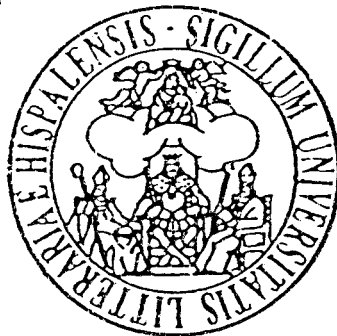


UNIVERSIDAD DE SEVILLA



X/559

**ALCÓXIDOS, ALQUILOS Y COMPLEJOS DE
POLI(PIRAZOLIL)BORATO DE LOS ELEMENTOS DE LOS
GRUPOS 2 (CALCIO, ESTRONCIO Y BARIO) Y
10 (NÍQUEL Y PALADIO).**



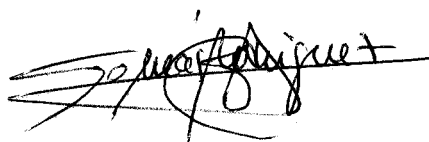
TOMÁS RODRÍGUEZ BELDERRAÍN.
NOVIEMBRE, 1994

**ALCÓXIDOS, ALQUILOS Y COMPLEJOS DE POLI(PIRAZOLIL)BORATO DE LOS
ELEMENTOS DE LOS GRUPOS 2 (Ca, Sr y Ba) Y 10 (Ni y Pd).**

por

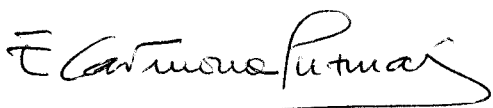
Tomás Rodríguez Belderrain

Trabajo presentado para aspirar al
Título de Doctor en Química.
Sevilla, Noviembre de 1994.

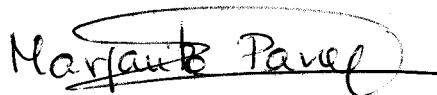


Fdo: Tomás Rodríguez Belderrain.

Los directores:



Fdo: Ernesto Carmona Guzmán
Catedrático de Química Inorgánica.



Fdo: Margarita Paneque Sosa
Colaborador Científico del CSIC.

Quisiera agradecer en estas líneas a todos aquellos que me han ayudado a elaborar este trabajo:

Al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, por las facilidades ofrecidas durante la realización de esta Memoria.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una Beca durante el tiempo de realización de esta Tesis.

A los directores del trabajo, el Dr. Ernesto Carmona Guzmán, por su constante estímulo e inestimable ayuda, y la Dra. Margarita Paneque Sosa por sus valiosos consejos y enseñanzas.

Al Dr. Manuel López Poveda por su inapreciable colaboración.

A los Dres. Enrique Gutiérrez-Puebla, Angeles Monge y Caridad Ruiz de la Universidad Complutense de Madrid, así como al Dr. Pedro Valerga de la Universidad de Cádiz, por la determinación de las estructuras cristalinas de algunos de los compuestos descritos en esta Memoria.

A todos mis compañeros de laboratorio por la ayuda que me han prestado en todo momento.

A mis padres, quienes tanto me han ayudado y apoyado y a los que tanto debo.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA GENERAL

Queda registrada esta Tesis en el
al folio 206 número 208 de libro
correspondiente.

Sevilla, 2 . 1934

El Jefe del Negociado de Tesis,

Alfonso Kapfelle

A MIS PADRES.

INDICE

CONSIDERACIONES GENERALES	1
MATERIALES	7

I. COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE Pd QUE CONTIENEN EL GRUPO ALQUILO VOLUMINOSO -CH(SiMe₃)₂

I.1. INTRODUCCIÓN	15
I.1.1. Consideraciones Generales	17
I.1.2. Alquilos y arilos de Pd	
I.1.2.1 Métodos de Síntesis.....	18
I.1.2.2. Reactividad química de los alquilos y arilos de Pd(II).....	20
I.1.3. Isonitrilos coordinados a metal.	
I.1.3.1. Estructura y enlace.....	21
I.1.3.2. Reacciones de los isonitrilos coordinados.	23
I.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES	29
II.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
-Preparación de {Pd[CH(SiMe ₃) ₂](PMe ₃)(μ-Cl)} ₂ , 1A	43
-Preparación de Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃) ₂ , 3A	45
-Preparación de Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃)(CNBu ^t), 4A	49
-Preparación de Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(dmpe), 5A	51
-Preparación de Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(S ₂ COMe)(PMe ₃), 6A	52
-Preparación de CpPd[CH(SiMe ₃) ₂](PMe ₃), 7A	53
-Preparación de Pd[C(NHBU ^t)=CC ₄ H ₄][CH(SiMe ₃) ₂](CNBU ^t)(PMe ₃), 8A	54
I.4. BIBLIOGRAFÍA	63

II. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN Y ORGANOMETÁLICOS DE Ni(II)

II.1. INTRODUCCIÓN	71
II.1.1. Derivados alquílicos de Ni(II) funcionalizados en la posición β	
II.1.1.1. Métodos de Síntesis.....	73

II.1.1.2. Reactividad de los alquilos de níquel	75
II.1.1.3. Reacciones de Inserción de CO	77
II.1.2. Complejos de Ni(II) con ligandos de tipo poli(polipirazolil)borato	
II.1.2.1. Características estructurales y preparación de los ligandos poli(pirazolil)borato	79
II.1.2.2. Formación de complejos con los metales de transición	83
II.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES	87
II.2.1. Derivados de Ni(II) con ligandos alquílicos que contienen una funcionalidad orgánica	89
II.2.2. Complejos con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato	92
II.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	101
II.3.1. Derivados alquílicos de Ni(II) funcionalizados en la posición β	
-Preparación de $Ni(CH_2CO_2Et)Cl(PMe_3)_2$, 1B	103
-Preparación del complejo $CpNi(CH_2CO_2Et)(PMe_3)$, 2B	106
-Reacción de 1B con CO. Síntesis de 3B	107
-Preparación de $CpNi\{C(O)CH_2CO_2Et\}(PMe_3)$, 4B	109
-Preparación de $Ni(CH_2CN)Cl(PMe_3)_2$, 5B	110
-Preparación de $CpNi(CH_2CN)(PMe_3)$, 6B	111
-Reacción de 5B con CO	112
-Preparación de $Ni(CH_2OCH_3)Br(PMe_3)_2$, 7B	112
-Preparación de $CpNi(CH_2OCH_3)(PMe_3)$, 8B	113
-Reacción de $Ni(CH_2OMe)Br(PMe_3)_2$, 7B , con CO Síntesis de 9B	114
-Preparación de $CpNi\{C(O)CH_2OMe\}(PMe_3)$, 10B	114
II.3.2. Derivados de Ni(II) con ligandos poli(pirazolil)borato	
-Reacción de los compuestos $Ni(CH_2-R)Cl(PMe_3)_2$, ($R = CO_2Et$, 1B ; $C\equiv N$, 5B) con $TlBp^t$	115
-Compuestos de composición $Ni(Bp^t)_2$	118
II.4. BIBLIOGRAFÍA	123

III. COMPLEJOS DE LOS METALES ALCALINOTÉRREOS Ca, Sr Y Ba: DERIVADOS DE ARILÓXIDOS Y DE LIGANDOS POLI(PIRAZOLIL)BORATO.

III.1. INTRODUCCIÓN	131
III.1.1. Compuestos con ligandos alcóxido y arilóxido.	
III.1.1.1.- Métodos de Síntesis	133
III.1.1.2.- Propiedades físicas	135
III.1.1.3.- Propiedades químicas	136
III.1.2. Derivados de Ca, Sr y Ba con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato	136
III.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	139
III.2.1. Derivados de Ba con ligandos arilóxido.....	141
III.2.2. Derivados de Ca, Sr y Ba con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato	142
III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	151
III.3.1. Arilóxidos de Ba.	
-Preparación de $Ba(OC_6H_2-2,6-Bu^t-4-X)_2(THF)_2$, 1C-4C	153
-Preparación de $Ba(OC_6H_2-2,6-Bu^t-4-X)_2(HMPA)_2$, ($X = H$, 5C ; Me , 6C)	156
III.3.2. Derivados de Ca, Sr y Ba con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato.	
-Preparación de $BaTp^*_2$, 7C	159
-Preparación de $Tp^*Ba_l(THF)_m$, 8C	162
-Preparación de $Tp^*Ba_l(HMPA)_2$, 9C	163
-Preparación de $SrTp^*_2$, 10C , y $CaTp^*_2$, 11C	165
-Preparación de $Tp^*BaBp^*(THF)$, 12C	167
III.4. BIBLIOGRAFÍA.....	171
IV. CONCLUSIONES	177

CONSIDERACIONES GENERALES.

La Química de la Coordinación y Organometálica de los elementos tanto de los llamados grupos principales (series s y p) como los de las series de transición ha experimentado un notable desarrollo durante las últimas tres décadas y en la actualidad constituye un área de gran importancia debido al interés teórico que presentan muchos de estos compuestos y a sus numerosas aplicaciones en síntesis orgánica y en diversos procesos de carácter técnico.

La presente Tesis Doctoral pretende efectuar una contribución a la Química de la Coordinación y Organometálica de los elementos de los grupos 2, Ca, Sr y Ba, y 10, Ni y Pd. En particular se aborda la síntesis y la caracterización estructural de diversos alquilos, acilos y otros compuestos de Ni(II), siguiendo una línea de investigación desarrollada con anterioridad por nuestro grupo, que ahora se extiende a los compuestos de Pd(II) que contienen el grupo alquílico voluminoso $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. Las investigaciones referentes a los compuestos de los elementos del grupo 2 (Ca, Sr y Ba) suponen el inicio del estudio de los mismos en el laboratorio de Sevilla, y nace como una colaboración con otro grupo del Instituto de Ciencias de Materiales. Algunos de los compuestos descritos en la presente Memoria se han utilizado como precursores en la preparación de óxidos mixtos de Ba y Ti.

Los propios compuestos estudiados aconsejan la división de esta Memoria en tres capítulos, cada uno de los cuales consta de una breve introducción, en la que se exponen los antecedentes bibliográficos de mayor relevancia, la parte experimental (métodos experimentales), que incluyen los detalles necesarios sobre la preparación de los nuevos complejos estudiados, y la descripción de los resultados y discusión de los mismos, así como la bibliografía empleada. Las conclusiones se exponen, conjuntamente, al final de la Memoria.

Los capítulos en los que se divide esta Tesis Doctoral son los siguientes:

I. Complejos Organometálicos de Pd(II) que contienen al grupo alquilo voluminoso -CH(SiMe₃)₂.

En este capítulo se describen la síntesis y la caracterización espectroscópica de diversos complejos de Pd(II) que contienen al ligando voluminoso -CH(SiMe₃)₂, y se estudia, asimismo, la reactividad de alguno de estos compuestos frente a la inserción de *terc*-butilisonitrilo.

II. Complejos de Coordinación y Organometálicos de Ni(II).

Esta sección se encuentra dividida en dos apartados. En el primero se discuten la preparación y las características espectroscópicas de diversos alquilos de Ni(II) que poseen una función orgánica en la posición β con respecto al átomo metálico y se estudia la reactividad de estas especies frente a la inserción del monóxido de carbono. El segundo apartado se dedica al estudio de compuestos de Ni(II) con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato.

III. Complejos de los metales alcalinotérreos Ca, Sr y Ba: derivados de arilóxidos y de ligandos poli(pirazolil)borato.

Este último capítulo también se divide en dos apartados bien diferenciados. En el primero se aborda la síntesis y la caracterización de los complejos de Ba(II) con ligandos de tipo arilóxido que contienen sustituyentes voluminosos en las posiciones *orto* del anillo bencénico. En el segundo apartado se consideran la preparación y la caracterización

estructural de diferentes compuestos de Ca, Sr y Ba con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato.

Parte de los resultados de esta Memoria se ha recogido en diversas publicaciones científicas que se relacionan a continuación:

- 1- Belderráin, T. R.; Knight, D. A.; Irvine, D. J.; Paneque, M.; Poveda, M. L. and Carmona, E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 1491.
- 2- Leinen, D.; Fernández, A.; Espinós, A.; Belderráin, T. R.; González-Elipé, A. R. *Thin Solid Films*, **1994**, 241, 198.
- 3- Belderráin, T. R.; Contreras, L.; Paneque, M.; Carmona, E. Monge, A.; Ruiz, C. *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 474, C5.
- 4- Belderráin, T.R.; Espinós, J. P.; Fernández, A.; González-Elipé, A. R.; Leinen, D.; Paneque, M.; Ruiz, C.; Carmona, E., manuscrito enviado para su publicación.

MATERIALES.

Los análisis elementales de los nuevos compuestos incluidos en esta Memoria se han realizado en el centro Pascher Microanalytical Laboratory, Remagen, Alemania y en el Servicio de Microanálisis de la Universidad de Sevilla. Los espectros de IR se han registrado en los espectroscopios Perkin Elmer modelo 883 y FT-16PC y los espectros de RMN en espectroscopios Varian, modelo XL-200 y Bruker, modelos AMX-300 y AMX-500. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^{31}P y de ^{11}B se han determinado con respecto al H_3PO_4 (85%) y KBH_4 como referencias externas, respectivamente, mientras que los de ^1H y ^{13}C están referenciados con respecto al tetrametilsilano, usando respectivamente las señales de resonancia de ^1H y ^{13}C del disolvente empleado en cada caso como referencia interna.

Como la mayoría de los compuestos preparados y de los reactivos utilizados reaccionan rápidamente con el oxígeno y el vapor de agua atmosféricos, todas las preparaciones se han llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno o argón, siguiendo las técnicas convencionales de Schlenk para este tipo de trabajos.¹ Los disolventes se emplearon completamente anhidros, procediéndose asimismo a la eliminación del oxígeno disuelto inmediatamente antes de su uso. La fracción de éter de petróleo utilizada tenía punto de ebullición 40-60 °C.

Los ligandos trimetilfosfina,² *tert*-butilisonitrilo,³ dihidrobis(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio,⁴ hidrottris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio,⁴ dihidrobis(3-*tert*-butil-1-pirazolil)borato de talio,⁵ dihidrobis(3-*tert*-butil-5-metil-1-pirazolil)borato de talio⁶ se han preparado mediante los procedimientos descritos en la bibliografía. La difosfina $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$, dmpe, se ha obtenido a partir del derivado comercial 1,2-bis(diclorofosfina)etano, $\text{Cl}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCl}_2$ y $\text{Mg}(\text{CH}_3)\text{I}$.

Los compuestos NaC_5H_5 , NaMeC_5H_4 y el reactivo de Grignard $\text{Mg}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}$ se han preparado utilizando los métodos convencionales. Las concentraciones de sus disoluciones en éter etílico o THF se han determinado por valoración, con HCl acuoso, de alícuotas previamente hidrolizadas.

Los compuestos $\text{PdCl}_2(\text{cod})^7$ (cod = 1,5-ciclo-octadieno) y $\text{Ni}(\text{cod})_2^8$ se han preparado siguiendo los métodos descritos en la bibliografía.

Los estudios de difracción de rayos X de los compuestos incluidos en esta Memoria se han llevado a cabo por el grupo de los Dres. Enrique Gutiérrez y Angeles Monge, de la Universidad Complutense-Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid, o por del Dr. Pedro Valerga, de la Universidad de Cádiz.

1. Shriver, D. F. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, Willey, Interscience, 1986.
2. (a) Wolfsberger, W.; Schmidbaur, H. *Synth. and React. Inorg. Metal-
Org. Chem.* **1974**, *4*, 194.
(b) Luetkens, M. L. Jr.; Sattelberger, A. P.; Murray, H. H.; Basil, J. D.;
Fackler, J. P. Jr. *Inorg. Synth.* **1990**, *26*, 7.
3. Gokel, G. W.; Widera, R. P.; Weber, W. P. *Org. Synth.* **1976**, *55*, 96.
4. Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6288.
5. Trofimenko, S.; Calabrese, J. C.; Thompson, J. S. *Inorg. Chem.* **1987**,
26, 1507.
6. Trofimenko, S.; Calabrese, J. C.; Kochi, J. K.; Woloniec, S.;
Hulsbergen, F. B.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 3943.
7. Green, M.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A. *J. Chem.
Soc., Chem. Commun.* **1975**, 449.
8. Guerreri, F.; Salerno, G. *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *114*, 339.

Abreviaturas utilizadas.

Ar = arilo.

Bp = dihidrobis(1-pirazolil)borato, $H_2B(pz)_2^-$.

Bp^t = dihidrobis(3-*terc*-butil-1-pirazolil)borato, $H_2B(3-Bu^t pz)_2^-$.

Bp^{*,t} = dihidrobis(3-*terc*-butil-5-metil-1-pirazolil)borato,
 $H_2B(3-Bu^t-5-Me-pz)_2^-$

Bu = butilo, C_4H_9 .

Bu^t = *terc*-butilo, C_4H_9 .

cod = 1,5-ciclooctadieno.

Cp = ciclopentadienilo, $C_5H_5^-$.

Cp* = pentametilciclopentadienilo, $C_5Me_5^-$.

Cy = ciclohexilo, C_6H_{11} .

dmpe = 1,2-bis(dimetilfosfina)etano, $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$.

DME = 1,2-dimetoxietano

Et = etilo, C_2H_5 .

HMPA = N,N',N''-hexametilfosforamida

Me = metilo, CH_3 .

MeCp = metilciclopentadienilo, $MeC_4H_5^-$.

Ph = fenilo, C_6H_5 .

pz = pirazolilo, $C_3H_3N_2$.

py = piridina

THF = tetrahidrofurano.

Tp = hidrottris(1-pirazolil)borato, $HB(pz)_3^-$.

Tp* = hidrottris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato, $HB(3,5-Me_2pz)_3^-$.

Tp^t = hidrottris(3-*terc*-butil-1-pirazolil)borato, $HB(3-Bu^t pz)_3^-$.

Abreviaturas empleadas para RMN.

d = doblete

dd = doblete de dobletes

C_q = carbono cuaternario

m = multiplete

s = singlete

s a = singlete ancho

t = triplete

t a = triplete ancho

**I. COMPUESTOS ORGANOMÉTALICOS DE Pd QUE
CONTIENEN AL GRUPO ALQUILO VOLUMINOSO -CH(SiMe₃)₂**

I.1. INTRODUCCIÓN

I.1.1. Compuestos organometálicos de paladio. Consideraciones Generales.

La Química Organometálica del Pd posee una gran importancia debido al elevado número de reacciones orgánicas catalizadas por los compuestos este elemento. Entre ellas cabe señalar las reacciones de oxidación de olefinas, las de oligomerización de olefinas, dienos y acetilenos, las reacciones de carbonilación, vinilación, acetoxilación, isomerización y halogenación, el acoplamiento de los arenos, etc.¹ La amplia variedad de procesos catalizados por los compuestos de paladio hace que estos últimos sean de tanta utilidad en síntesis orgánica como los reactivos de Grignard y los de hidroboración, y en muchos casos que sean incluso más versátiles que estos últimos.

Una característica muy importante de la química de este elemento es la facilidad con que el Pd(0) se oxida a Pd(II), lo que permite generar *in situ* estas especies activas. Este hecho hace, por ejemplo, factible el proceso industrial de síntesis de acetaldehído a partir de etileno (proceso Wacker) en condiciones homogéneas y convierte además esta ruta en la más atractiva desde un punto de vista económico.

En la mayoría de las reacciones catalizadas por los complejos de Pd el paso clave del proceso consiste en la formación de especies intermedias que poseen un enlace σ Pd-C poco robusto y ello hace que el estudio de los derivados alquílicos de Pd puede proporcionar una valiosa información sobre determinados aspectos mecanicistas de estas reacciones catalíticas.

Por su relación con el trabajo experimental que sirve de base a este capítulo, a continuación se describen las características más importantes de algunos tipos particulares de compuestos organometálicos de este elemento, así como de aquellas reacciones que guardan relación con las investigaciones realizadas.

I.1.2. Alquilos y arilos de Pd (II)

La química del paladio con este tipo de ligandos está dominada por el estado de oxidación II. Los alquilos de Pd(II) exhiben una mayor reactividad química que los homólogos de platino y, en consecuencia, una gran parte del trabajo de síntesis realizado se ha orientado a la obtención de especies en las que esta reactividad se encuentre atenuada. Ello puede

conseguirse mediante el uso de ligandos voluminosos, como ciertas fosfinas terciarias, que les confieren una mayor estabilidad termodinámica y una mayor inercia química, y también mediante el empleo de grupos alquilo de gran tamaño.

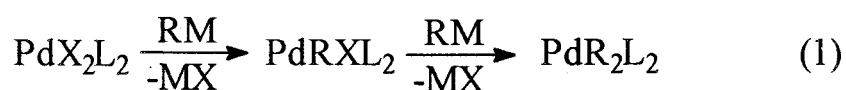
Los primeros alquilo de Pd(II) con grupos PR'_3 fueron preparados por Cavin y Coates² en 1960 y tenían composición $PdR_2(PR'_3)_2$, (R = Me, Ph, etc). En la actualidad se conocen numerosos alquilo de paladio, obtenidos mediante las rutas de síntesis³ que se citarán a continuación. También existen algunos complejos sin coligandos estabilizadores de tipo fosfina. Tal es el caso de los derivados de composición $Pd_4(CH_2SC_6H_5)_8$ ⁴ y $(Bu^i_4N)_2[Pd(C_6F_5)_4]$,⁵ siendo este último compuesto el único arilo homoléptico de Pd(II) que se conoce.

I.1.2.1 Métodos de Síntesis

Se conocen, principalmente, cuatro métodos de síntesis de los alquilo o arilo de Pd:

a) Reacción de haluros del metal con agentes alquilantes.

Este procedimiento representa la ruta clásica, aunque a veces no la más conveniente, para obtener compuestos con enlaces σ P-C. La reacción se puede representar como se indica en la ecuación 1.



X = haluro

M = Li, MgX

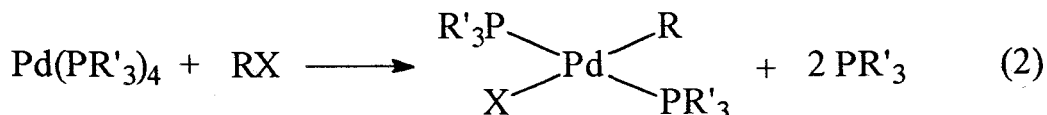
L = PR_3 , 1/2 cod,...

Los agentes alquilantes más usados son los reactivos de Grignard y los derivados organilíticos.

b) Adición oxidante de haluros de alquilo o arilo sobre complejos de Pd(0).

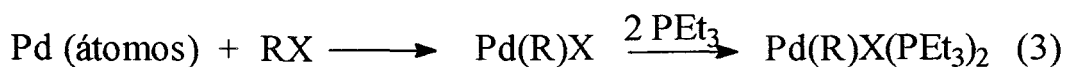
Los compuestos de Pd(0) sufren reacciones de adición oxidante para producir derivados alquílicos o arílicos de Pd(II). La reacción más

común, representada en la ecuación 2, conlleva la adición oxidante de los haluros orgánicos a complejos de Pd(0) que contienen ligandos fosfina.



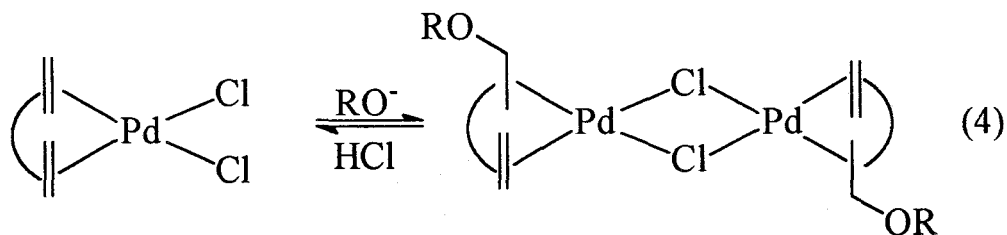
Estas reacciones se llevan, por lo general, a cabo en disolventes apolares, como el benceno, en los que la disociación parcial del compuesto $\text{Pd}(\text{PR}'_3)_4$ genera especies coordinativa y electrónicamente insaturadas sobre las se adiciona el haluro RX.

Otro procedimiento de síntesis, desarrollado por Klabunde y Low,⁶ consiste en la co-condensación de átomos de Pd y moléculas de haluros orgánicos a temperaturas criogénicas, proporcionando compuestos insaturados $\text{Pd}(\text{R})\text{X}$, algunos de los cuales se han podido aislar, mientras que otros se estabilizan con ayuda de ligandos fosfina (ec. 3).



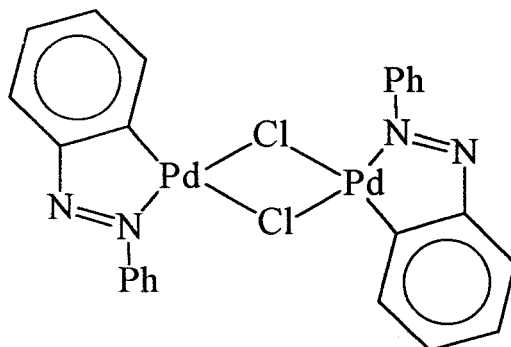
c) Ataque nucleofílico a un ligando olefina coordinado.

La adición de nucleófilos, como los alcóxidos, las aminas, los grupos hidróxilo, etc., a complejos de Pd con ligandos olefinas (ec. 4) constituye un método apropiado de síntesis complejos de Pd con un enlace σ M-C, y es de gran interés en la síntesis de compuestos orgánicos. Este método fue desarrollado por primera vez por Chatt y colab..⁷



d) Reacciones de ciclometalación

Este tipo de reacciones fueron investigadas, por primera vez, por Cope y colab.⁸ y transcurren como se muestra en la ecuación 5:



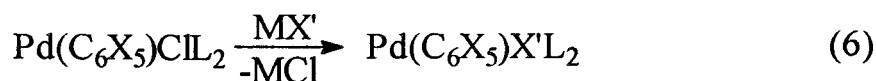
Siguiendo este método se han estudiado reacciones similares empleando diferentes derivados nitrogenados como las bencilaminas, las oximas, las 2-fenilpiridinas, las benzoquinolinas, etc.

I.1.2.2. Reactividad química de los alquilos y arilos de Pd(II)

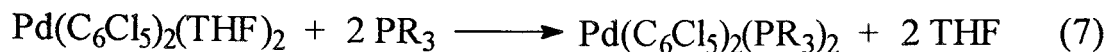
Como los alquilos y los arilos de Pd(II) participan en numerosos procesos catalíticos, el conocimiento de su reactividad química es de gran importancia. Las reacciones de los alquilos o arilos de paladio, de composición $\text{Pd}(\text{R})\text{XL}_2$ o $\text{Pd}(\text{R})_2\text{L}_2$, se pueden dividir en las siguientes clases:

a) *Reacciones en las que no se altera el enlace σ Pd-C.*

Dentro de este grupo se incluyen las reacciones de metátesis, es decir, aquellos procesos en los que el ligando X se sustituye por otro⁹ de características electrónicas no muy diferentes (ecuación 6), y las reacciones de desplazamiento^{9d} de los coligandos (ecuación 7):

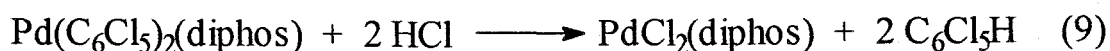
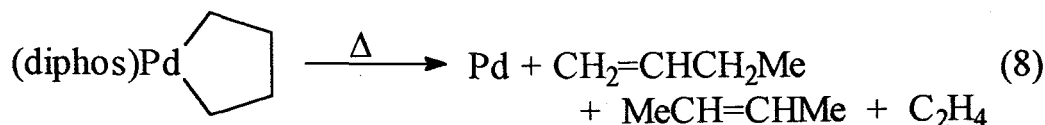


(X' = Br, I, CN, SCN, OCN, N₃, etc)

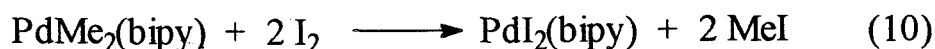


b) Reacciones en las que se rompe el enlace M-C.

Este segundo grupo está constituido por las reacciones de termólisis³ (ec. 8) y la de protólisis^{9a,b} (ec. 9). Estas últimas se pueden llevar a cabo mediante la adición de ácidos inorgánicos, alcoholes o bases.



Análogamente, la adición de halógenos, haluros orgánicos y agentes oxidantes, como CrO_3py_2 , puede producir la rotura de dicho enlace (ec. 10):



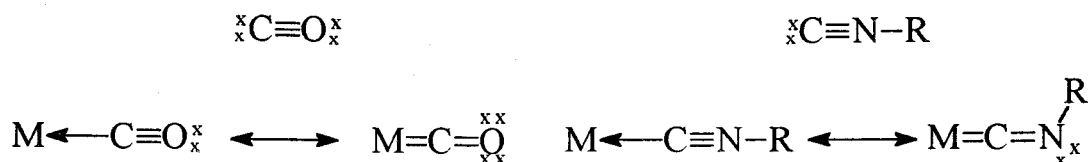
c) Reacciones en las que se genera un nuevo enlace M-C.

La mayoría de los procesos incluidos en este último grupo implica la formación de un nuevo enlace M-C por inserción de una molécula insaturada en un enlace M-C preexistente. Este tipo de reacciones, y más concretamente la de inserción de CO, se describe con mayor extensión en el segundo Capítulo de la presente Tesis. En este momento sólo se hará referencia a los que implican la inserción de los isonitrilos, CNR.

I.1.3. Isonitrilos coordinados a metal.

I.1.3.1. Estructura y enlace.

La descripción, de la estructura electrónica del CO y los isonitrilos según la Teoría de Enlace-Valencia, pone de manifiesto las similitudes que existen entre ambos ligandos (esquema I):



Esquema I.

La unión M-ligando se puede considerar constituida por una componente σ , que implica la donación del par de electrones sin compartir del átomo de carbono al metal, y la otra π , mediante la cual los electrones $d\pi$ del metal se transfieren parcialmente a los orbitales π^* antienlazantes del ligando. Como es bien sabido los enlaces σ y π influyen el uno sobre el otro, y el resultado neto es un enlace múltiple M-C y un orden de enlace reducido para la unión carbono-oxígeno o carbono-nitrógeno, con una magnitud que depende de la contribución π al enlace M-C. Esta simple descripción es bastante útil y, a menudo, aceptable, pero en ocasiones no permite explicar algunas observaciones experimentales efectuadas en este tipo de sistema, en particular algunos de los valores de ν_{CN} . La coordinación del CO al metal lleva consigo el desplazamiento de las bandas de absorción de carbonilo (ν_{CO}) hacia frecuencias más bajas, consecuencia de la reducción del orden del enlace C-O. Sin embargo, los valores de ν_{CN} pueden ser considerablemente más altos para los isonitrilos coordinados que los del ligando libre y este hecho no encuentra una justificación simple desde el punto de vista de este modelo.

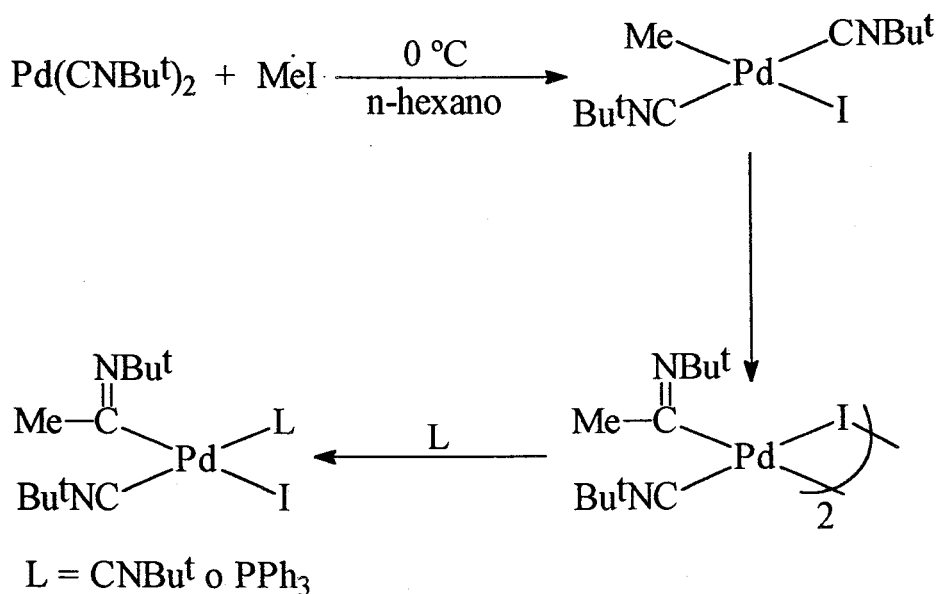
Otro hecho que la Teoría de Enlace-Valencia no explica convenientemente es la diferencia encontrada entre los distintos isonitrilos, como por ejemplo, entre los alquílicos y los arílicos.

Por lo general, la banda correspondiente ν_{CN} se desplaza hacia frecuencias mayores en estados de oxidación altos, y hacia menores en los bajos. Ello se debe a que para las valencias altas la componente σ predomina, mientras que en las bajas la π llega a ser más importante. En el caso concreto del Pd(II), todos los complejos de isonitrilo presentan absorciones ν_{CN} con frecuencias algo más altas que los isonitrilos libres.

La química de los isonitrilos de Pd(II) es en muchos aspectos paralela a de los carbonilos, aunque existen importantes diferencias,³ debidas a que los ligandos isonitrilo son mejores donadores σ y peores aceptores π que el CO. Esto hace que la química de los isonitrilos sea más rica, y a ello contribuye también la versatilidad que introduce el poder

variar el grupo R de las moléculas CNR, modificando así los factores estéricos y los electrónicos.

Por lo general, los complejos de Pd(II) con ligandos isonitrilo son estables e, incluso cuando las reacciones de inserción son frecuentes, el complejo de isonitrilo intermedio se puede con frecuencia aislar, a diferencia de lo que ocurre en las reacciones con CO.



Esquema II

El estudio de los compuestos organometálicos de Pd(II) que contienen ligandos isonitrilo coordinados fue iniciado por Otsuka,¹⁰ Yamamoto¹¹ y colab. quienes describieron la ruta básica de reacción que se muestra en el esquema II.

I.1.3.2. Reacciones de los isonitrilos coordinados.

Las reacciones más importantes que experimentan los ligandos isonitrilo son las siguientes:

a) Reacciones de sustitución.

En la bibliografía se han descrito muchas reacciones de sustitución de los isonitrilos coordinados a metal, pero no se ha realizado un estudio profundo sobre este tipo de sistema. Parece que la sustitución está principalmente influenciada por el estado de oxidación del metal y por las propiedades electrónicas y estéricas de los restantes ligandos coordinados.

En los complejos los que el metal se encuentra en estado de oxidación bajo, los ligandos isonitrilo se pueden desplazar por los buenos aceptores π , como las olefinas, alquinos o CO (ec. 11). Los ligandos que son buenos



donadores σ y aceptores π , como las fosfinas, fosfitas y los mismos isonitrilos pueden desplazar a los grupos CNR de los complejos metálicos, tanto en alto como en bajo estado de oxidación. Las sustituciones por ligandos donadores N requieren de condiciones fotolíticas.

b) Reacciones con nucleófilos.

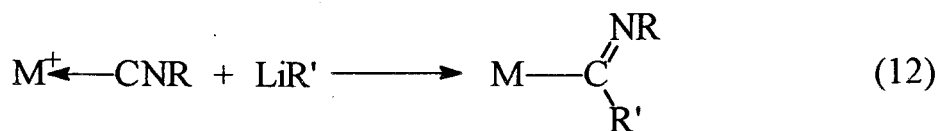
Las reacciones de los complejos metálicos de isonitrilos con nucleófilos pueden seguir tres vías:

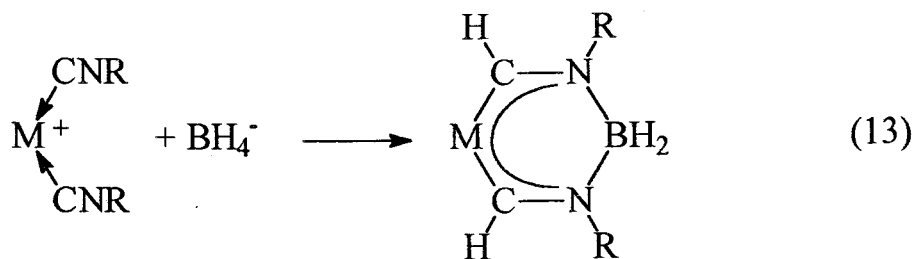
- Sustitución del ligando
- Reducción del complejo metálico
- Ataque al átomo de carbono del isonitrilo

En algunos casos, estas transformaciones son simultáneas, como sucede por ejemplo, en la interacción del complejo $[\text{CpNi}(\text{CNCy})(\text{PPh}_3)]^+$ con LiPh que origina el producto de sustitución $\text{CpNi}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)$ y el iminoacilo $\text{CpNi}[\text{C}(=\text{NCy})\text{Ph}](\text{CNCy})$.¹¹ La posibilidad del ataque nucleofílico a los isonitrilos coordinados está condicionada por un balance de factores electrónicos y estéricos. Una condición necesaria, pero no suficiente, es la activación del ligando CNR por coordinación a un centro metálico con una densidad electrónica no muy alta (por lo general, iones metálicos en alto estado de oxidación), de tal manera, que la razón σ/π del enlace M-CNR aumente.

Según el tipo de nucleófilo se puede considerar distinto tipo de reacciones:

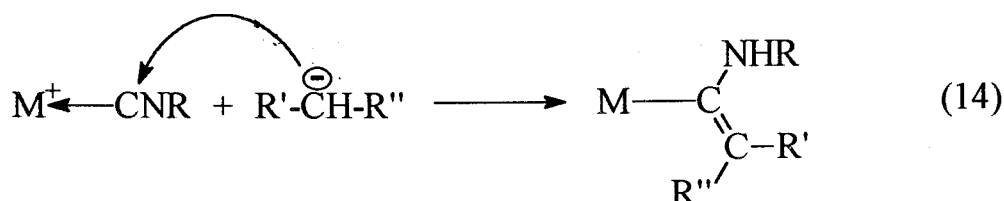
(i) Reacciones con nucleófilos aniónicos (ecs. 12 y 13):





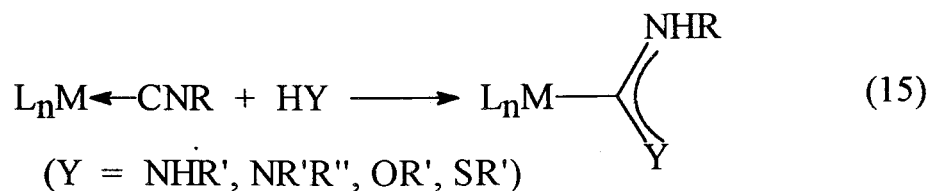
Las evidencias experimentales existentes sugieren que el ataque nucleofílico sobre el isonitrilo se favorece al aumentar el número de ligandos CNR en la molécula.

En presencia de una base, las moléculas orgánicas con grupos metileno activos, como el malodinitrilo o el metilcianoacetato, dan adiciones-1,2 sobre los isonitrilos y generan enaminas α -metaladas (ec. 14).



(ii) Reacciones con nucleófilos que poseen átomos de hidrógeno con carácter ácido:

La reacción de un isonitrilo terminal con nucleófilos que poseen átomos de hidrógeno con carácter ácido, como las aminas primarias y secundarias, los alcoholes y los tioles, transcurre mediante una adición-1,2, como se muestra en la ecuación 15:



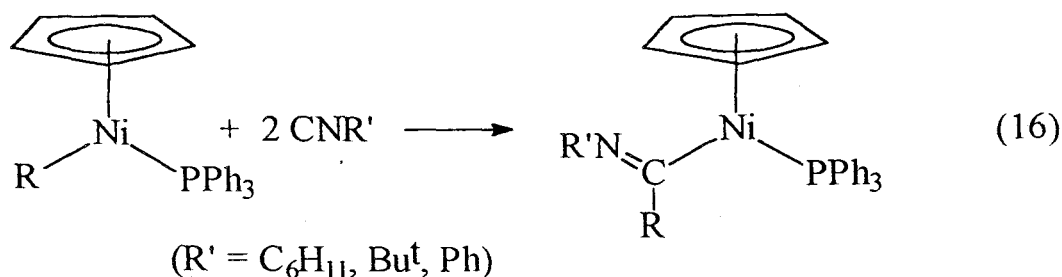
c) Reacciones con electrófilos

Las reacciones de los electrófilos con los isonitrilos coordinados a centros metálicos en bajos estados de oxidación pueden transcurrir mediante un ataque al centro metálico o al átomo de nitrógeno del grupo isonitrilo. El ataque de un protón está controlado cinéticamente y ocurre inicialmente sobre el isonitrilo coordinado, aunque en disolución se produce una reorganización hacia la especie termodinámicamente más estable, la forma hidruro.

d) Reacciones de inserción

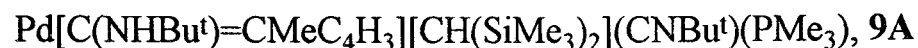
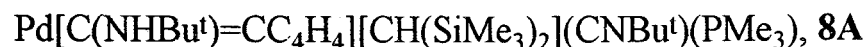
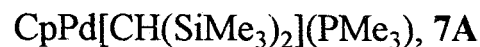
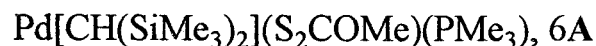
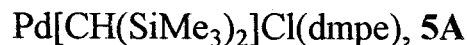
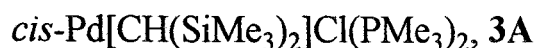
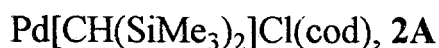
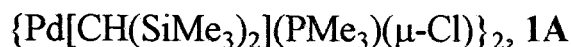
Los isonitrilos participan en reacciones de inserción similar a las del CO (el mecanismo de la inserción se describe en el segundo Capítulo de la presente Tesis Doctoral), aunque la diferencia de esta última molécula con frecuencia experimentan inserciones múltiples, se inserta además con facilidad en los enlaces M-H, M-N, M-O y M-halógeno.

El primer ejemplo de reacción de inserción de un isonitrilo en un enlace M-C fue descrito por Yamamoto en 1968, en un estudio en el que se analiza la reacción del complejo $\text{CpNi}(\text{Me})(\text{PPh}_3)$ con diversos isonitrilos como se muestra en la ecuación 16:



I. Complejos de Pd que contienen al grupo alquilo vominoso -CH(SiMe₃)₂: en este primer capítulo se aborda el estudio de derivados de Pd(II) que contienen el ligando voluminoso -CH(SiMe₃)₂ y su reactividad frente a la inserción de CNBu^t.

A continuación se relacionan los compuestos incluidos en este primer capítulo:



I.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Preparación de $\{Pd[CH(SiMe_3)_2](PMe_3)(\mu-Cl)\}_2$, 1A

Sobre una suspensión de $PdCl_2(cod)$ (1.71 g, 6 mmol) en 80 ml de éter etílico, a $-50\text{ }^\circ C$, se añaden 10 ml de una disolución 0.6 N de $Mg[CH(SiMe_3)_3]Cl$ en éter etílico (6 mmol). La mezcla de reacción se agita a baja temperatura durante una hora, observándose un cambio de color hacia el verde oscuro. Posteriormente, se agita durante un hora más a $0\text{ }^\circ C$, y a continuación se añaden 0.6 ml de PMe_3 a la misma temperatura. Transcurrida media hora, la mezcla se lleva a sequedad bajo presión reducida y el residuo resultante se extrae con 140 ml de una mezcla de éter de petróleo/éter etílico (50:90). La suspensión se filtra, a través de celita, y se obtiene una disolución de color amarillo pálido, que se concentra y se enfría a $-30\text{ }^\circ C$, aislándose 1.24 g de un sólido, 1A, en forma de cristales de color amarillo pálido (Rdto. 55%)

Cabe mencionar que en algunas preparaciones de 1A se ha aislado como un subproducto la especie intermedia $Pd[CH(SiMe_3)_3]Cl(cod)$, 2A, la cual se ha caracterizado de manera completa mediante técnicas espectroscópicas y de análisis elemental.

Preparación de $Pd[CH(SiMe_3)_2]Cl(PMe_3)_2$, 3A

Sobre una disolución de 1A (0.11 g, 0.15 mmol) en 30 ml de Et_2O , a $-30\text{ }^\circ C$, se añaden 0.3 ml de otra 1M de PMe_3 en Et_2O (0.3 mmol). La disolución se decolora de manera instantánea a baja temperatura. Se agita durante media hora, y posteriormente se lleva a sequedad bajo vacío, se extrae con una mezcla de 10 ml de éter de petróleo y 10 ml de Et_2O , se concentra y se enfría a $-30\text{ }^\circ C$. Se aíslan 0.13 g de cristales de color blanco del compuesto 3A (Rdto. cuantitativo).

