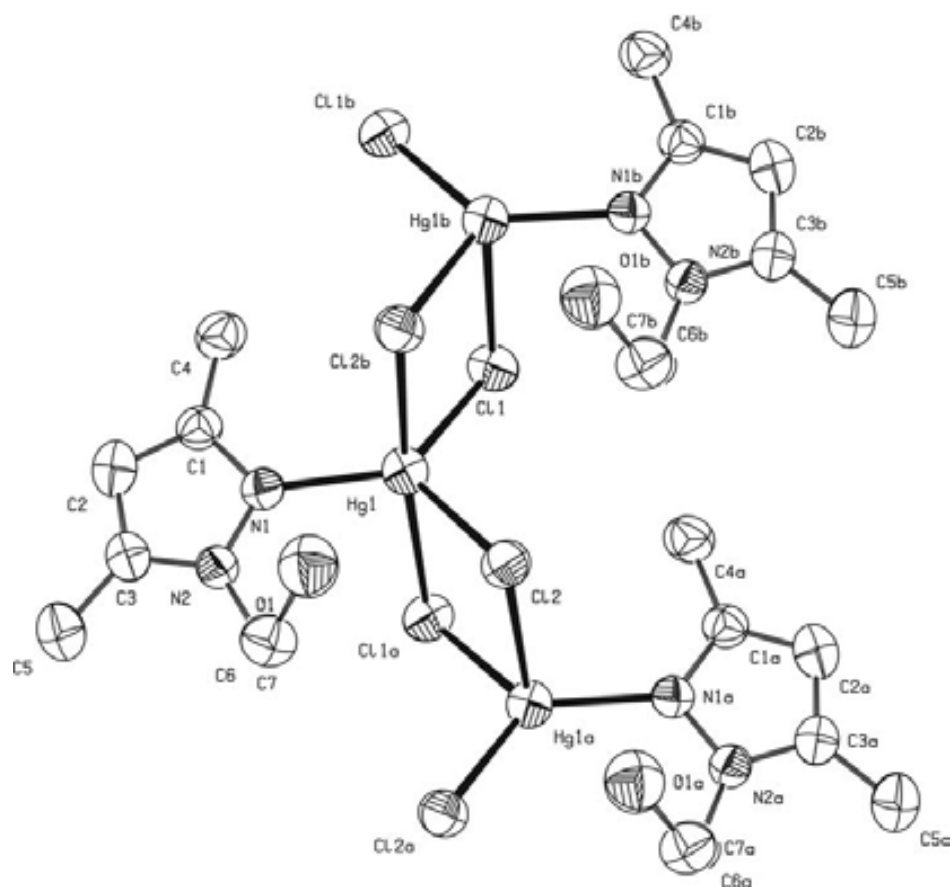
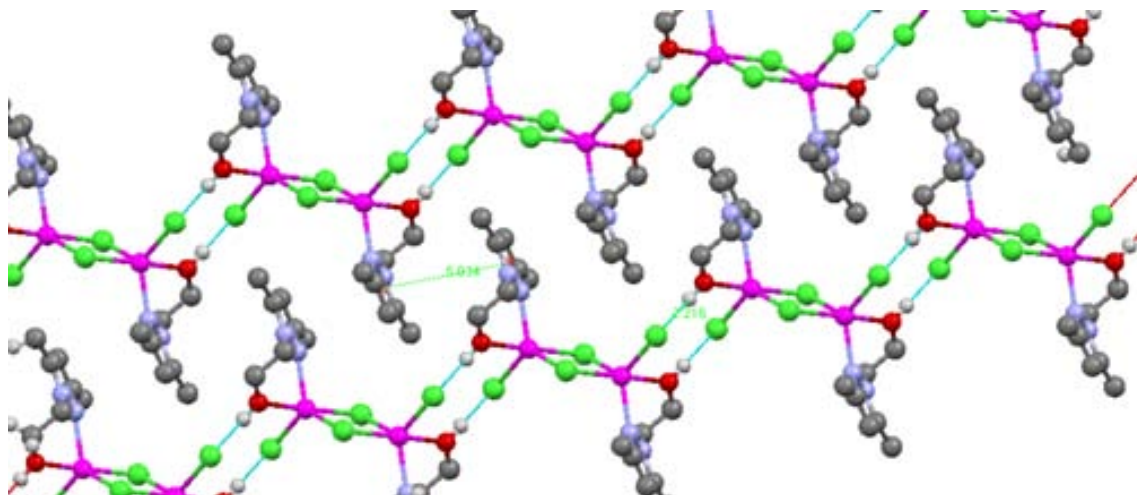


Figure 4

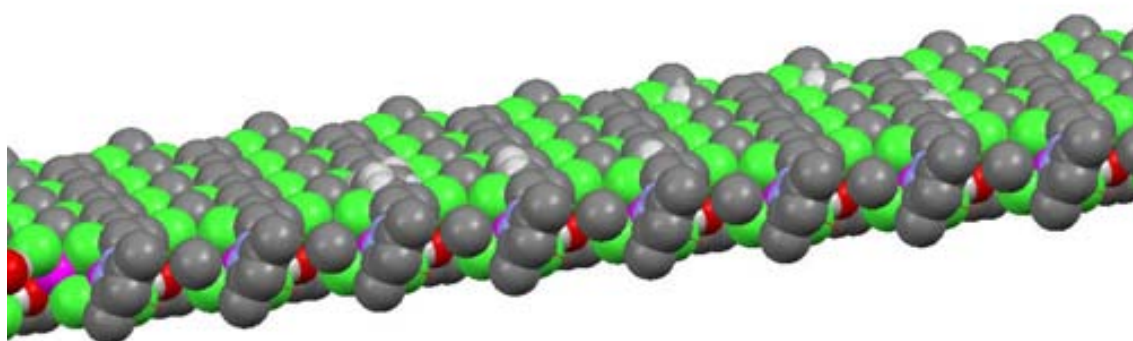


**Figure 5**

**a)**

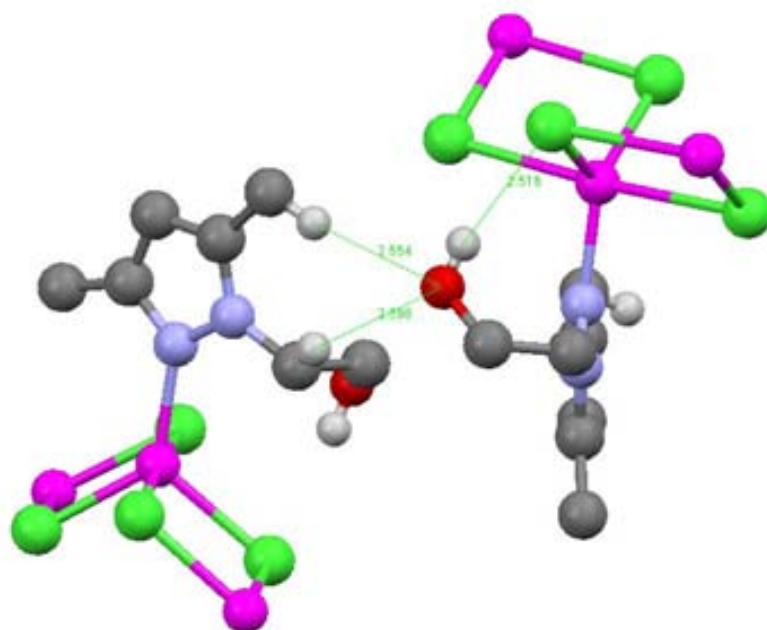


**b)**



**Figure 6**

a)



b)

