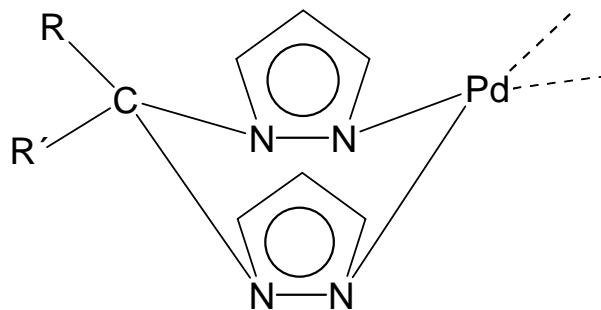


I. INTRODUCCIÓN

Los bis(pirazolil)alcanos $(R_2C)_n(pz^x)_2$ constituyen una familia de ligandos bidentados flexibles y estables, isoelectrónicos e isotéricos con los bis(pirazolil)boratos, mas estudiados y también descubiertos por Trofimenko.¹ Los bis(pirazolil)alcanos forman una gran variedad de compuestos de coordinación con elementos representativos y de transición ², ofreciendo un comportamiento variado en comparación con sus análogos de boro. Así, forman aductos estables que contienen anillos de seis y siete miembros, sales básicas, productos que provienen de la ruptura del enlace $C(sp^3)-N$ y también interacciones agósticas $M \cdots H-C$ entre el centro metálico y los protones del metileno puente. A diferencia de los complejos de 2,2'-bipiridina (*bipy*) o 1,10 fenantrolina (*phen*) que contienen anillos de cinco miembros prácticamente planos en su unión al metal, la coordinación de los bis(pirazolil)alcanos da lugar a anillos de cinco o seis miembros en los que a priori se espera una conformación de bote. Este es el caso que nos ocupa, y en su coordinación a paladio siempre se observa la conformación bote (Esquema 1), siendo frecuente la interconversión bote-bote cuando los sustituyentes sobre el grupo metileno son hidrógeno o metilo. Con sustituyentes más voluminosos

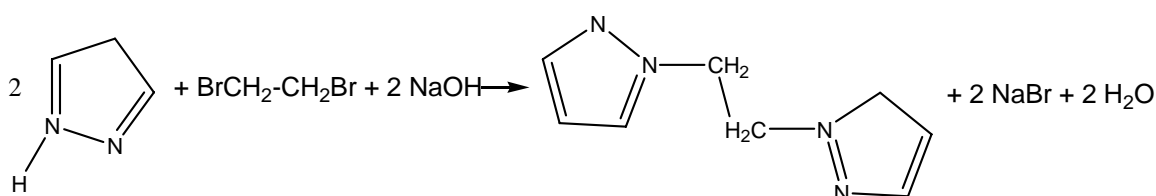
sobre el C(sp³) o en las posiciones 3 y/o 5 de los anillos aumenta la rigidez de la molécula³.



Esquema 1

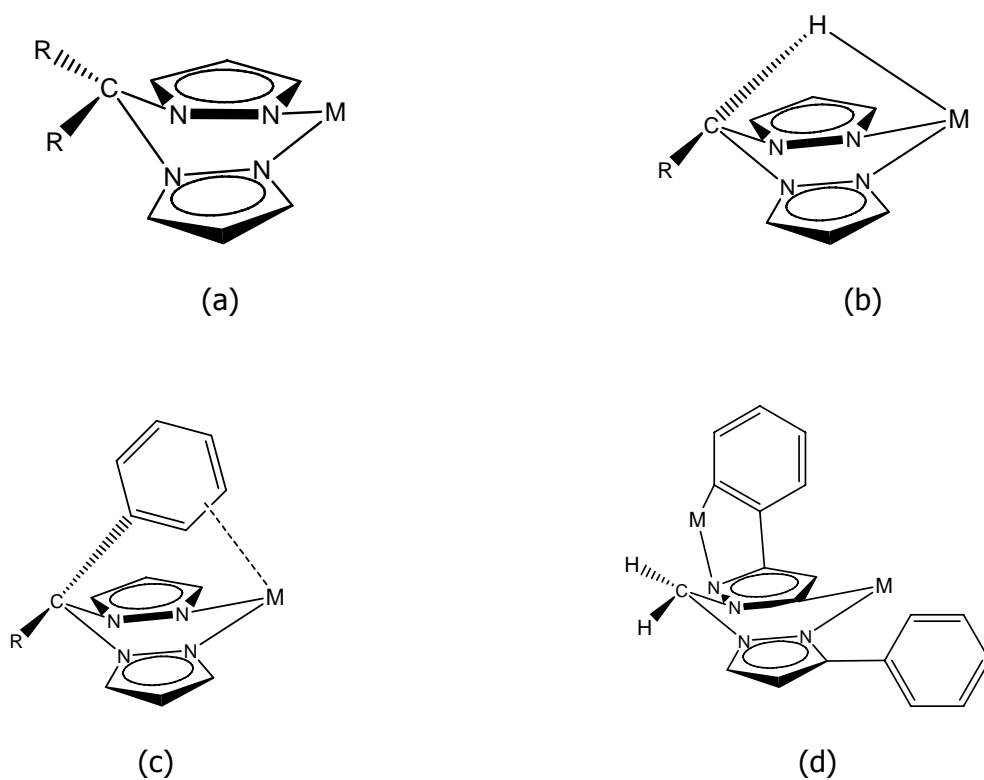
I.1. SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE LOS BIS(PIRAZOLIL)ALCANOS

La síntesis de $H_2C(pz)_2$, como se ha comentado, fue descrita por Trofimenko mediante la reacción de pirazol y diclorometano en un autoclave a $150^\circ C$. Elguero y colaboradores mejoraron este método trabajando en condiciones de catálisis de transferencia de fase (PTC)⁴. En el esquema 2 se representa el método empleado. Los ligandos bis(pirazolil)metano *bpzm* sustituidos también se pueden preparar por litiación de los CH_2 puente, dando lugar a carbaniones que reaccionan con una gran variedad de electrófilos. Es posible dirigir la litiación a la posición 5 del anillo heterocíclico.⁵



Los bis-azolil-metanos también se han preparado en ausencia de disolvente mediante PTC sólido-líquido, mejorando así los rendimientos y suavizando las condiciones de reacción.⁶

Claramunt y colaboradores⁷ publicaron un estudio conformacional sobre ligandos *bpzm* utilizando cristalografía, momentos bipolares y calculos teóricos, entre otras técnicas, mientras que diversos autores han realizado estudios cristalográficos de los ligandos^{8a,8b,9}. Por otra parte, Elguero y colaboradores han realizado un estudio de RMN de *bpzm* sustituidos, incluyendo la medida de algunas constantes de acoplamiento 1H - ^{13}C .^{10, 11}. En el esquema 3 se presentan algunos modos de coordinación seleccionados, y en la Tabla 1 se muestra un resumen de métodos sintéticos que se han recogido en una revisión reciente².



Esquema 3

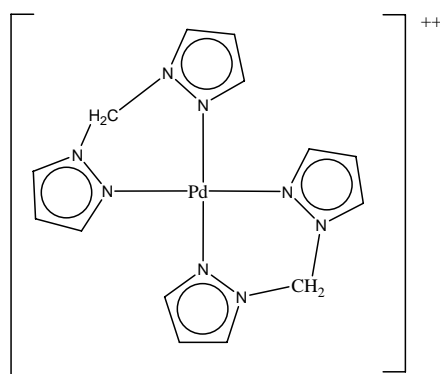
Table 1
The most relevant synthetic methods describing the synthesis of bis(pyrazolyl)alkane ligands

Starting reagents	Solvents and reaction conditions	Ligands
Hpz	CH ₂ Cl ₂ autoclave 150 °C	
Hpz + NBu ₄ Br	CH ₂ Cl ₂ PTC reflux, 12 h	
H ₂ C(pz) + ⁿ BuLi + XY	THF: (i) -70 °C, 30 min; (ii) r.t., 12 h	
H ₂ C(pz ^x) ₂ + SiMe ₃ Cl	THF r.t., 12 h	
Br(CH ₂) _n Br + NaOH + NBu ₄ X	Toluene PTC 70 °C, 72 h	
2,2-Dimethoxypropane + 2Hpz ^x + <i>p</i> -TsOH	CH ₃ OH reflux	
OC(pz ^x) ₂ + RR'CO (R and R' = H, alkyl, or aryl)	THF CoCl ₂	
1-(ClCH ₂)pz + 3,4,5-Me ₃ pzH + NBu ₄ Br	PTC CH ₂ Cl ₂ reflux	