Preparación de $Pd[CH(SiMe_3)_2]Cl(Bu^tNC)(PMe_3)$, 4A

Sobre una disolución de $\{Pd[CH(SiMe_3)_2](PMe_3)(\mu-Cl)\}_2$, 1A, (0.14 g, 0.18 mmol) en 10 ml de Et_2O , a $-30\text{ }^\circ C$, se añaden 0.36 ml de otra 1M de $CNBut$ en THF (0.36 mmol). La disolución se decolora de manera casi instantánea. Se agita durante media hora a baja temperatura, y transcurrido ese tiempo se lleva a sequedad, extrayéndose el residuo con una mezcla de 10 ml de Et_2O y otros 10 de éter de petróleo. Al concentrar y enfriar a $-20\text{ }^\circ C$ se aísla el compuesto 3A como un sólido cristalino de color blanco, con rendimiento cuantitativo.

Preparación de Pd[CH(SiMe₃)₂]Cl(dmpe), 5A

Sobre una disolución de **1A** (0.26 g, 0.34 mmol), en 30 ml de Et₂O, a -20 °C, se añaden 0.7 ml de otra 1M de 1,2-(dimetifosfina)etano, dmpe, en Et₂O (0.7 mmol). La disolución se decolora y se deja posteriormente que alcance la temperatura ambiente. Se agita durante 2 h, se lleva a sequedad y se extrae con una mezcla de 10 ml de heptano y 4 ml de THF. Se concentra y se enfría a -20 °C para su cristalización. Se aislan 0.28 g de cristales de color blanco, en forma de escamas, del compuesto **5A** (Rdto. 90%).

Preparación de Pd[CH(SiMe₃)₂](S₂COMe)(PMe₃), 6A

Sobre una disolución de **1A** (0.27 g, 0.36 mmol) en Et₂O, a -50 °C, se adiciona una suspensión de KS₂COMe en 30 ml de THF. El baño frío se retira y se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente, agitándose durante 4 h. La mezcla se lleva a sequedad, se extrae con 30 ml de éter de petróleo y la disolución resultante se concentra y se enfría a -30 °C. Se aislan 0.19 g de un sólido cristalino, **6A**, en forma de agujas de color amarillo (Rdto. 60%).

Preparación de CpPd[CH(SiMe₃)₂](PMe₃), 7A

Sobre una disolución del complejo **1A** (0.11 g, 0.15 mmol) en 10 ml de Et₂O, a -30 °C, se añaden 0.8 ml de una disolución 0.37 N de NaCp en THF (~0.30 mmol). Tras la adición se observa la aparición de un precipitado de NaCl. Se agita la mezcla de reacción a la temperatura ambiente durante media hora y se observa un cambio en el color de la disolución, desde amarillo pálido a rojo oscuro. La mezcla se lleva a sequedad, se extrae con 10 ml de éter de petróleo, se filtra, se concentra y la disolución resultante se enfría a -20 °C. Se aislan 0.10 g de cristales de color rojo intenso de **7A** (Rdto. 82%).

Preparación de Pd[C(NHBut)^t=CC₄H₄][CH(SiMe₃)₂](CNBut^t)(PMe₃), 8A

Una disolución de **1A** (0.19 g, 0.25 mmol) en 30 ml de Et₂O, a -30 °C, se trata con 2.6 ml de otra 0.57 M de CNBut^t en THF (1.48 mmol). La disolución se decolora de manera inmediata tras la adición y se agita durante media hora a -30 °C, para posteriormente, añadir sobre ella 1.3 ml de otra 0.37 M de NaCp en THF (0.48 mmol). La mezcla, que toma un color naranja pálido, se mantiene durante 15 min a baja temperatura, y durante otros tantos a la temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo se

lleva a sequedad y se extrae con una mezcla de 20 ml de éter de petróleo y 10 ml de Et₂O, y se filtra. La disolución resultante se concentra y se enfría a -30 °C, aislándose 0.13 g de un sólido cristalino de color blanco, **8A** (Rdto. 45%).

La misma reacción llevada a cabo utilizando NaCpMe en lugar de NaCp, permite la obtención de una disolución que contiene una mezcla de estereoisómeros, de estructura análoga a **8A**, uno de los cuales, **9A-I**, se aísla puro por cristalización desde sus disoluciones en éter de petróleo a baja temperatura. La recristalización de este estereoisómero desde las disoluciones de 1,2-dimetoxietano (DME) permitió la obtención de monocristales adecuados para su caracterización mediante difracción de RX.

Tabla I-A. Datos de Análisis Elemental e IR para los compuestos **1A-7A**.

Compuesto	ANÁLISIS ELEMENTAL ^a (%)			IR (cm ⁻¹)
	C	H	N	
{Pd[CH(SiMe ₃) ₂](PMe ₃)(μ-Cl)} ₂ , 1A	31.70 (31.83)	7.47 (7.48)	—	1286, 1240 952, 856, 833
Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(cod), 2A	43.9 (44.0)	7.80 (7.63)	—	3010-3060, 1240, 1050, 855, 835
Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃) ₂ , 3A	34.38 (34.44)	8.47 (8.22)	—	1290, 1235, 970, 945, 855, 840
Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃)(CNBu ^t), 4A	—	—	—	2200, 1282, 1242, 968, 854, 826
Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(dmpe), 5A	34.57 (34.59)	7.58 (7.82)	—	1290, 1240, 945, 860, 830
Pd[CH(SiMe ₃) ₂](S ₂ COMe)(PMe ₃), 6A	32.35 (32.10)	6.89 (6.96)	—	1235, 1170, 1040 950, 865, 835
CpPd[CH(SiMe ₃) ₂](PMe ₃), 7A	43.70 (44.27)	8.22 (8.17)	—	3065, 1285, 1240 950, 856, 832

^aValor calculado entre paréntesis.

Tablas II-A. Datos espectroscópicos de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 1A-7A.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}_a$			
		CH^d	SiMe_3	PMe_3^e	Otros
$\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})\}_2$, 1A^b	-0.3 s	0.15 d (9.5)	0.48 s	0.95 d (10.4)	—
$\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{cod})$, 2A^b	—	0.91 s	0.47 s	—	1.5-2.0 m $\text{CH}_2(\text{cod})$ 4.50 m CH 5.71 m CH
<i>cis</i> - $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, 3A^c	-13.9 d $^2J_{\text{PP}} = 40$ 2.0 d	—	0.07 s	1.42 d (8.6) 1.59 d (10.2)	—
<i>trans</i> - $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, 3A^c	-11.3 $^2J_{\text{PP}} = 515$ -19.1	—	0.22	1.15 dd (9.1) ^f 1.30 dd (8.7) ^g	
$\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)(\text{CNBu}^t)$, 4A^b	-8.1 s	0.18 d (12.0)	0.28 s	1.12 d (10.2)	0.93 s CMe_3
$\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{dmpe})$, 5A^c	40.5 d $^2J_{\text{PP}} = 17$ 47.3 d	0.16 dd(11.2, 10.3)	0.08 s	—	1.47 d (10.3) PMe_2^e 1.69 d (10.4) PMe_2^e 1.70-2.25 m PCH_2
$\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{S}_2\text{COMe})(\text{PMe}_3)$, 6A^c	1.3 s	0.19 d (11.9)	0.09 s	1.53 d (10.5)	4.17 s COCH_3
$\text{CpPd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)$, 7A^b	-4.5 s	-1.27 (10.3)	0.29 s	0.78 d (10.3)	5.75 d (1.6) ^d Cp

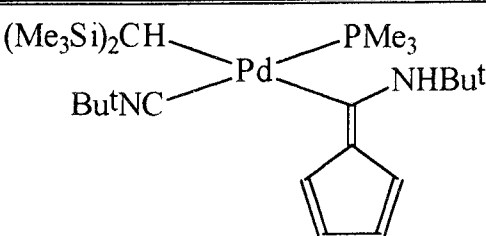
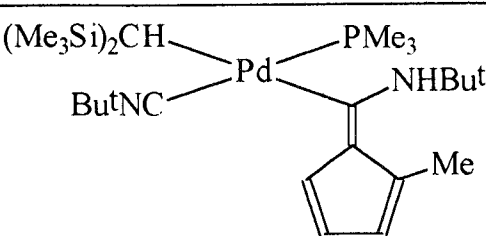
^a Valores de J entre paréntesis. ^b Espectro obtenido en C_6D_6 . ^c Espectro obtenido en CD_3COCD_3 . ^d $^3J_{\text{HP}}$ entre paréntesis. ^e $^2J_{\text{HP}}$ entre paréntesis. ^f $^4J_{\text{HP}} = 2.2$ Hz. ^g $^4J_{\text{HP}} = 2.4$ Hz.

Tabla III-A. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 1A-7A.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ^a			
	CH ^e	SiMe ₃	PMe ₃ ^f	Otros
{Pd[CH(SiMe ₃) ₂](PMe ₃)(μ-Cl)} ₂ , 1A ^d	13.8 s	4.7 s	15.9 d (34)	—
Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(cod), 2A ^b	33.5 s	4.0 s	—	27.2 s CH ₂ (cod) 30.5 s CH ₂ (cod) 101.9 s CH(cod) 123.4 s CH(cod)
<i>cis</i> -Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃) ₂ , 3A ^c	12.5 d (84)	1.8 s	11.21 d (22) 14.4 dd (33, 5g)	—
<i>trans</i> -Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃) ₂ , 3A ^b	-0.31 d (4.5)	4.8 s	14.2 d (27) 16.1 dd (25, 3g)	—
Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(PMe ₃)(CNBu ^t), 4A ^b	7.8 s	4.0 s	13.8 d (32)	29.0 s CMe ₃ 56.7 s CMe ₃ 138.2 d CNBu ^t (170 ^e)
Pd[CH(SiMe ₃) ₂]Cl(dmpe), 5A ^c	10.3 d (86)	5.8 s 5.7 s	—	11.4 d (22) ^f PMe ₂ 14.7 d (31) ^f PMe ₂ 24.6 dd (27 ^f , 10 ^e) CH ₂ 31.6 dd (35 ^f , 24 ^e) CH ₂
Pd[CH(SiMe ₃) ₂](S ₂ COMe)(PMe ₃), 6A ^c	8.5 s. a.	4.7 s	15.9 d (31)	58.1 s COMe
CpPd[CH(SiMe ₃) ₂](PMe ₃), 7A ^b	-8.6 d (5)	4.7 s	19.9 d (36)	97.0 s Cp

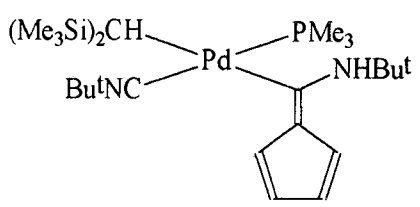
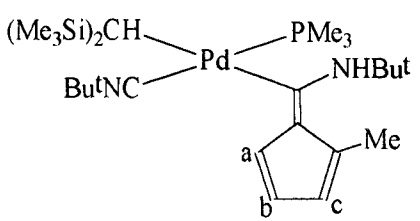
^a Valores de *J* entre paréntesis. ^b Espectro obtenido en C₆D₆. ^c Espectro obtenido en CD₃COCD₃. ^d Espectro obtenido en C₆H₆ usando un capilar de C₆D₆. ^e ²J_{CP} entre paréntesis. ^f ¹J_{CP} entre paréntesis. ^g ³J_{CP} entre paréntesis.

Tabla IV-A. Análisis elemental y datos de IR de los compuestos **8A-9A**.

Compuesto	ANÁLISIS ELEMENTAL ^a (%)			IR
	C	H	N	
 <p style="text-align: center;">8A</p>	51.95 (52.38)	8.85 (8.97)	4.60 (4.89)	3322, 3106-3043 2190, 1508, 1296 1240, 962, 852, 828
 <p style="text-align: center;">Estructura I 9A</p>	—	—	—	3330, 3390-3010 2182, 1520, 1286 1240, 964, 854, 832

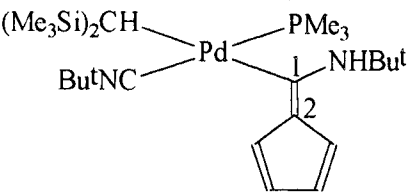
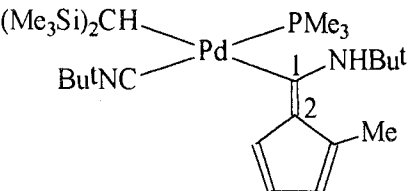
^aValores calculados entre paréntesis.

Tabla V-A. Datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 8A-9A.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	^1H				Otros
		CH^b	SiMe_3	CNCMe_3	PMe_3^c	
 <p>8A</p>	-15.0	-0.67 d (14.5)	0.35 s 0.50 s	0.89 s	0.95 d (9.4)	1.29 s NHCMe_3 CH anillo : 6.66 m 6.80 m 7.20 m 6.95 s. a. NH
 <p>Estructura I 9A</p>	-16.3	-0.69 d (14.2)	0.38 s 0.51 s	0.88 s	0.95 d (9.6)	1.38 s NHCMe_3 2.59 s Me(anillo) $\text{CH}^d \text{ anillo}$: 6.47 m (CH_c) 6.66 dd (CH_b) 7.16 dd (CH_a) 6.99 s. a. NH

^a Valores de J en Hz. ^b $^3J_{\text{HP}}$ entre paréntesis. ^c $^2J_{\text{HP}}$ entre paréntesis. ^d $^3J_{\text{HaHb}} = 4.4$, $^4J_{\text{HaHc}} = 2.2$, $^4J_{\text{HcH(Me)}} = 1.1$, $^3J_{\text{HbHc}} = 2.6$ Hz.

Tabla VI-A. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 8A-9A.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$				
	CH^b	SiMe_3	PMe_3^c	CNBu^t	Otros
 <p>8A (CD_2Cl_2)</p>	0.5 d (5)	4.6 s 5.0 s	15.1 d (32)	29.6 s CMe_3 53.5 s CMe_3 139.1 d (154 ^b) CN	31.4 s NHCMe_3 57.7 s NHCMe_3 206.0 d (9 ^a) C_1 129.2 s C_2 CH anillo: 102.2, 114.7 120.4, 123.6
 <p>Estructura I 9A (C_6D_6)</p>	-0.3 d (6)	4.9 s 5.3 s	14.5 d (31)	28.9 s CMe_3 52.7 s CMe_3 140.0 d (159 ^b) CN	31.4 s NHCMe_3 57.7 s NHCMe_3 19.0 s Me 200.6 d C_1 (8 ^a) 129.0 s C_2 117.1 s CMe CH anillo: 115.0, 120.0, 124.6

^a Valores de J entre paréntesis. ^b $^2J_{\text{CP}}$ entre paréntesis. ^c $^1J_{\text{CP}}$ entre paréntesis.

II.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como continuación de los trabajos de investigación iniciados en nuestro grupo sobre los complejos de Ni(II) que contienen al ligando voluminoso $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$,¹⁴ y sobre la reactividad de los mismos frente a la carbonilación, la inserción de los isonitrilos, etc., en la presente Tesis Doctoral se ha emprendido el estudio de los complejos análogos de Pd(II).

Preparación del complejo $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})\}_2$, 1A

La reacción del $\text{PdCl}_2(\text{cod})$ con 1 equiv del reactivo de Grignard $\text{Mg}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}$ y posterior adición de 1 equiv de PMe_3 (ec. 17) permite el aislamiento de la especie $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})\}_2$,

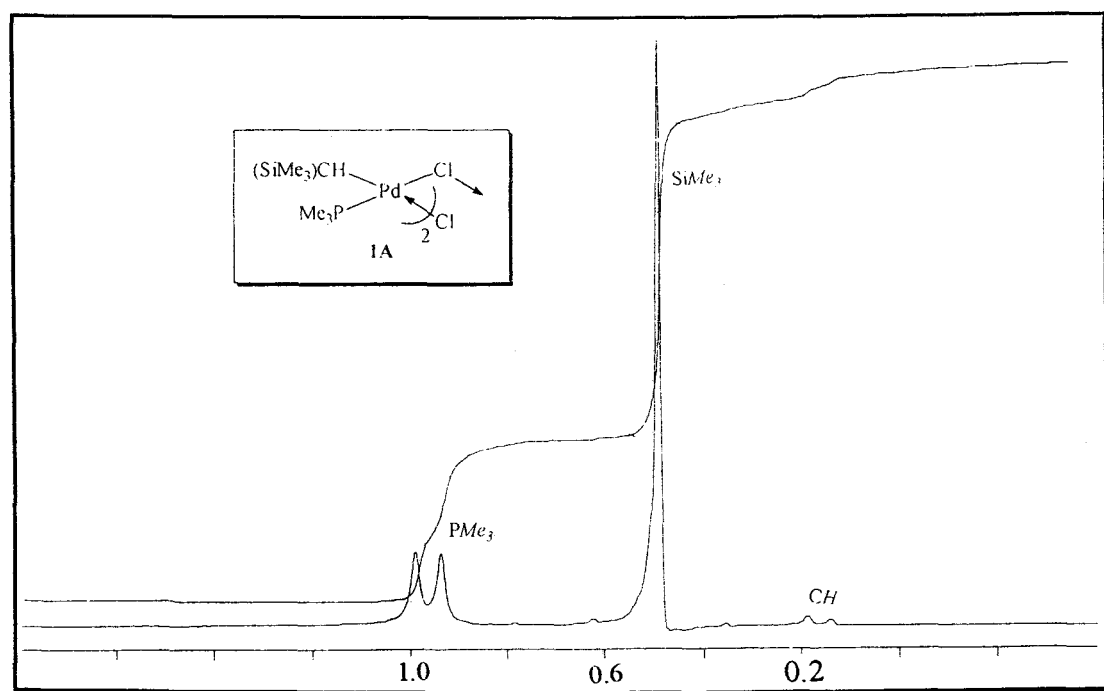
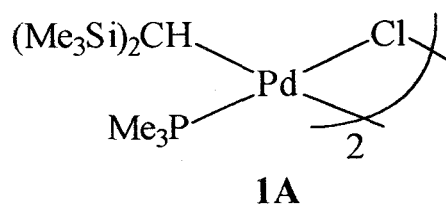
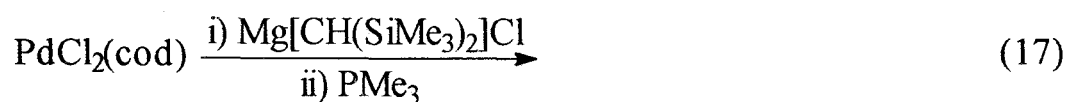
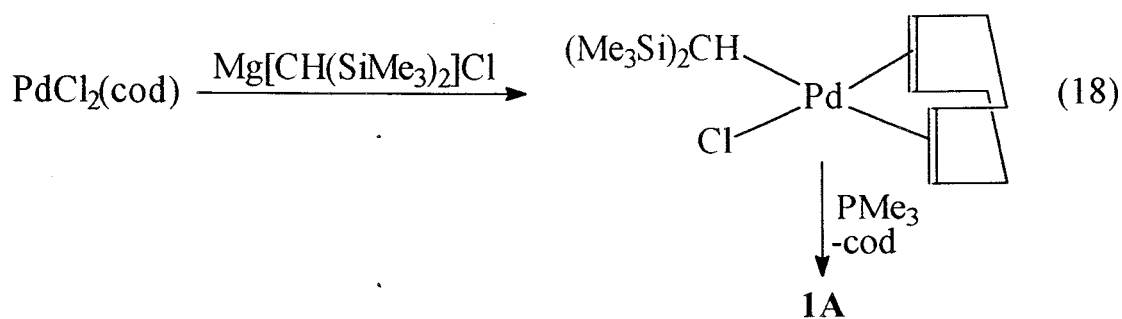


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})\}_2$, 1A, en C_6D_6 .

1A, en forma de cristales de color amarillo pálido, con un rendimiento de aproximadamente el 55%. Este producto es estable al aire, en estado sólido, durante largos períodos de tiempo, y es soluble en los disolventes orgánicos habituales.

Los datos analíticos y espectroscópicos encontrados están de acuerdo con la formulación propuesta para **1A** como una especie dímica. La integración de las señales correspondientes a los protones del ligando PMe_3 y los grupos SiMe_3 en espectro de RMN de ^1H (un doblete a δ 0.95 ppm, $^2J_{\text{HP}} = 10.4$ Hz, para el ligando PMe_3 , y un singlete a δ 0.48 ppm para los grupos SiMe_3) revelan una relación 1:1 entre los ligando fosfina y alquilo (fig. 1).

La formación del compuesto **1A** tiene lugar a través de la especie $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{cod})$, **2A**, (ec. 18), que puede, de hecho, aislarse del medio de la reacción con anterioridad a la adición de PMe_3 , y que incluso



en ocasiones se obtiene junto al complejo **1A**, lo que indica que la sustitución de la di-olefina por la PMe_3 compete, en ocasiones, con otros procesos que retiran la fosfina del medio y que pueden traducirse en la formación de otros subproductos que no se han aislado. El complejo **2A** se ha caracterizado mediante los datos espectroscópicos y de análisis elemental que se recogen en las Tablas I-A, II-A y III-A.

La composición binuclear del compuesto **1A** no resulta inesperada, conociéndose de hecho otras muchas especies dímicas de $\text{Pd}(\text{II})$.^{3, 15} En nuestro laboratorio se ha preparado además un dímero de $\text{Ni}(\text{II})$, de estructura análoga al **1A**, aunque su génesis difiere de la del producto de Pd. Los requerimientos estéricos del grupo $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ parecen jugar un papel importante en la formación del mismo.

Preparación del complejo $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **3A**

La adición de un equivalente de PMe_3 a las disoluciones éteras de **1A**, a -20°C , permite, tras la evaporación del disolvente y la extracción con una mezcla Et_2O /éter de petróleo, el aislamiento del alquilo $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **3A**, como una mezcla de isómeros *cis* y *trans* (ec. 19), en forma de cristales blancos. El compuesto **3A** es inestable a la acción del aire, sobre todo en disolución, y es soluble en los disolventes orgánicos comunes.

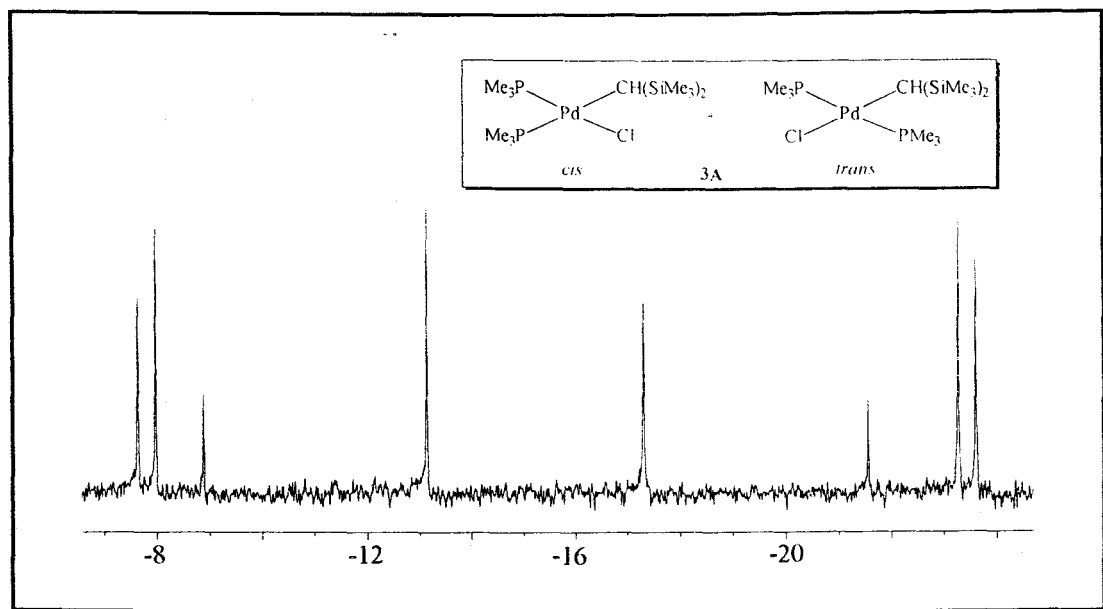
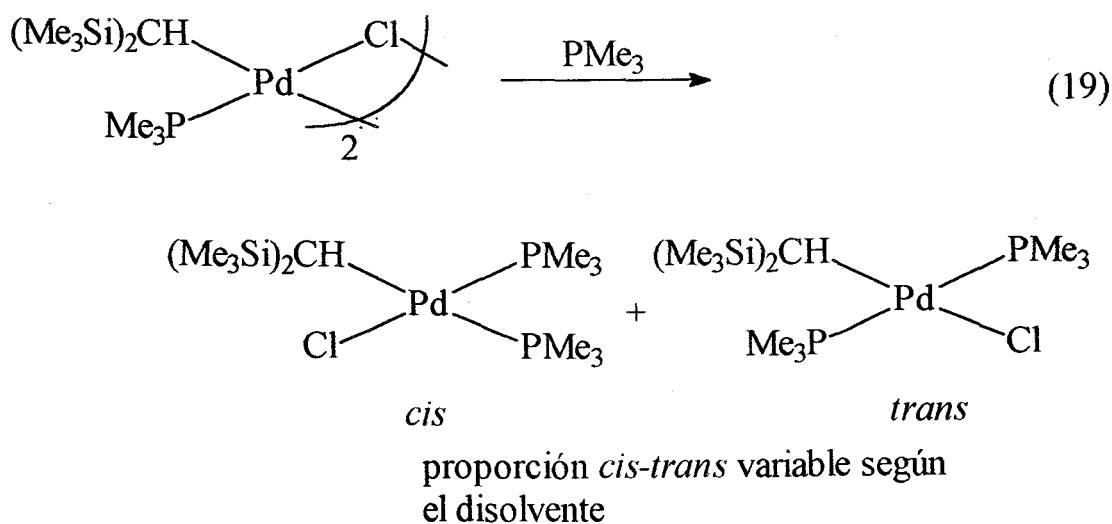


Figura 2. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **3A**, en C_6D_6 (mezcla *cis-trans*).

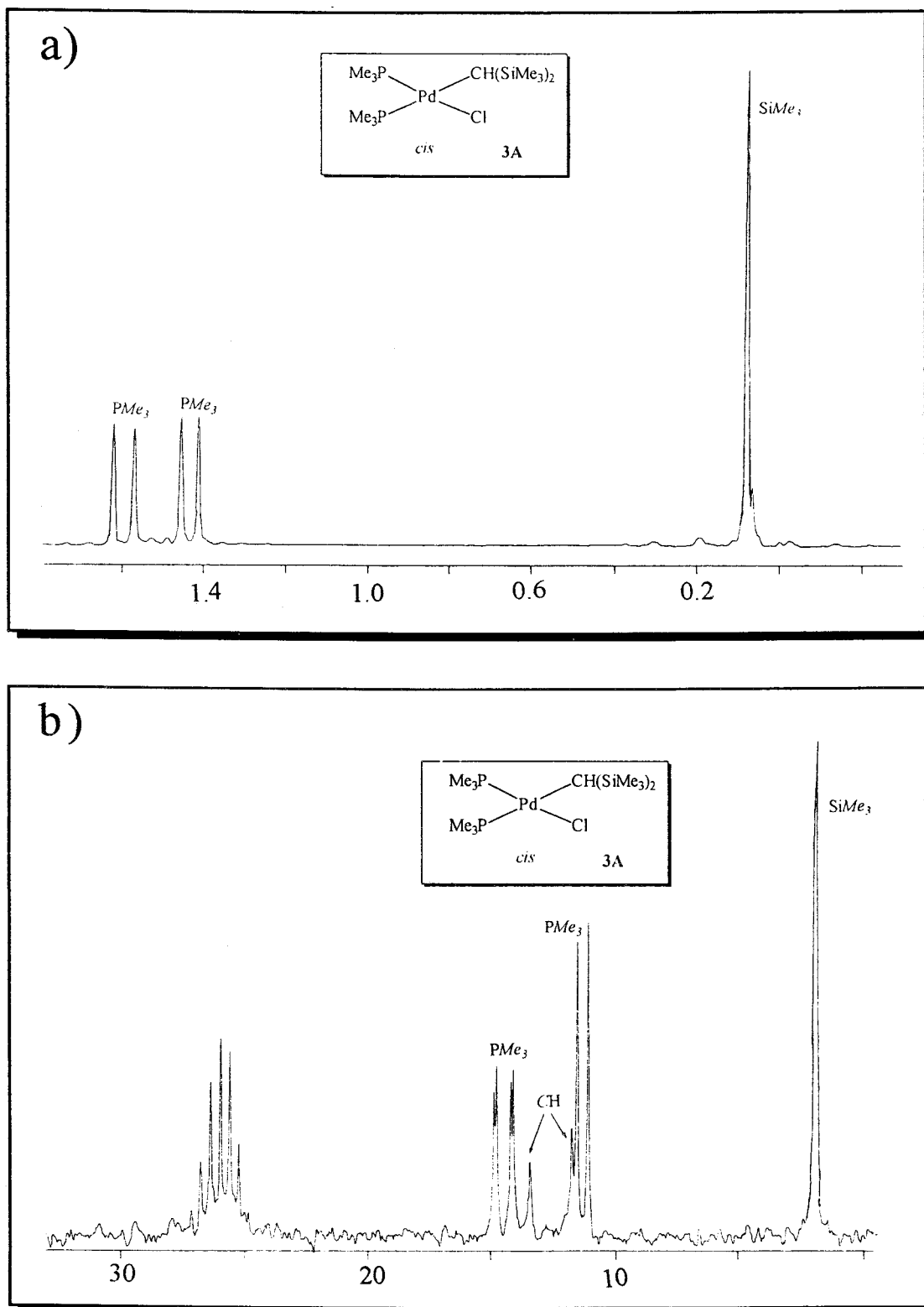


Figura 3. (a) Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **3A**, en CD_3COCD_3 (isómero *cis*). (b) Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **3A**, en CD_3COCD_3 (isómero *cis*).

La proporción relativa de los isómeros en disolución depende del disolvente empleado. Así, en uno polar como la acetona se obtiene casi exclusivamente el isómero *cis*, mientras que en otro poco polar como el benceno se favorece una mezcla de ambos isómeros (proporción 70:30 en C_6D_6) (fig. 2).

La isomerización *cis-trans* es un fenómeno muy conocido en la química de los complejos plano-cuadrados de Pd(II) y Pt(II).¹⁶ La presencia del isómero *trans* en cantidades inapreciables en los espectros de RMN registrados en CD_3COCD_3 , por comparación con los datos obtenidos en C_6D_6 , ha permitido la completa caracterización de ambos. En el espectro de 1H en CD_3COCD_3 se observan dos dobletes asignables a los grupos metilo de los ligandos PMe_3 (δ 1.42, d, $^2J_{HP} = 8.6$ Hz, y δ 1.59, d, $^2J_{HP} = 10.2$ Hz) (fig. 3) y en el espectro de $^{13}C\{^1H\}$, en el mismo disolvente deuterado, aparece un doblete a δ 12.5 asignable al carbono metínico, $-CH(SiMe_3)_2$, con una constante de acoplamiento $^2J_{CP} = 84$ Hz, que está de acuerdo con la disposición mutuamente *trans* del grupo alquilo y uno de los ligandos fosfina (fig. 3). Por último, los dos dobletes (δ 2.0 y -13.9 ppm, d, $^2J_{PP} = 40$ Hz) en el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ confirma la disposición mutuamente *cis* de los ligandos PMe_3 (fig. 4).

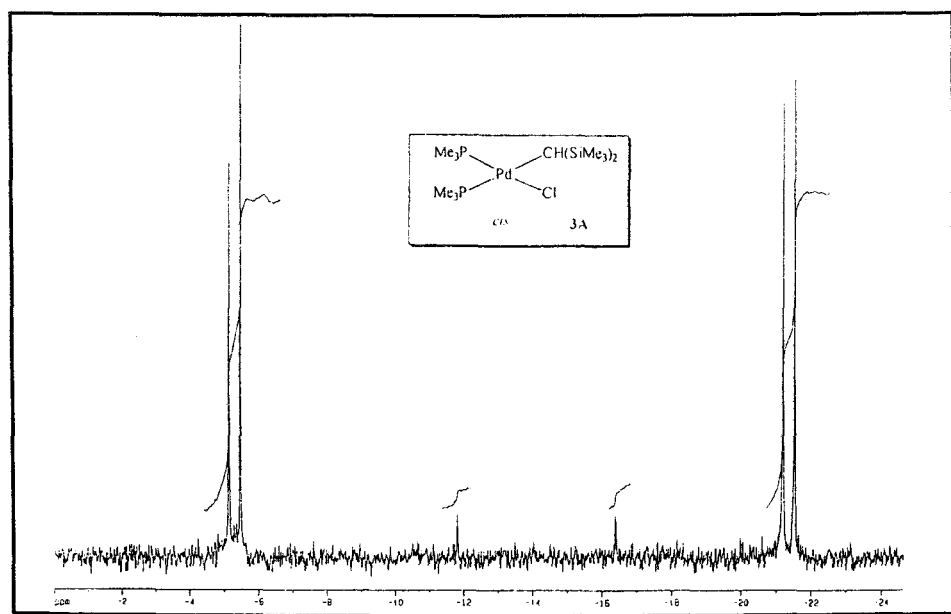


Figura 4. Espectro RMN $^{31}P\{^1H\}$ del compuesto $Pd[CH(SiMe_3)_2]Cl(PMe_3)_2$, **3A**, en CD_3COCD_3 (isómero *cis*).

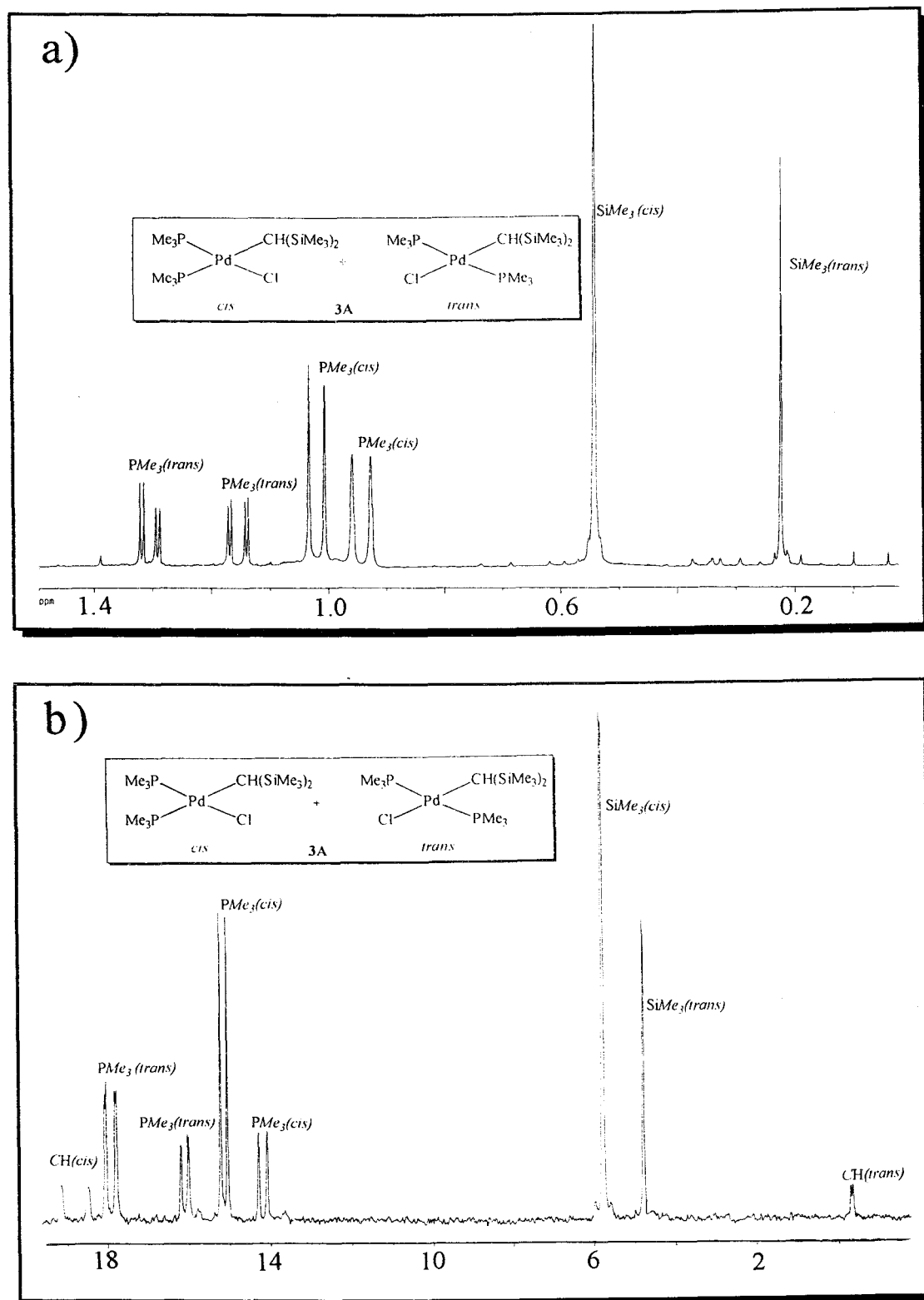


Figura 6. (a) Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **3A**, en C_6D_6 (mezcla *cis-trans*). (b) Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **3A**, en C_6D_6 (mezcla *cis-trans*).

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **3A** disuelto en C_6D_6 revela, claramente, la existencia de dos isómeros, ya que además de los dobletes del isómero *cis*, se observan cuatro señales asignables a un sistema de spin AB fuertemente acoplado ($^2J_{\text{PP}} = 515$ Hz), que ponen de manifiesto la inequivalencia de los núcleos de ^{31}P en el isómero *trans* (fig. 2). La inequivalencia de estos núcleos se puede atribuir a la existencia de una elevada barrera de origen estérico para la rotación del grupo alquilo $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, muy voluminoso, alrededor del enlace Pd-C, circunstancia que por otra parte resulta bien conocida en otros compuestos similares¹⁷ (fig. 5).

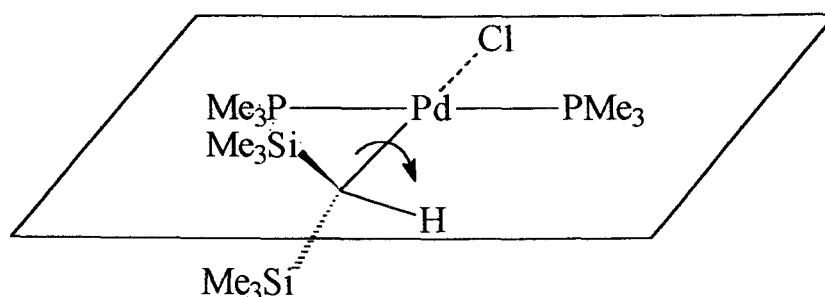


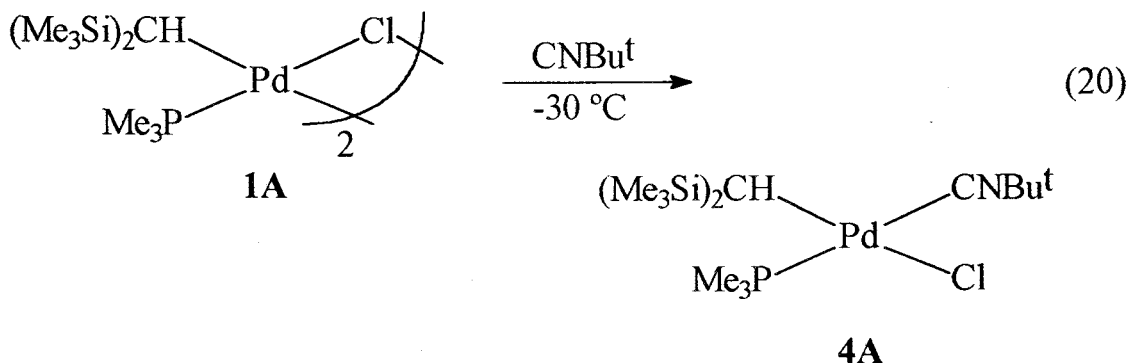
Figura 5.

Por otro lado, en el espectro de RMN de ^1H registrado en C_6D_6 como disolvente, aparecen dos dobletes de dobletes para los grupos Me de los ligandos PMe_3 del isómero *trans*. El conjunto de núcleos se comporta como un sistema de spin de primer orden, con los valores de desacoplamiento químicos y constantes que se relacionan a continuación: δ 1.30, dd, $^2J_{\text{HP}} = 8.7$ y $^4J_{\text{HP}} = 2.4$ Hz, y δ 1.15, dd, $^2J_{\text{HP}} = 9.1$ y $^4J_{\text{HP}} = 2.2$ Hz (fig. 6). Hay que señalar finalmente que en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, registrado también en C_6D_6 , el desplazamiento para el átomo de carbono metínico, $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, del isómero *trans* es -0.31 ppm, mientras que en el *cis* dicha señal resuena a campo mucho más bajo (δ 18.8 ppm) (fig. 6).

Preparación del complejo $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)(\text{CNBu}^t)$, **4A**

Cuando sobre las disoluciones del complejo **1A**, a -30 °C, se adiciona 1 equiv de CNBu^t , se obtiene el compuesto **4A** (ec. 20), que se puede aislar desde sus disoluciones en Et_2O /éter de petróleo en forma de cristales de color blanco. Dicho compuesto es muy inestable a la acción del aire tanto en disolución como en estado sólido.

Su espectro de IR muestra una absorción a 2200 cm^{-1} , típica para la vibración ν_{CN} de un ligando isonitrilo terminal en complejos de Pd(II).¹⁸



Los datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ están de acuerdo con una disposición mutuamente *trans* de los ligandos CNBu^t y PMe₃, ya que la resonancia del átomo de carbono CNBu^t aparece como un doblete a δ 138.2 por acoplamiento con el núcleo de fósforo en *trans* con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{CP}} = 170\text{ Hz}$ (fig. 7).

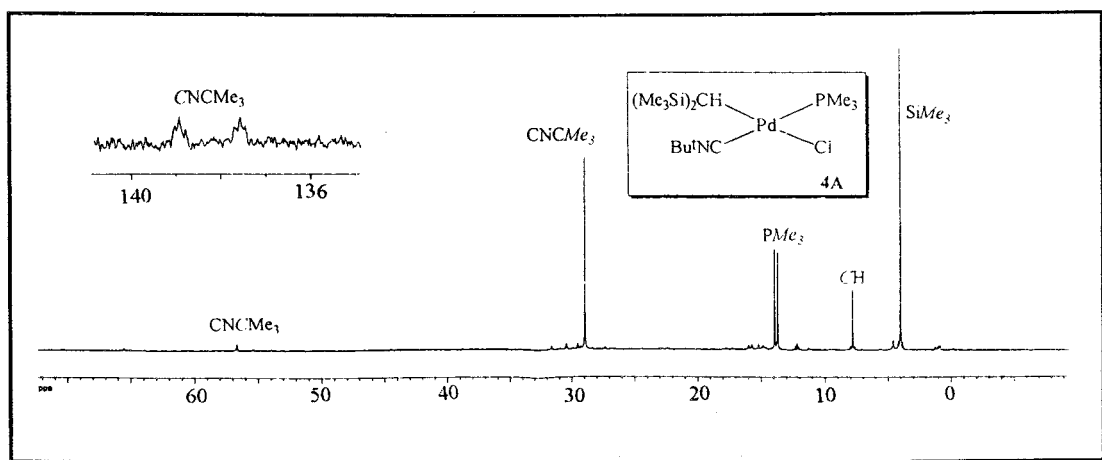


Figura 7. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto Pd[CH(SiMe₃)₂]Cl(PMe₃)(CNBu^t), **4A**, en C₆D₆.

Los intentos de inducir la inserción del CNBu^t en el enlace Pd-CH(SiMe₃)₂ de este compuesto mediante la adición de 1 equiv de CNBu^t o de PMe₃ sobre sus disoluciones sólo conducen a productos de descomposición.

Preparación del complejo $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{dmpe})$, **5A**

La adición a las disoluciones del compuesto **1A** de 1 equiv de 1,2-bis(dimetilfosfina)etano, dmpe, permite el aislamiento de un sólido cristalino de color blanco caracterizado como $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{dmpe})$, **5A** (ec. 21). Como otros compuestos ya descritos, el **5A** es inestable a la acción del aire tanto en disolución como en estado sólido. Es además poco soluble en éter de petróleo.

