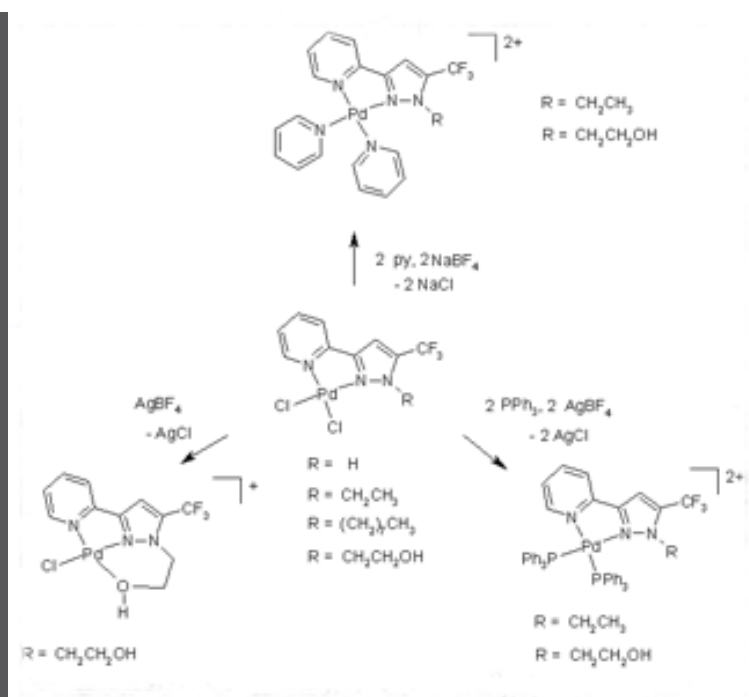


05/2007

Lligands que contenen fluor



Els complexos metàl·lics són estructures moleculars a les quals un metall està envoltat per altres àtoms o molècules amb càrrega elèctrica negativa. Aquests àtoms o molècules que envolten el metall s'anomenen lligands. Investigadors de la UAB estan estudiant un determinat tipus de lligands que tenen aplicacions en la indústria farmacèutica i en l'agroquímica.

Els lligands que contenen en la seva estructura àtoms de fluor són importants per la seva activitat biològica [i, ii]. En concret, quan els lligands contenen grups trifluorometil (CF₃), s'utilitzen en la fabricació de medicaments i en la indústria agroquímica [iii, iv].

Recentement, nosaltres hem desenvolupat un mètode general per a les síntesis de lligands pirazòlics 1,3,5-substituïts i si els substituents d'aquests lligands en posició 3 i 5 són diferents, s'han obtingut els regioisòmers corresponents [v]. En concret, s'han sintetitzat lligands N-alkil-3-piridina-5-trifluorometilpirazol amb diferents substituents en posició N1. Un cop obtinguts els lligands, s'ha assajat la seva reactivitat amb Pd(II).

Quan aquests lligands complexen a Pd(II), utilitzant com a producte de partida $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, s'obtenen complexos amb estequiometria $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ (Figura 1). L'estequiometria de tots els complexos és independent de la relació M/L de partida. Aquests complexos s'han caracteritzat per tècniques analítiques, espectroscòpiques, espectrometria de masses i per Difracció de Raigs X en monocristal. En tots els complexos, la geometria al voltant del metall és planoquadrada, el lligand pirazòlic actua com a bidentat coordinant el centre metàl·lic pel $\text{N}_{\text{pirazòlic}}$ i el $\text{N}_{\text{amínic}}$ i el Pd(II) termina la coordinació amb dos clorurs en disposició cis (Figura 2). Les tècniques espectroscòpiques utilitzades en la caracterització de tots els complexos han estat IR, ^1H RMN, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN i $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN. Els espectres de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN presenten un senyal entre -60.2 y -61.7 ppm, per al grup CF_3 . Els valors obtinguts són consistents amb els trobats a la bibliografia per altres complexos que contenen com a lligands trifluorometilpirazols [vi].

Un cop obtinguts i caracteritzats, aquests complexos, s'ha assajat la reactivitat amb piridina (py) i trifenilfosfina (PPh_3), utilitzant les proporcions complexe/ligand $1[\text{PdCl}_2(\text{L})]/2\text{py}$ o $1[\text{PdCl}_2(\text{L})]/2\text{PPh}_3$. A la primera reacció s'ha utilitzat NaBF_4 i, a la segona, AgBF_4 com a extractors de clorurs, obtenint complexos amb estequiometria $[\text{Pd}(\text{L})(\text{py})_2](\text{BF}_4)_2$ y $[\text{Pd}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$, respectivament (Figura 1). En aquests dos complexos, els espectres de ^1H RMN i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN indiquen que els dos lligands monodentats (py i PPh_3) coordinats al Pd(II) no són equivalents.

Els espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN per als complexos $[\text{Pd}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ presenten dues bandes amples, amb valors de desplaçament químic al rang habitual per als complexos de Pd(II) (36.1-33.9 ppm), indicant que ambdues PPh_3 són no equivalents.

Finalment, la reacció del complex $[\text{PdCl}_2(\text{L}^4)]$ ($\text{L}^4 = 2\text{-(3-piridin-2-il-5-trifluorometilpirazol-1-il)etanol}$) amb 1 mol de AgBF_4 en CH_2Cl_2 dona el complex $[\text{PdCl}(\text{L}^4)](\text{BF}_4)$. En aquest complex, el lligand actua com a tridentat coordinant al centre metàl·lic pel $\text{N}_{\text{pirazòlic}}$, $\text{N}_{\text{amínic}}$ i l'oxigen del grup alcohol. El Pd(II) termina la coordinació amb un clorur (Figura 1).

i Y. Kabayashi, I. Kumadaki, Acc. Chem. Res. 11 (1978) 197.

ii R. Filler, Y. Kabayashi, Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry, Kodansha Ltd, Tokyo, Japan, 1982, p. 246.

iii C. Heidelberger, N.K. Chaudhuri, P. Danneberg, D. Mooren, L. Giesbachl, R. Duschinsky, R.J. Schnitzer, E. Plevin, J. Scheiner, Nature 179 (1957) 663.

iv A.V. Fokin, A.F. Kolomyets, J. Fluorine Chem. 40 (1988) 247.

v V. Montoya, J. Pons, V. Branchadell, J. Ros, Tetrahedron 61 (2005) 12377.

vi S.P. Singh, D. Kumar, B.G. Jones, M.D. Threadgill, J. Fluorine Chem. 94 (1999) 199.

Vanessa Montoya^a, Josefina Pons^a, Jordi García-Antón^a, Xavier Solans^b, Mercè Font-Bardía^b, Josep Ros^a

^{a)} Departament de Química, Facultat de Ciències, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Barcelona, España

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

Josefina.Pons@uab.es

Referències

Montoya, Vanessa; Pons, Josefina; Garcia-Anton, Jordi; Solans, Xavier; Font-Bardia, Merce; Ros, Josep. Pd(II) complexes containing N-alkyl-3-pyridine-5-trifluoromethyl pyrazole ligands: Synthesis, NMR studies and X-ray crystal structures. INORGANICA CHIMICA ACTA, 360 (2): 625-637 FEB 1 2007

[View low-bandwidth version](#)