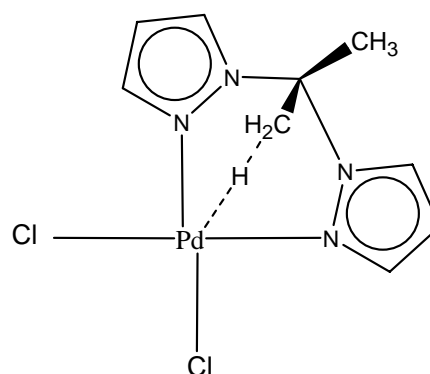
I.2. COMPLEJOS DE PALADIO(II) Y LIGANDOS BPZM

El primer complejo de paladio era catiónico y lo obtuvo Trofimenko mediante la reacción de $R_2C(pz)_2$ y $[(\eta\text{-allyl})PdX]_2$ ¹

Los compuestos neutros $[Pd\{H_2C(pz)_2\}Cl_2]$, $[Pd\{H_2C(3,5\text{-Me}_2pz)_2\}Cl_2]$ y $[Pd\{Me_2C(pz)_2\}Cl_2]$ y catiónicos $[Pd\{H_2C(pz)_2\}_2]^{2+}$, $[Pd\{H_2C(3,5\text{-Me}_2pz)_2\}_2]^{2+}$ y $[Pd\{Me_2C(pz)_2\}_2]^{2+}$ fueron sintetizados años después por Minghetti [12]. En este trabajo se describían las estructuras cristalinas de $[Pd\{H_2C(3,5\text{-Me}_2pz)_2\}Cl_2]$ y $[Pd\{H_2C(pz)_2\}_2]^{2+}$ (Esquema 4a), así como una débil interacción agóstica en el complejo $[Pd\{Me_2C(pz)_2\}Cl_2]$ (Esquema 4b).¹²

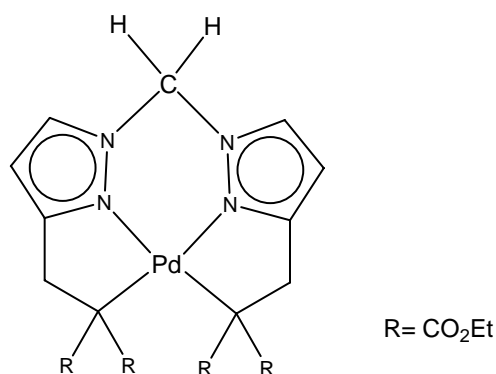


Esquema 4a



Esquema 4b

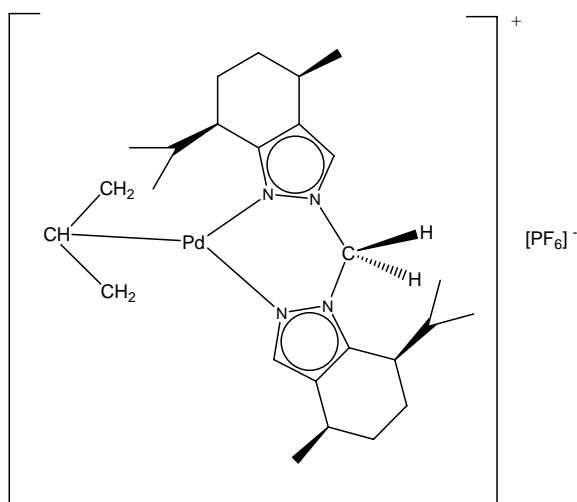
Se han encontrado casos de ciclopaladación cuando ligandos bpzm funcionalizados con radicales malonilo reaccionan con $[PdCl_4]^{2-}$ (Esquema 5).¹³



Esquema 5

Por otra parte, los ligandos $RR'C(pz)_2$ ($R= R'= H, Me$; $R= H, R'= Me$) forman compuestos del tipo $[PdMe_2\{RR'C(pz)_2\}]$ y $[PdIme\{RR'C(pz)_2\}]$ que muestran en RMN de temperatura variable la inversión bote-bote del anillo quelato.¹⁴

Venanzi y colaboradores describieron la síntesis de los complejos $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(L)][PF_6]$ ($L=$ bis(4R-metil-7R-isopropil-4,5,6,7-tetrahidro- N_2 -indazolil)metano, bis(4R-metil-7R-isopropil-4,5,6,7-tetrahidro- N_1, N_2 -indazolil)metano y bis(4R-metil-7R-isopropil-4,5,6,7-tetrahidro- N_1 -indazolil)metano que se representan en el esquema 6, y que se han utilizado como precursores catalíticos en alquilación alílica asimétrica.¹⁵



Esquema 6

También se han caracterizado otros complejos catiónicos de alilpaladio del tipo $[\eta^3-C_4H_7]Pd\{H_2C(pz)_2\}[BF_4]$, $[(\eta^3-C_4H_7)Pd\{H_2C(pz)_2\}][PF_6]$, $[(\eta^3-C_4H_7)Pd\{H_2C(3,5-Me_2pz)_2\}][PF_6]$ y en los que se ha investigado el comportamiento fluxional.¹⁶

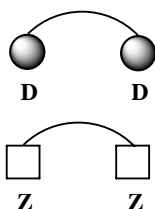
En nuestro grupo de investigación se han preparado complejos del tipo $[Pd\{H_2C(pz^x)_2\}(CH_3CN)_2][ClO_4]$ ($H_2C(pz^x)_2 = H_2C(pz)_2$ y $H_2C(3,5-Me_2pz)_2$) que han resultado ser excelentes precursores de nuevos complejos en sus reacciones con ligandos neutros N- ó P- dadores L ó L₂. Los hidroxocomplejos dimeros $[\{H_2C(pz')_2\}Pd(\mu-OH)_2Pd\{H_2C(pz^x)_2\}][ClO_4]_2$ se prepararon en acetona/agua y se estudió su reactividad frente a ligandos con hidrógenos ácidos, dando lugar a especies mononucleares¹⁷. En una reacción similar, la desprotonación de aminas secundarias por los citados hidroxocomplejos en presencia de disulfuro de carbono produjo nuevos ditiocarbamato complejos con un esqueleto del tipo bpsz.¹⁸

I.3. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON LIGANDOS HEMILÁBILES.

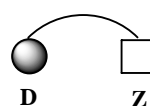
Los compuestos de coordinación de metales de transición con ligandos polidentados que contienen átomos dadores diferentes mantiene un interés permanente, debido fundamentalmente a la variedad de formas de coordinación de estos ligandos y al hecho de disponer, dentro de la esfera de coordinación del metal, de posiciones con diferente reactividad.¹⁹

En general, se consideran ligandos hemilábiles aquellos ligandos polidentados híbridos que contienen funciones o átomos dadores diferentes y que, cuando se enlazan a un centro metálico, tienen un comportamiento distinto frente a la sustitución. Así, al menos uno de estos enlaces es sustitucionalmente inerte mientras que otro de los enlaces formados es lábil. Esta labilidad se puede manifestar a través de procesos de intercambio intramolecular como el comportamiento fluxional, o por reacción con agentes externos, como moléculas de disolvente u otro tipo de ligandos que puedan coordinarse al centro metálico desplazando así al fragmento lábil de la esfera de coordinación del metal. Dependiendo del tipo de función o átomo dador sustitucionalmente inerte, podríamos clasificar estos ligandos como formadores de enlaces inertes metal-carbono, metal-nitrógeno, metal-fósforo, etc., y estos se pueden combinar con diferentes funciones o átomos dadores lábiles. Como puede observarse, son posibles diferentes combinaciones de átomos, sin embargo, esto es una condición necesaria pero no suficiente, y no todos los ligandos polidentados híbridos se comportan como hemilábiles. De este modo, es posible que un ligando bidentado híbrido se coordine como quelato a un centro metálico dando un complejo estable y sustitucionalmente inerte.

Ligandos homofuncionales



Ligando híbrido



En el comportamiento hemilábil de un ligando determinado influye no solamente el tipo de funciones dadoras que contenga sino también, en muchas ocasiones, la naturaleza del catión de transición y de los ligandos auxiliares enlazados al metal. A su vez, el ligando híbrido o hemilábil influye en las características coordinativas de los ligandos auxiliares.