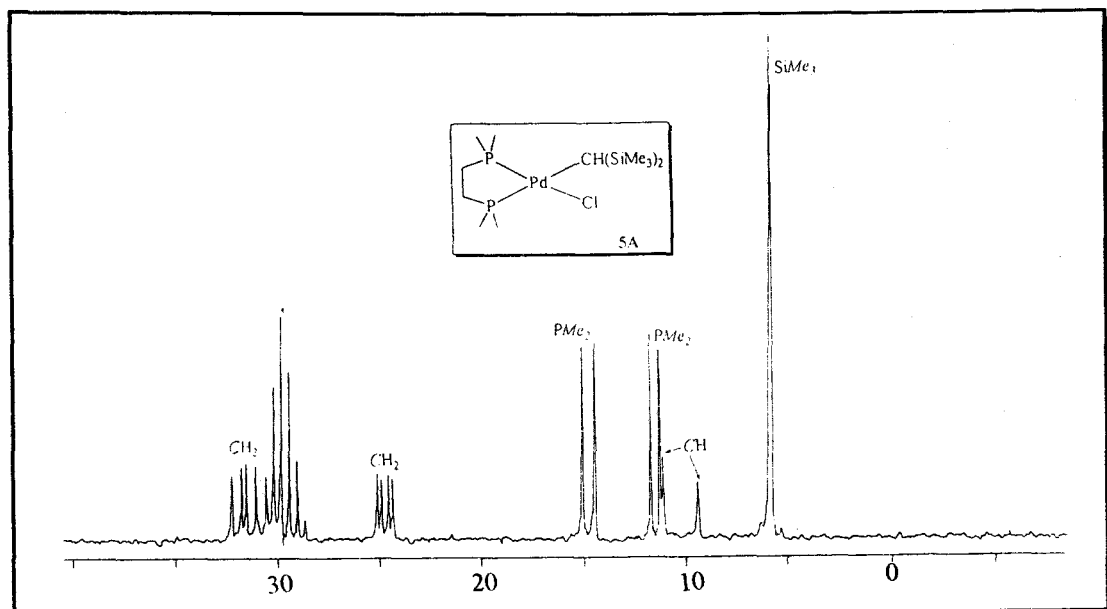
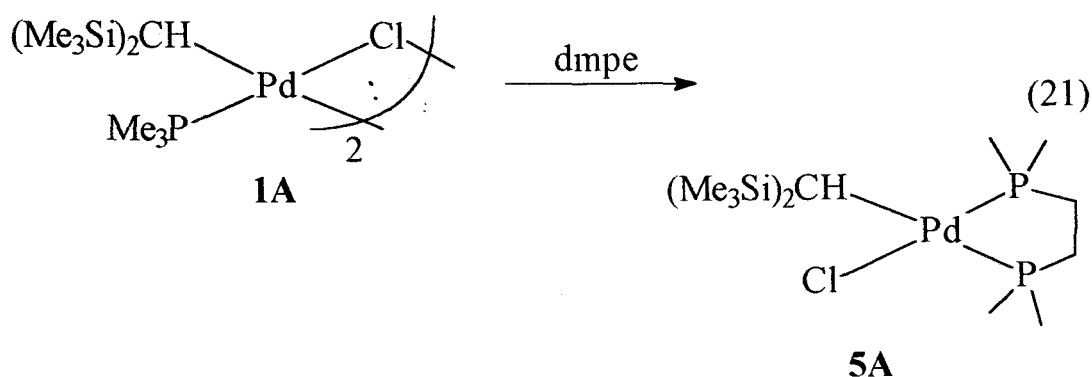


Figura 8. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{dmpe})$, **5A**, en CD_3COCD_3 .

Los datos analíticos y espectroscópicos correspondientes a esta sustancia están de acuerdo con la formulación propuesta. El átomo de C del grupo metínico, $\text{Pd}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, aparece como un doblete a δ 10.3 ppm en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (fig. 8), con un valor de $^2J_{\text{CP}}$ de

86 Hz, muy similar a la encontrada para el acoplamiento *trans* ^{13}C - ^{31}P en el derivado *cis*-Pd[CH(SiMe₃)₂]Cl(PMe₃)₂, **3A**. El acoplamiento *cis*- ^{13}C - ^{31}P debe ser muy pequeño en las especies **5A** y no se resuelve. Como se muestra en la figura 8 existe una gran similitud con los espectros del *cis*-**3A**.

Preparación del complejo Pd[CH(SiMe₃)₂]Cl(S₂COMe)(PMe₃), 6A

El compuesto Pd[CH(SiMe₃)₂]Cl(S₂COMe)(PMe₃), **6A** se obtiene mediante el desplazamiento del ligando haluro en el complejo **1A** por un xantato (ec. 22). El nuevo derivado **6A** se aísla como un sólido cristalino de color amarillo, estable, en estado sólido, a la acción del aire durante largos períodos de tiempo y soluble en los disolventes orgánicos habituales.

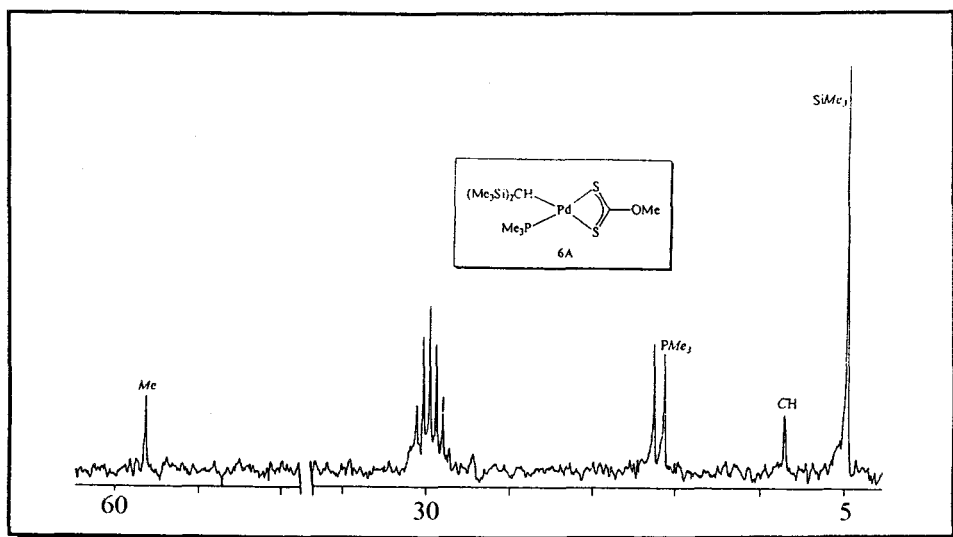
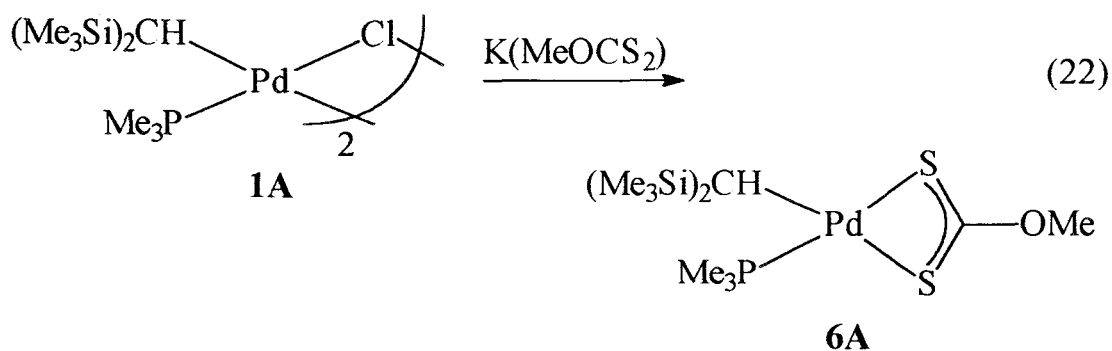
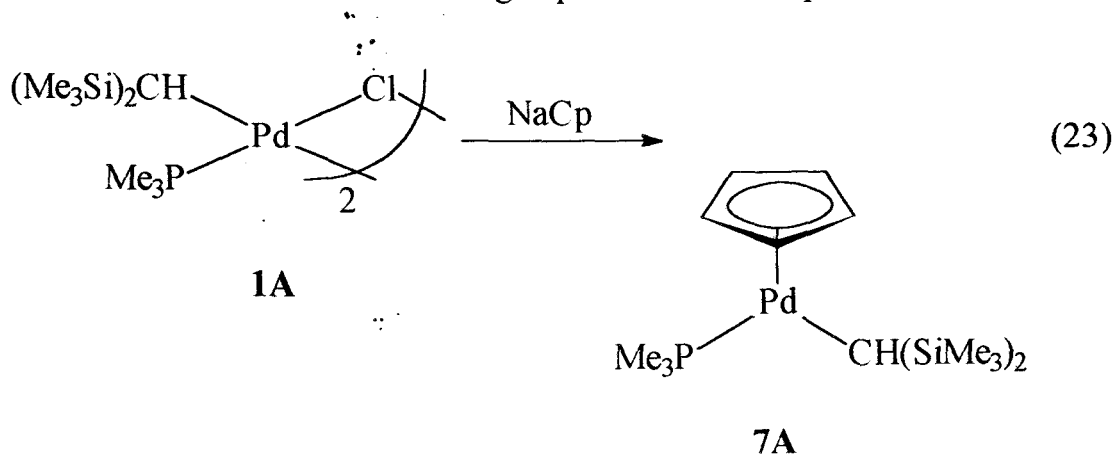


Figura 9. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto Pd[CH(SiMe₃)₂]Cl(S₂COMe)(PMe₃), **6A**, en CD₃COCD₃.

En el espectro de IR se observa 3 absorciones (1235, 1170 y 1040 cm^{-1}) asignables a la combinación de los modos normales de vibración $\nu_{\text{C}=\text{S}}$, $\nu_{\text{C}-\text{O}}$, $\nu_{\text{C}-\text{S}}$ y $\nu_{\text{O}-\text{R}}$ de los ligandos xantato.¹⁹ Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la formulación propuesta. Así por ejemplo, el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ que se reproduce en la figura 9 contiene, además de un singlete a 58.1 ppm, asignable al grupo *MeO* del xantato, las resonancias esperadas para un ligando PMe_3 y un grupo $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ en disposición mutuamente *cis*, como se deduce de la ausencia de acoplamiento apreciable entre el carbono metínico y el núcleo de ^{31}P .

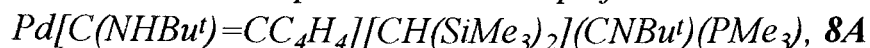
Preparación del complejo $\text{CpPd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)$, 7A

Cuando sobre una disolución del compuesto 1A se añade 1 equiv de NaCp , se forma el complejo $\text{CpPd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)$, 7A (ec. 23), que puede aislarse en forma de cristales de color rojo intenso por cristalización de sus disoluciones muy concentradas en éter de petróleo. La especie 7A es también estable, en estado sólido, a la acción del oxígeno y de la humedad atmosféricos durante largos períodos de tiempo.

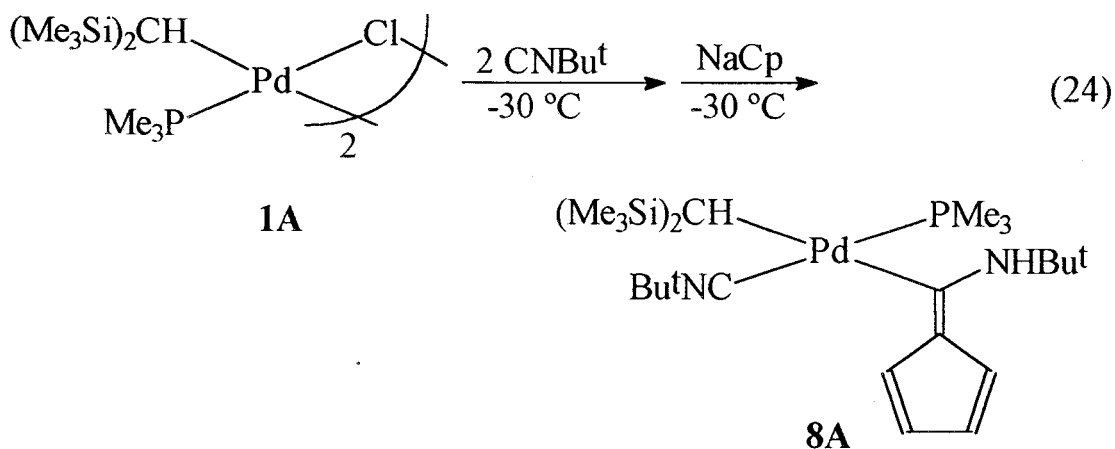


Una vez más se produce, como era de esperar, la rotura de la especie dímica, con formación de un monómero cuya estructura se puede deducir inequívocamente, de manera análoga a los casos anteriores, ya discutidos, a partir de los datos analíticos y espectroscópicos recogidos en las Tablas I-A, II-A y III-A.

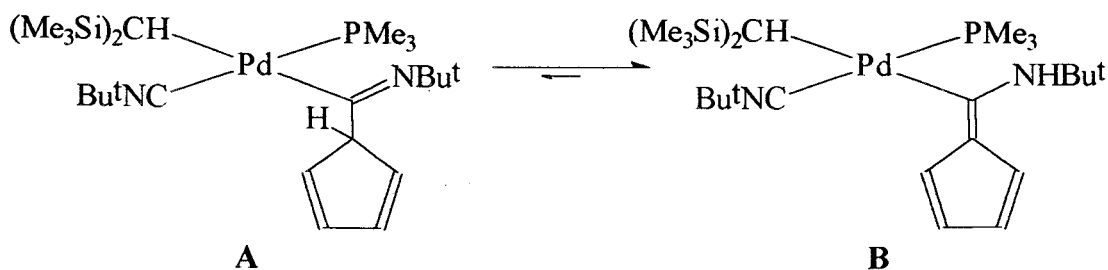
Preparación del complejo



La adición consecutiva de 2 equiv de CNBu^t y 1 equiv de NaCp sobre las disoluciones de **1A**, mantenidas a -30 °C, produce una disolución de la que se puede aislar, con rendimientos moderados (45%), el compuesto Pd[C(NH^tBu)=CC₄H₄][CH(SiMe₃)₂](CN^tBu)(PMe₃), **8A** (ec. 24), en forma de cristales blancos. El análisis mediante RMN de ¹H de las aguas madres revela la presencia en las mismas del compuesto CpPd[CH(SiMe₃)₂](PMe₃), **7A**, subproducto de la reacción anterior que aparece junto con una pequeña cantidad de productos de descomposición.



El complejo **8A** es sensible a la acción del aire tanto en estado sólido como en disolución. Al menos en un sentido formal, se le puede



Esquema III

considerar como procedente de la migración de un grupo $\eta^1\text{-Cp}$ a un ligando isonitrilo coordinado, con la subsiguiente tautomería desde la forma de imina, **A**, no detectada, a la de enamina, **B**, más estable (esquema III). Aunque en la bibliografía especializada se ha descrito una amplia variedad de iminoacilos $\eta^1\text{-}$ y $\eta^2\text{-}$,^{12, 20, 21} provenientes de la

emigración de grupos alquilo o arilo de naturaleza muy diversa hacia ligandos isonitrilo, no parece que existan productos derivados de la inserción formal de un isonitrilo en un enlace M-ciclopentadienilo, a pesar de que estos últimos ligandos se coordinan con frecuencia en el modo η^1 .²² Los datos analíticos y la aplicación de la regla del número atómico efectivo estarían de acuerdo con una estructura de tipo A, pero los datos espectroscópicos indican que el complejo existe en la forma tautomérica B. Así el espectro de IR contiene una absorción débil sobre 3322 cm^{-1} , indicativa de la presencia de un enlace N-H, cuya existencia se confirma mediante la observación de una señal de resonancia ancha, a 6.94 ppm, en el espectro de ^1H (fig. 10). Como se muestra en la figura 11, el espectro de

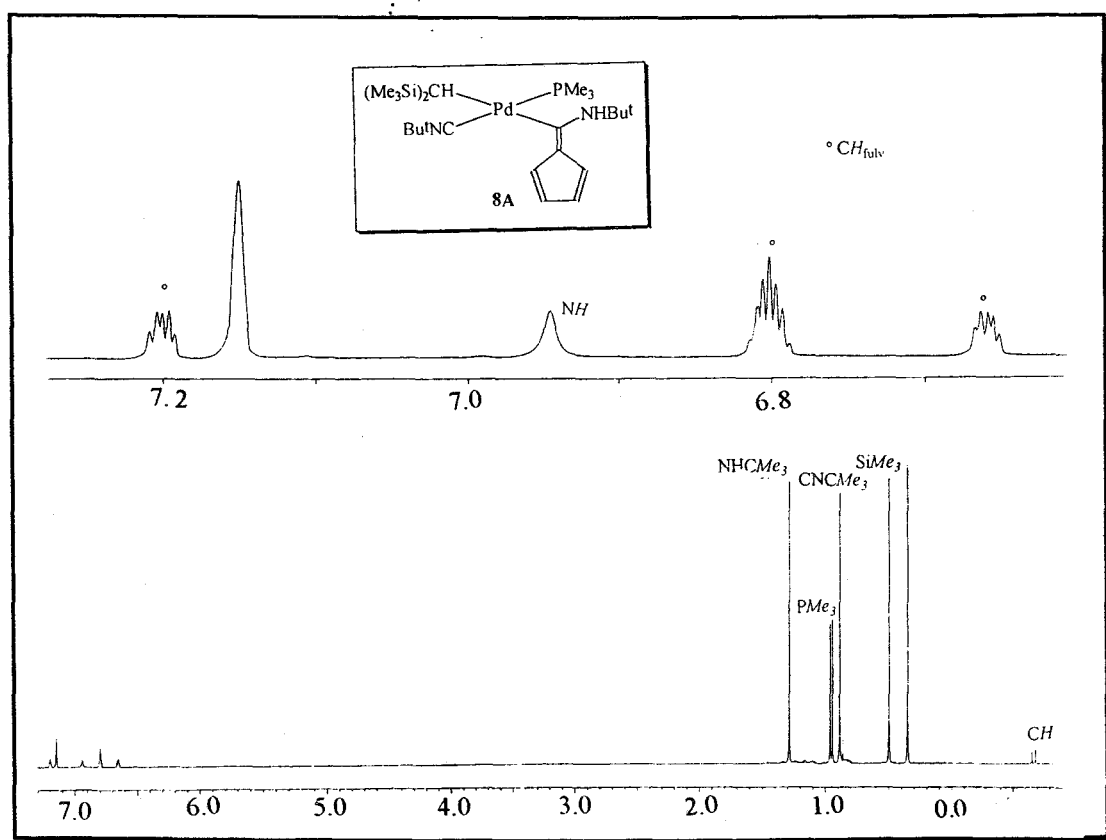


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{Pd}[\text{C}(\text{NHBu}^t)=\text{CC}_4\text{H}_4][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)$, **8A**, en C_6D_6 .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ es particularmente informativo. El átomo de carbono metínico del grupo alquilo resuena a campo alto ($\delta = 0.5$ ppm, d, $^2J_{\text{CP}} = 5$ Hz), mientras que el del isonitrilo terminal Pd-CN Bu^t aparece como un doblete de señales anchas a 139.1 ppm. Al igual que para el derivado **4A**, el fuerte acoplamiento ^{13}C - ^{31}P de 154 Hz es indicativo de una disposición

mutuamente *trans* de los ligandos CNBu^t y PMe₃. El átomo de carbono

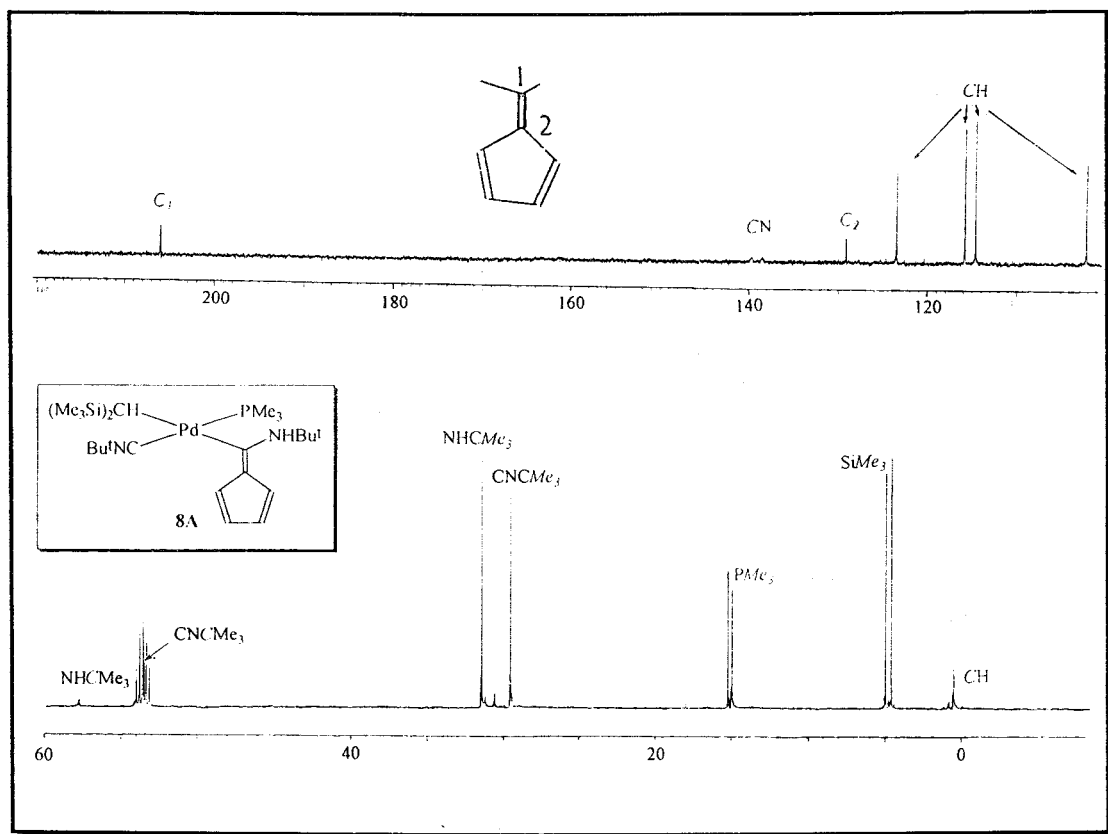
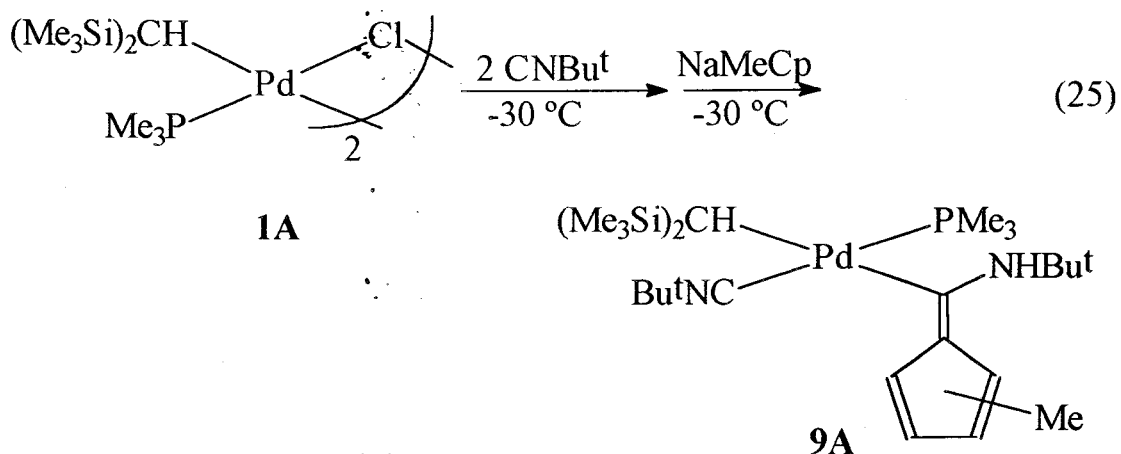
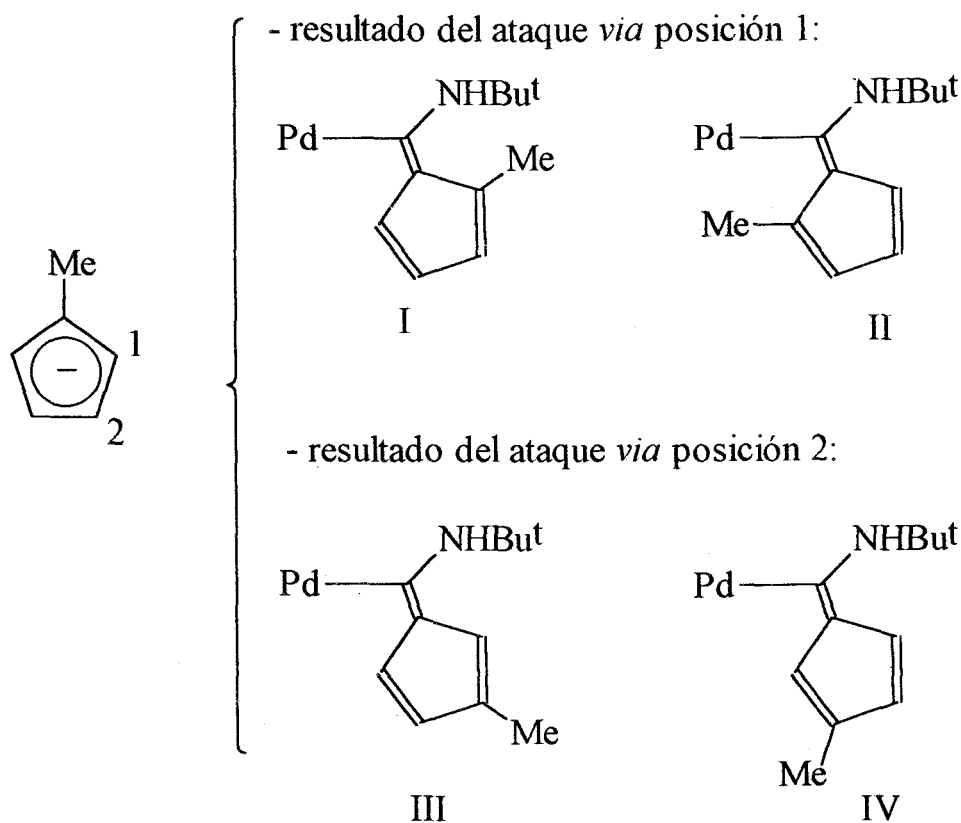


Figura 11. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{Pd}[\text{C}(\text{NHBut})=\text{CC}_4\text{H}_4][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)$, **8A**, en CD_2Cl_2 .

unido al de Pd en la agrupación enamina aparece a campo bajo (δ 206.0, d, $^2J_{\text{CP}} = 9$ Hz), mientras que las resonancias de los cinco átomos de carbono no equivalentes del fragmento de C_5H_5 original aparecen entre 102 y 129 ppm.



Si en la reacción de síntesis se utilizan otros derivados de ciclopentadienilo, se pueden obtener complejos análogos. De esta manera se obtiene el derivado de metilciclopentadienilo 9A (ec. 25), aunque, como es de esperar por la presencia del sustituyente Me el resultado es una mezcla de esteroisómeros que tiene su origen no sólo en la existencia de dos posiciones de ataque del anión MeC_5H_4^- sino también en la orientación final que adopte en el espacio la especie fulvénica una vez formada. La disolución obtenida en la reacción, que contiene la



Esquema IV

mezcla de isómeros se ha investigado por espectroscopía de RMN de ^1H y de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En el esquema IV se representan las cuatro estructura diferentes que pueden obtenerse, según que el ataque se produzca en la posición 1 ó en la 2; y dependiendo además de la orientación del fragmento fulvénico.

El enfriamiento de las disoluciones que contiene los isómeros de 9A en éter de petróleo induce la cristalización mayoritaria de uno de ellos, que posee la estructura I, según se deduce del análisis de los datos espectroscópicos que se discutirán a continuación.

La figura 12 muestra el espectro de RMN de ^1H que es, como puede observarse, muy similar al de 8A. Cabe destacar la aparición en ambos de dos singletes correspondientes a los grupos SiMe_3 , inequivalentes con consecuencia del giro restringido del grupo alquilo alrededor del enlace $\text{Pd}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. En la zona aromática se observan, lógicamente, tres multipletes, correspondientes a los grupos CH del fragmento fulvénico.

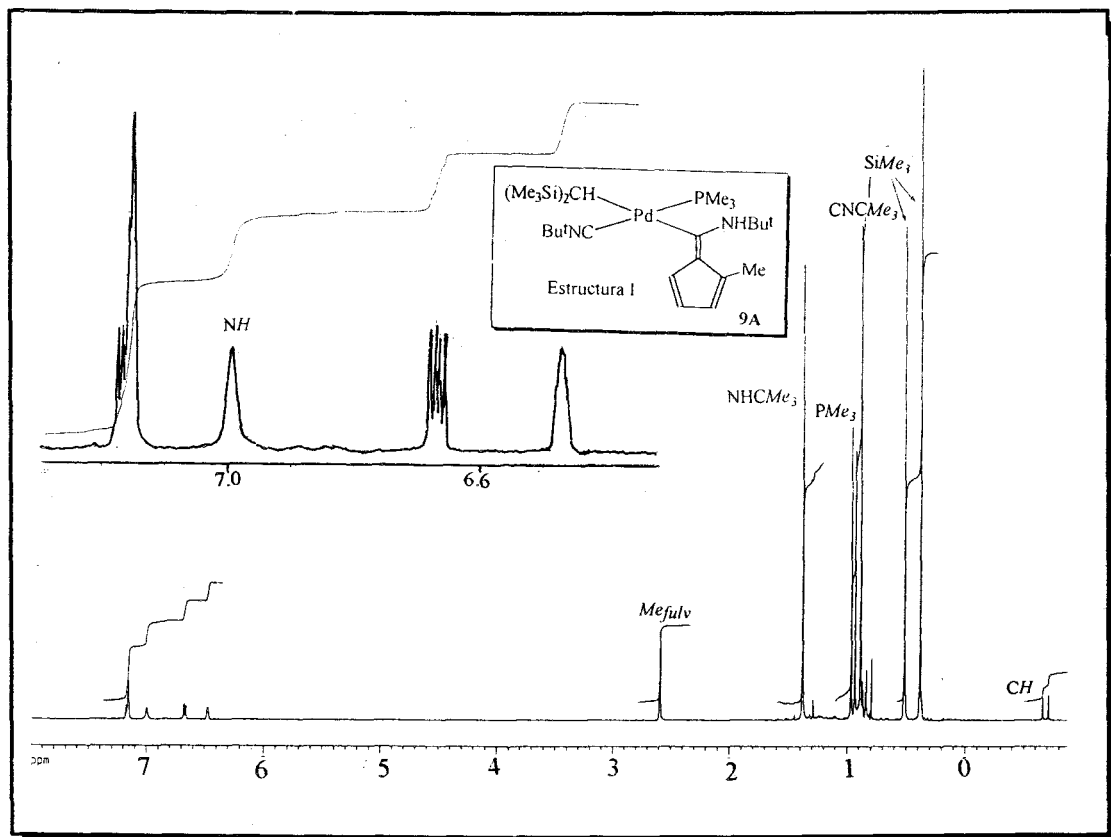


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $\text{Pd}[\text{C}(\text{NHCMe}_3)=\text{CC}_3\text{H}_4\text{Me}][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{CNBu}^t)(\text{PMe}_3)$, 9A (isómero I), en C_6D_6 .

La completa caracterización del estereoisómero aislado se ha realizado con la ayuda de experimentos de NOE. Como se muestra en la figura 13, la irradiación de los protones del grupo metilo del anillo produce NOE en el protón a 6.47 ppm, H_c , también en el unido al átomo de N (δ 6.99 ppm), lo que indica su proximidad en el espacio. Al irradiar H_c ó H_a (δ 7.16 ppm) se observa NOE en el tercer protón, H_b (a δ 6.66 ppm), lo que indica que se encuentra entre los primeros.

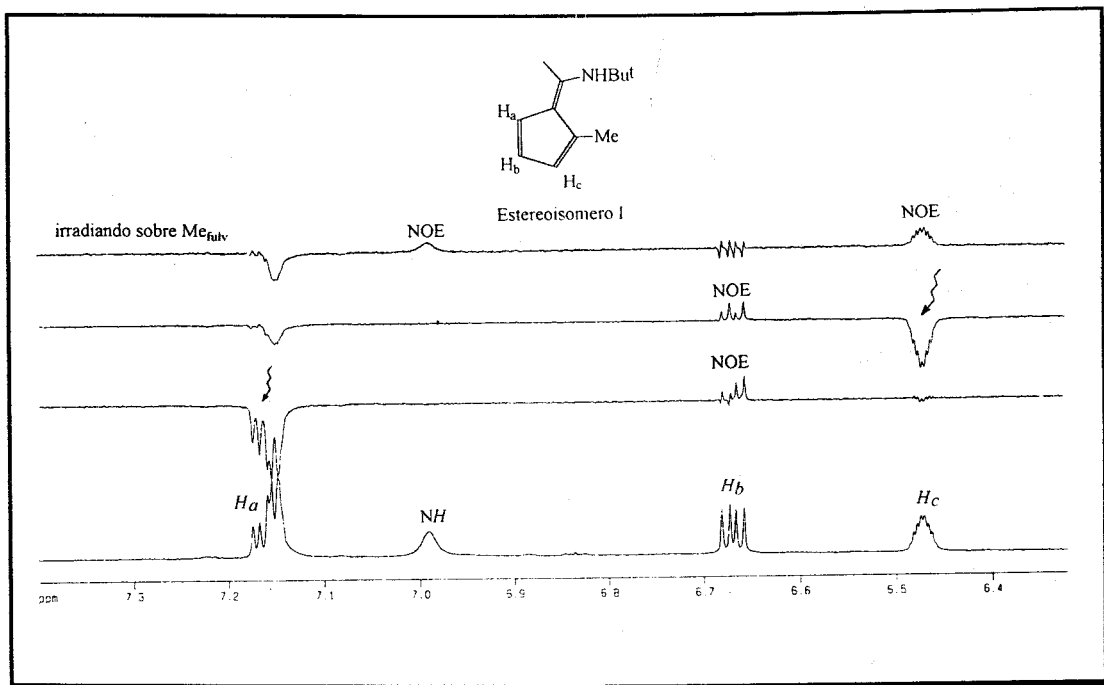


Figura 13. Experimentos NOE realizados para el estereoisómero aislado I.

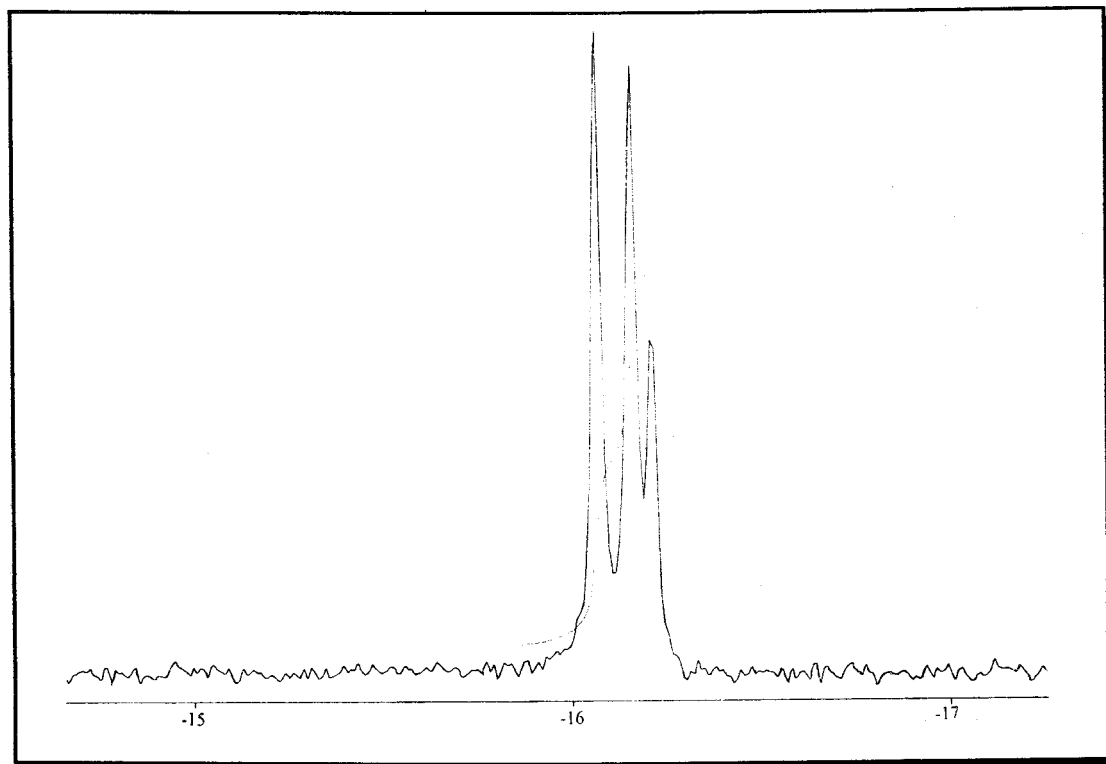


Figura 14. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los estereoisómeros obtenidos en la síntesis de 9A.

Una vez determinada la geometría de este estereoisómero, que se aísla por cristalización, y asignadas todas sus señales de RMN, se puede estudiar con mayor facilidad la composición de la mezcla obtenida en la reacción. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ revela la presencia de tres estereoisómeros de los cuatro posibles, uno de los cuales es el I (fig. 14). Los datos de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento no son suficientes para discernir entre las otras tres estructuras restantes, pero, como en el caso ya discutido, los experimentos de NOE son concluyentes (fig. 15). Una vez asignadas las señales que corresponden a I, se observa que la irradiación de los grupos metilo de los fragmentos de fulveno produce NOE en cada caso en dos protones vecinos pero no en el grupo NH. Ello indica que se trata de las especies de estructura III y IV, ya que para II, sólo se observaría NOE en uno de los tres protones del anillo fulvénico. Estos estereoisómeros se forman en diferente proporción y el hecho de que los desplazamientos químicos de los protones H_a y H_b en la especie más abundante sean próximos a los del isómero I permite sugerir que la especie III se produce en mayor proporción que la IV.

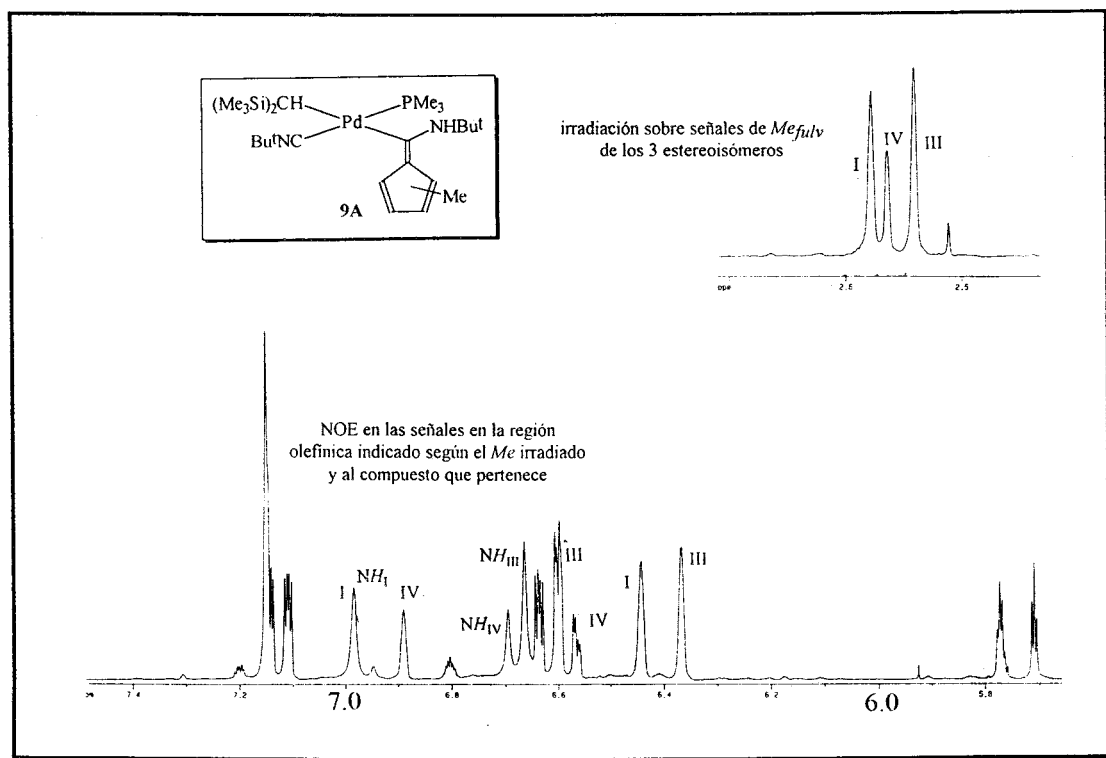


Figura 15. Experimentos NOE realizados para la mezcla de los estereoisómeros **9A**.

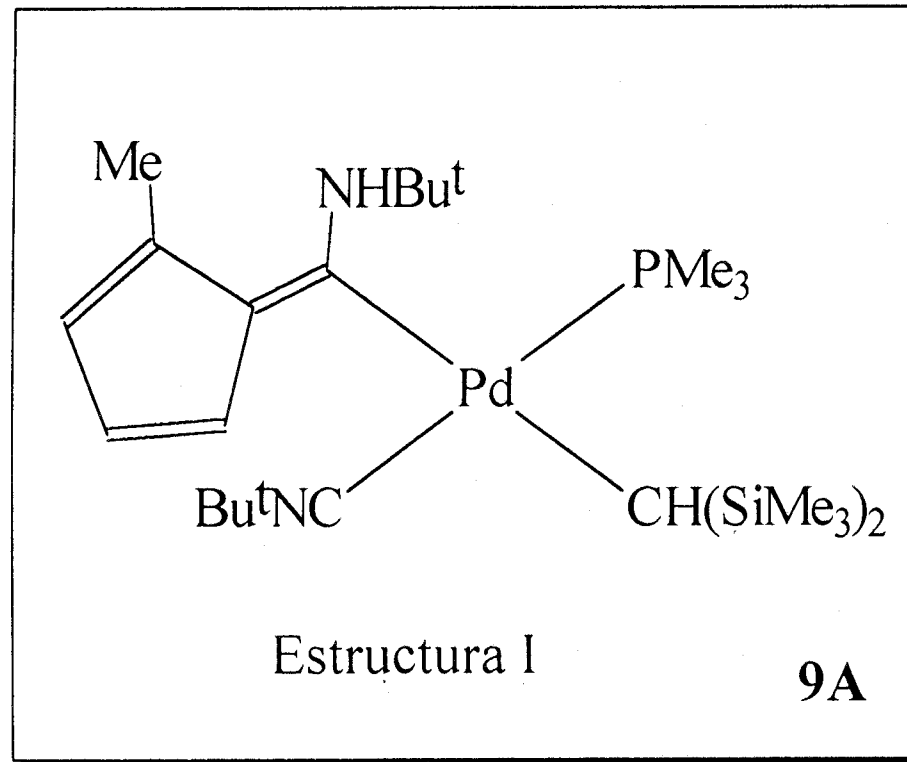
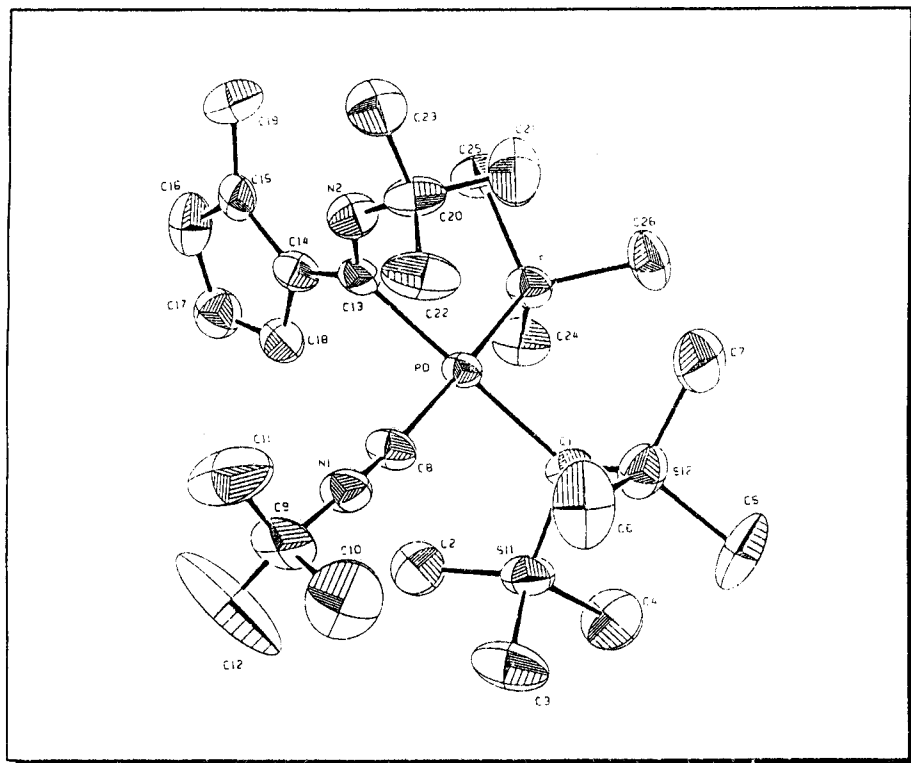


Figura 16. Estructura molecular del estereoisómero aislado I de 9A.

