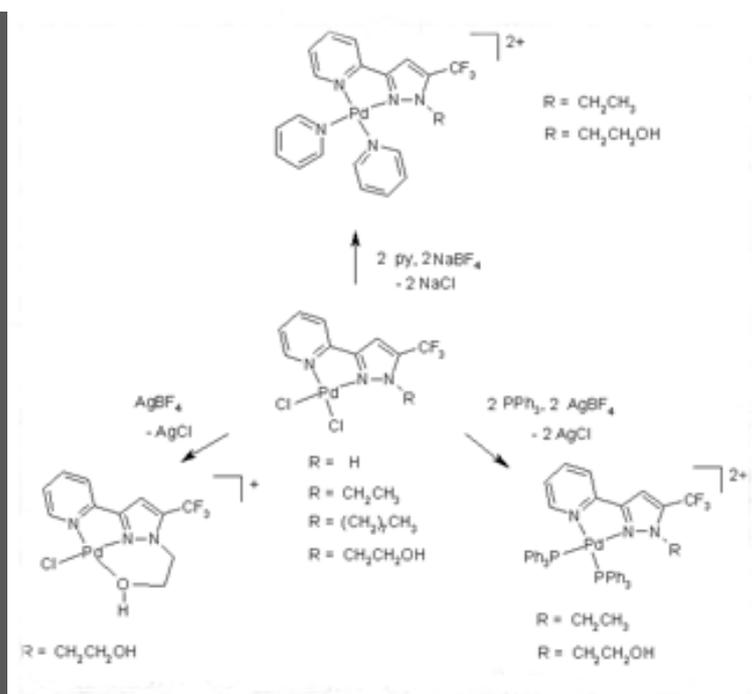


05/2007

## Ligandos que contienen fluor



Los complejos metálicos son estructuras moleculares en las cuales un metal está rodeado por otros átomos o moléculas con carga eléctrica negativa. Estos átomos o moléculas que rodean el metal se llaman ligandos. Investigadores de la UAB están estudiando un determinado tipo de ligandos que tienen aplicaciones en la industria farmacéutica y en la agroquímica.

Los ligandos que contienen en su estructura átomos de fluor son importantes por su actividad biológica [i, ii]. En concreto, cuando los ligandos contienen grupos trifluorometil ( $\text{CF}_3$ ), se usan en la fabricación de medicamentos y en la industria agroquímica [iii, iv].

Recientemente, nosotros hemos desarrollado un método general para las síntesis de ligandos pirazólicos 1,3,5-sustituidos y si los sustituyentes de estos ligandos en posición 3 y 5 son diferentes, se han obtenido los regioisómeros correspondientes [v]. En concreto, se han sintetizado ligandos N-alkil-3-piridina-5-trifluorometilpirazol con diferentes sustituyentes en posición N1. Una vez obtenidos los ligandos se ha ensayado su reactividad con Pd(II).

Cuando estos ligandos complejan a Pd(II), utilizando como producto de partida  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ , se obtienen complejos con estequiometría  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$  (Figura 1). La estequiometría de todos los complejos es independiente de la relación M/L de partida. Estos complejos se han caracterizado por técnicas analíticas, espectroscópicas, espectrometría de masas y por Difracción de Rayos X en monocristal. En todos los complejos la geometría entorno al metal es planocuadrada, el ligando pirazólico actúa como bidentado coordinando al centro metálico por el  $\text{N}_{\text{pirazólico}}$  y el  $\text{N}_{\text{amínico}}$  y el Pd(II) termina la coordinación con dos cloruros en disposición cis (Figura 2). Las técnicas espectroscópicas utilizadas en la caracterización de todos los complejos han sido IR,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN. Los espectros de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  RMN presentan una señal entre -60.2 y -61.7 ppm, para el grupo  $\text{CF}_3$ . Los valores obtenidos son consistentes con los hallados en la bibliografía para otros complejos que contienen como ligandos trifluorometilpirazoles [vi].

Una vez obtenidos y caracterizados estos complejos se ha ensayado la reactividad con piridina (py) y trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), utilizando las proporciones complejo/ligando  $1[\text{PdCl}_2(\text{L})]/2\text{py}$  o  $1[\text{PdCl}_2(\text{L})]/2\text{PPh}_3$ . En la primera reacción se ha utilizado  $\text{NaBF}_4$  y en la segunda  $\text{AgBF}_4$  como extractores de cloruros, obteniéndose complejos con estequiometría  $[\text{Pd}(\text{L})(\text{py})_2](\text{BF}_4)_2$  y  $[\text{Pd}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ , respectivamente (Figura 1). En estos dos complejos los espectros de  $^1\text{H}$  RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN indican que los dos ligandos monodentados (py y  $\text{PPh}_3$ ) coordinados al Pd(II) no son equivalentes.

Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN para los complejos  $[\text{Pd}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$  presentan dos bandas anchas, con valores de desplazamiento químico en el rango habitual para los complejos de Pd(II) (36.1-33.9 ppm), indicando que ambas  $\text{PPh}_3$  son no equivalentes.

Finalmente, la reacción del complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{L}^4)]$  ( $\text{L}^4 = 2-(3\text{-piridin-2-il-5-trifluorometilpirazol-1-il)etanol}$ ) con 1 mol de  $\text{AgBF}_4$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  da el complejo  $[\text{PdCl}(\text{L}^4)](\text{BF}_4)$ . En este complejo el ligando actúa como tridentado coordinando al centro metálico por el  $\text{N}_{\text{pirazólico}}$ ,  $\text{N}_{\text{amínico}}$  y el oxígeno del grupo alcohol. El Pd(II) termina la coordinación con un cloruro (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<sup>a</sup>, Josefina Pons<sup>a</sup>, Jordi García-Antón<sup>a</sup>, Xavier Solans<sup>b</sup>, Mercè Font-Bardía<sup>b</sup>, Josep Ros<sup>a</sup>**

<sup>a)</sup> Departament de Química, Facultat de Ciències, Unitat de Química Inorgànica, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Barcelona, España

<sup>b)</sup> Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028-Barcelona, España

[Josefina.Pons@uab.es](mailto:Josefina.Pons@uab.es)

## Referencias

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](#)