Una clase particular de estos ligandos hemilábiles que están recibiendo una gran atención son los que contienen un átomo dador blando (como el fósforo) y otros átomos dadores duros (como el nitrógeno o el oxígeno).²⁰ Frente a iones metálicos blandos como el paladio(II) y platino(II), el átomo dador duro está débilmente enlazado al centro metálico y puede ser desplazado por otros ligandos. Esta propiedad ha sido muy utilizada en reacciones catalíticas como la hidrovilación de olefinas con ligandos O,P-dadores,²¹ alquilación alílica asimétrica por ligandos N,P-dadores,²² oligomerización de olefinas,²³ hidrogenación homogénea de dobles y triples enlaces,²⁴ y copolimerización de CO/olefinas.²⁵

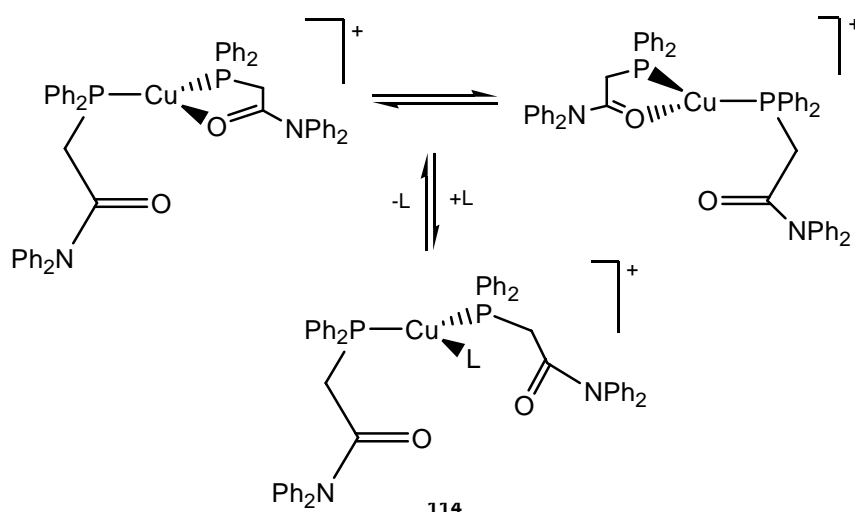
Los ligandos hemilábiles O,P-dadores suelen ser fosfinas que contienen funciones oxigenadas lábiles y constituyen uno de los grupos más importantes y frecuentes de ligandos hemilábiles. Estos ligandos han demostrado ser especialmente útiles en reacciones catalíticas, activación de moléculas pequeñas y estabilización de modos de coordinación inusuales, e incluyen funciones oxigenadas como éteres, cetonas, ésteres, alcoholes, amidas O-enlazadas, óxidos de fosfina y óxidos de fosfitos.

En el caso de los ligandos N,P-dadores las fosfinas contienen funciones nitrogenadas como aminas, iminas, amidas o nitrilos. De ellos, las piridilfosfinas y ligandos relacionados son los que se han estudiado en mayor extensión,²⁶ sin embargo, en los últimos años, el estudio se ha extendido muy rápidamente a otros sistemas como las fosfinoaminas,²⁷ las iminofosfinas²⁸ y en menor extensión las fosfino-amidas.^{29,30} A continuación se realiza una introducción en profundidad de los ligandos objeto de estudio en este proyecto: fosfino-amidas e iminofosfinas.

I.4. COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN CON FOSFINO-AMIDAS.

Los ligandos fosfino-amida son ligandos híbridos que pueden coordinarse a los centros metálicos como ligandos monodentados, generalmente P-dadores, o como ligandos bidentados P,N- o P,O-dadores.

Recientemente, Braunstein y colaboradores han encontrado propiedades hemilábiles de una fosfino-amida enlazada a Cu(I) como quelato O,P-dador. Este ligando reacciona de forma reversible con pequeñas moléculas y experimenta procesos dinámicos de apertura del anillo quelato en disolución, que se han detectado por resonancia magnética nuclear.³¹ Así, los espectros de RMN-³¹P y de IR muestran que el complejo de Cu(I), sufre un intercambio dinámico en CDCl₃ como se muestra en el esquema 7:

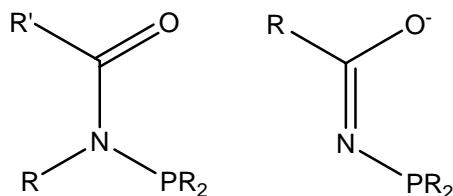


Esquema 7

Además, en presencia de disolventes dadores [L] como MeCN o SMe₂, el grupo amido puede desplazarse de la esfera de coordinación para formar los complejos con la fosfino-amida como ligando monodentado. Por exposición a vacío ambos complejos pierden las moléculas de disolvente y forman de nuevo el complejo inicial.

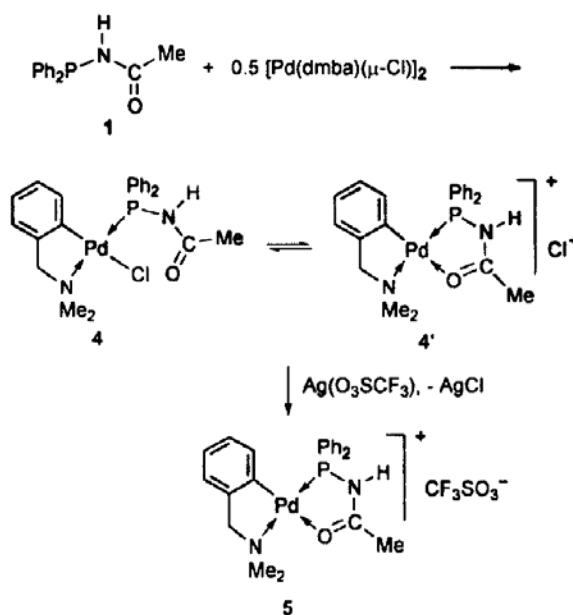
Se conocen algunos ejemplos de ligandos fosfino-amida hemilábiles interesantes porque pueden enlazarse al metal de transición como quelatos O,P-dadores y, según las condiciones, en menor medida, como quelatos N,P-dadores.³²

Un grupo de ligandos relacionados con las fosfino-amidas son las amido-fosfinas que poseen un enlace fósforo-nitrógeno y, por tanto, se coordinan a los centros metálicos a través del átomo de fósforo y, en su caso, el de oxígeno (Esquema 8).



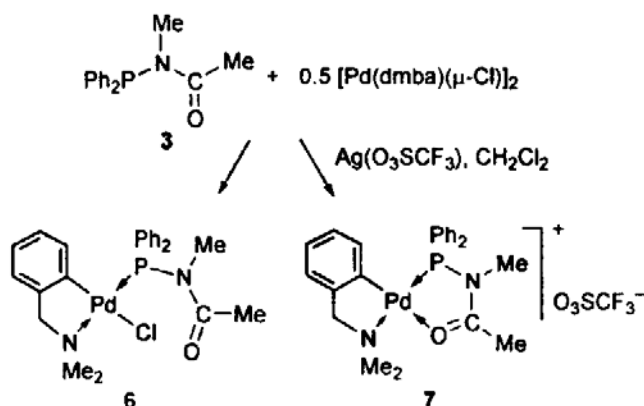
Esquema 8

Braunstein y colaboradores han estudiado el comportamiento hemilábil de uno de estos ligandos (1) en derivados ortometalados de Pd(II), encontrando la existencia de un equilibrio en disolución entre los aductos monodentado (4) / bidentado (4') en presencia de aniones cloruro:³³



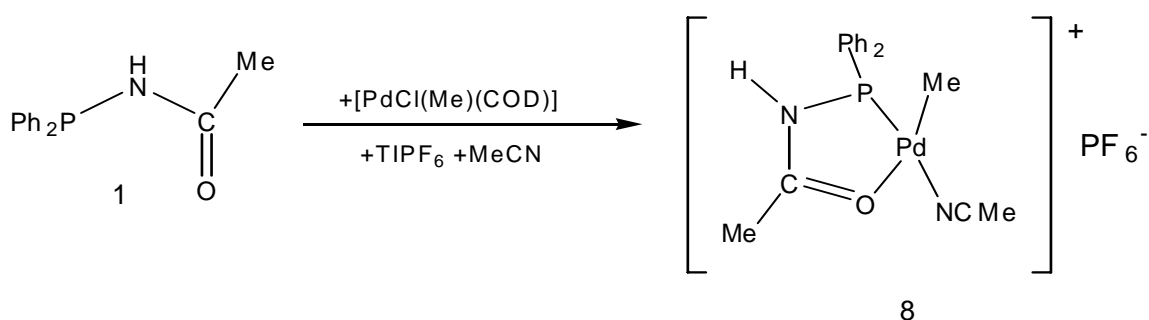
Esquema 9

Cuando se fuerza la eliminación de los aniones cloruro por precipitación con una sal de plata, tanto en el caso del ligando (1) como en el de su N-metil derivado (3), se obtiene un producto único con la amido-fosfina actuando como ligando bidentado quelato (5 y 7, respectivamente).