Los cristales del compuesto **9A** que se obtienen desde sus disoluciones en éter de petróleo se pueden recrystalizar utilizando 1,2-dimetoxietano, com disolvente, en forma de monocristales aptos para un estudio de difracción de rayos X. En la figura 17 se muestran los resultados obtenidos en forma de perspectiva ORTEP. Como puede observarse, el centro metálico se sitúa en un entorno plano-cuadrado distorsionado, en el que el átomo de carbono de isonitrilo, C(8), muestra la desviación más grande (0.28 Å) con respecto al plano definido por los átomos Pd, P, C(1), C(8) y C(13). La unidad fulvénica es plana y casi perpendicular al plano de coordinación del Pd (ángulo diédrico de 80.77 °), posiblemente para reducir las interacciones estéricas adversas. El enlace Pd-C(1) de 2.17 Å es algo más largo que el Pd-C(13) debido a la diferencia en la hibridación de los átomos de carbono en ambas situaciones. La última longitud esta dentro del rango habitualmente encontrado para los enlaces Pd-C(sp²).²⁴ Las distancias de enlace dentro de la unidad de fulveno son similares a la determinadas en H₄C₄C=C(H)NMe₂.²⁵

Cabe mencionar finalmente que, como es de esperar, el derivado de fulveno **8A** se obtiene también por adición sucesiva de un equiv de CNBu^t y 1 equiv de NaCp a las disoluciones de la especie Pd[CH(SiMe₃)₂]Cl(PMe₃)(CNBu^t), **4A**, mientras que la adición de 2 equiv de CNBu^t al derivado de Cp, CpPd[CH(SiMe₃)₂](PMe₃), **7A**, no produce el complejo **8A**, ni siquiera a altas temperaturas (alrededor de 80 °C).

I.4. BIBLIOGRAFÍA

1. Maitlis, P. M. *The Organic Chemistry of Palladium*. Academic Press. New York, 1971, vol 2, cap 38.
2. Calvin, G.; Coates, G. E. *J. Chem. Soc. A* 1960, 2008.
3. Maitlis, P. M.; Espinet, P.; Russel, M. J. H. in *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Pergamon Press: Oxford, 1982; Vol 6.
4. Miki, K.; Yoshida, G.; Kai, Y.; Yasuoka, N.; Kasai, N. *J. Organomet. Chem.* 1978, 149, 195.
5. (a) Usón, R.; Forniés, J.; Espinet, P.; Navarro, R.; Martínez, F.; Tomás, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 789; (b) Usón, R.; Forniés, J.; Martínez, F.; Tomás, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1980, 888.
6. (a) Klabunde, K. J.; Low, J. Y. F. *J. Organomet. Chem.* 1973, 51, C33; (b) Klabunde, K. J.; Low, J. Y. F.; Hefner, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 1984; (c) Klabunde, K. J.; Low, J. Y. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 7674; (d) Klabunde, K. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1977, 14, 287.
7. Chatt, J.; Vallarino, L. M.; Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc. A* 1957, 2496.
8. Cope, A. C.; Siekman, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 3272.
9. (a) Coronas, J. M.; Sales, J. *J. Organomet. Chem.* 1975, 94, 107; (b) Ceder, R.; Granell, J.; Müller, G.; Rossell, O.; Sales, J. *J. Organomet. Chem.* 1979, 174, 115; (c) Oehme, G.; Roeber, K. C.; Pracejus, H. *J. Organomet. Chem.* 1976, 105, 127; (d) Usón, R.; Forniés, J.; Navarro, R.; García, M. P.; Bergareche, B. *Inorg. Chim. Acta* 1977, 25, 269.
10. Otsuka, S.; Nakamura, A.; Yoshida, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 7196.

11. (a) Yamamoto, Y.; Yamazaki, H.; Hagihara, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, 41, 532; (b) Yamamoto, Y.; Yamazaki, H.; Hagihara, N. *J. Organomet. Chem.*, **1969**, 10, 189.
12. Bonati, F.; Minghetti, G. *Inorg. Chim. Acta*, **1974**, 9, 95.
13. Fehlhammer, W. P.; Bartel, K.; Schmidt, H. *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 97, C61.
14. Belderrain, T. R.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Sernau, V.; Carmona, E.; Gutiérrez, E.; Monge, A. *Polyhedron*, **en prensa**.
15. (a) Usón, R.; Forniés, J.; Martínez, F. *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 132, 429; (b) Anderson, G. K. *Organometallics*, **1983**, 2, 665; (c) Hayashi, Y.; Isobe, K.; Nakamura, Y.; Okaya, S. *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 310, 127; (d) Usón, R.; Forniés, J.; Espinet, P.; Lalinde, E.; Jones, D. G.; Sheldrick, G. M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 2389.
16. (a) Yamamoto, A. *Organotransition Metal Chemistry*, Ed. Wiley-Interscience, **1986**, 199; (b) Atwood, J. D. *Inorganic and Organometallic Reactions Mechanism*, Brooks/Cole Publishing Company, California, **1985**, 67; (c) Twigg, M. V. *Mechanism of Inorganic and Organometallic Reactions*, Plenum Press, New York&London, **1988**, vol. 5, 131; (d) Verstuyft, A. W.; Nelson, J. H. *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 1501; (e) Redfield, D. A.; Cary, L. W.; Nelson, J. H. *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 50; (f) Verstuyft, A. W.; Cary, L. W.; Nelson, J. H. *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 3161.
17. den Haan, K. H.; de Beer, J. L.; Teuben, J. H.; Spek, A. L.; Kojic-Prodic, B.; Hays, G. R.; Huis, R. *Organometallics*, **1986**, 5, 1726.
18. (a) Usón, R.; Forniés, J.; Espinet, P.; Pueyo, L.; Lalinde, E. *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 299, 251; (b) Usón, R.; Forniés, J.; Espinet, P.; Lalinde, E. *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 220, 393.
19. Coucouvanis, D. *Progres. Inorg. Chem.*, **1979**, 26, 301.

20. (a) Treichel, P. M. *Adv. Organomet. Chem.*, **1973**, *11*, 21; (b) Singleton, E.; Oosthuizen, H. E. *Adv. Organomet. Chem.*, **1983**, *22*, 209; (c) Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Coord. Chem. Rev.*, **1972**, *8*, 225; (d) Crociani, B. *Reactions of Coordinated Ligands*, Braterman P., Plenum Press, New York, **1986**, 553; (e) Durfee, L. D.; Rothwell, I. P. *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 1059.
21. (a) Otsuka, S.; Nakamura, A.; Yoshida, T.; Naruto, M.; Ataka, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 3180; (b) Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 438; (c) Aoki, K.; Yamamoto, Y. *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 48; (d) Bellachiona, G.; Gardaci, G.; Zanazzi, P. *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 84.
22. O'Connor, J. M.; Casey, C. P. *Chem. Rev.*, **1987**, *87*, 307. Como ejemplo muy reciente, véase también Cross, R. J.; Farrupia, L. J.; Kuma, K. E. A. *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *471*, 273.
23. (a) O'Hare, D. *Organometallics*, **1987**, *6*, 1766; (b) Anderson, G. K. *Organometallics*, **1986**, *5*, 1903; (c) Hill, M. N. S.; Johnson, B. F. G.; Keating, T.; Lewis, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 1197.
24. (a) Onitsuka, K.; Ogawa, H.; Joh, T.; Takahashi, S.; Yamamoto, Y.; Yamazaki, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1531; (b) Veya, P.; Floriani, C.; Chiesa-Villa, A.; Rizzoli, C. *Organometallics*, **1993**, *12*, 4899.
25. Ammon, H. U., *Acta Crystallogr. Sect B*, **1974**, *B30*, 1731.

II. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN Y ORGANOMETÁLICOS DE Ni(II)

II.1. INTRODUCCIÓN

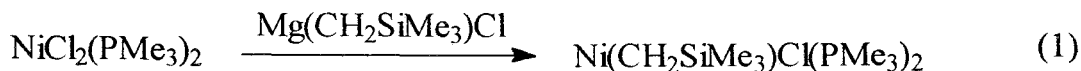
En este capítulo se estudian diversos compuestos de coordinación y organometálicos de Ni(II) que pueden distribuirse en dos subapartados bien diferenciados. En el primero de ellos se describen los derivados alquílicos de fórmula general $L_nNi(CH_2-X)$, es decir, compuestos que presentan una función orgánica en la posición β de la cadena hidrocarbonada, y que se encuentran además estabilizados por ligandos PMe_3 . El segundo apartado, más breve, incluye diversos compuestos paramagnéticos de Ni(II) con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato, en los que existe una interacción poco usual, de tipo $Ni \cdots H-B$.

II.1.1. Derivados alquílicos de Ni(II) funcionalizados en la posición β

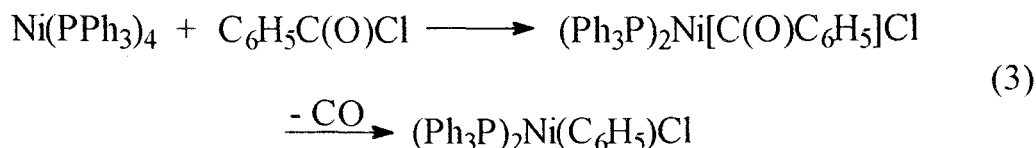
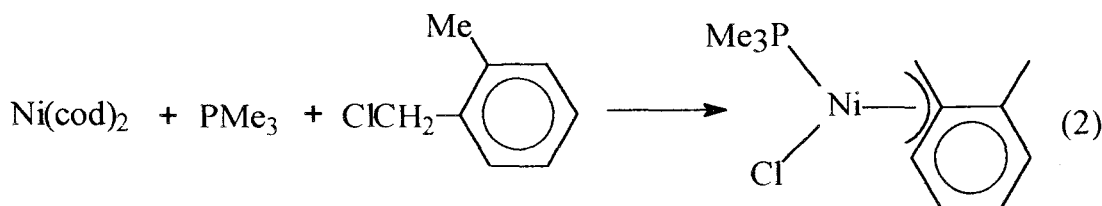
Los alquilos de los metales de transición de composición $L_nM(CH_2-X)$, en los cuales el grupo alquilo contiene un función orgánica en la posición β , del tipo $X = C(O)R, CO_2R, CN, CH=CH_2, \text{haluro}, OR, SR, SiR_3$, han sido objeto de numerosos estudios en Química Organometálica. Ello se debe, en parte, a la importante influencia que los sustituyentes en β en las cadenas alquílicas ejercen sobre la fuerza y la reactividad de los enlaces M-C.¹ Además, los compuestos de este tipo se han utilizado en una gran variedad de áreas de investigación: generación de especies carbénicas reactivas,² $M=CH_2^+$, estabilización cinética de los enlaces M-C³ (frente a la descomposición, eliminación de hidrógeno, inserción de CO, etc), reacciones de condensación aldólica,^{4,5} etc.

II.1.1.1. Métodos de Síntesis

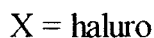
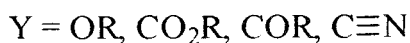
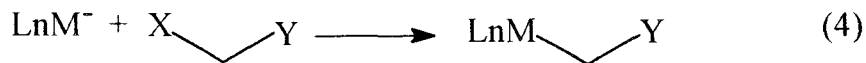
El método más común para la síntesis de los alquilos y arilos de Ni, que contienen ligandos estabilizadores de tipo fosfina o similar, consiste en la reacción de los haluros correspondientes con diversos reactivos de alquilación, tales como los compuestos de Grignard, los derivados de organolitio, etc⁶ (ec. 1). Sin embargo, esta vía de síntesis resulta inadecuada para los compuestos con cadenas funcionalizadas debido a la imposibilidad de preparar los agentes alquilantes.



Un procedimiento alternativo, que constituye además uno de los métodos más importantes para la preparación de monoalquilos o monoacilos de Ni(II), consiste en la reacción de adición, o sustitución, oxidante a un compuesto de Ni(0) de composición adecuada. Esta ruta de síntesis se ha empleado con éxito en los trabajos que se describen en esta Memoria. Los reactivos más utilizados son el bis(1,5-ciclooctadieno)níquel(0), $\text{Ni}(\text{cod})_2^7$, en presencia de ligandos fosfinas o similares, y los complejos $\text{Ni}(\text{PR}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4$, $\text{NiL}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$, etc (ecs. 2 y 3).

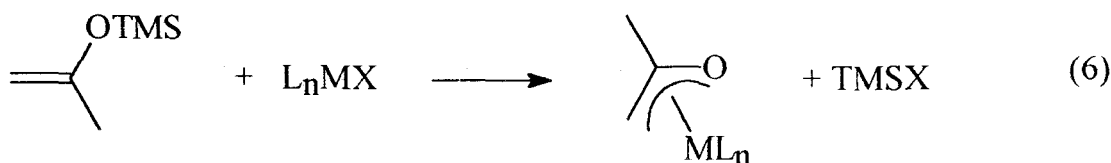
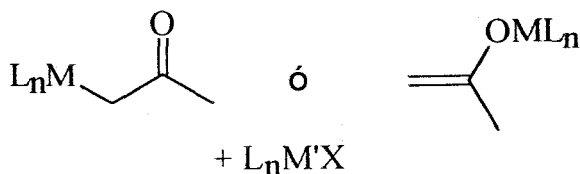
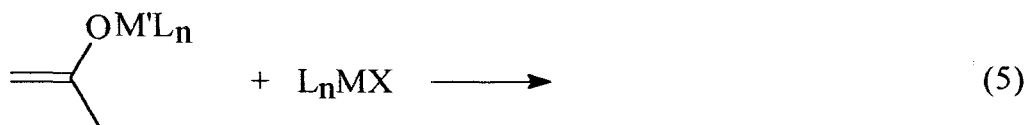


Otra vía de síntesis de estos derivados alquílicos funcionalizados se basa en la sustitución nucleofílica de un haluro en la posición α de la cadena por un anión metálico⁸ (ec. 4).



En el caso particular de los enolatos derivados existen, además, otras rutas: (i) interacción de un complejo metálico que contienen un

ligando haluro con un enolato de un metal de los grupos principales (ec. 5); (ii) acción de un enolsilano sobre un cloruro o alcóxido metálicos⁵ (ec. 6).

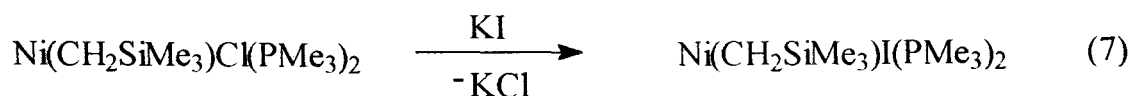


II.1.1.2. Reactividad de los alquilos de níquel

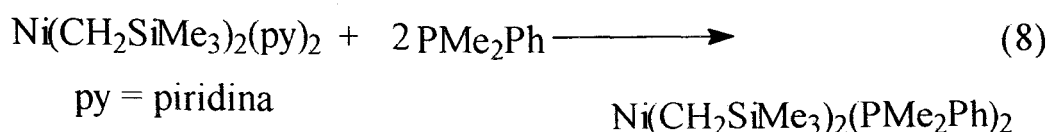
Las reacciones que experimentan los alquilos de níquel de composición Ni(R)X(L)_2 , se pueden dividir en 3 grandes grupos:

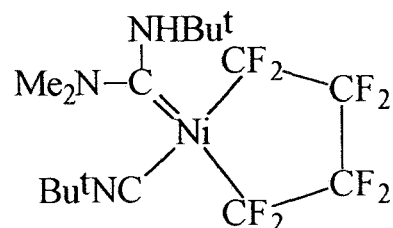
(a) *Reacciones en las que el enlace Ni-C permanece inalterado*

Dentro de este primer grupo se incluyen las reacciones de metátesis, es decir, aquellos procesos en los que el ligando X se sustituye por otro de características electrónicas similares⁹ (ec. 7), así como



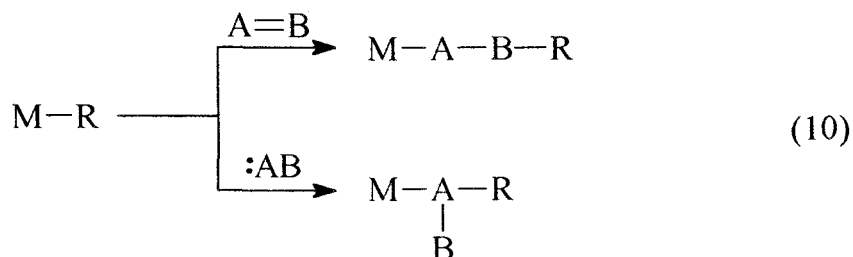
las de desplazamiento de los coligandos¹⁰ (ec. 8) o las de transformación de ligandos coordinados sin alteración en los enlaces Ni-C¹⁰ (ec. 9).





(b) *Formación de un nuevo enlace M-C*

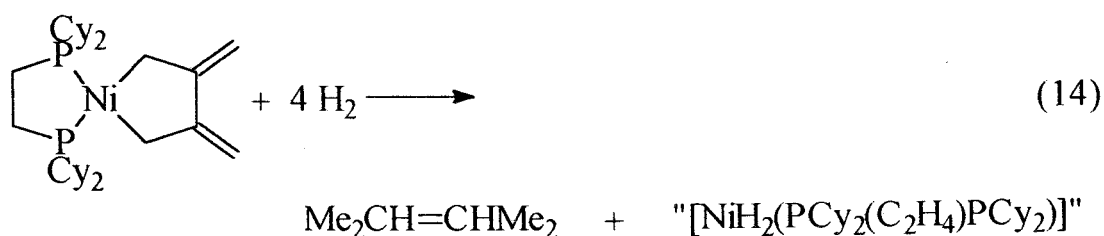
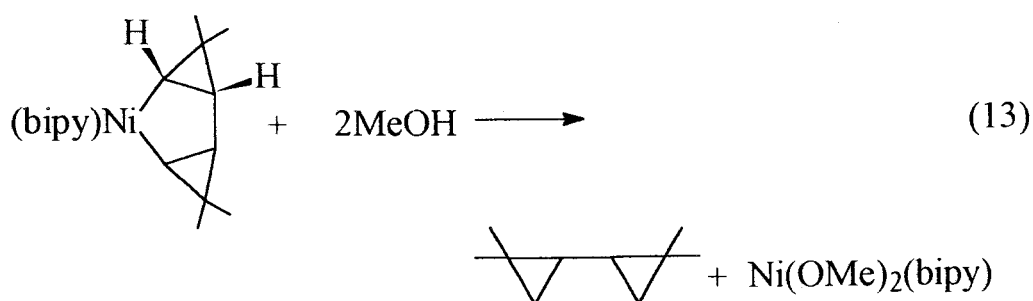
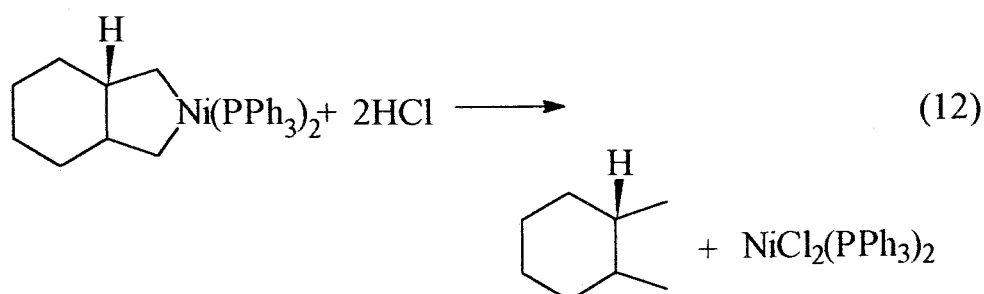
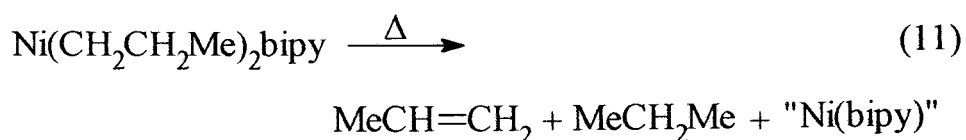
La mayoría de las reacciones incluidas en este grupo implican la formación de un nuevo enlace Ni-C por inserción de una molécula insaturada en un enlace Ni-C preexistente. La reacción de inserción se puede expresar como se representa en la ecuación 10, donde A=B puede



ser una olefina, $>\text{C}=\text{C}<$, o una acetileno, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, y la especie :AB puede ser CO, CNR o un ligando carbeno :CR₂.

(c) *Desplazamiento del grupo alquílico*

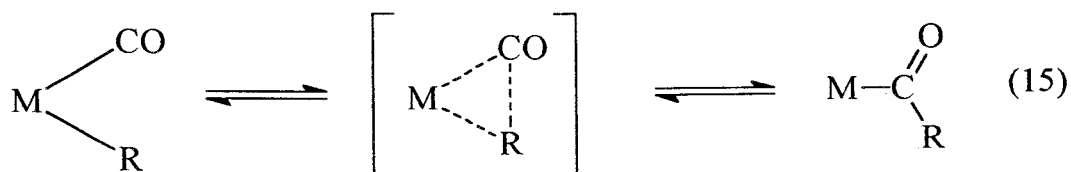
Este tipo de reacciones se ha usado con frecuencia para determinar la naturaleza de los grupos orgánicos enlazados al metal. Este grupo está constituido por: (i) la termólisis (ec. 11), que a menudo conlleva la formación de una mezcla de productos de acoplamiento reductor, la transferencia de hidrógeno en β , y la ruptura homolítica; (ii) la protólisis, que se lleva a cabo mediante la adición de ácidos inorgánicos, ésteres del ácido malónico, silanos, agua, alcoholes, etc (ec. 12); (iii) la hidrogenación, que puede ser autocatalítica en el caso del níquel, o llevarse a cabo en presencia de cantidades catalíticas de níquel Raney o Ni(cod)₂ (ec. 13); (iv) la eliminación reductora inducida por otros ligandos, como fosfina, monóxido de carbono o alquenos (ec. 14).



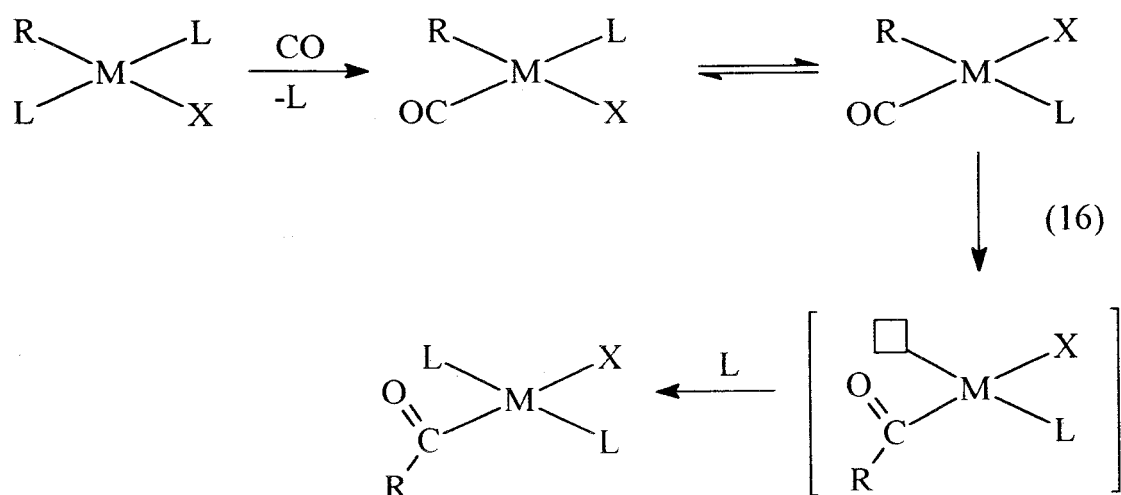
II.1.1.3. Reacciones de Inserción de CO

La inserción del monóxido de carbono en los enlaces metal-carbono es una de las reacciones de mayor importancia en la Química Organometálica, conociéndose en la actualidad ejemplos de la misma para la casi totalidad de los elementos de transición.

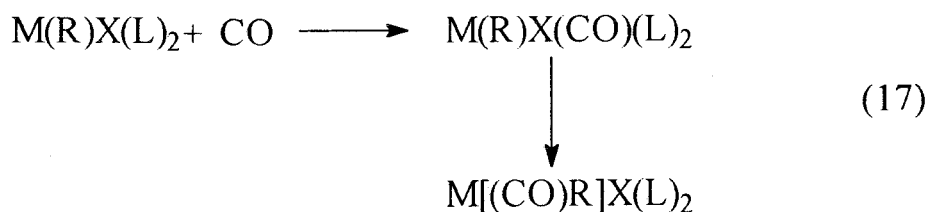
Probablemente, la reacción transcurre mediante un mecanismo concertado que requiere la disposición mutuamente cis del grupo alquilo y el CO, con posterior emigración del primero hacia el último (ec. 15). Si la disposición de ambos ligandos no es la adecuada, la inserción requiere la previa isomerización.



La carbonilación de los complejos plano-cuadrados del tipo $M(R)X(L)_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) se ha investigado con profundidad. En los primeros estudios realizados se propuso que dicho proceso transcurriría a través de especies intermedias pentacoordinadas, $M(R)X(\text{CO})(L)_2$, siendo, pues, necesaria la coordinación previa de la molécula de CO al metal. Sin embargo, los estudios realizados con posterioridad por Garrou y Heck¹² pusieron de manifiesto que la situación es más complicada. Además de la posibilidad anterior, existe una ruta alternativa que transcurre a través de un complejo en forma de T, de 14 electrones, procedente de un derivado planocuadrado $M(R)X(\text{CO})(L)$, formado por desplazamiento de un ligando L por una molécula de CO en el complejo de partida (ec. 16).



Esta ruta se favorece cuando L es una fosfina terciaria poco básica,



fácilmente desplazable por el CO. Con fosfinas más básicas predomina el mecanismo que implica a las especies pentacoordinadas (ec. 17).¹³

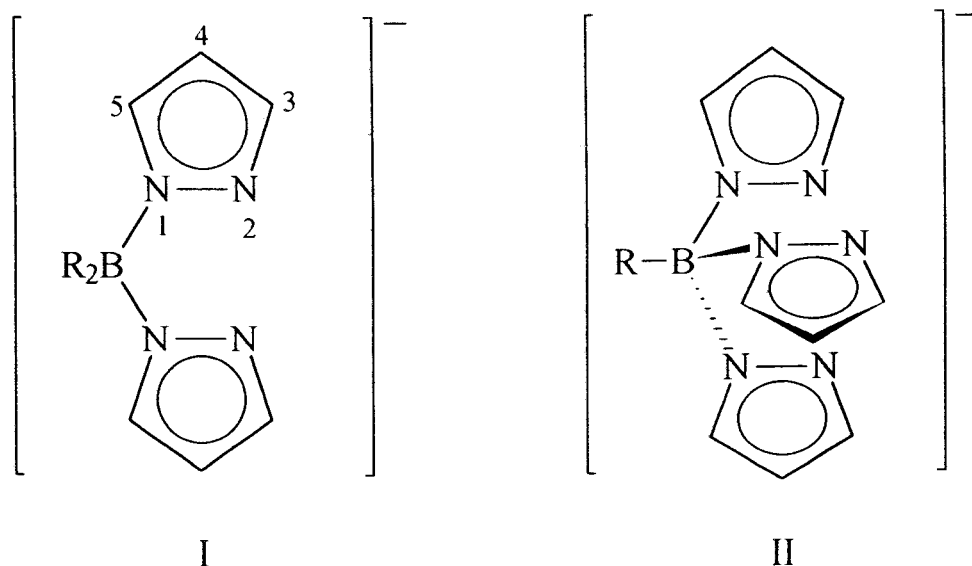
Las reacciones de carbonilación de los complejos que contienen agrupaciones M-CH₂OR y M-CH₂CO₂R se usan con frecuencia para la preparación de productos orgánicos. Se sabe que la presencia de un sustituyente polar en posición α en la cadena alquímica aumenta la estabilidad cinética de los enlaces M-C frente a la inserción,^{3,14} pero a pesar de ello se conocen algunos ejemplos en los que se ha conseguido la carbonilación de los sistemas M-CH₂OR.¹⁵ Para los alcóxicarbonilmetil-derivados el proceso resulta más difícil,^{8,16} y requiere la presencia adicional de un agente oxidante¹⁷ o de un ligando adecuado.⁸

II.1.2. Complejos de Ni(II) con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato

II.1.2.1. Características estructurales y preparación de los ligandos poli(pirazolil)borato

Entre los diferentes tipos de derivados de pirazol que se conocen en la actualidad, los ligandos poli(pirazolil)borato constituyen el grupo de uso más extendido.¹⁸ Se trata de ligandos aniónicos polidentados de fórmula general $[R_nB(pz)_{4-n}]^-$ (R es un átomo de H o un radical orgánico; pz es un grupo 1-pirazolilo y n está comprendido entre 0 y 2).

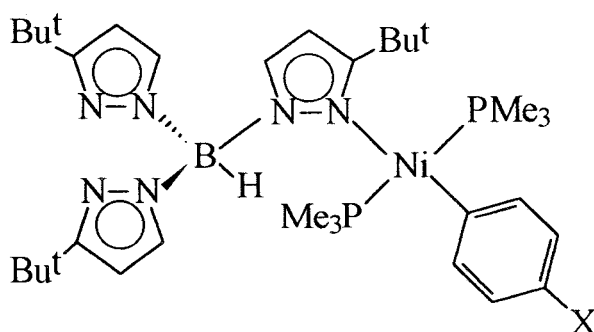
La posibilidad de alterar adecuadamente las características electrónicas y estéricas de estos aniones de tipo poli(pirazolil)borato, mediante la introducción de sustituyentes en los anillos de pirazol o en el



átomo de boro, hace que constituyan un grupo muy versátil de agentes quelatantes. Su fácil preparación, bajo coste y la gran estabilidad de sus sales alcalinas, que se pueden almacenar al aire durante largos períodos de tiempo, los convierten en materiales de partida muy convenientes.

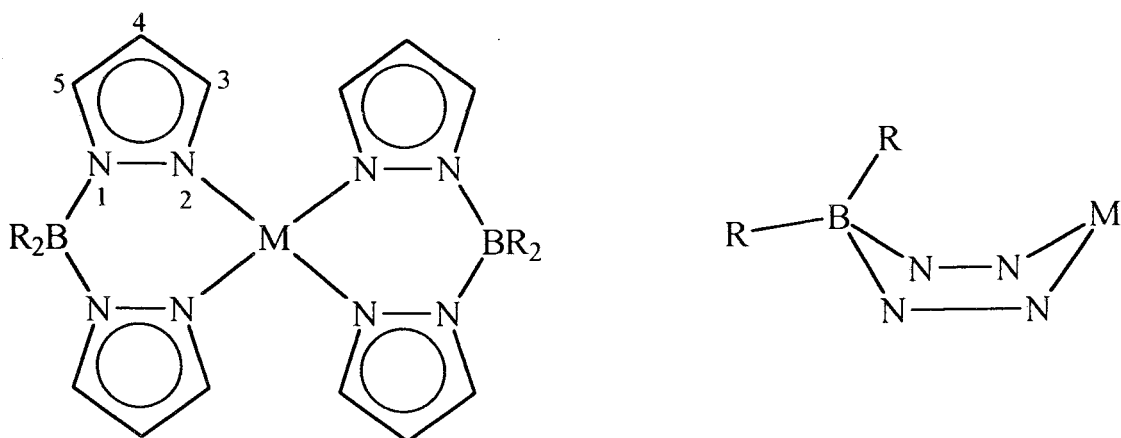
Los ligandos poli(pirazolil)borato se pueden clasificar en dos grandes grupos: ligandos bidentados, $[R_2B(pz)_2]^-$ (estructura I), y tridentados, $[RB(pz)_3]^-$ (estructura II). El anión $[B(pz)_4]^-$ puede actuar como ligando tridentado o bidentado.

Recientemente, en nuestro grupo de investigación se han sintetizado algunos derivados de Ni(II) que contienen al anión $[HB(3-Bu^t pz)_3]^-$ coordinado a través de un solo anillo de pirazol¹⁹ (estructura III); dichos compuestos constituyen el primer ejemplo de coordinación monodentada de un ligando poli(pirazolil)borato que se describe en la bibliografía.



III

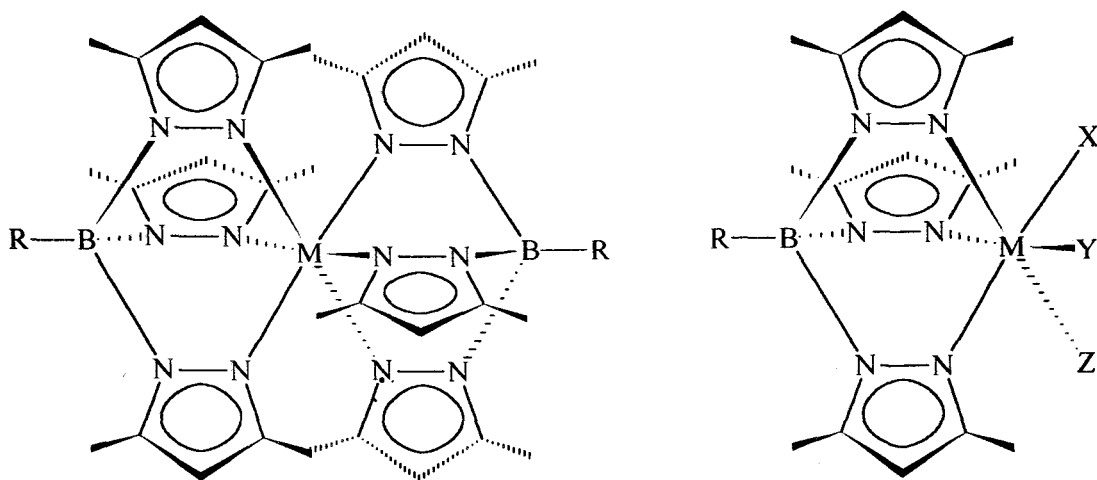
Los ligandos bidentados $[R_2B(pz)_2]^-$ se asemejan a los iones



IV

β -dicetonatos: ambos se comportan formalmente como donadores de 3 electrones y forman complejos neutros de composición ML_2 (estructura IV) con los metales divalentes. Sin embargo, el átomo de carbono en posición 3 del anillo de pirazol y sus sustituyentes hacen que el metal esté apantallado y, además, el N2 no esté disponible para la coordinación a otro metal. En consecuencia, los compuestos con ligandos bis(pirazolil)borato son siempre monómeros, y no suelen participar en equilibrios de tipo asociativo, como los observados en los β -dicetonatos.²⁰ Debido a las características geométricas de los bis(pirazolil)boratos, la diferencia más importante frente a los dicetonatos radica en que el anillo BN_4M , que se forma entre el fragmento $B(N-N)_2$ y el metal, no es plano sino que, generalmente, adopta la conformación de bote que se muestra en la estructura IV. Esto provoca la no equivalencia de los sustituyentes R unidos al átomo de boro, uno de los cuales, el pseudoaxial, puede interaccionar con el centro metálico, dada la proximidad a éste, incluso cuando R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo.²¹

Los ligandos $[RB(pz)_3]^-$ actúan con frecuencia como tridentados y pueden formar complejos de composición ML_2 con los metales divalentes, tanto de transición como de los denominados grupos principales (estructura V). Se asemejan a los iones ciclopentadienilo en el sentido de que ambos son ligandos aniónicos, ocupan 3 posiciones de

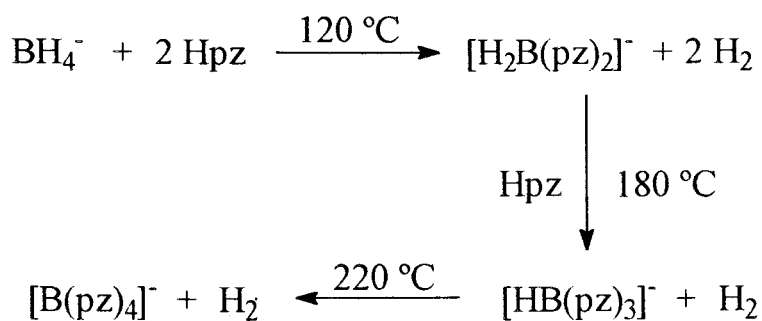


V

coordinación y se comportan formalmente como donadores de 5 electrones. Sin embargo, el ligando $[RB(pz)_3]^-$ presenta simetría C_{3v} y se

une al metal, exclusivamente, mediante enlaces de tipo σ , al contrario que los ligandos ciclopentadienilo, que forman enlaces de tipo π . A pesar de las diferencias existentes entre ambos tipos de ligandos, esta analogía ha sido extensamente investigada en la química de los complejos que poseen un único ligando Tp ($\text{Tp} = \text{RB}(\text{pz})_3$), en especial en los metales de transición del grupo 6d, y en particular, con los derivados de Mo que contienen además ligandos carbonilo. Como norma general, puede decirse que los complejos de composición TpML_n , son más estables que sus análogos de ciclopentadienilo hasta el punto que en algunos casos sólo se conocen en la serie de los poli(pirazolil)boratos.²²

Los ligandos poli(pirazolil)borato fueron preparados y estudiados por primera vez por S. Trofimenko en 1966.²³ Las especies $[\text{H}_n\text{B}(\text{pz})_{4-n}]^-$ ($n = 0, 1, 2$) se preparan mediante la reacción del pirazol con KBH_4 . Controlando la temperatura, la reacción se puede detener en cualquiera de los estados de sustitución en el átomo de B (esquema 1).

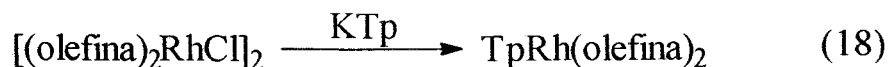


Esquema I.

Los ligandos que contienen sustituyentes en los anillos de pirazol se preparan a partir del mismo convenientemente sustituido. La síntesis de los ligandos con sustituyentes en el boro se llevan a cabo partiendo de especies que ya poseen el grupo R unido al átomo de B. Los efectos estéricos juegan un papel fundamental en este tipo de reacciones, las cuales se detienen siempre en la especie disustituída, $[\text{R}_2\text{B}(\text{pz})_2]^-$, incluso después de prolongados períodos de tiempo a reflujo en el pirazol correspondiente. De la misma manera, la reacción del 3,5-dimetilpirazol con el BH_4^- procede como máximo hasta el producto trisustituído $[\text{HB}(\text{pz})_3]^-$; en este caso, la presencia de los grupos metilo en la posición 5 dificulta la formación del derivado tetrasustituído.

II.1.2.2. Formación de complejos con los metales de transición

El método más común para la preparación de complejos es el desplazamiento de un ligando haluro por un ligando poli(pirazolil)borato (ecs. 18 y 19):



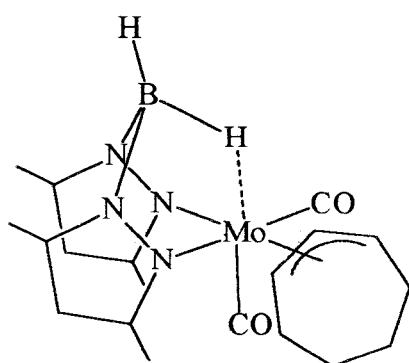
En algunos casos, el ligando poli(pirazolil)borato puede desplazar a ligandos neutros (ec. 20):²⁴



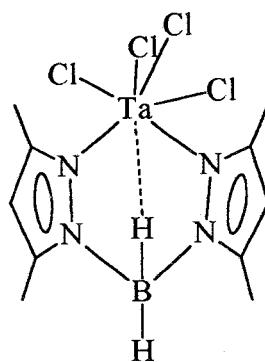
En cuanto a los complejos de los elementos del grupo 10, Ni, Pd, y Pt, y en particular del primero, objeto del segundo apartado de este capítulo, se conocen compuestos de fórmula $Ni[R_2B(pz)_2]_2$ ²⁵ (R = H, alquilo o arilo) y $Ni[HB(pz')_3]_2$ ²⁵ (pz' = pirazol normal o sustituido) así como los derivados $TPp'NiX$ ²⁶ (Tp' = HB(3-Rpz)₃, R = But, Ph), en los que se inhibe la formación del bisquelato debido al efecto estérico que introduce el sustituyente en la posición 3 de los anillos de pirazol.

Como ya se ha mencionado, una de las características más importantes de los ligandos bis(pirazolil)borato es la peculiar geometría que adoptan, en la que uno de los sutituyentes del átomo de boro, el pseudoaxial, se acerca al átomo metálico. Esta aproximación bloquea con frecuencia una posición de coordinación que se encuentra vacía en el complejo y, en algunos casos, es utilizada por el metal para experimentar una interacción adicional que complete su esfera de coordinación.

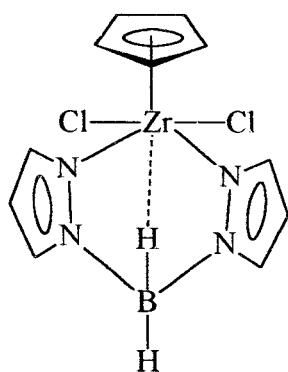
En este capítulo de la Tesis Doctoral se describen la preparación y el estudio estructural de compuestos de Ni(II) en los que existe una interacción fuerte de tipo Ni...H—B. Debido a ello, a continuación se recogen con la brevedad obligada los antecedentes bibliográficos de este tipo de compuestos. Según sea el sustituyente R en el ligando $R_2B(pz')_2^-$,



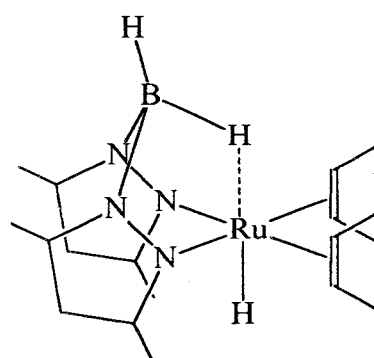
Ref. 27a



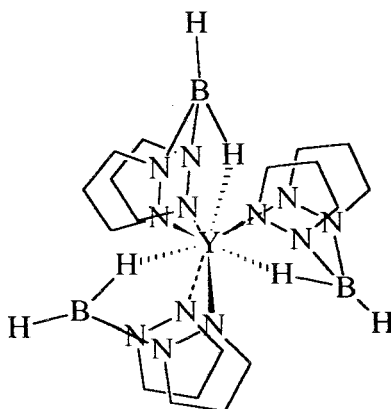
Ref. 27b



Ref. 27c



Ref. 27d



Ref. 27e, f

Figura 1

se pueden encontrar interacciones de tipo $M \cdots H-B$ ($R = H$) o $M \cdots H-C$ ($R = \text{alquilo}$). En la figura 1 se muestran distintos compuestos ya descritos en la bibliografía en los que existe alguno de estos tipos de enlace.

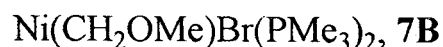
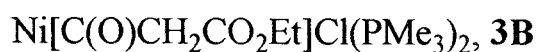
En todos los casos se ha llevado a cabo la determinación de la estructura cristalina de dichos compuesto y se ha comprobado la existencia de la interacción de tres centros y dos electrones. La observación de una gran distorsión en el anillo de BN_4M , que forma el quelato, y las distancias relativamente cortas $B-M$ (por

ejemplo, aproximadamente 2.9 Å en el $[\text{H}_2\text{B}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2]\text{TaMe}_3\text{Cl}$,^{27b} o cerca de 2.8 Å en el $[\text{H}_2\text{B}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2]\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-pseudoalilo})$,²⁸ frente a la media de 3.8 Å²⁹ que suele existir en este tipo de anillos con conformación de bote, pero en los que no existe interacción adicional $\text{M}\cdots\text{H}\text{---}\text{B}$, sirven y como indicación de la existencia de dicha interacción.

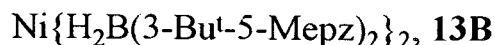
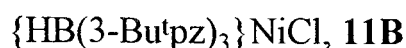
Los diferentes compuestos de níquel que se han descrito, hasta el momento, en la bibliografía especializada, con ligandos bis(pirazolil)borato o similares, no muestran ningún tipo de interacción $\text{Ni}\cdots\text{H}\text{---}\text{B}/\text{C}$. El primer compuesto preparado de este tipo, $\text{Ni}[\text{H}_2\text{Bpz}_2]_2$, es diamagnético y, por tanto, de geometría planocuadrada, según se demuestra del estudio de sus datos de RMN y de espectro electrónico.³⁰ Los compuestos con sustituyentes en los anillos de pirazol, $\text{Ni}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})(3,5\text{-Me}_2\text{pz})]_2$ ^{31a} y $\text{Ni}[\text{H}_2\text{B}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})]_2$ ^{31b} presentan las mismas propiedades físicas y poseen, por tanto, geometría plano-cuadrada.

II. Derivados alquílicos de Ni(II) funcionalizados en la posición β : en este apartado se estudian diversos complejos de Ni(II) que contienen ligandos alquílicos con una función orgánica en posición β con respecto al metal y su reactividad frente a la reacción de inserción de CO.

A continuación se relacionan los compuestos incluidos en este primer apartado:



Complejos de Ni(II) con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato: en este segundo apartado se estudia la interacción de algunos de los derivados anteriormente relacionados con el ligando Bp^t ($\text{Bp}^t =$ dihidrobis(5-*terc*-butil-1-pirazolil)borato), así como complejos de Ni(II), con ligandos Bp' , en los cuales se han observado la existencia de interacción no clásica $\text{Ni}\cdots\text{H}-\text{B}$.