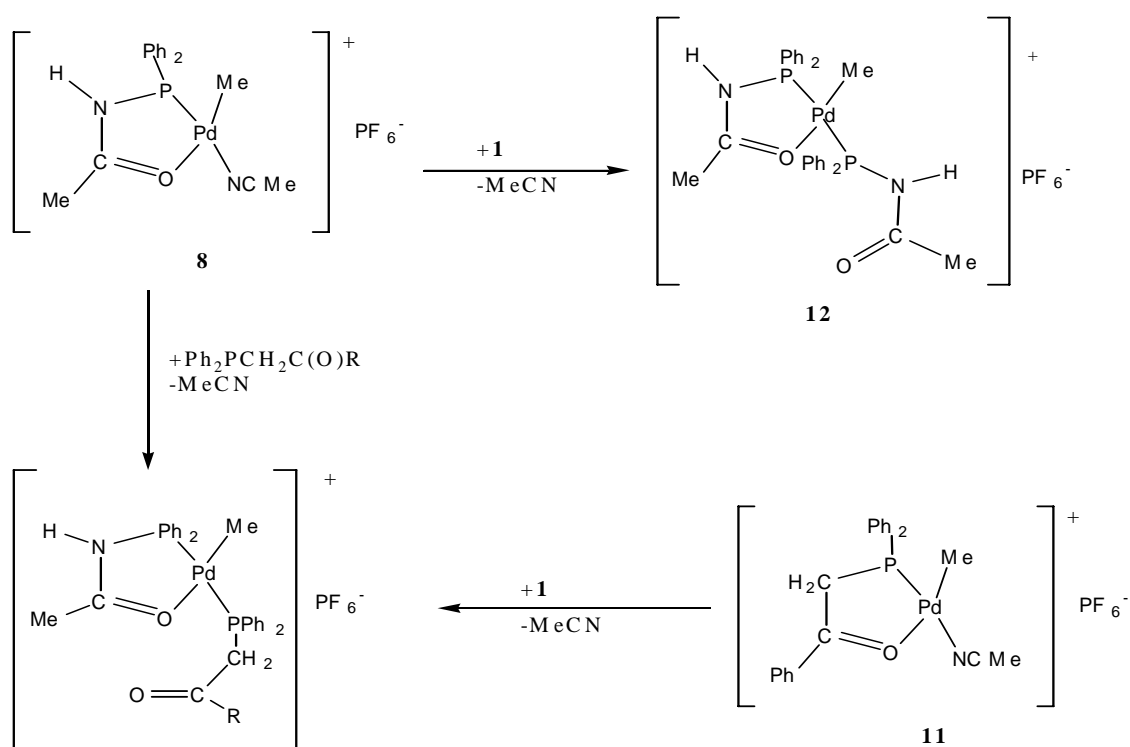


Esquema 10

Este ligando también reacciona con el complejo $[\text{PdCl}(\text{Me})(\text{COD})]$ (COD: ciclooctadieno), en acetonitrilo y en presencia de $\text{Ti}(\text{PF}_6)$ desplazando a la diolefina para dar el complejo (8) con acetonitrilo que aparece en el esquema 11. Esta pequeña molécula puede desplazarse por el mismo ligando (1) actuando como monodentado (12) o por otros ligandos híbridos como una fosfino-cetona que, en este caso, actúa como monodentado, sin que se produzca desplazamiento de la N-amido-fosfina. Sin embargo, cuando el compuesto análogo con la cetofosfina y acetonitrilo (11) se trata con la fosfino-acetamida (1), esta desplaza parcialmente a la cetofosfina para formar un quelato, demostrando así, su mayor capacidad quelatante (esquema 12).



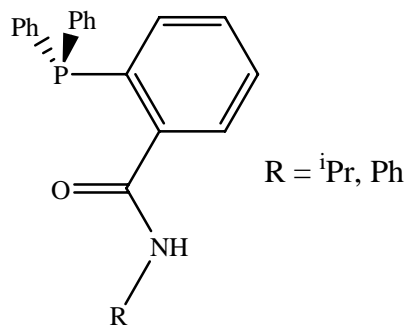
Esquema 11



Esquema 12

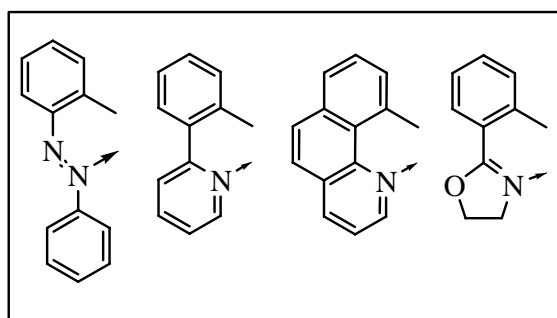
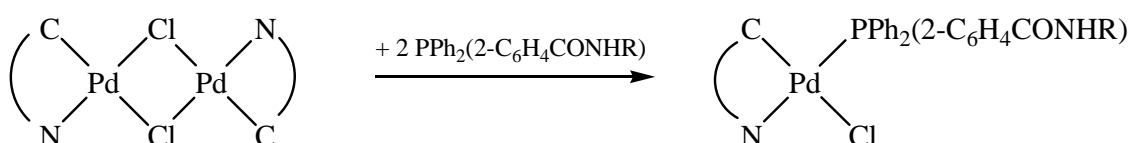
Con estos ligandos también se han preparado carbonil derivados de Rh(I), en los que de nuevo se observa un comportamiento hemilábil por desplazamiento parcial frente a fosfinas terciarias e isonitrilos.³⁴ Cuando la reacción se realiza utilizando un exceso de isonitrilo o fosfina, se puede desplazar totalmente el ligando fosfinoacetamida.

En los últimos años nuestro grupo de investigación ha estudiado la síntesis, caracterización y comportamiento hemilábil de fosfino-amidas derivadas del ácido difenilfosfino-benzoico como la N-isopropil-difenilfosfino-benzamida y N-fenil-difenilfosfino-benzamida en derivados ortometalados de Pd(II)³⁵ y Ni(II)³⁶:



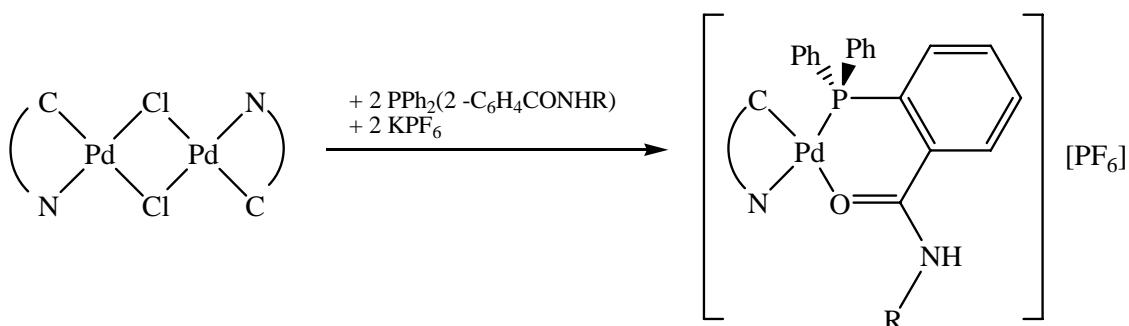
Esquema 13

Estos ligandos pueden reaccionar con diferentes precursores ciclometalados de Pd(II) con los radicales 2-fenilazofenilo, 2-piridin-fenilo, 7,8-benzoquinolil y 2-(2-oxazolinil)fenilo conteniendo aniones cloruro, acetato e hidroxio puentes entre dos fragmentos metálicos. Las propiedades coordinantes de estos ligandos dependen de los precursores utilizados y del ligando empleado en la formación de los complejos. En este sentido, cuando se hace reaccionar, en las condiciones adecuadas, las fosfino-amidas con los organoderivados dímeros con puentes cloruro, los ligandos actúan como monodentados P-dadores:



Esquema 14

Sin embargo, cuando esta misma reacción se realiza, en acetona, en presencia de hexafluorofosfato de potasio, después de eliminar el cloruro potásico insoluble que se separa por filtración, es posible aislar los correspondientes complejos con los ligandos difenilfosfino-benzamida actuando como ligandos quelato O,P-dadores. Las dos posibilidades coordinativas para estos ligandos se confirmaron por difracción de rayos X, tal y como se muestra en las figuras 1 y 2.



Esquema 15

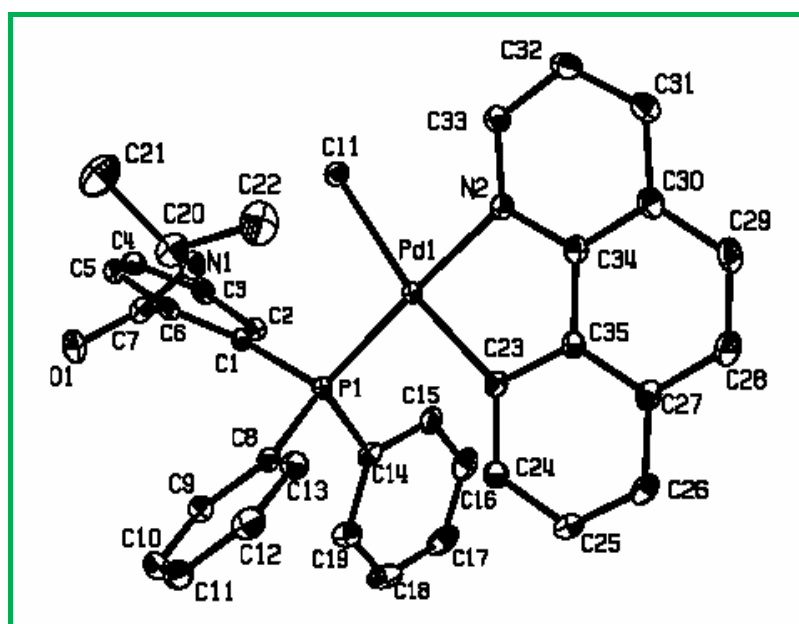


Figura 1. Estructura cristalina del complejo $[(Pd)(bzq)(Cl)(PPh_2(2-C_6H_4CONH^iPr))]$ con el ligando N-isopropil-difenilfosfino-benzamida actuando como P-dador.

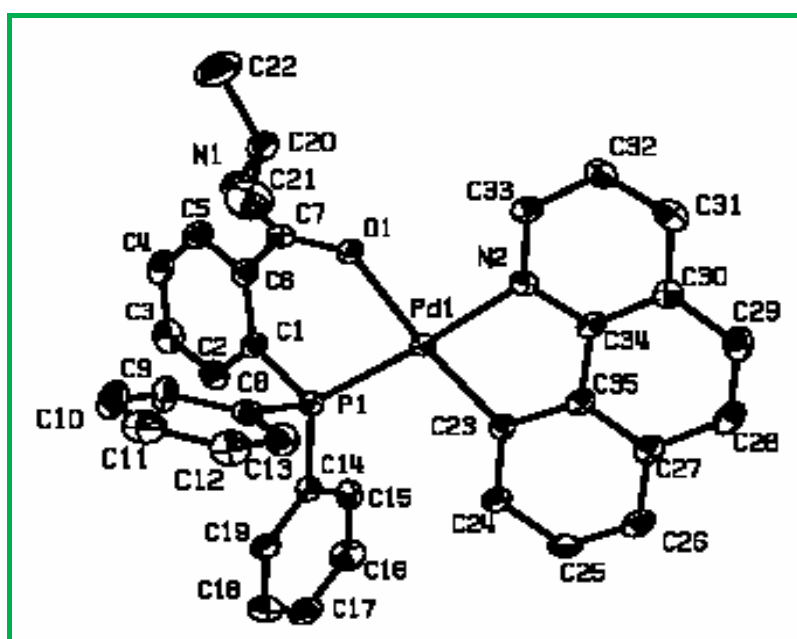
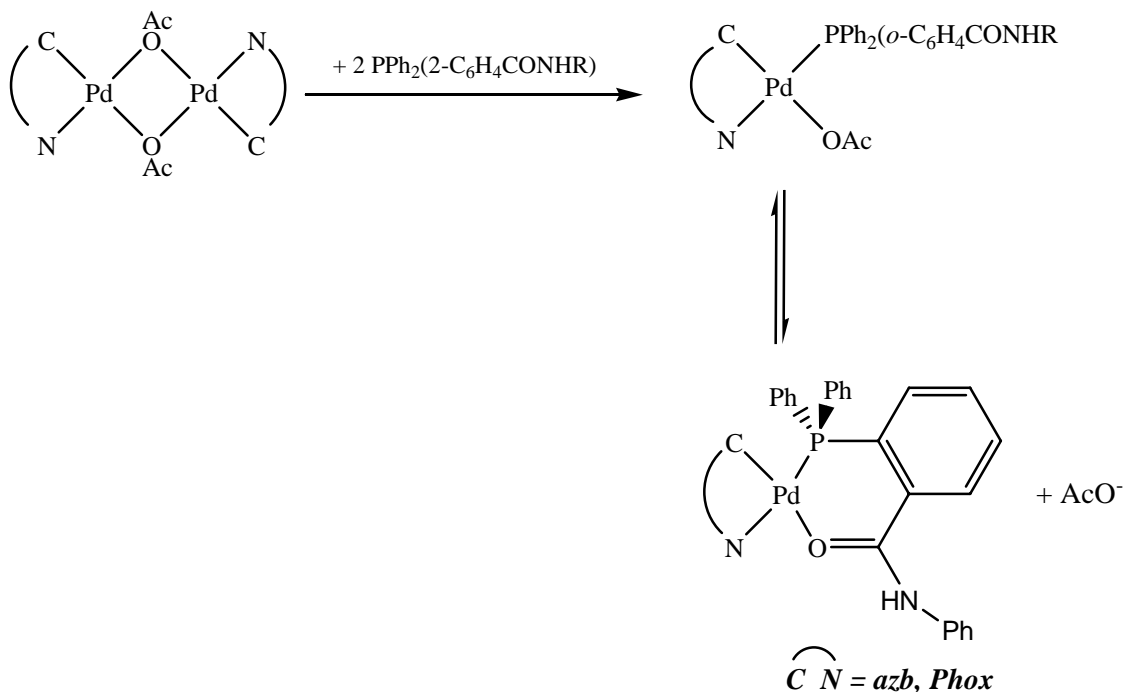


Figura 2. Estructura cristalina del complejo $[(Pd)(bzq)(PPh_2(2-C_6H_4CONH^iPr))]$ con el ligando N-isopropil-difenilfosfino-benzamida actuando como quelato P[^]O-dador.

Por otra parte, cuando se hace reaccionar estos ligandos con los complejos dinucleares con puentes de acetato, es posible obtener productos de reacción diferentes según el fragmento ortometalado empleado.



Esquema 16

Así, para los derivados de 2-fenilpiridina y 7,8-benzoquinolina producen los correspondientes complejos mononucleares con los ligandos fosfino-amida actuando como monodentados. La cuarta posición de coordinación la ocupa un anión acetato. En el caso de los complejos con azobenceno y 2-feniloxazolina se obtienen los mismos productos cuando se utiliza la fosfino-amida alifática (N-isopropil-difenilfosfino-benzamida), sin embargo, con la N-fenil-difenilfosfino-benzamida, se detecta por resonancia magnética nuclear un equilibrio entre el complejo neutro y los complejos aniónicos producto de la quelación del ligando fosfino-amida, saliendo de la esfera de coordinación el anión acetato. Este resultado ilustra la capacidad hemilábil de los ligandos y la mayor capacidad quelatante de la fosfino-amida aromática (N-fenil-difenilfosfino-benzamida) respecto de la alifática. Por difracción de rayos X de monocristal, se ha podido confirmar la estructura de un complejo neutro con el ligando actuando como monodentado y el anión acetato coordinado al centro metálico (Figura 3).

Por otra parte, cuando se utilizan como precursores los hidroxocomplejos dinucleares de los mismos fragmentos ortometalados, encontramos comportamientos diferentes con otras posibilidades coordinativas y reactividad de los ligandos fosfinoamida.