II.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

II.2.1. Derivados de Ni(II) con ligandos alquílicos que contienen una funcionalidad orgánica

Preparación de Ni(CH₂CO₂Et)Cl(PMe₃)₂, 1B

Sobre una suspensión de Ni(cod)₂ (0.55 g, aprox. 2 mmol) en éter etílico (35 ml) a -50 °C, se añaden 0.4 ml de PMe₃ (4 mmol) y 0.2 ml de ClCH₂CO₂Et (aprox. 2 mmol). Se deja que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente y se agita durante 1 h, obteniéndose así una disolución de color marrón-anaranjado, que se lleva a sequedad bajo presión reducida. El residuo formado se extrae con éter de petróleo y por filtración, evaporación parcial del disolvente y enfriamiento se obtienen 0.50 g de cristales de color marrón-anaranjado del compuesto **1B**. Rdto: 75%.

Preparación de CpNi(CH₂CO₂Et)(PMe₃), 2B

Se añaden 2 ml de una disolución 0.3 N de NaCp en THF (0.6 mmol) sobre una disolución de **1B** (0.2 g, aprox. 0.6 mmol) en THF. El color de la disolución cambia de marrón-anaranjado a verde claro, que se oscurece después de 10 min de reacción. Se mantiene la agitación durante 1 h, y finalmente se lleva a sequedad bajo presión reducida y el residuo se extrae con éter de petróleo (30 ml). Tras evaporación parcial del disolvente y enfriamiento a -20 °C se obtienen 0.07 g de cristales verdes. La posterior concentración de las aguas madres y el enfriamiento a -20 °C permiten el aislamiento de otros 0.03 g del compuesto **2B**. Rdto. 52%.

Reacción de Ni(CH₂CO₂Et)Cl(PMe₃)₂ con CO, 3B

0.34 g de **1B** se disuelven en 20 ml de éter de petróleo y se trasvasan a un tubo de presión, donde se hacen reaccionar con 4-5 atm de CO. Después de aprox. 10 min se observa la precipitación de un compuesto microcristalino rojizo. La mezcla se agita durante 30 min hasta la completa precipitación del producto, con lo que la disolución toma color amarillo pálido. El sólido se separa bajo atmósfera de CO y se seca bajo corriente de este mismo gas. El espectro de IR de este compuesto presenta bandas a 2000, 1735 y 1620 cm⁻¹ (ver Resultados y Discusión).



Si la reacción se lleva a cabo con una presión de 2 atm de CO, en lugar de 4, al cabo de 15 min de agitación se obtiene un compuesto amarillo microcristalino, de composición *trans*-Ni{C(O)CH₂CO₂Et}Cl(PMe₃)₂, **3B**.

Preparación de CpNi{C(O)CH₂CO₂Et}(PMe₃), 4B

A través de una disolución de **1B** (0.24 g, 0.72 mmol) en THF (20 ml) se burbujea CO, observándose la formación de una disolución de color amarillo-anaranjado del complejo **3B**. Sobre esta disolución se añaden 2.4 ml de una disolución 0.3 N de NaCp en THF (0.72 mmol). El color de la mezcla pasa a ser rojo y, tras 1 h de agitación, se lleva a sequedad, obteniéndose un residuo aceitoso rojo, el cual se extrae con éter de petróleo (30 ml). Tras centrifugación, evaporación parcial del disolvente y enfriamiento a -70 °C, se obtienen cristales rojos del compuesto **4B**, que funden a temperaturas cercanas a la ambiente (0.21 g. Rdto. 75%).

Preparación de Ni(CH₂CN)Cl(PMe₃)₂, 5B

Sobre una suspensión de Ni(cod)₂ (0.84 g, 3 mmol) en 40 ml de Et₂O, a -60 °C, se añaden sucesivamente 0.6 ml de PMe₃ (6 mmol) y 0.2 ml de ClCH₂CN (aprox. 3 mmol). Después de unos minutos se retira el baño frío y se agita la mezcla resultante a la temperatura ambiente durante 5 h, formándose una disolución anaranjada, que se evapora a sequedad bajo presión reducida y se extrae con Et₂O-THF (10:20 ml). Por filtración y enfriamiento a -20 °C se obtienen 0.43 g de agujas de color marrón-anaranjado del compuesto **5B** (Rdto. 50%).

Reacción de Ni(CH₂CN)Cl(PMe₃)₂, 5B, con CO

El compuesto **5B** se disuelve en 10 ml de THF, y a través de esta disolución se burbujea CO durante 20 min, tiempo tras el cual se lleva a sequedad bajo presión reducida. De la mezcla resultante se aísla NiCl₂(PMe₃)₂ por cristalización y el espectro de IR del residuo en las aguas madres indica la presencia de Ni(CO)₂(PMe₃)₂ y otros subproductos que contienen la función C≡N.

Preparación de CpNi(CH₂CN)(PMe₃), 6B

Sobre una disolución de **5B** (0.27 g, 0.94 mmol) en 30 ml de THF, a -40 °C, se añaden 3.2 ml de una disolución 0.3 N de NaCp en THF (0.96 mmol). La mezcla se agita durante 1 h a la temperatura ambiente y posteriormente se lleva sequedad. El residuo se extrae con una mezcla de 20 ml de Et₂O y 10 ml de éter de petróleo, y se enfría a -70 °C. Se separan 0.18 g de cristales verdes (Rdto. 80%).

Preparación de Ni(CH₂OMe)Br(PMe₃)₂, 7B

Sobre una suspensión de Ni(cod)₂ (0.82 g, 3 mmol) en 50 ml de Et₂O se añaden 0.6 ml de PMe₃ (6 mmol). La mezcla se enfría entonces a -50 °C y se agregan 3 ml de una disolución 1 M de BrCH₂OMe en Et₂O (3 mmol), obteniéndose una suspensión, la cual se agita a la temperatura ambiente durante 3 h. El disolvente se elimina bajo presión reducida y el residuo se extrae con 50 ml de éter de petróleo. Tras centrifugación y enfriamiento a -30 °C se obtienen 0.62 g de cristales de color marrón-rojizo de **7B** (Rdto. 62%).

Preparación de CpNi(CH₂OMe)(PMe₃), 8B

Sobre una disolución del complejo **7B** (0.66 g, 2 mmol) en 20 ml de Et₂O se añade NaCp (3ml de una disolución 1M en THF, 3mmol). Se aprecia la precipitación de un sólido y la formación de una disolución rojiza. La mezcla se agita durante 2 h, tiempo tras el cual el disolvente se elimina bajo presión reducida. El residuo se extrae con éter de petróleo y la disolución resultante se concentra y se enfría a -70 °C. Se obtienen cristales rojos del compuesto esperado. El líquido sobrenadante se decanta y los cristales se secan a vacío a baja temperatura. El compuesto se recrystaliza repitiendo el procedimiento arriba indicado; los cristales que se obtienen funden a la temperatura ambiente dando 0.29 g de un aceite rojo caracterizado como el complejo CpNi(CH₂OMe)(PMe₃), **8B**, mediante espectroscopía de RMN de ¹H, ³¹P y ¹³C (Rdto. 60%).

Reacción de Ni(CH₂OMe)Br(PMe₃)₂, 7B, con CO. Síntesis del compuesto Ni{C(O)CH₂OMe}Br(PMe₃)₂, 9B

A través de una disolución del complejo **7B** (0.15 g, aprox. 0.45 mmol) en 20 ml de éter etílico se burbujea CO durante 20 min. La disolución, de color anaranjado, se lleva a sequedad y el residuo se disuelve en Et₂O y se centrifuga para eliminar una pequeña cantidad de material insoluble. Después de concentrar la disolución y añadir 5 ml de éter de petróleo se enfría a -20 °C y se obtienen 0.11 g de cristales de color amarillento (Rdto. 73%).

Preparación de CpNi{C(O)CH₂OMe}(PMe₃), 10B

Sobre una disolución de **9B** (0.11 g, 0.4 mmol) en 15 ml de THF se añade NaCp (0.6 ml de una disolución 0.55 N en THF) a la temperatura ambiente. Después de agitar durante 1 h se elimina el disolvente bajo presión reducida, se extrae el residuo con 10 ml de éter de petróleo, se concentra y se enfría. Se obtienen 0.08 g de cristales rojos del complejos **10B** (Rdto. 88%).

II.2.2. Complejos con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato.

Reacción de los compuestos 1B y 5B con TlBp^t. Obtención de 11B

La reacción de los compuestos mencionados con TlBp^t, siguiendo el procedimiento que se describe abajo para el caso de **5B**, condujo a la formación del complejo Tp^tNiCl,^{26b} junto con otros productos de descomposición.

A una disolución de Ni(CH₂CN)Cl(PMe₃)₂, **5B**, (0.33 g, 1.12 mmol) en THF (20 ml) se añade una disolución de TlBp^t (0.52 g, aprox. 1.12 mmol) en THF (10 ml). Tras 1.5 h se lleva a sequedad bajo presión reducida y se extrae con una mezcla Et₂O-éter de petróleo (20:20 ml), se centrifuga, concentra y enfría a -20 °C. Se aíslan 0.1 g de cristales de color violeta, caracterizado mediante difracción de rayos X como Tp^tNiCl, **11B** (Rdto. 20%).

Preparación de Ni(Bp^t)₂, 12B

Sobre una suspensión de NiCl₂py₄ (0.45 g, aprox. 1mmol) en 20 ml de THF, a la temperatura ambiente, se añade una disolución de TlBp^t (0.92 g, 2 mmol) en 20 ml de THF. Se observa la aparición de un precipitado grisáceo debido a las sales de talio que se forman. Se agita durante 2 h y después se lleva a sequedad y se extrae con una mezcla Et₂O-éter de petróleo (10:5 ml). Se centrifuga y concentra, y se enfría la disolución a -20 °C. Cristalizan 0.35 g del compuesto **12B** (Rdto. 63%).

Preparación de Ni(Bp^{t})₂, 13B*

Sobre una suspensión de de NiCl₂(py)₄ (0.12 g, 0.27 mmol) en 20 ml de THF se adicionan, a la temperatura ambiente, 0.26 g de TlBp^{t*} (0.54 mmol). La reacción es inmediata, con aparición de un sólido blanco (sales de talio). Después de 2 h se lleva a sequedad y se extrae con una mezcla de Et₂O-éter de petróleo (10:20 ml). Se filtra, se evapora parcialmente el disolvente y se enfría a -20 °C, con lo que se aísla el compuesto **13B** en forma de cristales de color celeste (0.09 g, Rdto. 55%).

Determinación del momento magnético efectivo de los compuestos 12B y 13B

La determinación se ha llevado a cabo mediante RMN, utilizando el método de Evans. Para ello, se pesaron exactamente cantidades entre 0.015 g y 0.030 g de **12B** y **13B**. Se prepararon disoluciones en una mezcla de ciclohexano al 10% en C₆D₆, que se introdujeron en un tubo de RMN, que contenía además un capilar sellado con una alícuota de la misma mezcla de disolventes. Se registraron los espectros de RMN de ¹H y se utilizó la diferencia de desplazamiento químico del ciclohexano dentro y fuera del capilar, para aplicar las siguientes fórmulas:

$$\chi_M = \frac{3 \Delta f}{4 \pi f m} \quad \mu = 2.828 \sqrt{\chi_M \cdot T}$$

χ_M = susceptibilidad magnética

Δf = diferencia de frecuencia del ciclohexano

f = frecuencia del aparato

m = moles por ml

μ = momento magnético efectivo (mB)

Las medidas se repitieron tres veces para cada uno de los compuestos y se hizo la media de los valores obtenidos.

Tabla I-B. Análisis Elemental y datos de IR de los complejos **1B-10B**.

Compuesto	ANAL. ELEMENTAL ^a (%)			IR (cm ⁻¹)
	C	H	N	
Ni(CH ₂ CO ₂ Et)Cl(PMe ₃) ₂ , 1B	36.05 (36.00)	7.60 (7.50)	—	1660
CpNi(CH ₂ CO ₂ Et)(PMe ₃) ₂ , 2B	—	—	—	1675
Ni[C(O)CH ₂ CO ₂ Et]Cl(PMe ₃) ₂ , 3B	—	—	—	1740, 1620
CpNi[C(O)CH ₂ CO ₂ Et](PMe ₃) ₂ , 4B	—	—	—	1730, 1630
Ni(CH ₂ CN)Cl(PMe ₃) ₂ , 5B	33.10 (33.55)	7.10 (7.00)	4.50 (4.90)	2190
CpNi(CH ₂ CN)(PMe ₃) ₂ , 6B	49.75 (50.05)	6.85 (6.65)	5.55 (5.85)	2185
Ni(CH ₂ OMe)Br(PMe ₃) ₂ , 7B	27.65 (28.50)	6.75 (6.65)	—	—
Ni[C(O)CH ₂ OMe]Br(PMe ₃) ₂ , 9B	29.45 (29.70)	6.40 (6.85)	—	1640
CpNi[C(O)CH ₂ OMe](PMe ₃) ₂ , 10B	48.55 (48.40)	7.10 (7.00)	—	1630

^aValores calculados entre paréntesis.

Tabla II-B. Datos de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1B-10B** en C_6D_6 .

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	$^1\text{H}^a$		
		PMe_3^b	CH_2^c	Otros ^d
$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, 1B	-13.9 s	1.12 s a	1.25 s a	1.04 t (7.2) ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 4.02 q (7.2) ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
$\text{CpNi}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})(\text{PMe}_3)$, 2B	-2.6 s	0.86 d (9.9)	1.10 d (8.2)	1.12 t (7.2) ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 4.08 q (7.2) ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
$\text{Ni}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, 3B	-15.3 s	—	—	—
$\text{CpNi}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}](\text{PMe}_3)$, 4B	-0.21 s	0.85 d (9.8)	3.63 s	0.97 t (7.2) ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 3.97 q (7.2) ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 5.10 s (C_5H_5)
$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, 5B	-11.2 s	0.9 s a	0.2 s a	—
$\text{CpNi}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{PMe}_3)$, 6B	-3.0 s	0.75 d	0.24 d (7.3)	4.97 s (C_5H_5)
$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OMe})\text{Br}(\text{PMe}_3)_2$, 7B	-14.1 s	1.08 s a	3.40 s	3.37 s (OMe)
$\text{CpNi}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OMe}](\text{PMe}_3)$, 8B	1.7 s	0.85 d (9.4)	4.23 d (5.0)	3.20 s (OMe) 5.16 s (C_5H_5)
$\text{Ni}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OMe}]\text{Br}(\text{PMe}_3)_2$, 9B^e	-10.5 s	1.30 s a	3.54 s	3.72 s (OMe)
$\text{CpNi}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OMe}](\text{PMe}_3)$, 10B	0.0 s	0.75 d (9.6)	3.90 s	3.32 s (OMe) 5.14 s (C_5H_5)

^a Valores de J en Hz. ^b $^2J_{\text{HP}}$ entre paréntesis. ^c $^3J_{\text{HP}}$ entre paréntesis. ^d $^3J_{\text{HH}}$ entre paréntesis.

^e Espectro obtenido en CD_3COCD_3 .

Tabla III-B. Datos de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **1B-10B** en C_6D_6 .

Compuesto	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^a$				
	PMe_3^b	CH_2^c	COR^c	C_5H_5	Otros
$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, 1B	12.7 s a	1.0 s	—	—	14.6 s ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 58.7 s ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 177.5 s (CO_2Et)
$\text{CpNi}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})(\text{PMe}_3)$, 2B	17.3 d (29)	-13.1 d (19)	—	90.6 s	14.7 s ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 58.0 s ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 182.6 s (CO_2Et)
$\text{Ni}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, 3B	12.8 s a	57.3 s	—	—	14.3 s ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 61.0 s ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
$\text{CpNi}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}](\text{PMe}_3)$, 4B	17.3 d (31)	67.0 s	242.1 d (26)	89.9 s	14.0 s ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 59.9 s ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 166.3 s (CO_2Et)
$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, 5B	12.1 s a	-24.7 s	—	—	124.4 s (CN)
$\text{CpNi}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{PMe}_3)$, 6B	16.6 d (29.1)	-40.2 d (22)	—	90.8 s	—
$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{Br}(\text{PMe}_3)_2$, 7B	13.5 d ($J_{\text{CPapp}} = 23$)	62.7 s	—	—	60.7 s (OMe)
$\text{CpNi}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{PMe}_3)$, 8B	17.6 d (28)	53.2 d (25)	—	89.5 s	59.1 s (OMe)
$\text{Ni}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_3]\text{Br}(\text{PMe}_3)_2$, 9B^d	14.0 s a	83.6 s	—	—	59.7 s (OMe)
$\text{CpNi}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OCH}_3](\text{PMe}_3)$, 10B	17.2 d (30)	87.9 s	250.3 d (23)	89.3 s	59.0 s (OMe)

^a Valores de J entre paréntesis. ^b $^1J_{\text{CP}}$ entre paréntesis en Hz. ^c $^2J_{\text{CP}}$ entre paréntesis. ^d Espectro obtenido en CD_3COCD_3

Tablas IV-B. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, a $-80\text{ }^\circ\text{C}$ de los compuestos **1B** y **3B** en THF empleando un capilar de CD_3COCD_3 .

Compuesto	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $-80\text{ }^\circ\text{C}^{\text{a}}$		
	PMe_3^{b}	CH_2^{c}	Otros
$\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, 1B	11.7 t (14)	1.2 t a (20)	14.0 s ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 58.9 s ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
$\text{Ni}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, 3B	11.9 t (14)	57.6	248.7 t (NiCOR) 14.0 s ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 60.9 s ($\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 167.9 s (CO_2Et)

^aValores de J en Hz; ^b J_{CP} (aparente) entre paréntesis; ^c $^2J_{\text{CP}}$ entre paréntesis.

Tabla V-B. Análisis elemental, datos de IR y μ_{ef} de los compuestos **12B-13B**.

Compuesto	ANÁLISIS ELEMENTAL ^a (%)			IR (cm ⁻¹)	μ_{ef} ^a (mB)
	C	H	N		
NiBp ^t , 12B	58.03 (58.30)	8.60 (8.30)	19.14 (19.40)	2480 (BH) 2050 (Ni··H-B) 1510 (CN _{pz})	2.89
NiBp ^{*.t} , 13B	60.99 (60.70)	9.09 (8.91)	17.90 (17.70)	2472 (BH) 2044 (Ni··H-B) 1520 (CN _{pz})	2.84

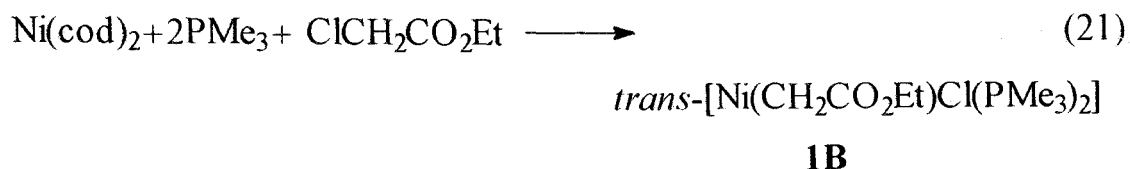
^a Valores calculados entre paréntesis.

II.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.3.1. Derivados alquílicos de Ni(II) funcionalizados en la posición β

Preparación de $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **1B**

El complejo $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **1B**, se puede obtener, con altos rendimientos, mediante la adición oxidante de un equivalente de α -cloro acetato de etilo, $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, al compuesto de Ni(0), $\text{Ni}(\text{cod})_2$, en presencia de 2 equivalentes de PMe_3 de acuerdo con la ecuación 21:



El compuesto **1B** se obtiene de esta manera en forma de cristales de color marrón-anaranjado; es inestable a la acción del oxígeno y del vapor de agua atmosféricos, especialmente en disolución, y es soluble en los disolventes orgánicos habituales.

El espectro de IR del derivado **1B** muestra una banda de absorción de intensidad media, a aproximadamente 1660 cm^{-1} (fig. 2), que se puede

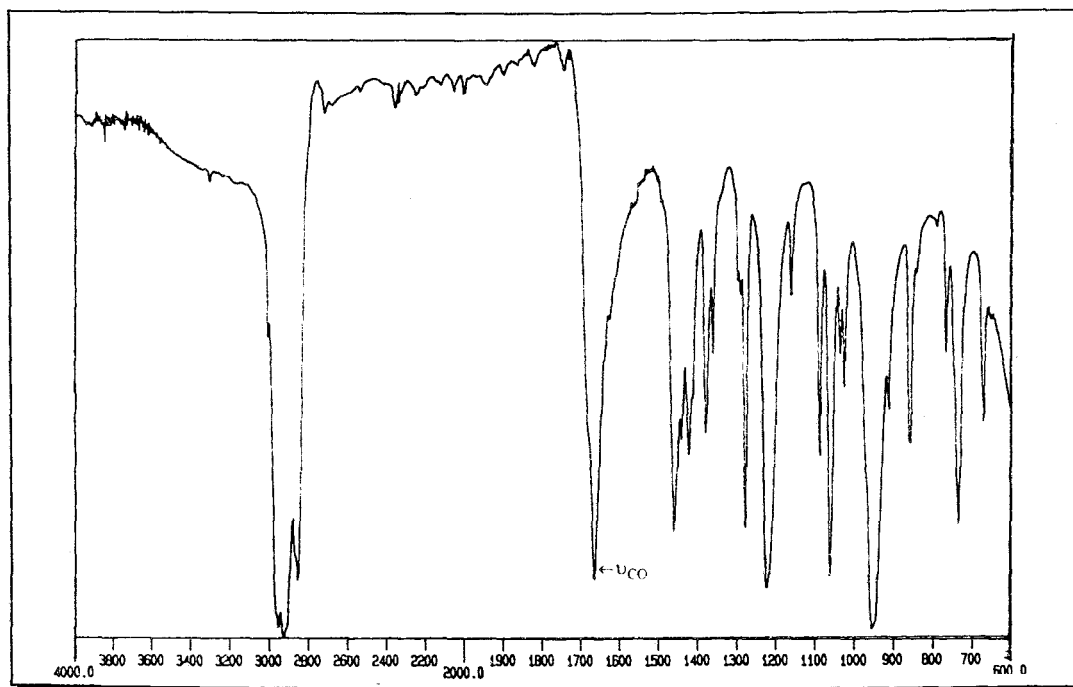
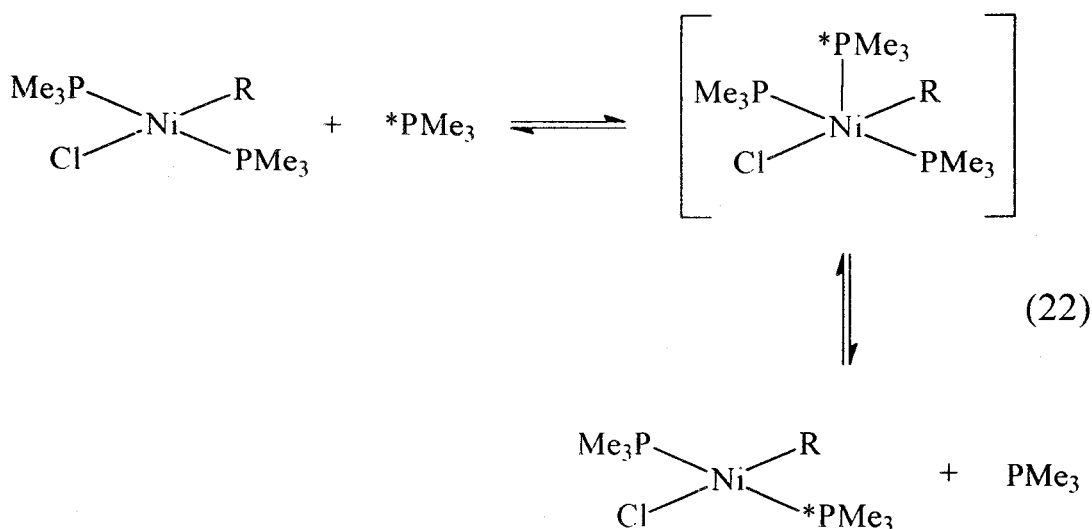


Figura 2. Espectro de IR del complejo $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **1B**.

atribuir a la vibración de tensión ν_{CO} de la función éster. Esta banda aparece a una frecuencia aproximadamente 80 cm^{-1} menor que la análoga del acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$), aunque, queda dentro del rango, $1720\text{-}1660 \text{ cm}^{-1}$, encontrado para este tipo enolatos.^{4,5}

El desplazamiento de esta banda hacia regiones de frecuencia baja se ha atribuido en otros casos al "efecto β ". Diversos trabajos aparecidos en la bibliografía ponen de manifiesto que los electrones del enlace metal-carbono interactúan con el orbital π del grupo carbonilo.⁴ El hecho de que se observe un triplete a $\delta 1.2$ ($^2J_{\text{CP}} = 20 \text{ Hz}$) en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1B**, a $-80 \text{ }^\circ\text{C}$, asignable al grupo metileno unido directamente al átomo de níquel apoya la formulación propuesta y está de acuerdo con una distribución *cis* del grupo etoxicarbonilmetilo respecto a los dos ligandos fosfina equivalentes.

El compuesto **1B** presenta un comportamiento fluxional en disolución, de tal manera que los grupos metilo pertenecientes a los ligandos fosfina aparecen como singuletes anchos, tanto en los espectros de RMN de ^1H como en los de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a la temperatura ambiente, de acuerdo con la existencia de un proceso de intercambio que implica a los dos ligandos PMe_3 . En las mismas condiciones, el grupo Ni-CH_2 genera singuletes anchos en los espectros de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, lo que indica que el proceso de intercambio es intermolecular (fig. 3). Estas observaciones tienen probablemente su origen en la presencia de trazas de PMe_3 en disolución, que provocarían la formación de especies intermedias pentacoordinadas (ec. 22).³³



El desplazamiento químico del carbonilo del grupo éster en el espectro de RMN de ^{13}C aparece a 178 ppm, muy próximo a los valores

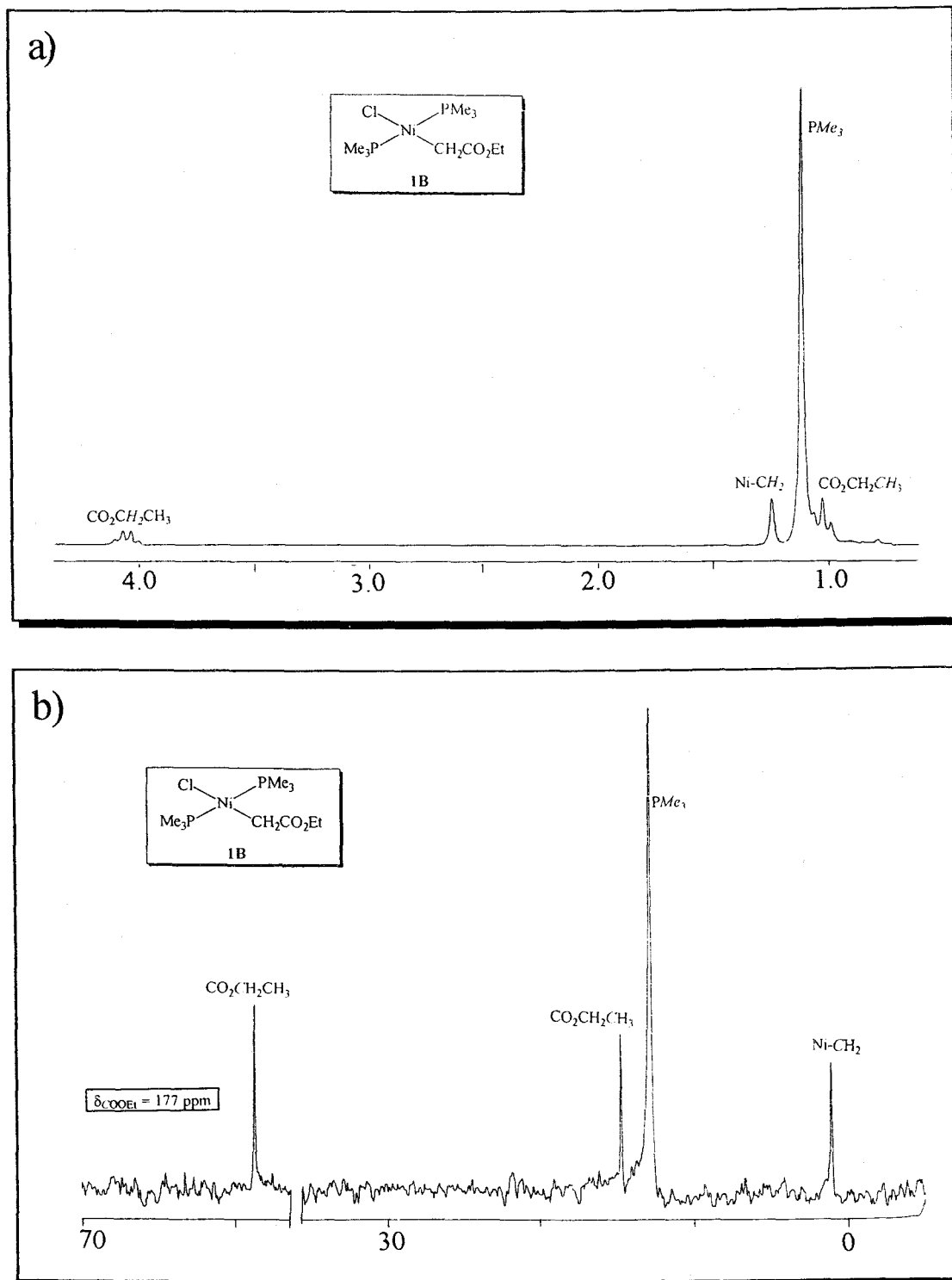
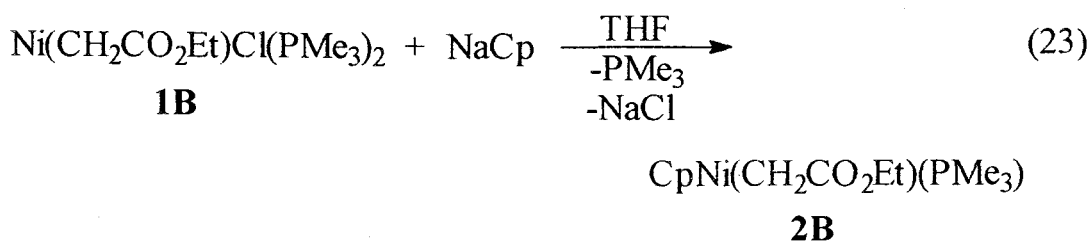


Figura 3. Espectros de RMN de a) ^1H y b) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **1B**, en C_6D_6 , registrados a la temperatura ambiente.

encontrados normalmente para este tipo de complejos, siempre alrededor de 180 ppm.^{8, 34, 35}

*Preparación del complejo $\text{CpNi}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})(\text{PMe}_3)$, **2B***

La síntesis del complejo **2B** se lleva a cabo mediante la adición de un equivalente de NaCp a una disolución de **1B** en THF (ec. 23). Este derivado de Cp se aísla como un sólido verde cristalino, inestable a la acción del oxígeno y de la humedad atmosféricos, y soluble en los disolventes orgánicos habituales. **2B** es una molécula rígida en disolución



y sus datos espectroscópicos están de acuerdo con la formulación propuesta para el mismo. Por ejemplo, la vibración de tensión ν_{CO} aparece a 1675 cm^{-1} (fig. 4) y los desplazamientos químicos en el

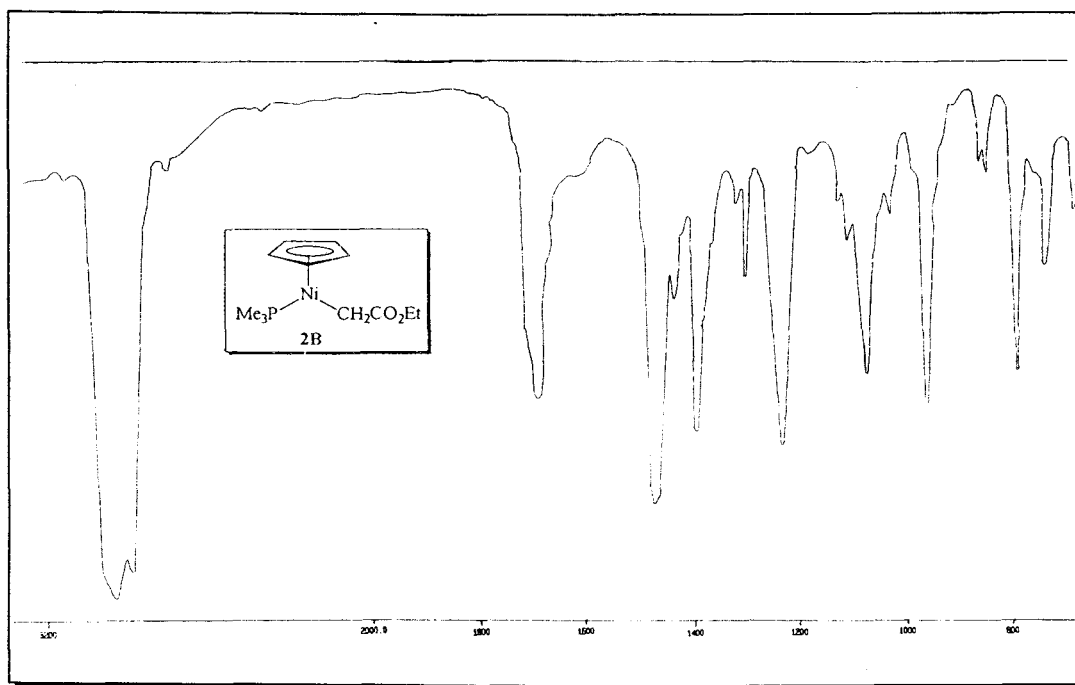


Figura 4. Espectro de IR del complejo $\text{CpNi}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})(\text{PMe}_3)$, **2B**.

espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (fig. 5), del grupo carboxilato (183 ppm) y del metileno unido directamente al átomo de níquel (δ -13 ppm, doblete con $^2J_{\text{CP}} = 19$ Hz) se encuentran en la zona esperada para estos núcleos.

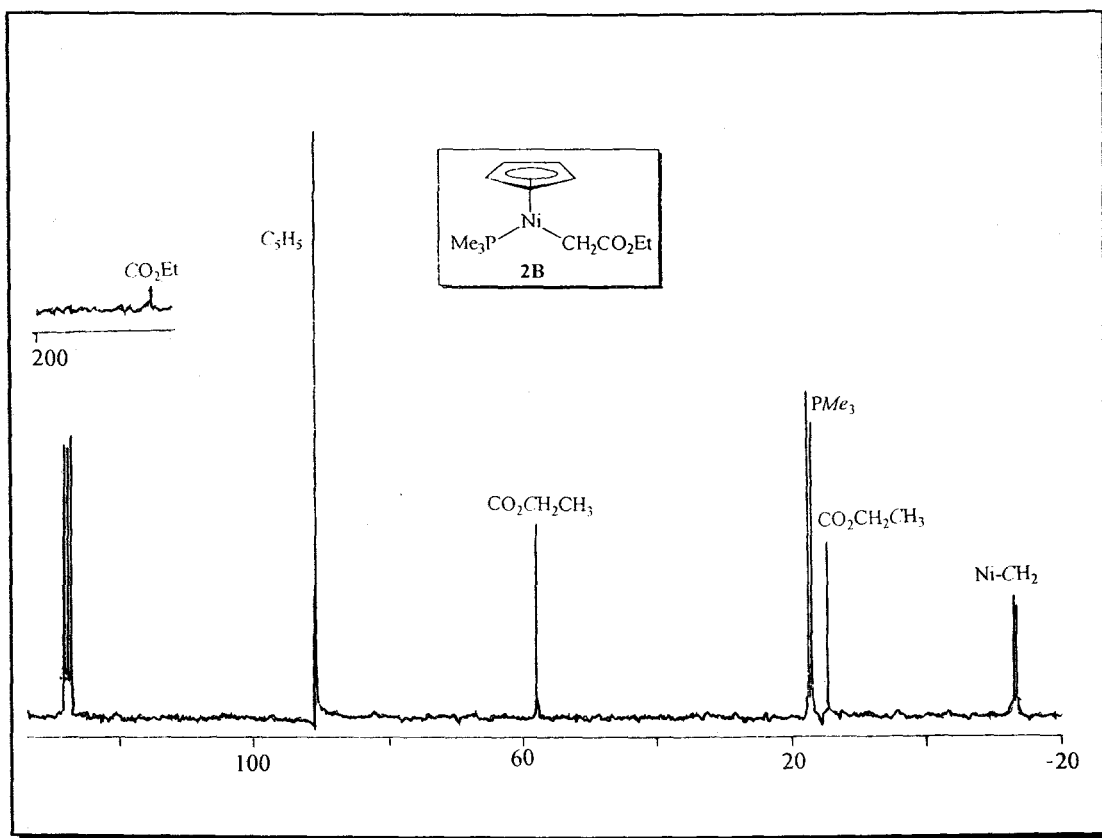


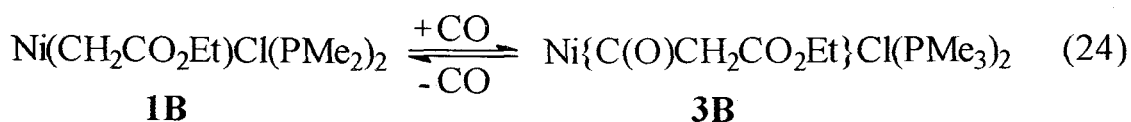
Figura 5. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{CpNi}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})(\text{PMe}_3)$, **2B**, en C_6D_6 .

Reacción de **1B** con CO. Síntesis de **3B**

Cuando las disoluciones del complejo **1B**, en éter de petróleo, se someten a una presión de 2 atm de CO, se observa la precipitación lenta de un sólido microcristalino amarillo, de composición $\text{Ni}\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}\}\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **3B**. Este compuesto presenta, en el espectro de IR, bandas características a 1740 y 1620 cm^{-1} , atribuibles a las funciones éster y acilo, respectivamente.

Cuando este complejo se disuelve en los disolventes orgánicos habituales, bajo atmósfera de N_2 , se produce el desprendimiento de CO, y se recupera el alquilo de partida, **1B**, por tanto, el proceso de carbonilación se puede representar como se muestra en el equilibrio 24. En

disolución y en presencia de CO el equilibrio está totalmente



desplazado hacia la derecha, pero en ausencia de este gas sólo se detecta alquilo **1B**. La estabilidad del complejo **3B** en presencia de CO ha permitido su caracterización espectroscópica completa. Como ya se mencionó, en el espectro de IR se observa una banda a 1740 cm^{-1} para la función éster, que se desplaza aproximadamente 80 cm^{-1} hacia frecuencias más altas que en el alquilo **1B** de partida. Este hecho sugiere la desaparición del efecto β tras la inserción. En el espectro de ^{13}C se observa un comportamiento similar puesto que el átomo de carbono carboxílico aparece a δ 168 ppm (δ 178 para **1B**). El del acilo origina un triplete a campo bajo (δ 249, $^2J_{\text{CP}} = 26\text{ Hz}$) en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ registrado a $-80\text{ }^\circ\text{C}$ (fig. 6). Este compuesto de acilo **3B** presenta

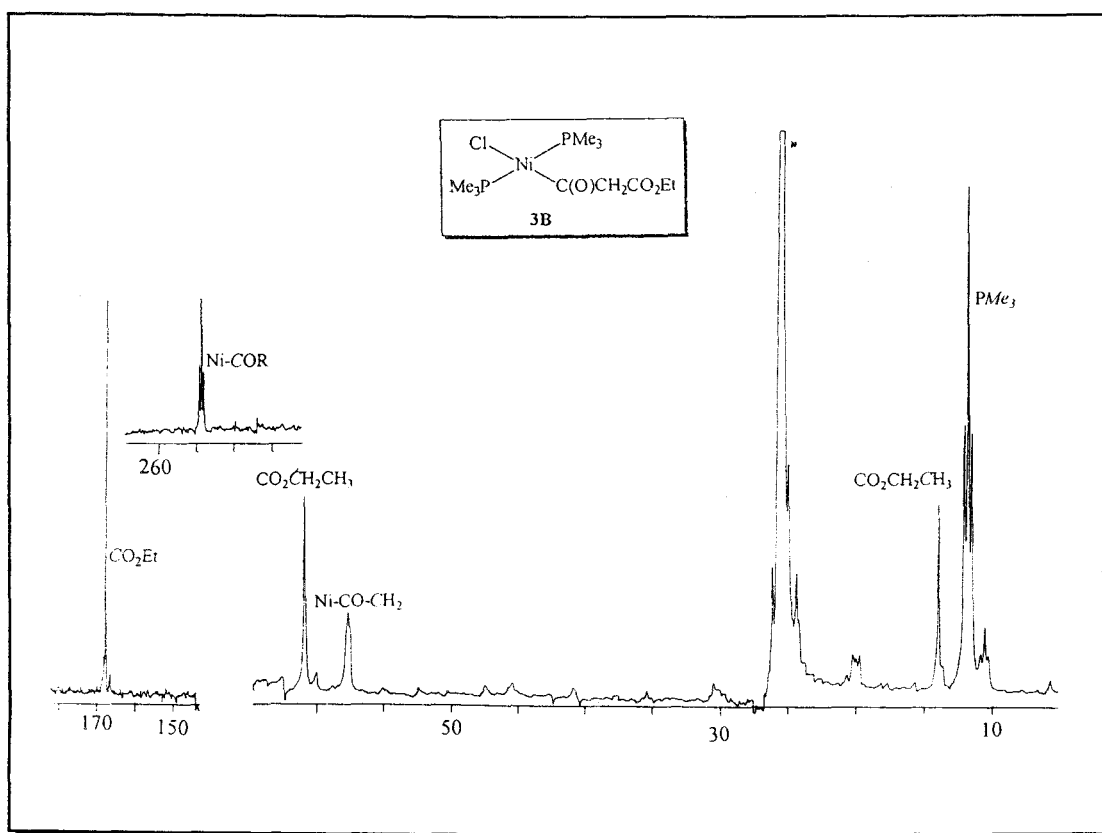


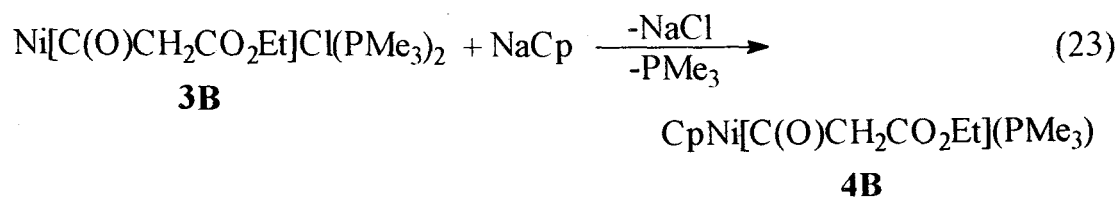
Figura 6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Ni}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **3B**, en $\text{THF}/\text{CD}_3\text{COCD}_3$, registrado a $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

un comportamiento fluxional análogo al descrito para el alquilo **1B** y la multiplicidad indicada se observa sólo a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. El compuesto **3B** constituye el primer ejemplo de una especie aislable obtenida por la carbonilación directa de un compuesto $\text{M-CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ bien caracterizado.

Es interesante mencionar que cuando la reacción de **1B** con CO se lleva a cabo bajo presiones mayores (4-5 atm) se obtiene un precipitado de color rojo ladrillo. Esta sustancia presenta bandas de IR a 2000, 1735 y 1620 cm^{-1} , que se pueden atribuir a la vibración ν_{CO} de un ligando carbonilo terminal, una función éster y un acilo, respectivamente. El complejo es inestable en disolución y se descompone lentamente, incluso bajo atmósfera de CO. En estado sólido es estable bajo atmósfera de CO, pero pierde este gas bajo vacío, según se deduce de la disminución de la intensidad de la banda que aparece en el IR a 2000 cm^{-1} . Aunque la inestabilidad del compuesto ha impedido su total caracterización espectroscópica, los datos disponibles permiten su formulación como un carbonilo de Ni(II), de composición $\text{Ni}\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}\}\text{Cl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$. En la bibliografía se ha descrito un compuesto carbonílico de Ni(II) relacionado, de composición $\text{NiI}_2(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$, que se ha caracterizado mediante difracción de rayos X.¹³

*Preparación de $\text{CpNi}\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}\}(\text{PMe}_3)$, **4B***

La función $\text{Ni-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ se puede estabilizar cinéticamente mediante la sustitución del ligando Cl y una fosfina por un ligando ciclopentadienilo. Aunque el derivado de 18 electrones $\text{CpNi}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})(\text{PMe}_3)$, **2B**, no reacciona con CO, el correspondiente acilo $\text{CpNi}\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}\}(\text{PMe}_3)$, **4B**, se puede obtener de forma indirecta como se indica en la ecuación 25.



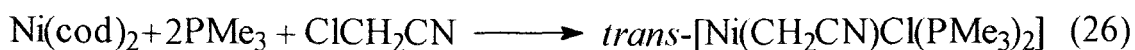
La caracterización de **4B** se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas. En el espectro de IR aparece una absorción a 1630 cm^{-1} asignable al enlace Ni- σ -acilo, mientras que este carbono acílico tiene un desplazamiento químico de 242 ppm, y su señal tiene forma de

doblete por acoplamiento con la PMe_3 , con una constante de acoplamiento ${}^2J_{\text{CP}}$ de 23 Hz.

El complejo **4B** es un sólido cristalino de color rojo, estable frente a la descarbonilación. A la vista del comportamiento del acilo **3B** (ec. 24), esta estabilidad debe tener un origen cinético. En la bibliografía especializada se recogen otros ejemplos de compuestos estables de este tipo como $\text{Rh}\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}\}\text{CpBr}(\text{PPh}_3)^{36}$ y $\text{Fe}\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}\}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)^{37}$ ambos obtenidos mediante adición oxidante de $\text{XCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ a un carbonilo adecuado. El primero de ellos se puede considerar que está estabilizado cinéticamente de manera similar a la propuesta para **4B**, pero la situación no es tan clara para el compuesto de Fe, el cual, a la vista de los argumentos expuestos, podría requerir una reformulación como complejo Fe- $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$.

Preparación de $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **5B**

Este compuesto se puede preparar mediante un procedimiento análogo al descrito para **1B**, según se representa en la ecuación 26.



5B

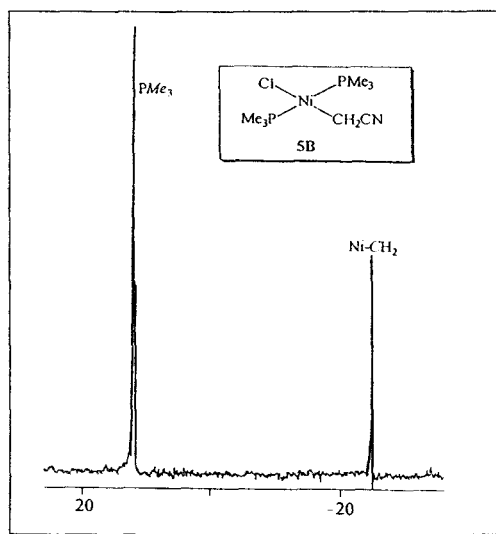


Figura 7. Espectro de RMN de ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CN})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **5B**, en C_6D_6 .

El cianometil derivado **5B** es un compuesto muy cristalino, de color marrón-anaranjado, sensible a la humedad y al oxígeno atmosféricos en disolución o en estado sólido. Su espectro de IR presenta una banda de absorción en el espectro de IR a 2190 cm^{-1} , debida a $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$.

Los datos de RMN, de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, están de acuerdo con la formulación propuesta para este derivado. Merece la pena destacar la gran influencia del sustituyente en el grupo metileno unido al átomo de Ni, que se traduce en un desplazamiento de la resonancia del átomo de carbono hasta -25 ppm , como puede observarse en la figura 7.

Preparación de $\text{CpNi}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{PMe}_3)$, **6B**

De manera análoga a **2B**, el complejo **6B** se obtiene mediante la reacción de NaCp con **5B** (ec. 27). El compuesto **6B** se aísla como un

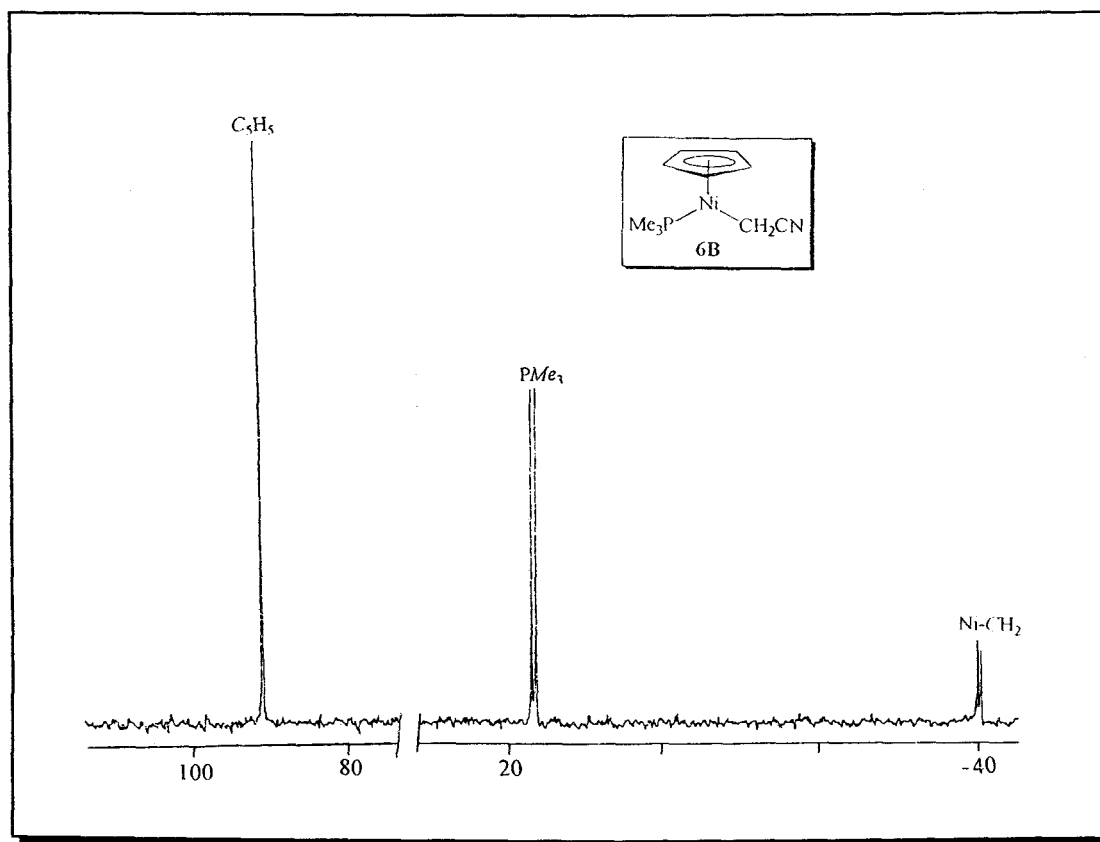
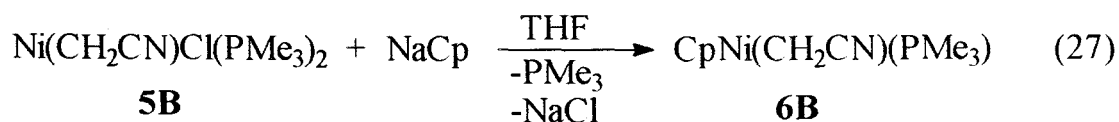


Figura 8. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{CpNi}(\text{CH}_2\text{CN})(\text{PMe}_3)$, **6B**, en C_6D_6 .

sólido cristalino verde, soluble en los disolventes orgánicos usuales. Al igual que el alquilo del que proviene, presenta una banda de absorción en el IR debida a $\nu_{C\equiv N}$ a 2185 cm^{-1} .

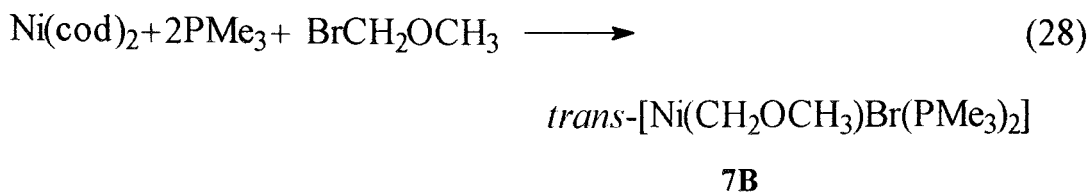
Los datos de RMN confirman también la formulación propuesta. Por ejemplo, en la figura 8 se muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de este derivado, en el que se observa un doblete a -40 ppm , correspondiente al grupo metileno unido al átomo de níquel, otro doblete para el ligando PMe_3 , a aproximadamente $\delta\ 16\text{ ppm}$ y un singlete a $\delta\ 91\text{ ppm}$, asignable al ligando Cp.

Reacción de 5B con CO.

La reacción del cianometil derivado, **5B**, con CO no conduce al acilo esperado, sino que en su lugar, tiene lugar un proceso de desproporción que origina los complejos $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ y $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$, entre otros productos no identificados.

Preparación de $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)\text{Br}(\text{PMe}_3)_2$, 7B

Al igual que se describió para el compuesto **5B**, este complejo se puede sintetizar siguiendo un procedimiento idéntico al descrito para **1B** (ec. 28). El compuesto **7B** es altamente cristalino, muy inestable frente a



la humedad y al oxígeno tanto en estado sólido como en disolución. Su espectro de IR no presenta bandas características^{8, 38, 39} con excepción de una fuerte absorción a aproximadamente a 950 cm^{-1} , asociada con los ligandos PMe_3 coordinados.

Sin embargo, la caracterización de esta sustancia se puede llevar a cabo de manera completa mediante el estudio de los datos espectroscópicos, que se han incluido en la parte experimental de este capítulo. De nuevo, como se mencionó en el caso del cianometil derivado **5B**, la característica más relevante en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de este

compuesto es el fuerte efecto del sustituyente en el grupo metileno que en este caso es contrario al de **5B**, ya que, como puede observarse en la figura 9, trae consigo un desplazamiento en la resonancia de dicho átomo de carbono hasta 61 ppm.

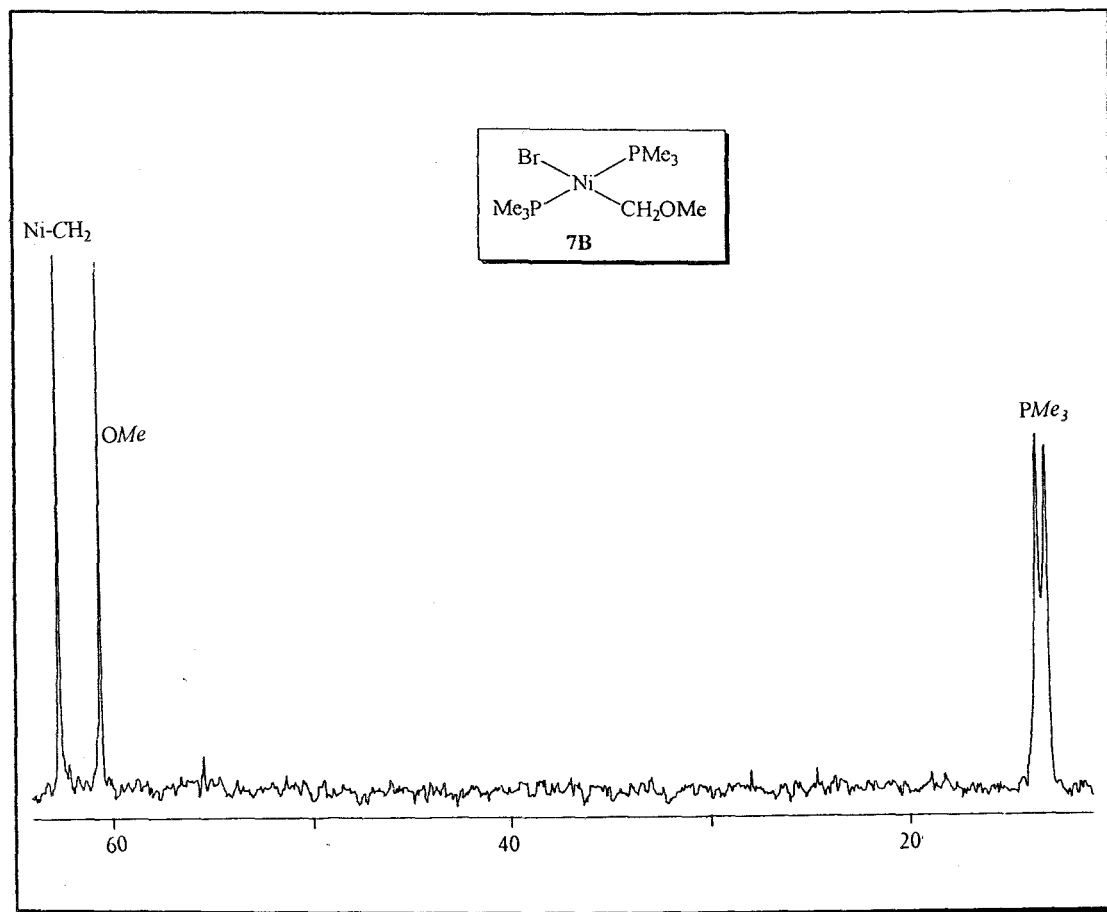
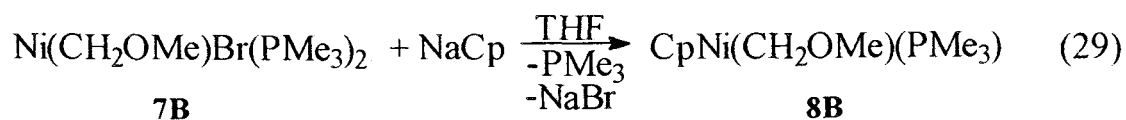


Figura 9. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OMe})\text{Br}(\text{PMe}_3)_2$, **7B**, en CD_3COCD_3 .

*Preparación de $\text{CpNi}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{PMe}_3)$, **8B***

De manera análoga a **2B** y **6B**, el complejo **8B** se obtiene de la reacción del metoximetilcomplejo, **7B**, con NaCp (ec. 29). El compuesto



8B se aísla como un aceite rojo sensible al oxígeno y a la humedad atmosféricos. Los datos espectroscópicos de **8B** que se resumen en las

tablas II-B y III-B, son análogos a los de los otros compuestos similares ya descritos y no necesitan de ningún comentario adicional.

Reacción de Ni(CH₂OMe)Br(PMe₃)₂, 7B, con CO. Síntesis de 9B

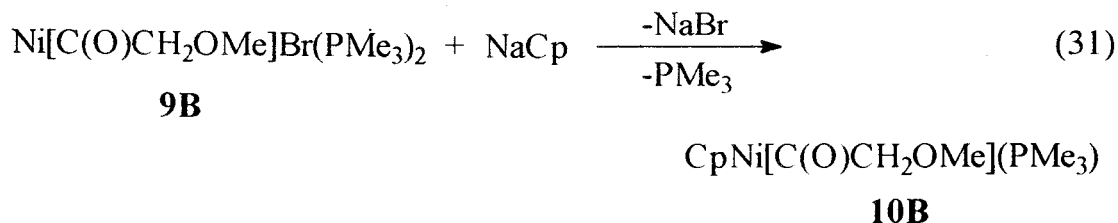
El burbujeo de CO (20 °C y 1 atm) a través de disoluciones del metoximetilcomplejo, **7B**, permite la obtención de un acilo estable (frente a la descarbonilación), Ni{C(O)CH₂OMe}Br(PMe₃)₂, **9B**, que se aísla en forma de cristales de color marrón-amarillento con alto rendimiento (ec. 30).



El espectro de IR de este derivado contiene una banda de intensidad media, correspondiente ν_{CO} , a 1640 cm⁻¹, es decir, en la región esperada para los acilos de níquel.^{9, 40} Los datos de RMN (ver tablas II-B y III-B) están también de acuerdo con la formulación propuesta.

Preparación de CpNi{C(O)CH₂OMe}(PMe₃), 10B

De manera análoga a los derivados de Cp descritos con anterioridad, el compuesto **10B** se obtiene mediante la interacción del correspondiente compuesto de níquel-haluro, **9B**, con la sal NaCp, según se muestra en la ecuación 31.



Este nuevo acilo se aísla en forma de cristales de color rojo y su espectro de IR exhibe, de nuevo, la banda de absorción correspondiente a la función acilo, a 1630 cm⁻¹. El desplazamiento químico del átomo de carbono correspondiente a la misma aparece en el espectro de RMN de ¹³C a 250 ppm, de nuevo en buena concordancia con lo esperado para este

tipo de compuestos (fig. 10). La aparición de las restantes señales de resonancia es también la esperada y confirma la asignación de la estructura de este compuesto.

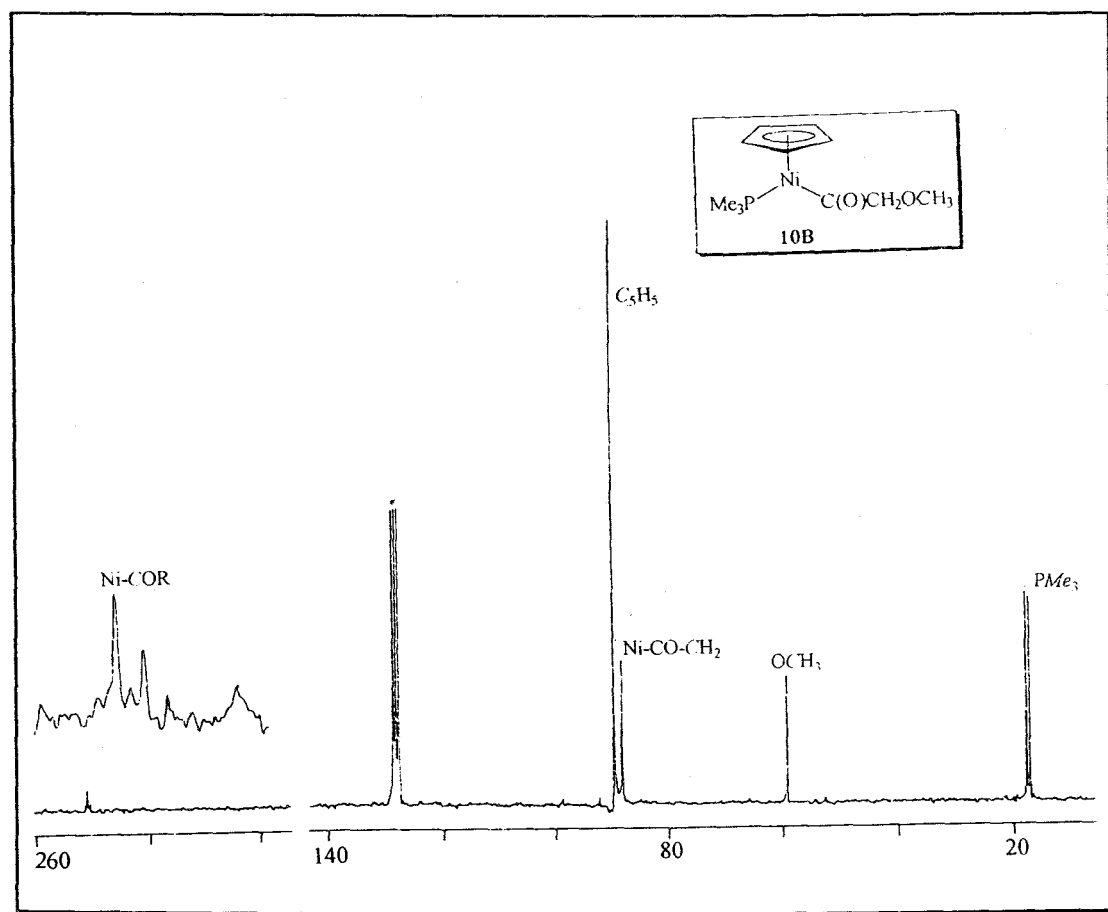


Figura 10. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{CpNi}[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OMe}](\text{PMe}_3)$, **5B**, en C_6D_6 .

II.3.2. Derivados de Ni(II) con ligandos poli(pirazolil)borato

*Reacción de los compuestos $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{-R})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$, **1B**; $\text{C}\equiv\text{N}$, **5B**) con TlBpt^+ .*

Como complemento al estudio de los complejos **1B** y **5B**, descritos en la primera parte de este capítulo, se ha llevado a cabo el estudio de interacción de los mismos con la sal de Tl del ligando voluminoso $\text{H}_2\text{B}(\text{3-Bu}^t\text{pz})_2^-$, Bpt^+ .

En nuestro grupo de investigación se ha descrito recientemente la formación de complejos de composición *trans*-[Ni(Ar)(η^1 -H₂B(3-Butpz)₂(PMe₃)₂)]⁴¹ en los que el ligando Bp^t se une al átomo de Ni en la forma η^1 , es decir, a través de un solo anillo de pirazol. Las reacciones que se describen a continuación se realizaron con objeto de ampliar la aplicabilidad de esta reacción a otros complejos, con ligandos de tipo alquilo.

Cuando se mezclan las disoluciones etéreas de los derivados alquílicos y de la sal TIBp^t, se observa en todos los casos la formación de disoluciones de color anaranjado, de las que invariablemente se aislan, siguiendo los procedimientos habituales, cristales de color violeta, con bajos rendimientos (20-30 %), que corresponden al mismo compuesto en todos los casos(ec. 32). El espectro de IR de esta sustancia posee las



absorciones correspondientes a un ligando poli(pirazolil)borato y ninguna a los diferentes ligandos orgánico o a la PMe₃, presentes en los productos de partida. Además, aparece una banda a 2515 cm⁻¹, que se puede asignar a la vibración de tensión $\nu_{\text{B-H}}$ del ligando Tp^t, no del Bp^t. Las reacciones se repitieron utilizando TIBp^t cuidadosamente preparado, purificado y recristalizado y en ambos casos se llegó al mismo resultado. La especie de color violeta es paramagnética, según se deduce de la anchura de las señales y los desplazamientos químicos anormales, observados en los espectros de RMN de ¹H. Con objeto de determinar su estructura se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X de monocristal, de manera independiente a este trabajo. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 11 en forma de perspectiva ORTEP y, como puede observarse, se trata de la especie Tp^tNiCl, **11B**. A la vista de este resultado sorprendente, se midió la celda unidad de hasta 10 cristales diferentes, de distintas cosechas, con objeto de desechar la posibilidad de la existencia de un cristal con Tp^t en una muestra de un derivado de Bp^t. Descartado lo anterior, quedó claro que en las reacciones se forma un ligando tris(pirazolil)borato a partir del Bp^t, por reacción con pirazol procedente de su descomposición parcial. Esto explicaría también los bajos rendimientos con que se aísla este producto, **11B**, que había sido sintetizado previamente mediante la reacción de NiCl₂·6H₂O con TITp^t.^{26b} Aunque no se han podido realizar estudios que

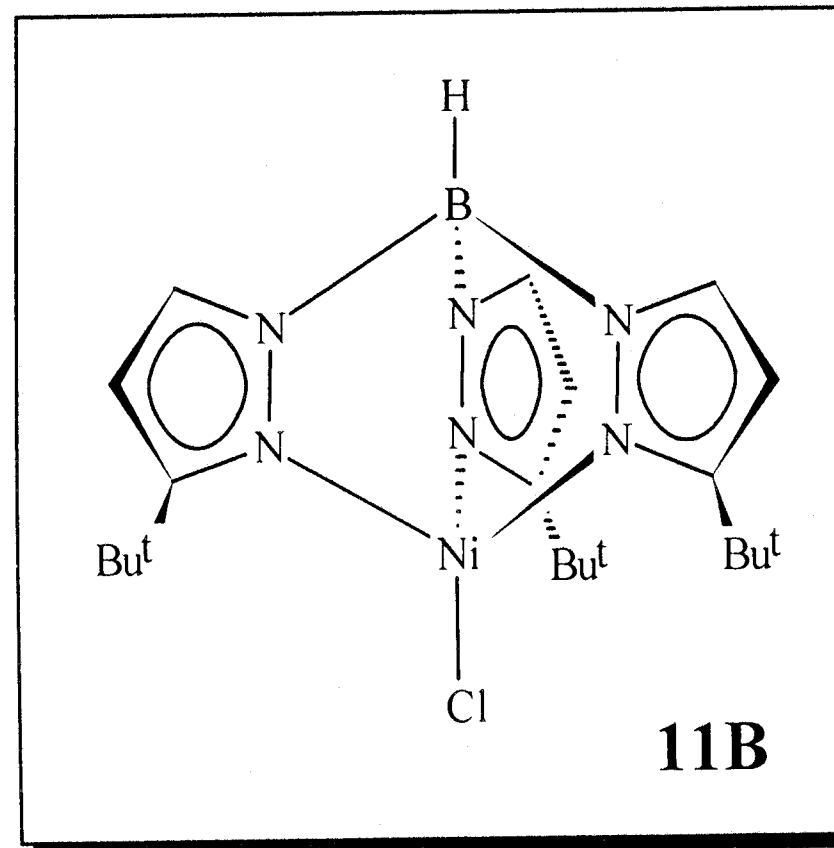
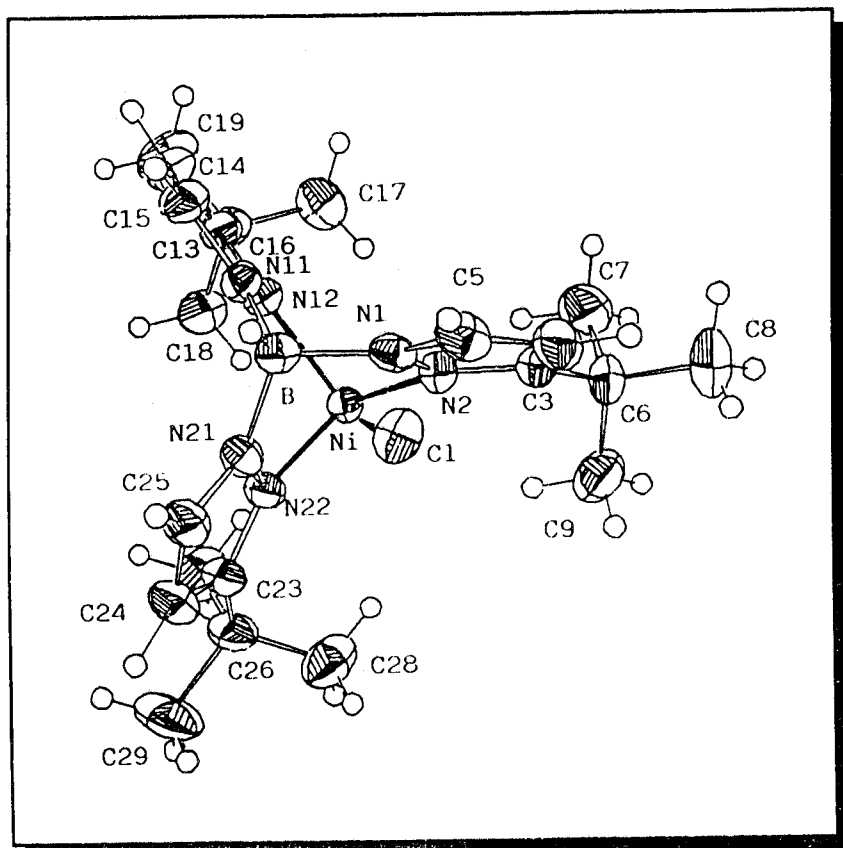


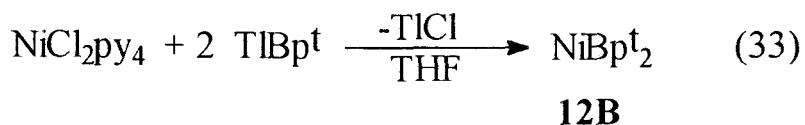
Figura 11. Estructura molecular del complejo Tp^tNiCl , 11B.

esclarezcan el mecanismo de esta reacción, existen algunos precedentes en la bibliografía para este tipo de transformaciones. Por ejemplo, en una revisión publicada, en 1971,⁴² Trofimenko hace referencia a la síntesis de ligandos mixtos $[\text{HB}(\text{pz})_2\text{pz}']^-$, por reacción de $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2\text{M}$ con un pirazol sustituido, Hpz' . De esta manera se ha preparado el derivado $[\text{HB}(\text{pz})_2(4\text{-ciano-1-pz})]_2\text{Ni}$. Un trabajo más reciente⁴³ hace referencia a la formación de $\text{B}(\text{Me}_2\text{pz})_3(\text{Me}_2\text{pzH})$, por reacción de Cp_2TiCl_2 con $\text{K}[\text{HB}(\text{Me}_2\text{pz})_3]$.

La transformación observada en el ligando Bp^t nos llevó a estudiar su reacción con $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Los resultados obtenidos se discuten a continuación.

Compuestos de composición $\text{Ni}(\text{Bp}^t)_2$

Cuando se lleva a cabo la reacción del compuesto NiCl_2py_4 con la sal de TiBp^t , se produce la sustitución de los ligandos cloruro en el Ni por dos ligando Bp^t , con formación de $\text{Ni}[\text{H}_2\text{B}(3\text{-Bu}^t\text{pz})_2]_2$, **12B** (ec. 33). El compuesto **12B** se aísla en forma de cubos o placas de color celeste, a



diferencia de otros derivados de tipo NiBp'_2 , descritos en la Introducción, que son de color anaranjado.^{30,31b} Este color celeste sugiere que **12B** presenta una estructura octaédrica, lo que se comprueba con los datos que se discutirán acto seguido.

El derivado **12B** es muy estable a la acción del oxígeno y de la humedad atmosféricas, en estado sólido, incluso durante largos períodos de tiempo. Su espectro de IR presenta una absorción a 2480 cm^{-1} , asignable a la vibración ν_{BH} para un enlace B-H terminal, y otra, a 2050 cm^{-1} , que podría sugerir la existencia de un enlace B-H que interacciona con el átomo metálico.⁴⁴ Los precedentes encontrados para otros complejos (vease Introducción) estarían de acuerdo con la existencia de este tipo de interacción, que proporcionaría al átomo de Ni una geometría octaédrica y le conferiría así el peculiar color azulado. La formación de disoluciones de color azul de este compuesto está de acuerdo con que esta geometría se mantiene en disolución y, por tanto, se mantiene la

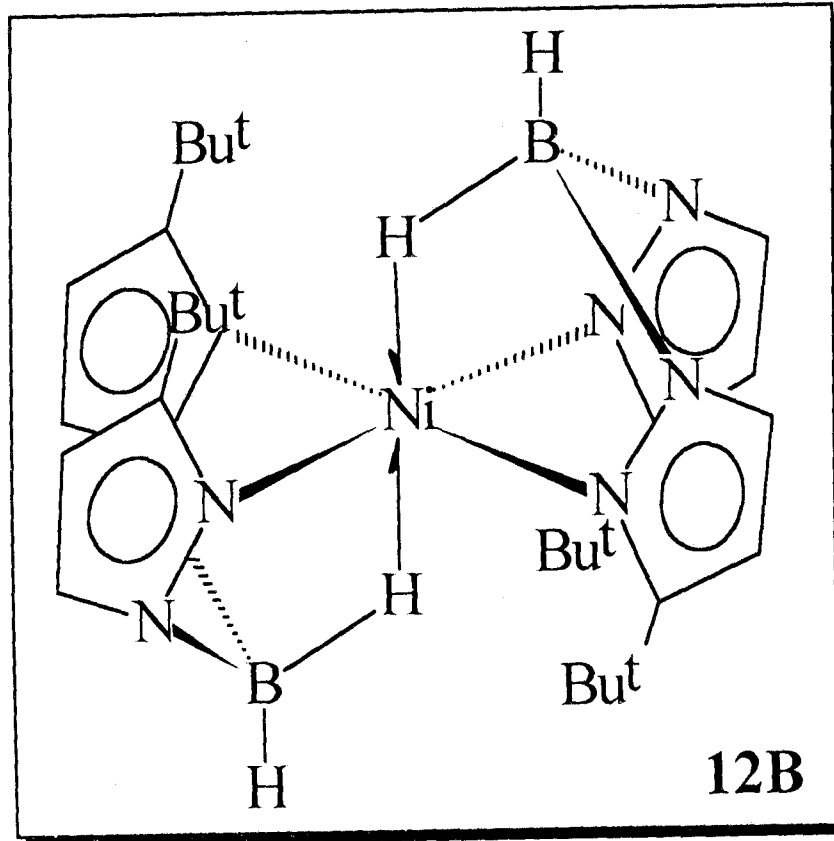
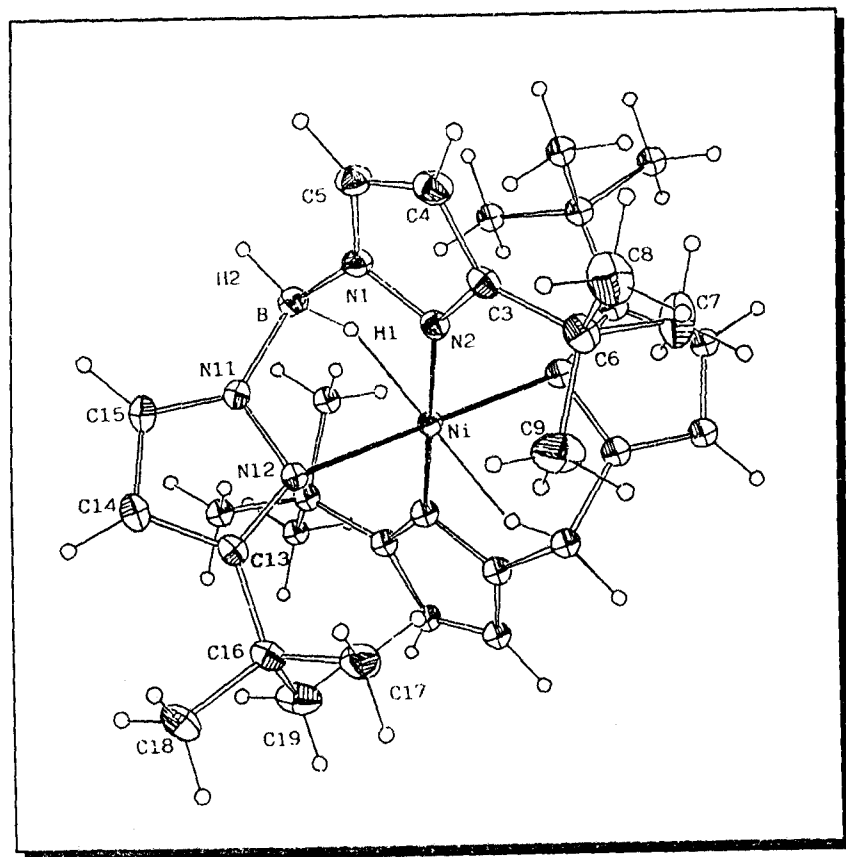


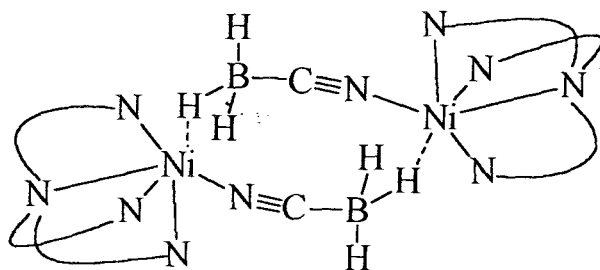
Figura 12 . Estructura molecular del complejo NiBp_2 , 12B.

interacción Ni—H...B. De acuerdo con la naturaleza paramagnética de los compuestos octaédricos de Ni(II), los espectros de RMN de ^1H de **12B** contienen resonancias anchas, con señales que aparecen a desplazamientos químicos anormales. Utilizando el método de Evans (vease Métodos Experimentales) se ha determinado un valor de 2.89 mB para el momento magnético efectivo de este derivado, en buen acuerdo con el valor teórico de $\mu_s = 2.83$ mB, para un complejo octaédrico de Ni(II) de campo fuerte (2 electrones desapareados).

Con el objeto de confirmar la estructura propuesta para **12B**, se ha llevado a cabo un estudio de difracción de rayos X, realizados de manera independiente a esta Tesis Doctoral, cuyos resultados se muestran en la figura 12 en forma de perspectiva ORTEP.

Como puede observarse, las cuatro posiciones ecuatoriales se encuentran ocupadas por los átomos de N de los ligandos Bp^t y las dos posiciones axiales por átomos de H de las agrupaciones B-H.

La distancia Ni-H, 1.86(5) Å, es algo inferior a la encontrada en un complejo de Ni(II) con el ligando NCBH_3 ,⁴⁵



Estructura VI. Complejo di- μ -cianotrihidroborato-bis(2,2',2''-triaminotrietilamina)diníquel(II)

cianohidroborato (estructura VI), $d_{\text{Ni-H}} = 2.1$ Å, así como el ángulo Ni-H-B, de 159° en este último compuesto y de sólo 107° en el caso de **12B**. Estos datos, junto con el valor encontrado para la distancia Ni-B, 2.535(4) Å, en **12B**, mucho menor que la encontrada en el compuesto NiBp_2 , 3.136(2) Å,⁴⁶ ponen de manifiesto la existencia de una importante interacción no clásica Ni...B—H en este compuesto. Dicha interacción compensa en cierta medida la insaturación electrónica del centro metálico y puede tener su origen, a menos en parte, en las importantes repulsiones estéricas que existen entre los grupos Bu^t las cuales, se verían reducidas. En buen acuerdo con esta suposición se encuentra el hecho de que los complejos análogos de Ni(II) con otros ligandos Bp que contienen

sustituyentes menos voluminosos en la posición 3 de los anillos de pirazolilo, por ejemplo NiBp^*_2 ($\text{Bp}^* = \text{H}_2\text{B}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_2$),^{30b} no presenten interacciones de este tipo.

Con objeto de comprobar este punto, se ha preparado el compuesto **13B**, análogo al anterior pero conteniendo al ligando $\text{H}_2\text{B}(3\text{-But-5-Me-pz})_2$. Este nuevo derivado $\text{Ni}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^t\text{*})_2]$, **13B**, se prepara de manera análoga al **12B**, y todos los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la existencia para el mismo de una geometría octaédrica, similar a la del **12B**: i) se aísla en forma de cristales de color celeste; ii) su espectro de IR presenta una banda a 2472 cm^{-1} , $\nu_{\text{BH-terminal}}$, y otra a 2044 cm^{-1} , ν_{BH} de la agrupación $\text{Ni}\cdots\text{H}-\text{B}$; iii) su μ_{ef} , determinado mediante el método de Evans, es 2.84 mB.

En fechas muy recientes se ha iniciado el estudio de los compuestos análogos de otros metales divalentes, $\text{M}(\text{Bp}^t)_2$. Aunque estos trabajos se encuentran todavía en una fase muy primitiva, puede adelantarse que los derivados de la misma composición de Fe(II) y Co(II) se obtienen siguiendo un procedimiento semejante al descrito para los de Ni(II), **12B** y **13B**. Sus espectros de IR son muy similares a los de estos, y sugieren igualmente la existencia de interacciones no clásicas $\text{M}\cdots\text{H}-\text{B}$ (bandas de IR a 2110 (Fe) y 2090 (Co) cm^{-1}).

II.4. BIBLIOGRAFÍA.

1. Green, M. L. H. *Organometallic Compounds Vol. 2. The transition Elements*, Chapman and Hall, London, 1972.
2. Agüero, A.; Osborn, A. J. *New J. Chem.*, 1988, 12, 111.
3. Davidson, P. J.; Lappert, M. F.; Pearce, R. *Chem. Rev.*, 1976, 76, 219.
4. Burkhardt, E. R.; Doney, J. J.; Bergman, R. G.; Heathcock, C. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 2022.
5. Burkhardt, E. R.; Bergman, R. G.; Heathcock, C. H. *Organometallics*, 1990, 9, 30.
6. Joley, P. W. "Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1982.
7. Carmona, E.; Mañin, J. M.; Paneque, M.; Poveda, M. L. *Organometallics*, 1987, 6, 1757.
8. Tso, C. C.; Cutler, A. *Organometallics*, 1986, 5, 1834.
9. Carmona, E.; González, F.; Poveda, M. L.; Atwood, J. L.; Rogers, R. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 2108.
10. Carmona, E.; González, F.; Poveda, M. L.; Atwood, J. L.; Rogers, R. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 77.
11. Khulman, E. J.; Alexander, J. J. *Coord. Chem. Rev.*, 1980, 33, 195.
12. Garrou, P. E.; Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 4115.
13. Saint-Joly, C.; Mari, A.; Gleizer, A.; Dartiguenave, M.; Dartiguenave, Y.; Galy, J. *Inorg. Chem.*, 1980, 19, 2403.
14. Galamb, V.; Pályi, G.; Boese, R.; Schmid, G. *Organometallics*, 1987, 6, 681.

15. (a) Crawford, E. J.; Lambert, C.; Menard, K. P.; Cutler, A. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 681; (b) Gladysz, J. A. *Organometallics*, **1982**, *1*, 1056.
16. Foscher, T. C.; Cutler, A. R. *Organometallics*, **1985**, *4*, 1247.
17. Tasi, M.; Galamb, V.; Pályi, G. *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *238*, C31.
18. Trofimenko, S. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 943.
19. Hudson, S.; Gutierrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Paneque, M.; Carmona, E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2651.
20. (a) Cotton, F. A.; Elder, R. C. *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 1145; (b) Bullen, G. J.; Masou, R.; Pauling, P. *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 456.
21. (a) Cotton, F. A.; Lacour, T.; Stanilowski, A. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *92*, 5072; (b) Cotton, F. A.; Lacour, T.; Stanilowski, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 754.
22. Trofimenko, S. *Chem. Rev.*, **1972**, *72*, 497.
23. Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 1842.
25. Shaver, A. "Comprehensive Coordination Chemistry", Wilkinson, G.; Gillard, R. D.; McCleverty, J. A. Eds.; Pergamon Press: Oxford, **1987**, Vol. 2, 245.
26. (a) Trofimenko, S.; Calabrese, J. C.; Thompson, J. S. *Inorg. Chem.*, **1987**, 1508; (b) Gorrell, I. A.; Parkin, G. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 2452.
27. (a) Cotton, F. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 777; (b) Reger, D. L.; Swift, C. A.; Lebioda, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5343; (c) Reger, D. L.; Mahtab, R.; Baxter, J. C.; Lebioda, L. *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2046; (d) Albers, M. O.; Crosby, F. A.; Liles, D. C.; Robinson, D. J.; Shaver, A.; Singleton, E. *Organometallics*,

- 1987, 6, 2014; (e) Reger, D. L.; Lindeman, J. A.; Lebioda, L. *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1890; (f) Reger, D. L.; Chou, P.-T.; Studer, S. L.; Knox, S. J.; Martinez, M. L.; Brewer, W. E. *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 2397.
28. Kosky, C. A.; Ganis, P.; Antabile, G. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1971**, B27, 1859; Cotton, F. A.; Jeremic, M.; Shaver, A. *Inorg. Chim. Acta*, **1972**, 6, 543.
29. Cotton, F. A.; Frenz, B. A.; Murillo, C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 2118.
30. Jesson, J. P.; Trofimenko, S.; Eaton, D. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3148.
31. (a) Frauendorfer, E.; Agrifoglio, G. *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 4122; (b) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 6288.
32. Breakell, K. R.; Patimore, D. J.; Storr, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 749.
33. Klein, H.-F.; Karsch, H. H. *Chem. Ber.*, **1972**, 105, 2628.
34. (a) Galamb, V.; Pályi, G.; Cser, F.; Furmanova, M. G.; Struchnov, Y. T. *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 209, 183; (b) Hoff, C. D.; Ungváry, F.; King, R. B.; Markó, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 66.
35. Porta, F.; Ragaini, F.; Conini, S.; Demartin, F. *Organometallics*, **1990**, 9, 929.
36. Hart-Davies, A. J.; Graham, W. A. G., *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 1653.
37. Chandhari, F. M.; Knox, G. R.; Pearson, P. L. *J. Chem. Soc. C*, **1967**, 2255.
38. Crawford, E. J.; Lambert, C.; Menard, K. P.; Cutler, A. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3130.

39. Brinkman, K. C.; Vaughn, G. D.; Gladysz, A. *Organometallics*, **1982**, *1*, 1059.
40. (a) Klein, H.-F.; Karsch, H. H. *Chem. Ber.*, **1976**, *109*, 2524; (b) Fryzuk, M. D.; MacNeil, P. A.; Rettig, S. J. *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *332*, 345; (c) Klabunde, U.; Tulip, T. H.; Roe, D. C. *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *334*, 141; (d) Stavropoulos, P.; Carrié, M.; Muetterties, M. C.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5385.
41. Hudson, S. A.; Nicasio, M. C.; Paneque, M.; Carmona, E. Resultados sin publicar.
42. Trofimenko, S. *Acc. Chem. Res.*, **1971**, *4*, 17.
43. Bradley, D. C.; Hurthouse, M. B.; Newton, J.; Walker, N. P. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 188.
- 44.- (a) Curtis, N. F. *J. Chem. Soc.*, **1965**, 924; (b) King, R. B.; Bond, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 1338.
- 45.- Segal, B.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1623.
- 46.- Echols, H. M.; Dennis, D. *Acta Crystallogr. sect. B*, **1976**, *B32*, 1627.