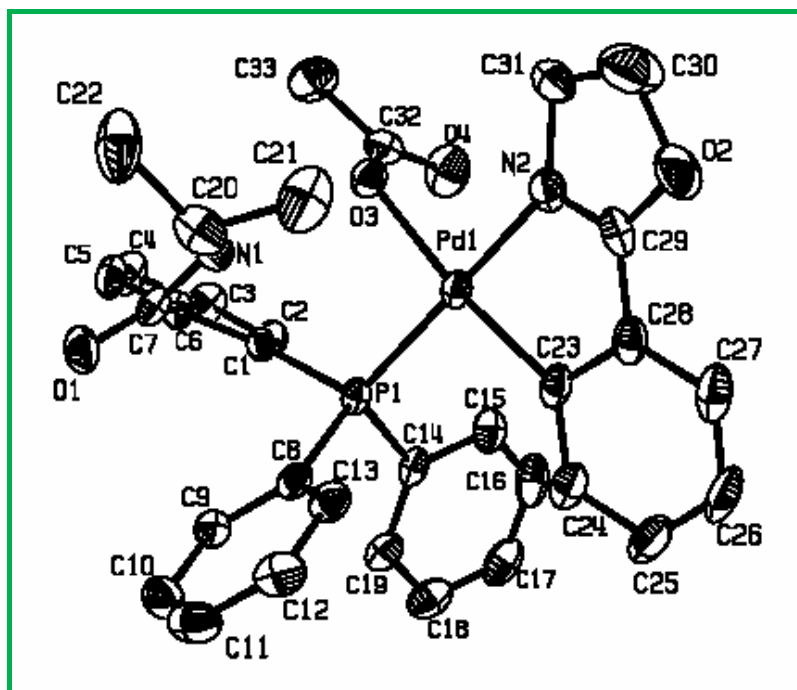
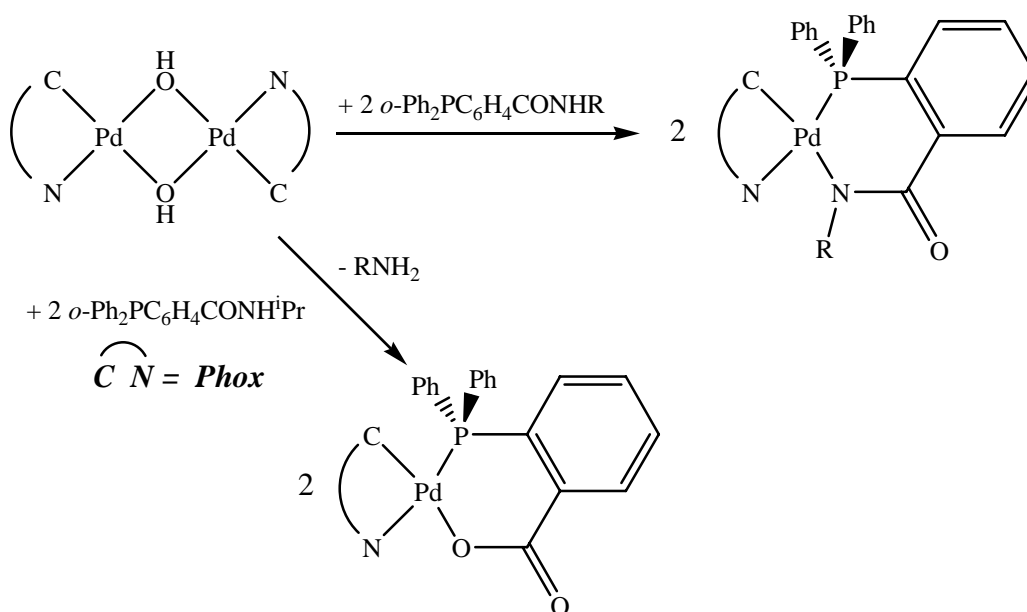


Figura 3. Estructura cristalina del complejo $[(\text{Pd})(\text{phox})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{PPh}_2(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CONH}^i\text{Pr}))]$.

Así, la reacción de los hidroxocomplejos con los fragmentos ortometalados derivados del azobenceno, 2-fenilpiridina y 7,8-benzoquinolina conduce a la formación de complejos mononucleares neutros, en los que las fosfinoamidas se desprotonan y actúan como ligandos bidentados quelato aniónicos N,P-dadores. Sin embargo, cuando se utiliza como precursor el hidroxocomplejo dinuclear derivado de la 2-feniloxazolina se produce la hidrólisis de la amida para dar el correspondiente complejo mononuclear con el ligando difenilfosfino-benzoato:



A efectos comparativos, se prepararon los correspondientes complejos con el anión difenilfosfino-benzoato con todos los fragmentos ortometalados, por reacción de los complejos precursores con puentes acetato y el ácido difenil-fosfino-benzoico.

Por difracción de rayos X se ha confirmado la estructura cristalina de los dos tipos de complejos como se muestra en las figuras 4 y 5:

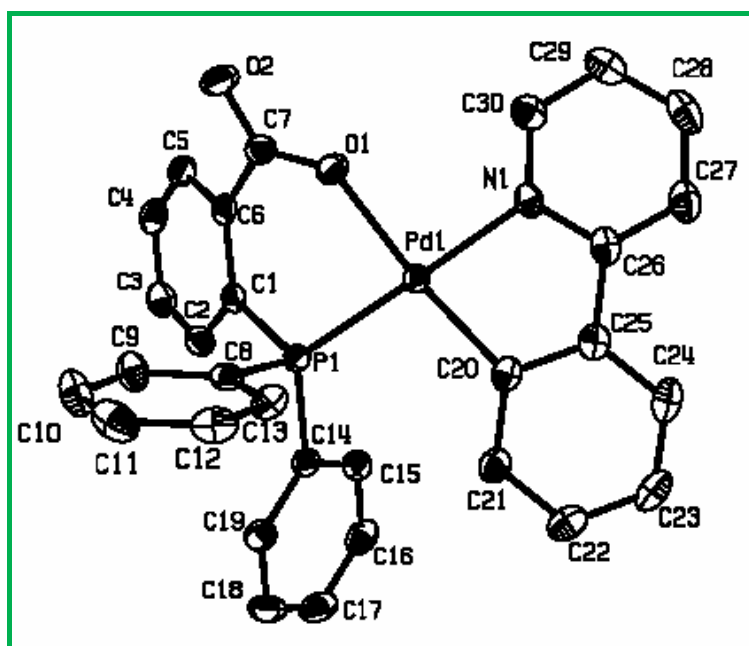


Figura 4. Estructura cristalina del complejo $[(Pd)(fpy)(PPh_2(2-C_6H_4COO))]$

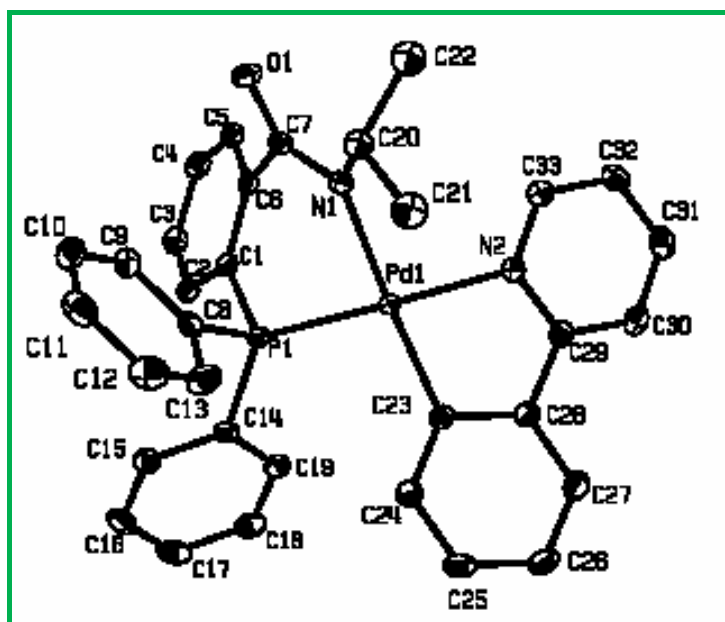


Figura 5. Estructura cristalina del complejo $[(\text{Pd})(\text{fpy})(\text{PPh}_2(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CONH}^i\text{Pr}))]$ con el ligando N-isopropil-difenilfosfino-benzamida actuando como quelato P^N-dador