**III.-COMPLEJOS DE LOS METALES ALCALINOTÉRREOS Ca, Sr y Ba:
DERIVADOS DE ARILÓXIDOS Y DE LIGANDOS POLI(PIRAZOLIL)BORATO.**

III.1.-INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha observado un interés creciente, dentro de la Química de la Coordinación y Organometálica, por el estudio de los compuestos de los metales alcalinotérreos con ligandos tipo alcóxido, arilóxido y alquílico, debido principalmente a su uso potencial como precursores para la obtención de óxidos metálicos.^{1, 2}

Desde el descubrimiento de la familia de superconductores cerámicos, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, en 1986, se han realizado numerosos intentos de preparar precursores solubles o volátiles a partir de los cuales, y mediante métodos de sol-gel o de deposición química en fase vapor (Chemical Vapour Deposition), se puedan obtener estos materiales. En este Capítulo de la Tesis Doctoral se describe la preparación y caracterización de diversos arilóxidos de Ba con sustituyentes voluminosos en el anillo aromático, así como la síntesis y el estudio de las propiedades de complejos de Ca, Sr y Ba que contienen ligandos de tipo poli(pirazolil)borato.

III.1.1. Compuestos con ligandos alcóxido y arilóxido.

III.1.1.1.- Métodos de Síntesis.

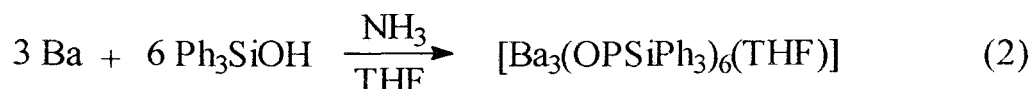
El método más simple para la síntesis de los alcóxidos consiste en la reacción directa del metal con alcohol³ (ec. 1):



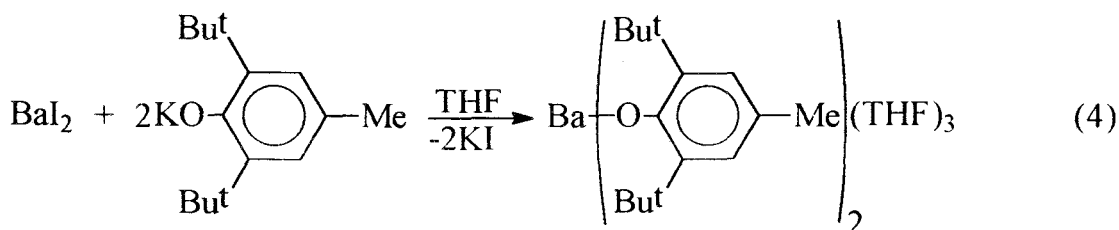
Esta reacción es aplicable sólo a los elementos más electropositivos, y ocurre de manera espontánea con los metales alcalinos. El tipo de cadena hidrocarbonada del alcohol influye en gran manera sobre la reactividad; por ejemplo, el sodio reacciona rápidamente con el etanol, mientras que por el contrario, la reacción con el terc-butanol es muy lenta a la temperatura ambiente.

Con los metales divalentes y trivalentes es necesario activar la reacción. Para los elementos como el Al o los lantánidos, la activación se puede llevar a cabo mediante la adición de cantidades catalíticas de cloruro de mercurio, y para el Mg por adición de yodo. En el caso de los

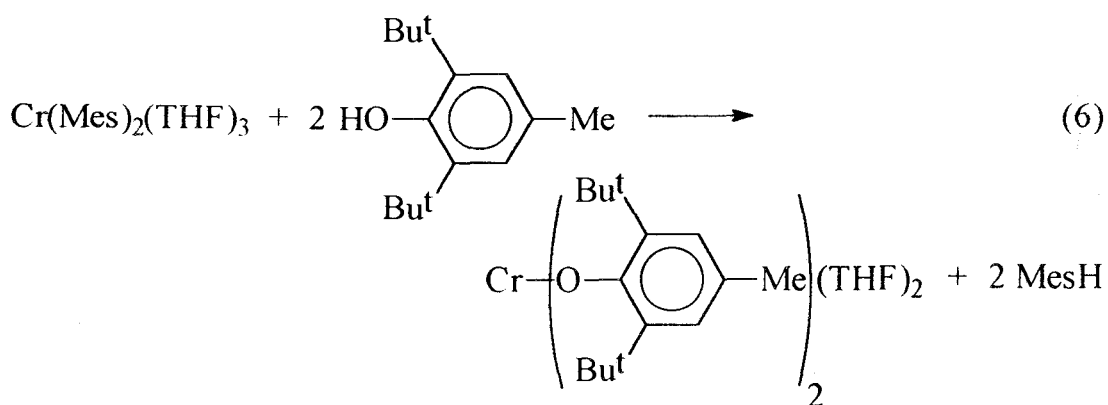
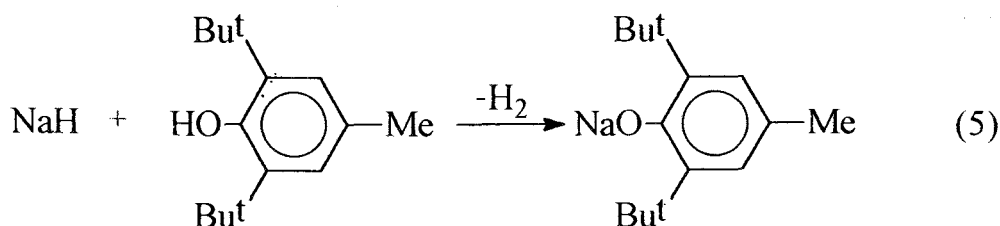
metales alcalinoterreos Ca, Sr y Ba la saturación con NH_3 de disoluciones etéreas del alcohol en las que se suspende el metal (ec. 2) o el calentamiento a reflujo del disolvente² conducen por lo general a resultados satisfactorios:

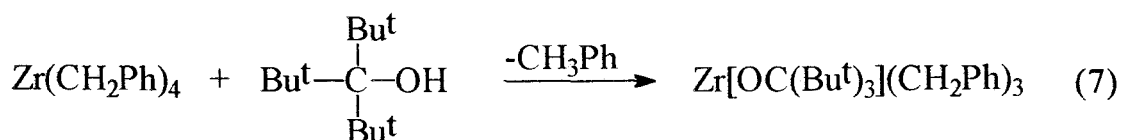


Un método sencillo consiste en la reacción entre un alcoholato alcalino y el haluro metálico⁴ (ecs. 3 y 4):



Otras vías de síntesis implican la alcoholisis de los hidruros, alquilos o amiduros del metal⁵ adecuado (ecs. 5, 6 y 7). En la alcoholisis



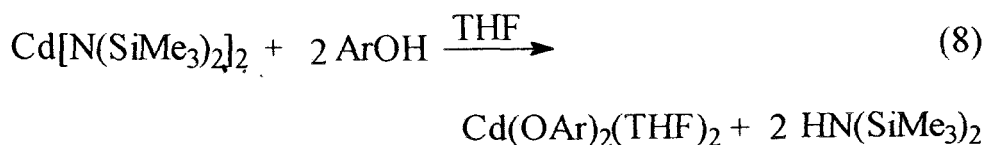


de estos últimos, (ec. 8), los derivados del tipo $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_n$ ⁶ son los más utilizados, puesto que este amiduro voluminoso presenta algunas ventajas específicas:

a) Produce compuestos de baja nuclearidad y solubles en los disolventes orgánicos habituales.^{4b}

b) Es un buen grupo saliente puesto que la amina $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ es una base de Lewis débil, debido a la presencia de los grupos SiMe_3 voluminosos, y a la existencia de enlaces π N-Si.

c) El subproducto $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, resultante de las reacciones de alcoholisis, es relativamente volátil, y se elimina con facilidad del medio de reacción.



En el caso concreto del Ba, los métodos que más se han utilizado para la obtención de los derivados de tipo arilóxido son: (i) reacción entre un haluro de bario y una sal alcalina del alcohol;^{4b} (ii) reacción directa del alcohol con el metal en estado altamente reactivo^{2,7} (obtenido, por ejemplo, mediante la vaporización del metal); (iii) interacción del metal en estado masivo con el alcohol, catalizada por NH_3 (gas) y (iv) alcoholisis de un amiduro del metal.

III.1.1.2.- Propiedades físicas.

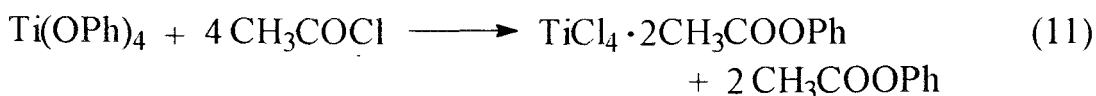
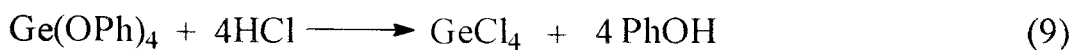
Los alcóxidos y los arilóxidos metálicos tienen al menos una agrupación M-O-C, la cual está fuertemente polarizada debido a la alta electronegatividad del oxígeno. En los arilóxidos,⁸ la polaridad del enlace M-O está aún más acentuada por el efecto inductivo del anillo aromático. Las propiedades químicas del arilóxido están, pues, determinadas por la polaridad de este enlace.

La mayoría de los alcóxidos y arilóxidos metálicos son oligómeros, bastante solubles en los disolventes polares, y poco o nada en los apolares. Sin embargo, la presencia de sustituyentes apropiados en el anillo aromático de los arilóxidos, especialmente en las posiciones α , pueden introducir efectos estéricos importantes que inhiban la oligomerización, permitiendo la obtención de especies monómeras o en bajo estado de agregación. La determinación del grado de nuclearidad es con frecuencia difícil de llevar a cabo, aunque en ocasiones la aplicación de las técnicas espectroscópicas permite resolver este problema. Así por ejemplo, la composición trinuclear de la especie $\text{Ba}_3(\text{OSiPh}_3)_6(\text{THF})^{2b}$ se ha establecido sobre la base de estudios de RMN de ^{29}Si , a temperatura variable.

III.1.1.3. Propiedades químicas.

Los arilóxidos metálicos son muy reactivos debido a que la electronegatividad de los grupos fenóxido hace que el átomo metálico sea susceptible de experimentar el ataque nucleofílico. Suelen ser muy sensibles a la hidrólisis y, en consecuencia, requieren condiciones anhidras para su manipulación y caracterización.

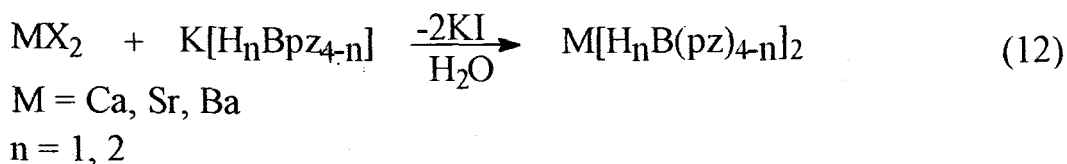
Los arilóxidos metálicos pueden sufrir una gran variedad de reacciones, entre las que cabe hacer mención a las que ocurren con el ácido clorhídrico, el cloruro de acetilo y en general con las sustancias que poseen hidrógenos con carácter ácido (ecs. 9, 10 y 11).



III.1.2. Derivados de Ca, Sr y Ba con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato.

Los primeros compuestos de estos elementos con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato se describieron en 1967, al comienzo del desarrollo de la química de dichos ligandos. Los aniones utilizados fueron

$[\text{H}_n\text{B}(\text{pz}_{4-n})]^-$ ($n = 1, 2$) y los compuestos obtenidos de composición ML_2 ,⁹ resultaron ser solubles en agua y se describieron como sales iónicas. La preparación se llevó a cabo a partir de las sales del metal alcalinotérreo correspondiente, disueltas en agua, por reacción con la sal de potasio del poli(pirazolil)borato (ec. 12).

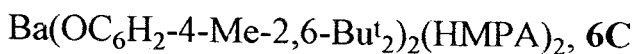
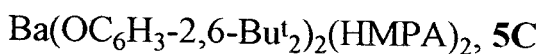
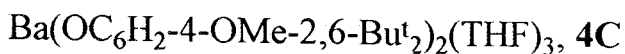
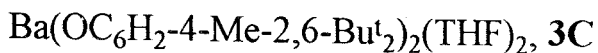
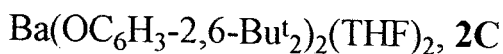
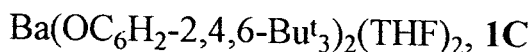


A pesar del temprano desarrollo de estas investigaciones, hasta fechas muy recientes no han aparecido otros trabajos sobre este tipo de compuestos,¹⁰ circunstancia que contrasta con la publicación en los últimos años de numerosos estudios sobre los compuestos análogos de estos elementos con los ligandos de tipo ciclopentadienilo. La comparación que se hace con frecuencia entre los ligandos Cp' y los Tp' y, sobretodo, la observación de que algunos derivados de Tp presentan una volatilidad moderada, ha despertado el interés por la preparación de estos últimos. En la segunda parte de este Capítulo se recogen las investigaciones que se han llevado a cabo en este campo.

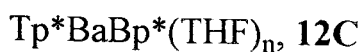
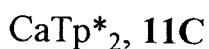
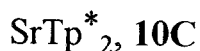
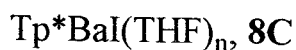
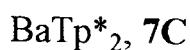
Aunque el segundo Capítulo de esta Tesis contiene una introducción detallada sobre los ligandos de tipo poli(pirazolil)borato es conveniente mencionar que los ángulos cónicos de los ligandos Tp' (con diferentes sustituyentes en los anillos de pirazol) son considerablemente mayores que los de Cp' (184° para Tp, 224° para Tp*, 244 para Tp^t frente a 100° para Cp y 142° para Cp*¹¹). Esta importante diferencia tiene una notable influencia en la naturaleza de los compuestos obtenidos.

III. Complejos de Ba con ligandos de tipo arilóxidos: en este primer apartado se estudia la preparación de derivados de arilóxidos de Ba mediante la activación del metal con NH_3 (g).

A continuación se relacionan los compuestos incluidos en este primer apartado:



Complejos de Ca, Sr y Ba con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato: en esta segunda sección se estudia la interacción de MI_2 anhidro ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ y Ba) con sales de los ligandos aniónicos Tp^* y Bp^* :



III.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.

III.2.1. Derivados de Ba con ligandos arilóxido.

Preparación de Ba(OC₆H₂-2,4,6-Bu^t₃)₂(THF)₂, 1C.

En un matraz de Schlenk se introducen 0.61 g de Ba (aprox. 4.4 mmol) y 2.48 g de 2,4,6-Bu^t₃C₆H₂OH (aprox. 8.8 mmol) y la mezcla se suspende en 30 ml de THF, bajo atmósfera de N₂. El fenol se disuelve y a través de la mezcla resultante se burbujea NH₃ (g) durante 5 min, observándose el desprendimiento de H₂ en la superficie del metal. Al cabo de 5 h de agitación de la mezcla a la temperatura ambiente, el metal se ha consumido totalmente; el disolvente se evapora bajo vacío y el residuo se disuelve en THF y se centrifuga, obteniéndose una disolución de color amarillo pálido que se separa de una pequeña cantidad de sólido violeta. Esta disolución se concentra y se enfría a -20 °C, dando cristales incoloros de 1C (1.83 g, Rdto.: 52 %). La exposición al vacío de esta muestra provoca la pérdida de la cristalinidad.

Los complejos 2C-4C se sintetizan de manera análoga y se obtienen también en forma de cristales incoloros con altos rendimientos (70-80%).

Los compuestos 1C, 2C y 4C se han preparado también mediante una ruta alternativa que consiste en la alcoholisis del amiduro Ba[N(SiMe₃)₂]₂(THF)₂ con el correspondiente fenol, como se detalla a continuación para 1C:

Sobre una disolución de Ba[N(SiMe₃)₂]₂(THF)₂ (0.50 g, 0.83 mmol) en 20 ml de THF se añade una disolución de 2,4,6-Bu^t₃C₆H₂OH (0.43 g, aprox 1.66 mmol) en THF (20 ml). La mezcla se agita durante 30 min y el disolvente se evapora bajo vacío. El sólido resultante se extrae con 10 ml de THF, se concentra y se enfría a -30 °C, obteniéndose cristales incoloros de 1C (0.36 g, Rdto.: 54 %).

Preparación de Ba(OC₆H₂-2,6-Bu^t₂-4-Me)₂(HMPA)₂, 6C.

El compuesto 3C (0.25 g, aprox. 0.35 mmol) se disuelve en 0.5 ml de HMPA y se agita a la temperatura ambiente hasta que se observa la precipitación de un sólido blanco (aprox. 15 min). Este sólido se separa de la disolución mediante filtración, se lava con éter de petróleo y se seca

mediante vacío. Se obtienen 0.23 g del compuesto **6C** (0.25 mmol, Rdto.: 70 %).

La recristalización de esta muestra desde disoluciones de tolueno produce monocristales adecuados para estudios de difracción de rayos X. Sin embargo, la gran sensibilidad de este producto, sobre todo a la humedad atmosférica, ha impedido la obtención de datos analíticos satisfactorios.

De manera análoga a como la descrita para **6C** se ha obtenido el compuesto $\text{Ba}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Bu}^t_2)_2(\text{HMPA})_2$, **5B**, a partir del derivado correspondiente **2C**.

III.2.2. Derivados de Ca, Sr y Ba con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato.

*Preparación de BaTp^*_2 , **7C**.*

Sobre una disolución de BaI_2 (anhidro) (0.39 g, 1 mmol) en 30 ml de THF se añade una suspensión de KTp^* (0.67 g, 2 mmol) en 50 ml de THF, observándose la aparición de un precipitado blanco de KI. La mezcla de reacción se mezcla durante 2 h, y tras ese tiempo, se lleva a sequedad y el residuo se extrae con 80 ml de THF. La evaporación de la disolución clara obtenida después de centrifugar produce 0.67 g (0.92 mmol, Rdto.: 92 %) del compuesto **7C**. Aunque este producto es analíticamente puro (RMN), se pueden obtener monocristales de la muestra en tolueno (20 ml), por calentamiento a 100 °C, que produce una total disolución del sólido, y enfriamiento gradual hasta 40 °C.

Preparación de $\text{Tp}^\text{BaI}(\text{THF})_n$, **8C**.*

Sobre 0.39 g de BaI_2 (anhidro) (1 mmol) disueltos en 20 ml de THF se añade una suspensión de 0.336 g de KTp^* (1 mmol) en 20 ml de THF. La mezcla se agita durante 2 h, se lleva a sequedad y se extrae con THF. Después de concentrar y enfriar a -30 °C, el producto deseado se aísla en forma de cristales incoloros, los cuales pierden la cristalinidad al separarlos de la disolución (0.61 g).

*Preparación de $Tp^*BaI(HMPA)_2$, 9C.*

Al añadir 1 ml de HMPA sobre 0.30 g de $Tp^*BaI(THF)_n$ se observa la disolución inmediata de los cristales de este último compuesto. La mezcla se agita durante 15 min y se añaden 30 ml de éter de petróleo. Precipita un sólido de color blanco, que se separa de la disolución, y se lava con dos porciones de 10 ml de éter de petróleo. El sólido se suspende en 5 ml de tolueno y se calienta a 100 °C. La disolución que resulta se enfría lentamente hasta 40 °C a fin de obtener monocristales incoloros del producto deseado.

*Preparación de $SrTp^*_2$, 10C.*

A una disolución de SrI_2 anhidro (0.22 g, 0.65 mmol) en THF (20 ml) se le añade una suspensión de KTp^* (0.44 g, 1.30 mmol) en THF (20 ml). La disolución, en principio de color amarillo pálido, se decolora y enturbia además debido a la aparición de un precipitado de KI. La mezcla de reacción se agita durante 2 h, se lleva a sequedad, se lava con H_2O para disolver el KI y, posteriormente, con EtOH y Et_2O . El sólido blanco que así resulta es el producto deseado, del que se aislan 0.40 g (Rdto.: 90 %). Se puede obtener una muestra de pureza analítica mediante sublimación a 10^{-3} Torr, a una temperatura de 200 °C.

De manera análoga se prepara el compuesto de Ca, 11C. Los intentos de obtención de los derivados monosustituídos, $Tp^*MI(THF)_n$ (M = Ca, Sr) análogos al compuesto de Ba, han resultado infructuosos debido probablemente a la elevada insolubilidad de los derivados disustituídos, MTp^*_2 .

 *$Tp^*BaBp^*(THF)_{1.5}$, 12C.*

A una muestra de $Tp^*BaI(THF)_n$ (0.33 g, 0.42 mmol, suponiendo $n = 2$) disuelta en 20 ml de THF se le añaden 0.113 g de KBp^* (0.47 mmol). Se agita la mezcla durante 4 h, observándose la aparición de un precipitado blanco de KI. El disolvente se evapora y el residuo se extrae con 30 ml de THF y se centrifuga. La disolución resultante se concentra parcialmente, y se añaden 5 ml de heptano para inducir la cristalización, resultando 0.20 g de un sólido blanco (Rdto.: 60 %) que corresponde al producto buscado.

Tabla I-C. Análisis elemental y datos de IR de los compuestos 1C-6C.

Compuestos	ANÁLISIS ELEMENTAL ^a (%)		IR (cm ⁻¹)
	C	H	
Ba(OC ₆ H ₂ -2,4,6-Bu ^t ₃) ₂ (THF) ₂ , 1C	64.5 (64.6)	9.5 (9.6)	3064, 1752, 1598
Ba(OC ₆ H ₃ -2,6-Bu ^t ₂) ₂ (THF) ₂ , 2C	61.8 (62.5)	8.6 (8.5)	3054, 1890, 1828 1636, 1538
Ba(OC ₆ H ₂ -4-Me-2,6-Bu ^t ₂) ₂ (THF) ₂ , 3C	62.3 (63.4)	8.5 (8.7)	3046, 1744 1600, 1548
Ba(OC ₆ H ₂ -4-OMe-2,6-Bu ^t ₂) ₂ (THF) ₃ , 4C	61.1 (61.2)	8.8 (8.5)	3066, 1722 1596, 1485
Ba(OC ₆ H ₃ -2,6-Bu ^t ₂) ₂ (HMPA) ₂ , 5C	—	—	3040, 1746, 1600 1548, 1194, 1152, 984
Ba(OC ₆ H ₂ -4-Me-2,6-Bu ^t ₂) ₂ (HMPA) ₂ , 6C	—	—	3046, 1734, 1580, 1552, 1196, 1166, 984

^a Valores calculados entre paréntesis.

Tabla II-C. Datos de RMN de ^1H de los compuestos 1C-6C en CD_2Cl_2 .

Compuesto	$^1\text{H}^a$			
	o- CMe_3	$\text{CH}^b(\text{arom})$	THF	Otros
$\text{Ba}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Bu}^t_3)_2(\text{THF})_2$, 1C	1.55 s	7.10 s	1.92 m ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 3.88 m (CH_2O)	1.34 s (<i>p</i> - CMe_3)
$\text{Ba}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Bu}^t_2)_2(\text{THF})_2$, 2C	1.50 s	7.05 m	1.91 m ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 3.88 m (CH_2O)	—
$\text{Ba}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{-4-Me-2,6-Bu}^t_2)_2(\text{THF})_2$, 3C	1.57 s	6.91 s	1.97 m ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 3.94 m (CH_2O)	2.27 s (<i>p</i> -Me)
$\text{Ba}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{-4-OMe-2,6-Bu}^t_2)_2(\text{THF})_3$, 4C ^c	1.35 s	6.61 s	1.73 m ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 3.57 m (CH_2O)	3.64 s (<i>p</i> -OMe)
$\text{Ba}(\text{OC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Bu}^t_2)_2(\text{HMPA})_2$, 5C ^d	1.47 s	6.18 t (7.5) 6.96 d (7.5)	—	2.63 d ($^3J_{\text{HP}} = 9.3$) (Me, HMPA)
$\text{Ba}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{-4-Me-2,6-Bu}^t_2)_2(\text{HMPA})_2$, 6C ^d	1.57 s	6.90 s	—	2.30 s (<i>p</i> -Me) 2.73 d ($^3J_{\text{HP}} = 9.5$) (Me, HMPA)

^a Valores de J en Hz. ^b $^3J_{\text{HH}}$ entre paréntesis. ^c Espectro obtenido en THF- d_8 . ^d datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 5C, δ 24.5 s; 6C, δ 24.7 s.

Tabla III-C. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 1C-6C en CD_2Cl_2 .

Compuestos	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$				
	<i>o</i> -CMe ₃	<i>o</i> -CMe ₃	C(arom)	THF	Otros
Ba(OC ₆ H ₂ -2,4,6-Bu ^t ₃) ₂ (THF) ₂ , 1C	30.2 s	35.2 s	121.2 s (<i>m</i> -CH) 135.6 s (<i>o</i> -CBu ^t)	25.2 s (CH ₂ CH ₂ O) 68.6 s (CH ₂ O)	32.1 s (<i>p</i> -CMe ₃)
Ba(OC ₆ H ₃ -2,6-Bu ^t ₂) ₂ (THF) ₂ , 2C	29.7 s	35.0 s	111.0 s a (<i>p</i> -CH) 124.5 s (<i>m</i> -CH) 136.8 s (<i>o</i> -CBu ^t)	25.7 s (CH ₂ CH ₂ O) 68.9 s (CH ₂ O)	—
Ba(OC ₆ H ₂ -4-Me-2,6-Bu ^t ₂) ₂ (THF) ₂ , 3C	30.2 s	34.9 s	125.0 s (<i>m</i> -CH) 136.5 s (<i>o</i> -CBu ^t)	25.7 s (CH ₂ CH ₂ O) 68.7 s (CH ₂ O)	21.2 s (<i>p</i> -Me)
Ba(OC ₆ H ₃ -4-OMe-2,6-Bu ^t ₂) ₂ (THF) ₃ , ^a 4C	31.7 s	36.5 s	112.1 s (<i>m</i> -CH) 137.4 s (<i>o</i> -CBu ^t)	27.3 s (CH ₂ CH ₂ O) 69.0 s (CH ₂ O)	57.2 s (<i>p</i> -OMe)
Ba(OC ₆ H ₃ -2,6-Bu ^t ₂) ₂ (HMPA) ₂ , 5C	30.2 s	34.7 s	109.3 s (<i>p</i> -CH) 123.9 s (<i>m</i> -CH) 136.9 s (<i>o</i> -CBu ^t) 167.6 s (O-C)	—	36.8 d (² J _{CP} = 3 Hz) (Me, HMPA)
Ba(OC ₆ H ₂ -4-Me-2,6-Bu ^t ₂) ₂ (HMPA) ₂ , 6C	30.3 s	34.7 s	117.0 s (<i>p</i> -CMe) 124.7 s (<i>m</i> -CH) 136.3 s (<i>o</i> -CBut) 165.2 s (O-C)	—	21.3 s (<i>p</i> -Me) 36.9 s (HMPA)

^a Espectro obtenido en THF-d₈.

Tabla IV-C. Análisis elemental y datos de IR de los compuestos **7C-12C**.

Compuesto	ANÁLISIS ELEMENTAL ^a (%)			IR (cm ⁻¹)
	C	H	N	
BaTp* ₂ , 7C	49.17 (49.24)	6.13 (6.07)	23.23 (22.97)	3122, 2524, 1538
Tp*BaI(THF) _n , 8C	—	—	—	3122, 2526, 1540
Tp*BaI(HMPA) ₂ , 9C	34.99 (35.67)	6.35 (6.38)	18.09 (18.49)	3114, 2514, 1536 1190, 1155, 980
SrTp* ₂ , 10C	52.53 (52.83)	6.39 (6.51)	24.72 (24.64)	3124, 2524, 1536
CaTp* ₂ , 11C	56.42 (56.79)	6.99 (6.99)	25.91 (26.46)	3124, 2526, 1538
Tp*BaBp*(THF) _n , 12C	—	—	—	3110, 2508, 2408 2358, 2256, 1538

^a Valores calculado entre paréntesis.

Tabla V-C. Datos de RMN de ^1H los compuestos de 7C-12C.

Compuesto	^1H		
	<i>Me</i>	<i>CH(arom)</i>	Otros
BaTp^*_2 , ^a 7C	2.00 s 2.35 s	5.74 s	—
$\text{Tp}^*\text{BaI}(\text{THF})_n$, ^b 8C	2.02 s 2.34 s	5.75 s	1.83 m ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 3.69 m ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)
$\text{Tp}^*\text{BaI}(\text{HMPA})_2$, ^{b, c} 9C	2.31 s 2.34 s	5.64 s	2.55 d ($^3J_{\text{HP}} = 9.4$ Hz)
SrTp^*_2 , ^a 10C	1.95 s 2.48 s	5.64 s	—
CaTp^*_2 , ^a 11C	1.96 s 2.38 s	5.64 s	—
$\text{Tp}^*\text{BaBp}^*(\text{THF})_n$, ^a 12C	1.77 s (2 <i>Me</i>) 1.86 s (1 <i>Me</i>) 2.27 s (3 <i>Me</i>)	5.59 s (Tp) 5.67 s (Bp) 5.68 s (Tp)	1.83 m ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 2.03 s (<i>Me</i> (Bp)) 2.33 s (<i>Me</i> (Bp)) 3.71 m ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)

^a Espectro obtenido en CDCl_3 . ^b Espectro obtenido en CD_2Cl_2 . ^c $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$: δ 24.2 s (HMPA).

Tabla VI-C. Datos de R.M.N. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 7C-12C.

Compuesto	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$			
	Me (Tp y Bp)	CH(arom)	Cq	Otros
BaTp* ₂ , ^a 7C	13.0 s 13.1 s	104.6 s	144.9 s 147.3 s	—
Tp*BaI(THF) _n , ^b 8C	12.9 s 13.0 s	104.8 s	145.3 s 147.6 s	25.7 s (CH ₂ CH ₂ O) 67.9 s (CH ₂ CH ₂ O)
Tp*BaI(HMPA) ₂ , ^b 9C	13.0 s 13.6 s	104.2 s	144.1 s 147.3 s	36.8 d (² J _{CP} = 4.22 Hz) Me (HMPA)
SrTp* ₂ , ^a 10C	12.9 s 13.2 s	104.1 s	144.9 s 147.8 s	—
CaTp* ₂ , ^a 11C	12.9 s 13.2 s	104.1 s	144.9 s 147.8 s	—
Tp*BaBp*(THF) _n , ^a 12C	12.3 s 12.5 s 12.6 s 12.9 s 13.0 s 13.1 s	104.0 s a 104.5 s 104.9 s a	144.3 s a 145.0 s 145.0 s a 147.1 s 148.0 s a	25.5 s (CH ₂ CH ₂ O) 68.0 s (CH ₂ CH ₂ O)

^a Espectro obtenido en CDCl₃. ^b Espectro obtenido en CD₂Cl₂.

III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

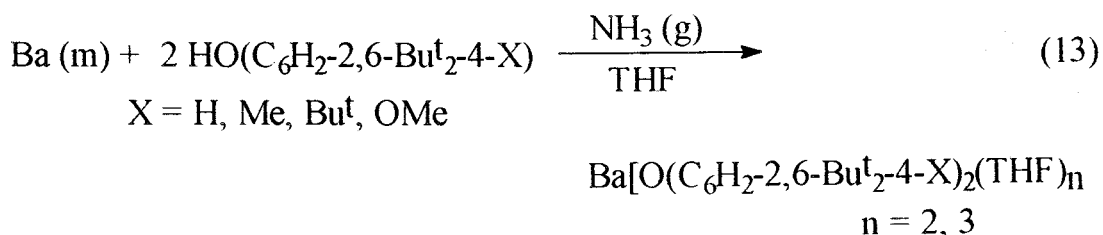
III.3.1. Arilóxidos de Ba.

Como se ha mencionado en la Introducción de este Capítulo, pueden utilizarse varios métodos para la preparación de los arilóxidos de Ba. En el presente trabajo, se han empleado dos diferentes que, como se describirá a continuación, conducen a los mismos compuestos.

Preparación de Ba(OC₆H₂-2,6-Bu^t-4-X)₂(THF)₂, 1C-4C.

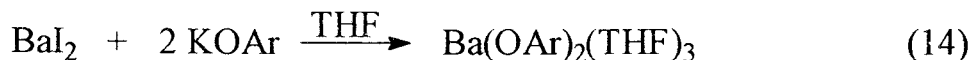
Los productos que se describen en este apartado se han generado por reacción de gránulos de bario metálico con el fenol correspondiente, en un proceso catalizado por amoníaco gaseoso. Esta metodología sintética había sido utilizada con anterioridad por otros autores, fundamentalmente por el grupo de Caulton^{2b,12a} para la obtención de otros derivados análogos de Ba.

Cuando se burbujea NH₃ (g), durante varios minutos a través de una suspensión en THF de Ba en forma de gránulos, que contiene además 2 equivalentes del correspondiente fenol sustituido, 2,6-Bu^t₂-4-X-C₆H₂OH, se observa el desprendimiento de H₂ sobre la superficie de metal, el cual se consume gradualmente en el transcurso de la reacción (ec. 13). Después de agitar a la temperatura ambiente durante 5 h resulta una disolución pálida, en la que puede aparecer un precipitado



blanco, según la concentración del producto en la misma. Como han sugerido Caulton y sus colaboradores,^{12a} la reacción transcurre, posiblemente, con la formación de Ba(NH₂)₂, el cual reacciona con el fenol para producir el arilóxido deseado.

Durante el desarrollo del trabajo de esta Tesis, otros autores han llevado a cabo la preparación de 3C y su caracterización estructural mediante difracción rayos X de monocristal^{4b} aunque el método de síntesis utilizado es diferente según se recoge en la ecuación 14:



También se ha descrito un compuesto relacionado con el **2C**, de composición $[\text{Ba}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_4](\text{OC}_6\text{H}_3\text{-2,6-Bu}^t)_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$,^{2c} en el que los átomos de N y O de los ligandos etanolamina se coordinan al Ba, y los aniones arilóxido forman puentes de hidrógeno con los grupos OH de los ligandos etanolamina (figura 1).

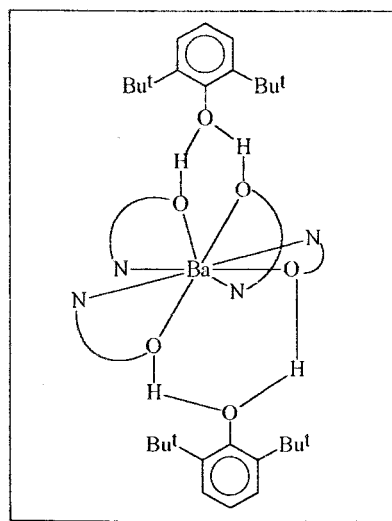


Figura 1.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1C-4C** están de acuerdo con la formulación propuesta. En algunos casos, sin embargo, el contenido de THF, determinado por integración de las señales en los espectros de RMN de ^1H , es mayor que el deducido de los datos analíticos. El hecho de que los compuestos se cristalicen desde THF, o desde mezclas de este con otros disolventes, determina que los materiales cristalinos obtenidos contengan THF como disolvente de cristalización. De hecho, se han realizado varios intentos para conseguir la caracterización adicional de algunos de estos complejos mediante difracción de rayos X, pero todos han resultado infructuosos debido a la facilidad con que los productos pierden THF y los cristales se desmoronan formando polvos de color blanco.

Las características estructurales de estos derivados se deducen del estudio de sus espectros de RMN. En la figura 2 se muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **3C**, en el que se observa sólo una serie

de señales para los grupos arilóxido, por ejemplo, una señal para el grupo Me en *para* a 21.2 ppm, una sola señal para los Me de los grupos Bu^t en *orto* a δ 30.2 ppm, otra para el carbono cuaternario a 34.9 ppm, y tres singletes para los protones aromáticos [117.9 (*p*-CMe), 125.0 (*m*-CH), 136.5(*o*-CBu^t)].

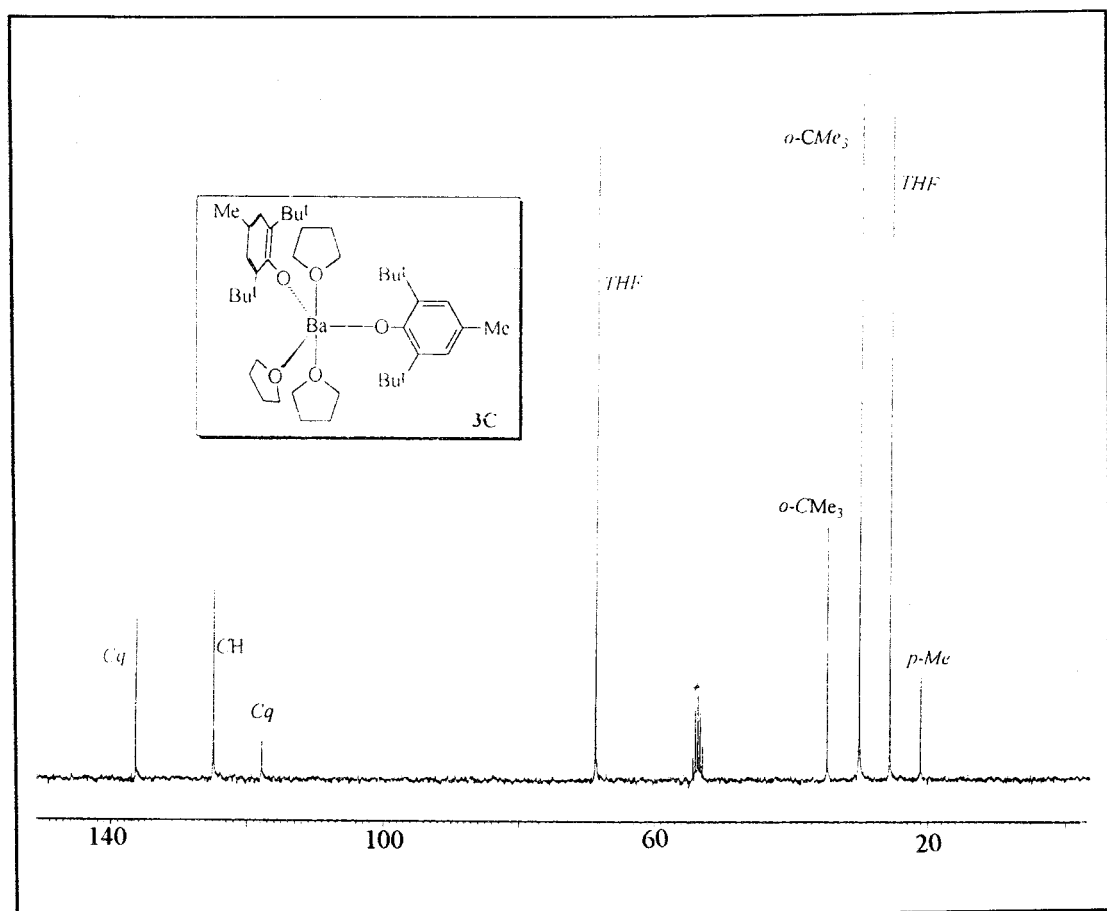
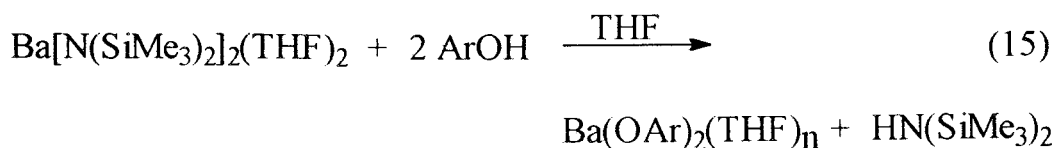


Figura 2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Ba}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{-}2,6\text{-Bu}^t\text{-}4\text{-Me})_2(\text{THF})_2$, **3C**, en Cl_2CD_2 .

Los compuestos **1C-4C** se han preparado también mediante un procedimiento alternativo, consistente en la reacción de una disolución de $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})_2$ en THF con el fenol sustituido correspondiente. Como se observa en la ecuación 15, se produce la alcoholisis del amiduro.

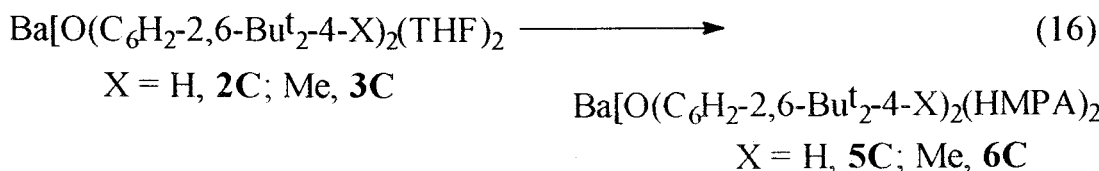


La extracción del producto con THF y la posterior cristalización desde mezclas THF/heptano permiten obtener los derivados deseados, cuyas

características analíticas y espectroscópicas son idénticas a las de los materiales obtenidos por el método descrito previamente.

*Preparación de $Ba(OC_6H_2-2,6-Bu^t-4-X)_2(HMPA)_2$, ($X = H$, **5C**; Me , **6C**).*

Los complejos anteriores reaccionan con diversos ligandos neutros que contienen átomos de oxígeno donadores, los cuales desplazan a las moléculas de THF que satisfacen las exigencias de coordinación del átomo de Ba. De esta manera se han preparado los derivados $Ba(OC_6H_2-2,6-Bu^t-4-X)_2(HMPA)_2$ ($X = H$, **5C**; Me , **6C**), que contienen un ligando fuertemente básico como es la hexametilfosforamida (ec. 16):



Estos compuestos se han caracterizado mediante espectroscopía de RMN. En la figura 3 se muestra el espectro de 1H del compuesto **6C**. Como es de esperar para la formulación propuesta, los dos ligandos arilóxicos son equivalentes y dan lugar a tres singletes, a δ 1.57, 2.30 y

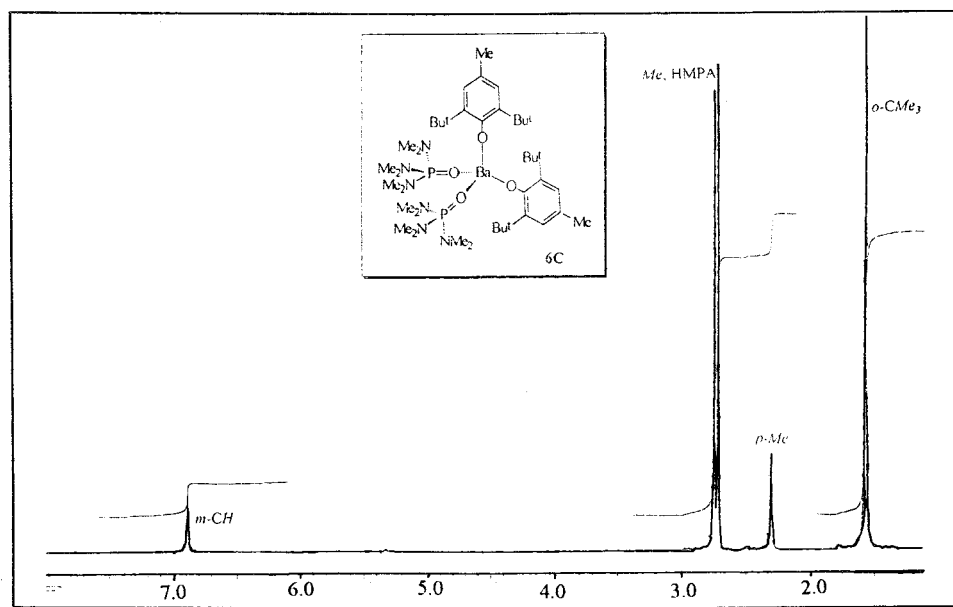


Figura 3. Espectro de RMN de 1H del complejo $Ba(OC_6H_2-2,6-Bu^t-4-Me)_2(HMPA)_2$, **6C**, en Cl_2CD_2 .