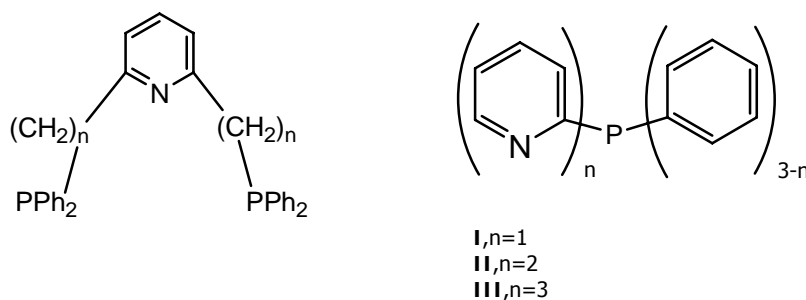
Hasta la fecha de su publicación^{35,36}, no se habían descrito la estructura cristalina de una fosfino-amida desprotonada coordinada como bidentada N,P-dadora a un metal de transición. Poco después, en el año 2004, se ha publicado la síntesis de complejos organometálicos de Ni(II) con ligandos difenilfosfino-benzamidato coordinados, por reacción de las sales potásicas de las correspondientes fosfino-amidas obtenidas previamente con hidruro de potasio y los precursores organometálicos adecuados de Ni(II). Estos complejos son activos como precursores catalíticos en la polimerización de etileno para dar polímeros entrecruzados de alto peso molecular.³⁷

I.5. LAS IMINOFOSFINAS COMO LIGANDOS EN COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN.

La química de los compuestos de coordinación de metales de transición con ligandos fosfina que contienen uno o más heteroátomos dadores tales como oxígeno, azufre y nitrógeno, mantiene un permanente interés debido, fundamentalmente, a la variedad de formas de coordinación que presentan estos ligandos frente a los ligandos tradicionales P-P y N-N.³⁸⁻⁴²

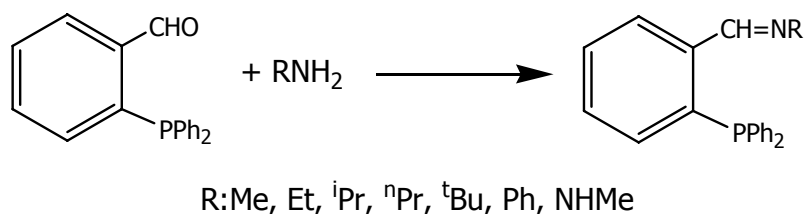
Frente a un centro metálico blando, como Pd(II) o Pt(II), el átomo de nitrógeno debe estar débilmente coordinado, siendo por lo tanto fácilmente desplazable. En consecuencia, la insaturación coordinativa y la adición oxidativa deben estar favorecidas en complejos con este tipo de ligandos respecto a los que poseen ligandos P,P-dadores. Estas propiedades pueden afectar mucho a la capacidad de estos compuestos como precursores de procesos catalíticos.⁴³

Entre los ligandos N,P-dadores que más extensamente se han estudiado, destacan las 2-piridilfosfinas (figura 18). Una revisión publicada en 1993, cita 188 referencias bibliográficas, en las que se describen compuestos de coordinación con estos ligandos.⁴⁴

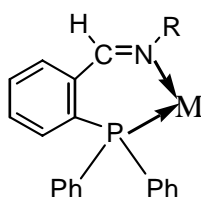


Esquema 18

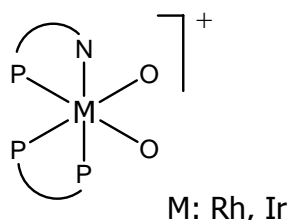
Recientemente, se ha observado que han aumentado los trabajos en los que se describe la síntesis y, en ocasiones, las propiedades catalíticas de compuestos de los metales del grupo del platino con ligandos N,P-dadores bidentados quelato.^{45,46} En este sentido, desde 1992, se ha descrito la síntesis de algunos compuestos de rodio⁴⁷, iridio⁴⁸, rutenio⁴⁹ y paladio⁵⁰ con iminofosfinas derivadas de la condensación del 2-(difenilfosfino)benzaldehído con aminas primarias:



Estos ligandos actúan, normalmente, como bidentados quelato, formando un anillo de seis miembros con el centro metálico:



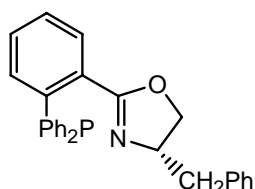
Los complejos de rodio(I) e iridio(I) con estos ligandos muestran una reactividad química interesante, así, se han mostrado como eficaces transportadores de oxígeno molecular y se ha llegado a caracterizar, por difracción de rayos X, los correspondientes aductos de dioxígeno:^{47,48}



La reacción de los aductos de dioxígeno con SO₂ conduce a la formación de complejos con el anión sulfato.

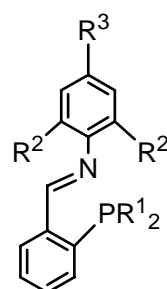
Por otra parte, algunos complejos de rutenio(II) se han mostrado como catalizadores efectivos para la hidrogenación asimétrica por transferencia de cetonas aromáticas,⁵¹ y este tipo de ligandos (cuando la condensación del 2-(difenilfosfino)benzaldehído se realiza con aminas ópticamente activas) se han usado en la alilación del ácido 1,5-dimetilbarbitúrico con acetato de alilo catalizada por paladio(II).⁵⁰

Otros complejos de alilpaladio con ligandos quirales derivados de 2-[2'-difenilfosfino)fenil]-4,5-dihidrooxazoles, han demostrado ser catalizadores altamente eficientes en reacciones de sustitución alílica enantioselectiva:⁵²



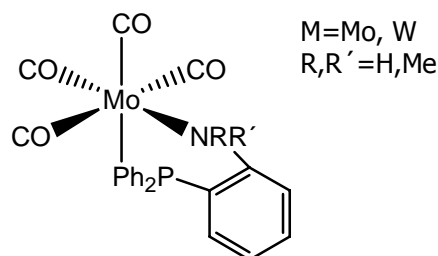
Recientemente, también se han utilizado nuevos catalizadores de paladio con ligandos iminofosfina, del tipo que se muestran en la siguiente figura, en la oligomerización de eteno en disolventes polares a elevadas temperaturas.⁵³

R ¹	R ²	R ³
Ph	H	H
Ph	Me	H
Ph	ⁱ Pr	H
C ₆ H ₄ OMe-p	ⁱ Pr	H
C ₆ H ₄ OMe-m	ⁱ Pr	H
C ₆ H ₄ OMe-o	H	Cl
C ₆ H ₄ OMe-o	H	H
C ₆ H ₄ OMe-o	H	OMe
C ₆ H ₄ OMe-o	ⁱ Pr	H

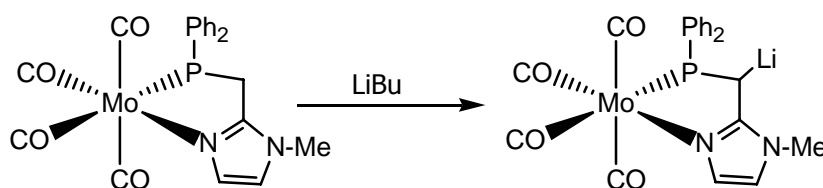


La formación de complejos mononucleares en los que el ligando N-P actúa como quelato depende, en gran medida, de la estabilidad del anillo formado. En general, los anillos de cuatro miembros (incluido el metal de transición) están forzadas, mientras que los de siete o más miembros no tienen una geometría favorable; los quelatos de cinco o seis miembros deben ser los que presentan geometrías más favorables. Esto se ha comprobado cuando se estudió las velocidades de disociación (involucrando la apertura del anillo) en complejos del tipo [MO(CO)₄(N-P)] para las fosfinas Ph₂PNHpy, Ph₂PCH₂py, Ph₂P(CH₂)₃py.⁵⁴ Las velocidades de reacción aumentan al incrementarse el tamaño del anillo quelato.

Por otra parte, en los últimos años se han descrito y caracterizado carbonilcomplejos de Mo(0) y W(0) con ligandos N,P-dadores quelato como los preparados por L.Dahlenburg y colaboradores con la 2-difenilfosfino-anilina.⁵⁵

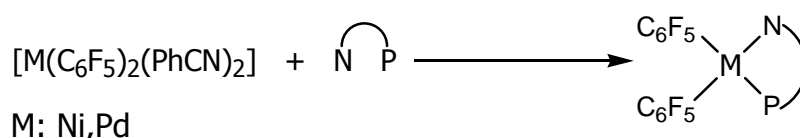


Algunas iminofosfinas como la 2-(difenilfosfinometil)-1-metilimidazol forma complejos del tipo $[Mo(CO)_4(N-P)]$ en los que el ligando puede desprotonarse selectivamente con butillitio para dar el carbanión $[Mo(CO)_4(MeIm-CHPPh_2)]^-$ que puede reaccionar con diferentes electrófilos.⁵⁶

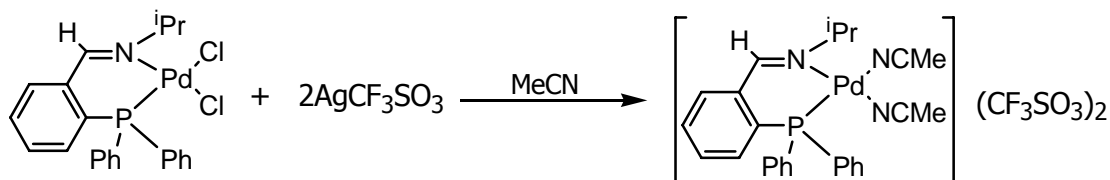


La iminofosfina tridentadas que se obtienen por condensación de 2-difenilfosfino-benzaldehído con aminopiridinas también forman compuestos estables con los elementos del grupo del cromo, en estado de oxidación cero dando complejos del tipo $[Mo(CO)_3(NN'P)]$ con buenos rendimientos.⁵⁷

Dado el interés intrínseco y la potencial utilidad en catálisis homogénea de los complejos de los metales de transición con iminofosfinas, nuestro grupo de investigación ha iniciado una línea de trabajo basada en la síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de complejos de metales de transición con este tipo de ligandos. Así, por reacciones de metátesis con complejos lábiles como $[M(C_6F_5)_2(PhCN)_2]$,^{58,59} se han preparado nuevos bis(pentafluorofenil)-derivados de Ni(II) y Pd(II).

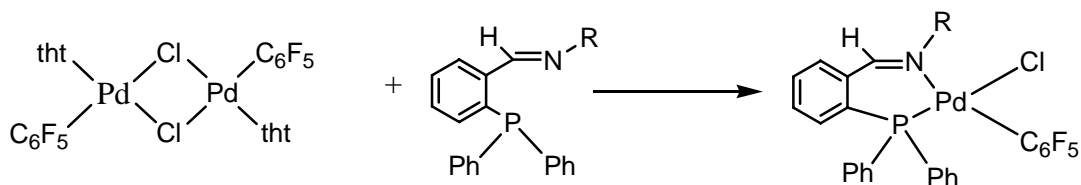


Del mismo modo, a partir del precursor lábil $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ se han preparado los correspondientes dihalocomplejos con ligando iminofosfina. Estos a su vez, se pueden utilizar para preparar nuevos compuestos de coordinación cuando se hacen reaccionar con una sal de plata, utilizando acetonitrilo como disolvente, según el siguiente esquema de reacción:



Estos complejos lábiles pueden reaccionar con ligandos monodentados o bidentados neutros para dar nuevos imino - fosfino - complejos de Pd(II).

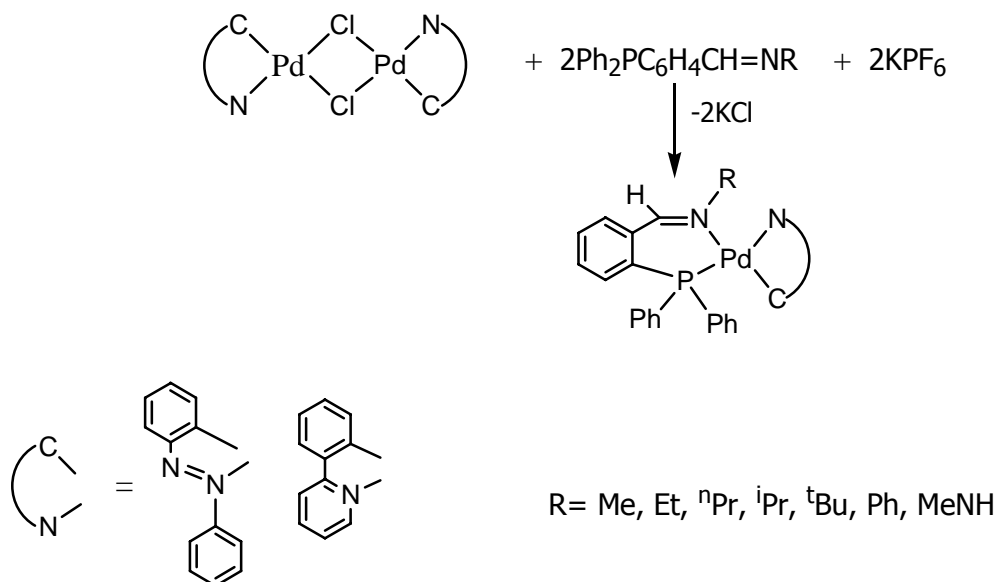
Cuando se utiliza como precursor, en la síntesis de nuevos pentafluorofenil derivados de paladio (II), el compuesto binuclear $[\{\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})(\mu\text{-Cl})\}_2]$, por reacción con iminofosfinas permite obtener los nuevos monopentafluorofenil - derivados de paladio (II) con estos ligandos.⁵⁹



tht:tetrahidrotiofeno

R: Me, iPr , NHMe

Finalmente, cuando se hacen reaccionar precursores ortometalados dinucleares $[\text{Pd}(\text{C-N})(\mu\text{-Cl})]_2$ con iminofosfinas en presencia del anión hexafluoruro se ha podido preparar nuevos complejos ortometalados de Pd(II) con iminofosfinas:⁶⁰



I.6. OBJETIVOS Y ESTRUCTURACIÓN DEL TRABAJO

Con los antecedentes señalados, el objetivo del presente trabajo se centró en la síntesis y caracterización por diversas técnicas analíticas, espectroscópicas (IR, RMN, Masas F.A.B.) y de difracción de rayos X de nuevos complejos mixtos de Pd(II) con los sistemas N[^]N-dadores bispirazolimetano ($H_2C(pz)_2$; bpz^m) o bis(3,5dimetil)pirazolimetano ($H_2C(3,5-Me_2pz)_2$; bpz^{m*}) por una parte, y ligandos bidentados iminofosfina o difenilfosfinobenzamida completando el entorno de coordinación del metal, según el plan de trabajo siguiente:

- I. Revisión bibliográfica sobre hemilabilidad y la utilización de ligandos tipo iminofosfina (N[^]P) o difenilfosfinobenzamida (O[^]P) en química de la coordinación.
- II. Preparación de los precursores de Pd(II) con esqueleto N[^]N-dador $[Pd\{H_2C(pz^x)_2\}(CH_3CN)_2][ClO_4]$ ($H_2C(pz^x)_2 = H_2C(pz)_2$ y $H_2C(3,5-Me_2pz)_2$).
- III. Preparación a partir de los precursores de nuevos complejos mixtos mononucleares con ligandos iminofosfina o difenilfosfinobenzamida en su entorno de coordinación del tipo $[Pd\{H_2C(pz^x)_2\}(L^{\wedge}P)][ClO_4]_2$ ($L^{\wedge}P = N^{\wedge}P$ o $O^{\wedge}P$).
- IV. Durante el transcurso del proyecto nos planteamos como objetivo adicional la preparación de nuevos compuestos homolépticos $[Pd(N^{\wedge}P)_2](ClO_4)_2$ ($N^{\wedge}P = o-Ph_2PC_6H_4-CH=N-R$; R = Et, Me, ⁱPr, ^tBu) y $[Pd(O^{\wedge}P)_2](ClO_4)_2$ ($O^{\wedge}P = Ph_2P-C_6H_4-CO-NHR$; R = ⁱPr, Ph, *p*-C₆H₄-CH₃, *p*-C₆H₄-F] a partir del complejo lábil $[PdCl_2(PhCN)_2]$ y en presencia de una sal de plata poco coordinante como el perclorato.
- V. Caracterización de los complejos aislados por técnicas analíticas y espectroscópicas disponibles en la U.P.C.T. y en la U.M: IR, Masas F.A.B.⁺, RMN ¹H y RMN ³¹P.

- VI. Estudio estructural, por difracción de rayos X de monocristal, de algunos de los complejos preparados.