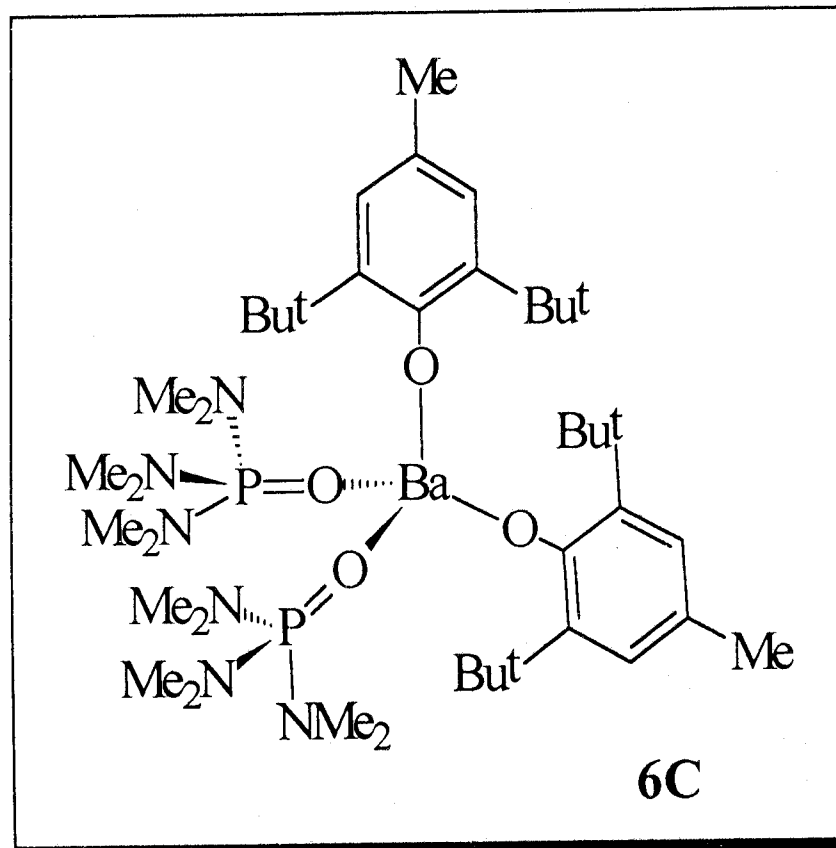
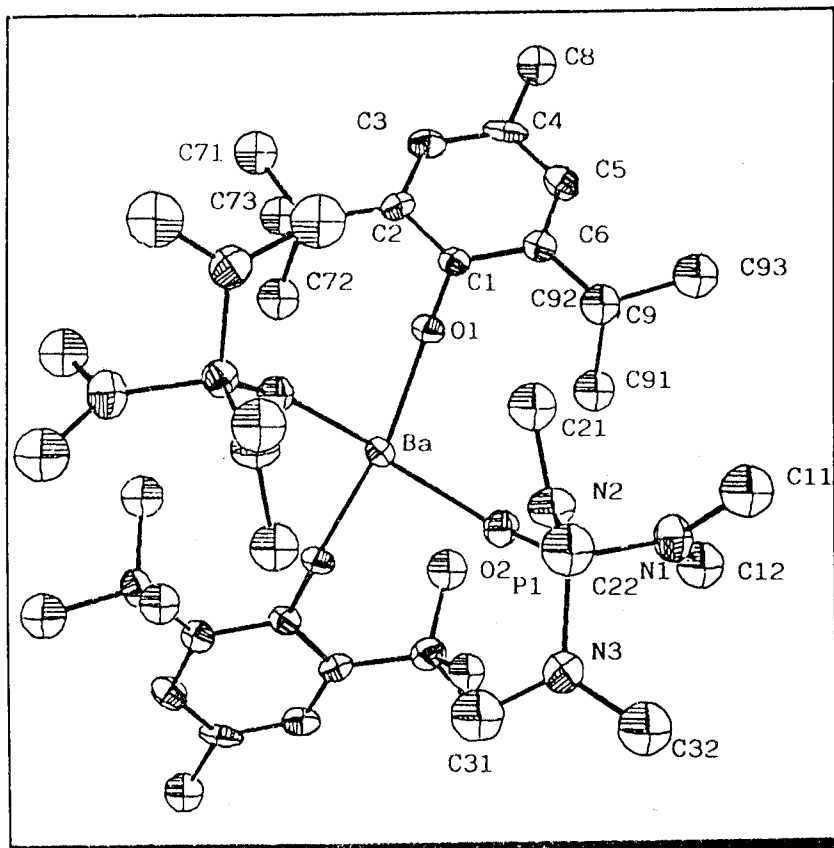


Figura 4. Estructura molecular del complejo $\text{Ba}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{-}2,6\text{-Bu}^t\text{-}4\text{-Me})_2(\text{HMPA})_2$, 6C.

6.90 ppm, para los grupos Bu^t, Me y los protones aromáticos, respectivamente. Los dos ligandos HMPA originan un doblete, δ 2.7 ppm, con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{HP}}$ de 9.5 Hz.

Los compuestos **5C** y **6C** son muy sensibles al oxígeno y, sobre todo, a la humedad atmosféricas y se van degradando, incluso en estado sólido, cuando se exponen a este agente, adquiriendo un color violeta. Por este motivo no se han podido obtener datos analíticos fiables. Sin embargo el compuesto **6C** se ha caracterizado adicionalmente mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal, llevado a cabo de manera independiente a este trabajo. Este complejo cristaliza desde tolueno como un monosolvato $\text{Ba}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{-2,6-Bu}^t\text{-4-Me})_2(\text{HMPA})_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$. En la figura 4 se muestra su estructura del mismo en forma de perspectiva ORTEP.

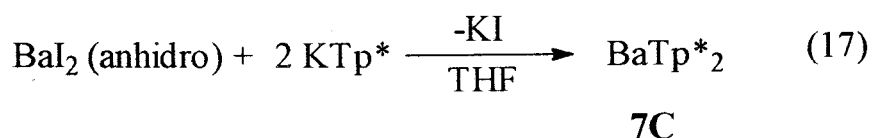
A pesar de que el Ba suele formar complejos en los cuales el número de coordinación es mayor que 6, este derivado contiene sólo 4 átomos de oxígeno alrededor del centro metálico, lo cual representa una estructura de bajo índice de coordinación. Este tipo de estructura no es del todo inesperada para el Ba y de hecho existen precedentes en la bibliografía entre los que cabe mencionar el aducto de THF, $\text{Ba}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{-2,6-Bu}^t\text{-4-Me})_2(\text{THF})_3$,^{4b} o el amiduro $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{THF})_2$,¹² el cual posee una estructura casi tetraédrica. Es muy posible que los requerimientos espaciales de los ligandos arilóxidos, que poseen sustituyentes muy voluminosos en las posiciones *orto* del anillo aromático, satisfagan convenientemente las necesidades del átomo metálico, bloqueando otras posiciones en la esfera de coordinación del bario.

Debe, por último, mencionarse a este respecto que las distancias Ba-O con los ligandos arilóxidos (2.414(8) Å) son más cortas que las análogas que implican a las moléculas de fosforamida (2.579(8) Å), lo que está de acuerdo con la descripción de la unión Ba-O (arilóxido) como un enlace covalente normal y la unión Ba-O (HMPA) como un enlace dativo.¹³

III.3.2. Derivados de Ca, Sr y Ba con ligandos de tipo poli(pirazolil)borato.

*Preparación de BaTp*₂, 7C.*

Como se mencionó en el segundo Capítulo de esta Tesis, el método más común de obtención de los complejos de metales con grupos de tipo poli(pirazolil)borato consiste en el desplazamiento de los ligandos haluro por el quelatante. Así cuando se adicionan 2 equivalentes de KTp* sobre disoluciones de BaI₂ anhidro en THF se obtiene el compuesto 7C (ec. 17).



El compuesto 7C se aísla como un sólido cristalino incoloro desde sus disoluciones en THF, pero pierde la cristalinidad bajo corriente de N₂ o vacío. Este hecho está probablemente relacionado con la presencia de moléculas de THF en la red cristalina del compuesto, las cuales se desprende con facilidad en las condiciones mencionadas. Con objeto de evitar el desmoronamiento de los cristales se ensayaron diferentes disolventes para la cristalización del producto, encontrándose que la extracción de 7C con tolueno caliente y el posterior enfriamiento lento de las disoluciones resultantes permite el aislamiento de monocristales de buena calidad, adecuados para llevar a cabo la total caracterización del producto.

El complejo 7C es estable, en estado sólido, a la acción del oxígeno y de la humedad atmosféricos durante largos períodos de tiempo. Tanto los datos de IR ($\nu_{\text{CH}}(\text{pirazol})$ 3122, ν_{BH} 2524, ν_{CN} 1538 cm⁻¹) como los datos de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} (ver Tablas V-C y VI-C en Métodos Experimentales) ponen de manifiesto la existencia en el compuesto de los ligandos Tp*. Los datos de análisis elemental confirman la formulación propuesta.

De manera independiente a esta Tesis, se ha realizado un estudio de difracción de rayos X con el compuesto 7C. Asimismo, y simultáneamente con nuestro trabajo Caulton y sus colaboradores^{10a} han publicado la estructura de este mismo derivado.

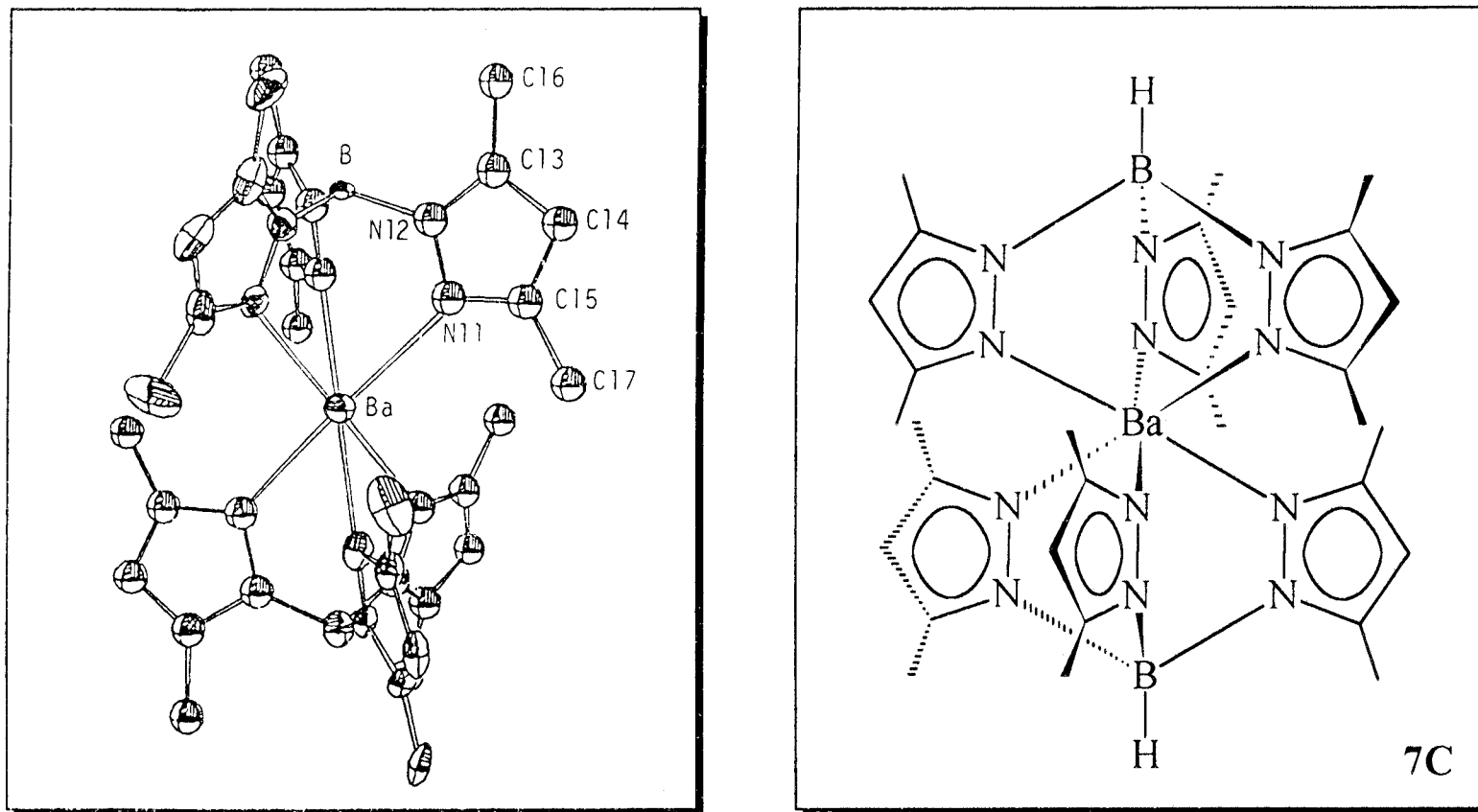


Figura 5. Estructura molecular del complejo BaTp*₂, 7C.

Aunque las condiciones de la adquisición de datos son ligeramente distintas, los resultados encontrados son naturalmente idénticos, por lo que no se discutirán con detalle. En la figura 5 se muestra una perspectiva ORTEP de la molécula **7C** en la que puede observarse que se trata de un complejo hexacoordinado, con una geometría octaédrica alrededor del átomo de Ba. Es interesante realizar una comparación de los resultados obtenidos con los ligandos de tipo Tp' y Cp'. En los últimos años se han publicado en la bibliografía especializada diversos trabajos que recogen los esfuerzos realizados para obtener complejos de Ba con el metal encapsulado entre dos ligandos ciclopentadienilo, C_5R_5 , sin otros ligandos donadores adicionales. Estos intentos han resultado

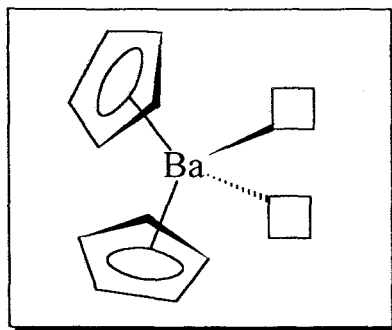


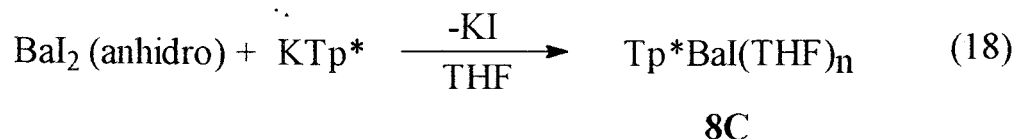
Figura 6.

hasta el momento infructuosos puesto que los anillos de Cp' se orientan de tal forma que dejan posiciones libres en la esfera de coordinación del metal (figura 6), permitiendo la existencia de interacciones intermoleculares¹⁴ o intramoleculares.^{14b, 15}

Como se ha puesto de manifiesto, este fenómeno no se observa en el caso del complejo de Tp*, **7C**. Una situación similar se presenta en el compuesto $PbTp^*_2$, en el que los ligandos Tp* restringen hasta eliminar la actividad estereoquímica del par de electrones de no enlace del Pb(II).¹⁶ Muy probablemente se trata de un problema estérico, puesto que si la geometría se distorsionara para dar lugar a una estructura análoga a la representada en la figura 6, la repulsión entre los ligandos Tp*, mucho más voluminoso que los Cp', sería tan fuerte que llevaría consigo una importante desestabilización de la molécula.

*Preparación de $Tp^*BaI(THF)_n$, 8C.*

Cuando se adiciona un solo equivalente de KTp^* a las disoluciones de BaI_2 anhidro en THF, se obtiene el complejo $Tp^*BaI(THF)_n$, **8C** (ec. 18), cuyos datos espectrocópicos se recogen en las Tablas IV-C, V-C y VI-C.



Este complejo se puede aislar como un producto cristalino incoloro desde sus disoluciones en THF, y pierde también la cristalinidad bajo vacío o corriente de N_2 . Aunque en principio podría esperarse un contenido de THF de 2 moléculas por átomo de Ba para completar la

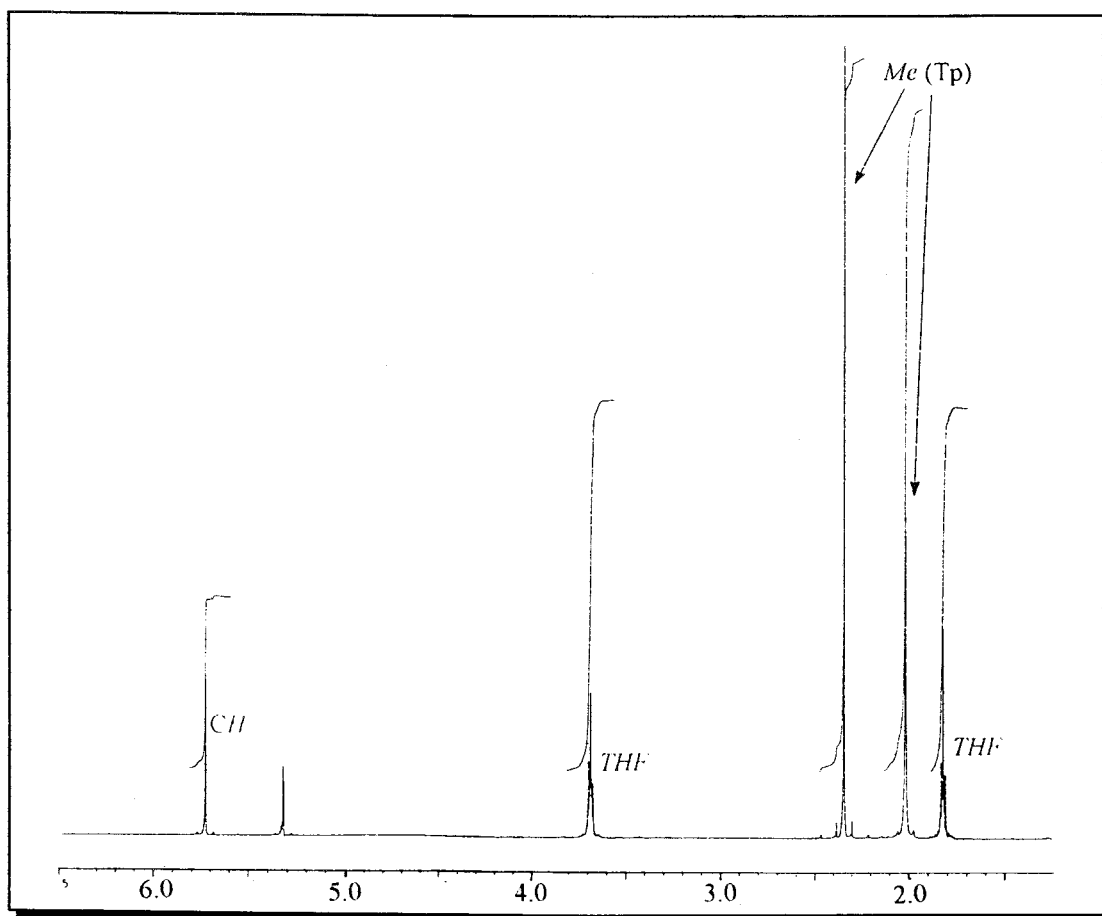


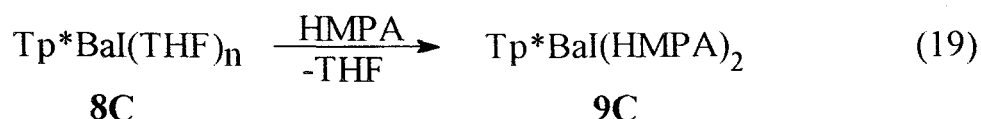
Figura 7. Espectro de RMN de 1H del complejo $Tp^*BaI(THF)_n$, **8C**, en Cl_2CD_2 .

geometría octaédrica alrededor de este átomo, la integración de las señales en el espectro de RMN de ^1H revela una proporción inferior. Como puede observarse en la figura 7 la relación de $\text{Tp}^*:\text{THF}$ es aproximadamente 1:1, lo que se puede deber a la pérdida de disolvente débilmente coordinado al secar la muestra cristalina. Este hecho es además responsable de que no se hayan podido obtener datos de análisis elemental consistentes para **8C**. Las demás señales en el espectro de ^1H corresponden al ligando Tp^* . Como puede observarse, los tres anillos de pirazol son equivalentes entre sí, ya que sus diferentes núcleos dan lugar a una sola serie de señales de resonancia. Esto no estaría de acuerdo con una estructura rígida para este compuesto sino que, por el contrario, sugiere la existencia de algún proceso fluxional que equilibre a los tres anillos de pirazol del ligando Tp^* .

Con objeto de obtener un derivado con estructura del tipo de **8C** pero de composición definida, se sustituyeron las moléculas de THF por un ligando más básico como la hexametilfosforamida (HMPA), que se coordina más fuertemente y resulta, en consecuencia, más difícil de eliminar de los complejos que forma.

Preparación de $\text{Tp}^\text{BaI}(\text{HMPA})_2$, **9C**.*

Cuando se añade HMPA pura a una muestra sólida de **8C** se observa la disolución inicial de este producto y la posterior precipitación de un sólido blanco. El aislamiento del mismo y su cristalización desde tolueno caliente permite la obtención de monocristales incoloros del compuesto **9C** (ec. 19).



El compuesto **9C** es altamente higroscópico, tanto en estado sólido como en disolución. Se disuelve con facilidad en THF y en tolueno caliente, así como en disolventes clorados como el CH_2Cl_2 o el CHCl_3 .

En la figura 8 se muestra el espectro de RMN de ^1H de **9C**. En él se puede observar un doblete, a δ 2.55 ($^3J_{\text{HP}} = 9.4$ Hz) asignable a los grupos metilo de los ligandos HMPA, que se acoplan con los núcleos de

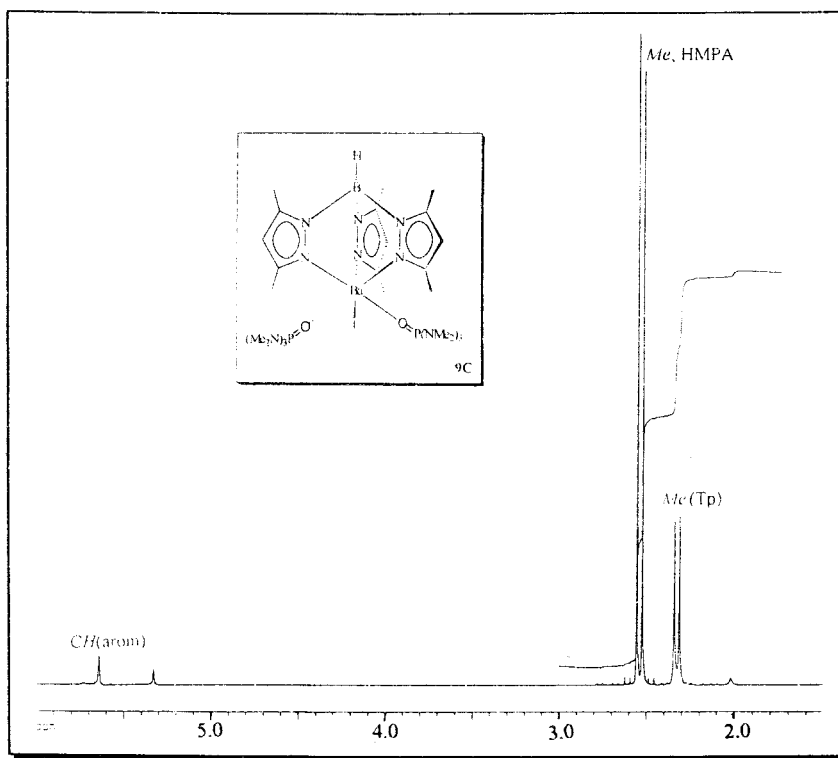


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H del complejo $\text{Tp}^*\text{BaI}(\text{HMPA})_2$, **9C**, en Cl_2CD_2 .

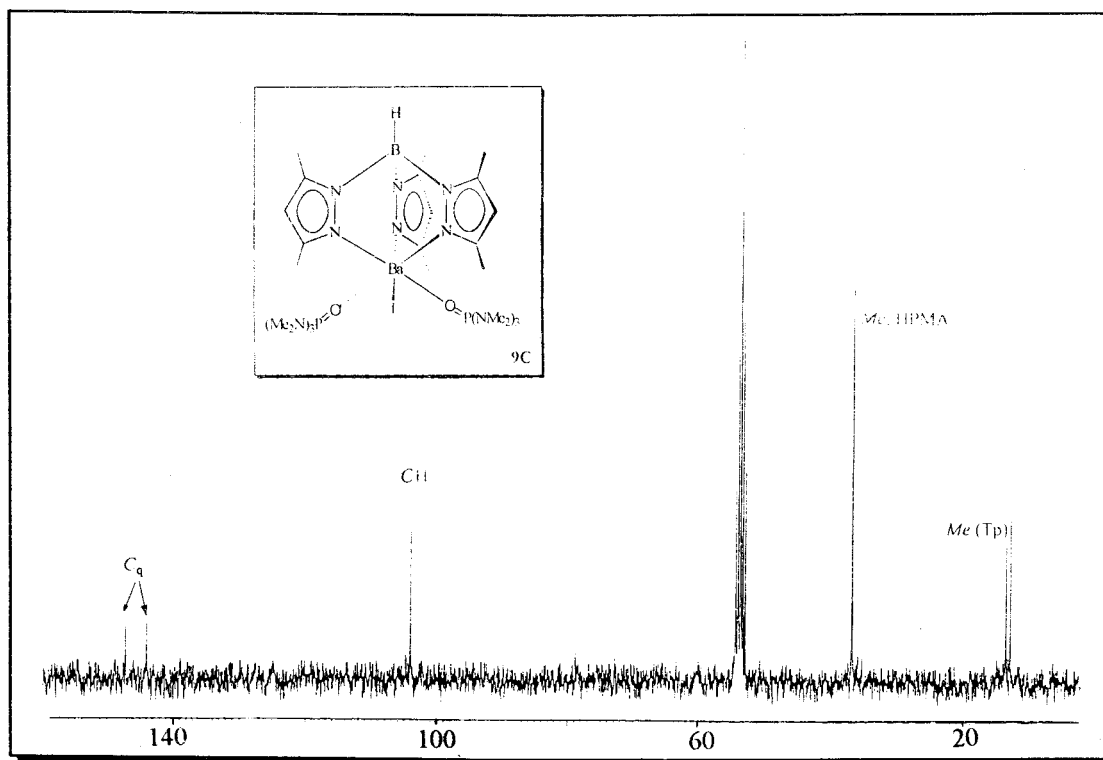


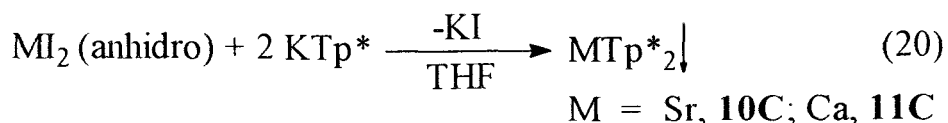
Figura 9. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Tp}^*\text{BaI}(\text{HMPA})_2$, **9C**, en Cl_2CD_2 .

fósforo del mismo. El ligando Tp* da lugar a dos singletes (2.31 y 2.34 ppm) correspondientes a los dos tipos de grupos Me, y otro singlete a aproximadamente 5.6 ppm, para los CH de los anillos de pirazol. La integración de las señales está de acuerdo con la existencia de dos ligandos HMPA por cada Tp*. La aparición de una única serie de señales para el ligando Tp* pone de manifiesto la existencia de algún tipo de proceso fluxional que equilibre a los tres anillos de pirazol del ligando Tp*, el cual, de ser rígido, daría lugar a dos resonancias con intensidad relativa 1:2. Por analogía con otros sistemas octaédricos que contienen un ligando Tp*,¹⁷ se puede proponer la existencia de un movimiento de rotación de la cara del octaedro que contiene a los tres átomos de N respecto al resto del complejo.

El espectro de RMN de ¹³C{¹H} que se muestra en la figura 9, está también de acuerdo con la geometría propuesta. De manera independiente a este trabajo, se ha llevado a cabo un estudio estructural mediante difracción de RX. Como se muestra en la figura 10, el átomo de Ba es hexacoordinado y posee una geometría octaédrica distorsionada generada por los tres átomos de N del ligando Tp*, los átomos de oxígeno de los dos ligandos fosforamida y el ión ioduro. La distancia media Ba-N, 2.84 Å, es similar a la encontrada en el compuesto **7C**, 2.75 Å, y la distancia Ba-O, 2.60 Å, es idéntica dentro del error experimental a la de 2.58 Å hallada para el arilóxido Ba(OC₆H₂-2,6-Bu^t-4-Me)₂(HMPA)₂, **6C**. El ángulo N-Ba-N de 68(1)° es algo menor que los determinados en el compuesto BaTp*₂, **7C**, (71.3(1)°) y en otros de tipo MTp*₂, como por ejemplo SmTp*₂,¹⁸ 75.5(1)° o YbTp*₂, de 79.3(1)°.¹⁹

*Preparación de SrTp*₂, **10C**, y CaTp*₂, **11C**.*

Los compuestos SrTp*₂ y CaTp*₂, **10C** y **11C**, se obtienen de manera análoga al **7C** (ec. 20), aunque a diferencia de este último, son



insolubles en THF y en tolueno caliente. Ambos compuestos, como también el **7C**, se pueden purificar mediante sublimación a vacío (10⁻³ Torr) y a una temperatura de unos 250 °C.

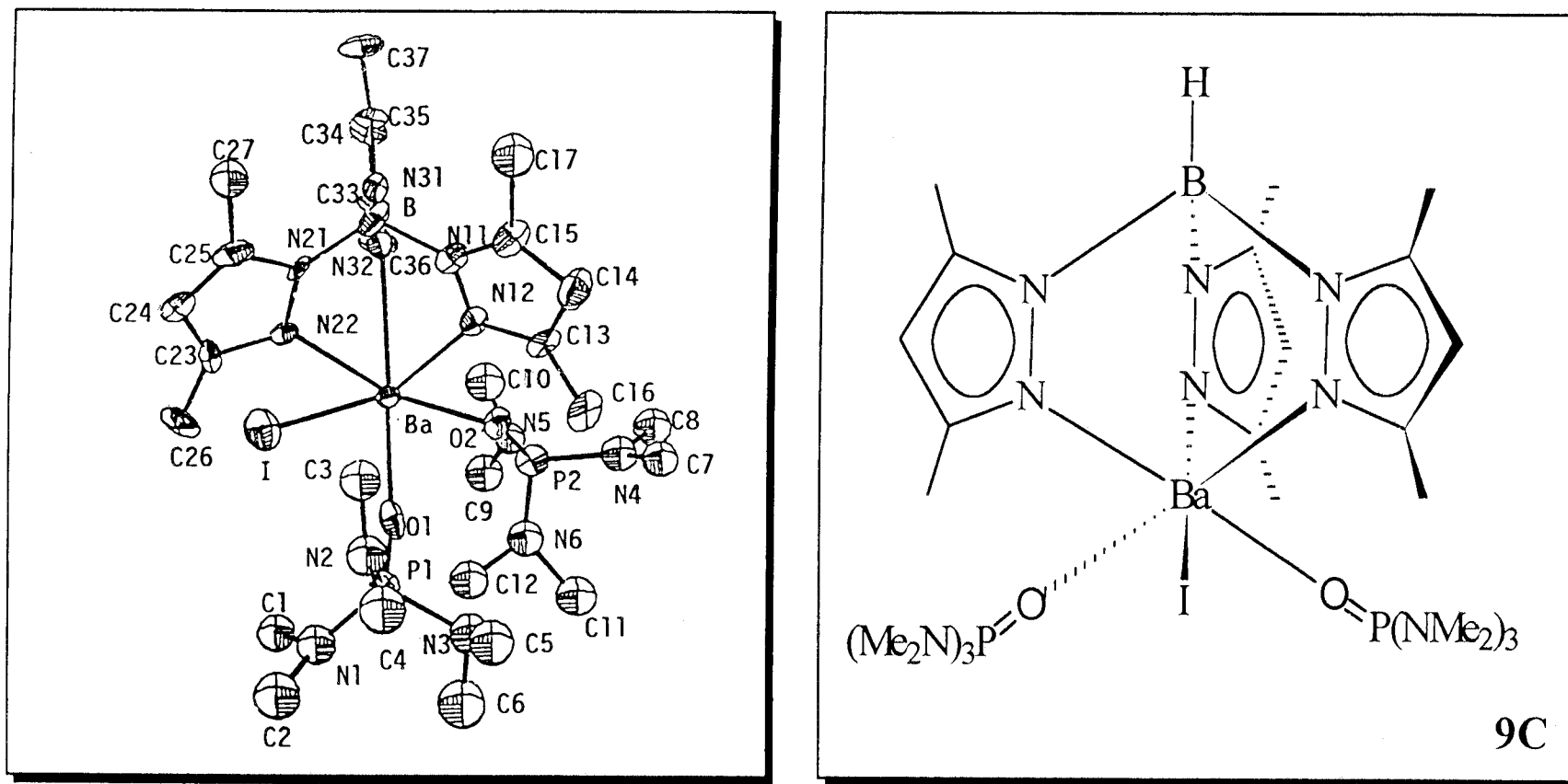
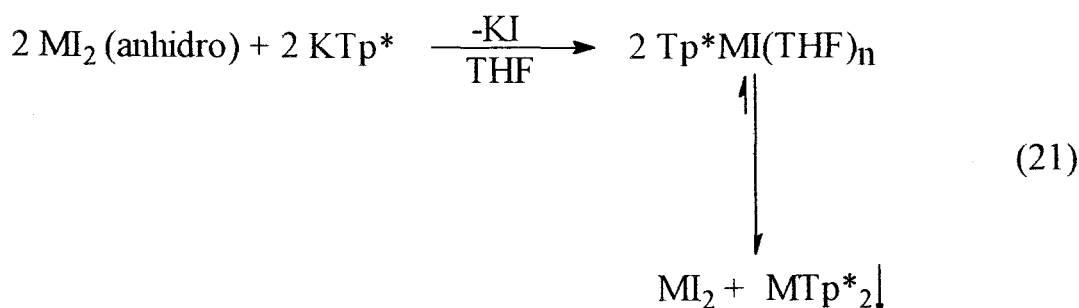


Figura 10. Estructura molecular del complejo $\text{Tp}^*\text{BaI}(\text{HMPA})_2$, 9C.

Los complejos **10C** y **11C** son estables a la acción del oxígeno y de la humedad atmosféricos durante largos períodos de tiempo. Tanto los datos espectroscópicos de IR como los de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ concuerdan con los esperados para este tipo de complejos y son análogos a los encontrados para el **7C**, y, por lo tanto, no necesitan de discusión adicional.

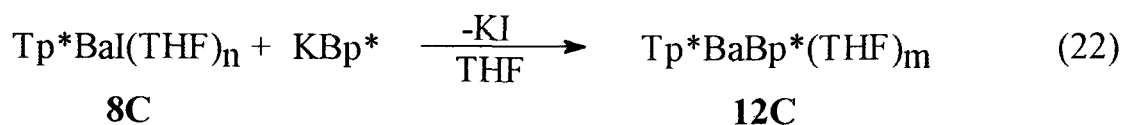
Cabe resaltar que los derivados **10C** y **11C** se pueden obtener también por reacción de MI_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) con un solo equivalente de KTp^* . Es muy probable que en disolución exista algún tipo de equilibrio



que intercambie las especies mono- y bi-sustituidas y que la baja solubilidad de los compuestos MTp^*_2 favorezca la formación de los mismos por precipitación en el medio de reacción (ec. 21). En los derivados de Cp^* se ha observado una situación similar.²⁰

Preparación de $\text{Tp}^*\text{BaBp}^*(\text{THF})$, **12C**.

La preparación del compuesto mixto $\text{Tp}^*\text{-Bp}^*$, **12C**, se realiza mediante la adición de un equivalente de KBp^* a **8C** en THF (ec. 22). El nuevo compuesto **12C** se aísla desde sus disoluciones en THF como un sólido blanco que pierde la cristalinidad cuando se seca mediante vacío o corriente de N_2 , por lo que no ha sido posible obtener datos de análisis elemental correctos para esta especie. De cualquier manera, los datos de



RMN proporcionan un apoyo inequívoco a la formulación propuesta. Por ejemplo, en el espectro de RMN de ^1H , es de esperar la aparición 4 singletes de intensidad 2:2:1:1 y de otros dos de intensidad relativa 2:2

para los metilos de los ligandos Tp* y Bp*, respectivamente. Estas señales

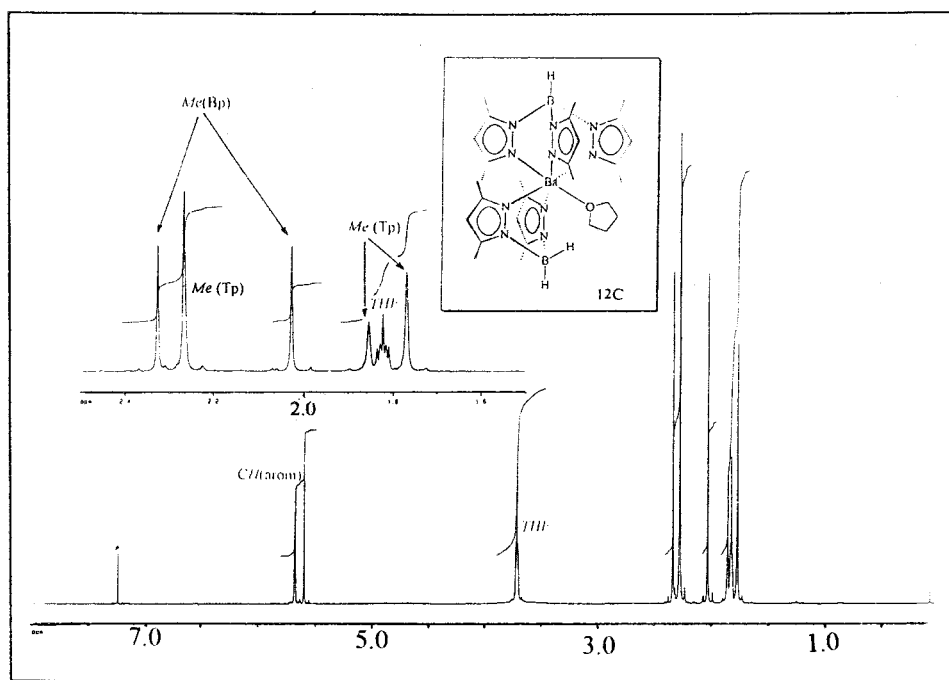


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H del complejo $\text{Tp}^*\text{BaBp}^*(\text{THF})_n$, 12C.

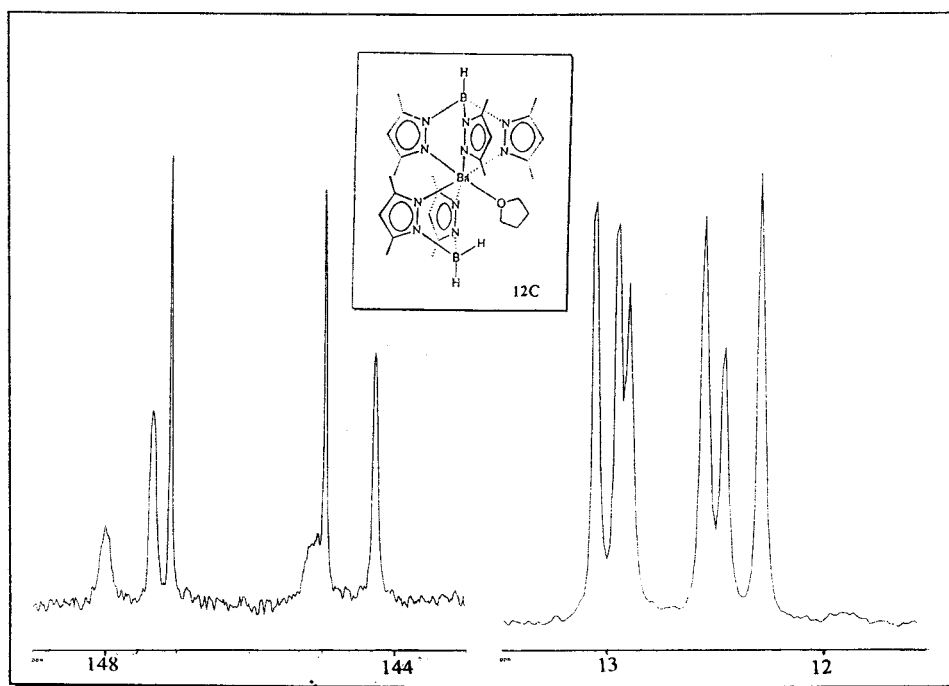


Figura 12. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Tp}^*\text{BaBp}^*(\text{THF})_n$, 12C.

efectivamente se observan a δ 1.77, 2.27, 1.86, 2.27 (Tp*) y 2.03, 2.33 (Bp*) (fig. 11). La situación es análoga en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en el que distinguen seis singletes δ 12.3, 12.5, 12.6, 12.9, 13.0, 13.1 (fig. 12). El espectro de RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ contiene dos singletes anchos a 31.4 y 26.9 ppm, respectivamente, asignables a las dos agrupaciones BH_n ($n = 1, 2$) existentes. En este caso no se detecta ningún proceso de fluxionalidad que iguale los entornos de los anillos de pirazolilo del ligando Tp*, circunstancia que puede deberse a la presencia adicional en la esfera de coordinación del grupo Bp* asimismo muy voluminoso, que dificultaría el movimiento de giro del grupo Tp* en la cara del octaedro que ocupa.

III.4. BIBLIOGRAFÍA

1. (a) Vaastra, B. A.; Huffman, J. C.; Streib, W. E.; Caulton, K. G., *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3068; (b) Miele, P.; Foulon, J.-D.; Hovnanian, N.; Cot, L. *Polyhedron*, **1993**, *12*, 267.
2. (a) Drake, S. R.; Otway, D. J. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1991**, 517; (b) Caulton, K. G.; Chisholm, M. H.; Drake, S. R.; Strieb, W. E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 1483; (c) Caulton, K. G.; Chisholm, M. H.; Drake, S. R.; Folting, K. *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1500.
3. (a) Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Gaur, D. P. *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, **1978**; (b) McCormick, M. J.; Moon, K. B.; Jones, S. R.; Hanusa, T. P. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1990**, 778; (c) Caulton, K. G.; Chisholm, M. H.; Drake, S. R.; Folting, K. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1990**, 1349.
4. (a) Bradley, D. C. *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1317; (b) Tesh, K. F.; Hanusa, T. P.; Huffman, J. C.; Huffman, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 5572.
5. (a) Brooker, S.; Edelman, F. T.; Kotte, T.; Roesky, H. W.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D.; Whitmire, K. H. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1991**, 144; (b) Edema, J. J. H.; Gambarotta, S.; Van Bolhuis, F.; Soek, A. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2142; (c) Lubben, T. V.; Wolczanski, P. T.; Van Duyne, G. D. *Organometallics*, **1984**, *3*, 977.
6. (a) Caulton, K. G.; Hubert-Pfalzgraf, L. G. *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 969; (b) Goel, S. C.; Chiang, M. Y.; Buhro, W. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 6724.

7. Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Lawless, G. A.; Royo, B. J. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1991**, 724.
8. Malhotra, K. C.; Martin, R. L. *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 239, 159.
9. Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3170.
10. (a) Dumetrez, S. G.; Leslie, D. B.; Streib, M. H.; Caulton, K. G. *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 462, C1; (b) Belderrain, T. R.; Contreras, L.; Paneque, M.; Carmona, E.; Monge, A.; Ruiz, C. *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 474, C5..
11. Han, R.; Parkin, G. *Organometallics*, **1991**, 10, 1010.
12. (a) Vaastra, B. A.; Huffinan, J. C.; Streib, W. E.; Caulton, K. G., *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 121; (b) Bradley, D. C., Hurthouse, M. B.; Ibrahim, A. A.; Malik, K. M. A.; Motevalli, M.; Moseler, R., Powell, H.; Runnacles, J. D.; Sullivan, A. C. *Polyhedron*, **1990**, 9, 2959.
13. Haaland, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 992.
14. (a) Williams, R. A.; Hanusa, T. P.; Huffinan, J. C. *Organometallics*, **1990**, 9, 1128; (b) Hanusa, T. P. *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1023.
15. Williams, R. A.; Tesh, K. K.; Hanusa, T. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4843.
16. Reger, D. L.; Huffinan, M. F.; Rheingold, A. L.; Haggerty, B. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 579.

-
17. (a) Alekseev, N. V.; Heller, G.; Niedenzu, K.; Tandura, St. N.; Trofimenko, S.; Voronkov, M. G. *Top. Curr. Chem.*, **1986**, *131*, 1;
(b) Trofimenko, S *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 3183.
18. Takats, J.; Wang Zhang, X.; Day, V. W.; Eberspacher, T. A. *Organometallics*, **1993**, *12*, 4286.
19. Sella, A. Comunicación personal.
20. Hanusa, T. P. *Polyhedron*, 1990, *9*, 1345.

IV. CONCLUSIONES.

1. La adición de 1 equiv de $\text{Mg}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}$ y de otro de PMe_3 al complejo $\text{PdCl}_2(\text{cod})$, permite la obtención de una especie dímera, $\{\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\mu\text{-Cl})\}_2$, **1A**, que por reacción con otro equiv de PMe_3 origina el compuesto monómero $\text{Pd}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$, **3A**. Los estudios espectroscópicos realizados permiten concluir que esta sustancia existe como una mezcla de isómeros *cis-trans*, cuya proporción relativa en disolución depende de la naturaleza del disolvente.

2. Aunque no ha resultado posible observar la inserción del CNBu^t en el enlace Pd-C del compuesto **1A**, la reacción de esta sustancia con 2 equiv de CNBu^t y, posteriormente, 1 equiv de NaCp conduce, a través de un complicado proceso, a la obtención de la especie fulvénica $\text{Pd}[\text{C}(\text{NHBu}^t)=\text{CC}_4\text{H}_4][\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2](\text{PMe}_3)(\text{CNBu}^t)$, **8A**.

3. La sustitución de NaCp por NaCpMe en la reacción del apartado anterior genera especies análogas a la **8A** los datos espectroscópicos obtenidos revelan que se trata de una mezcla de 3 estereoisómeros que surgen como consecuencia de los distintos puntos de ataque del grupo CpMe y las posibles orientaciones en el espacio del anillo fulvénico resultante.

4. La reacción del compuesto $\text{Ni}(\text{cod})_2$ con 2 equiv de PMe_3 y diferentes haluros de alquilo funcionalizados, XCH_2Y (X = haluro; Y = función orgánica) permite la obtención, mediante adición oxidante, de derivados alquílicos de Ni(II), de composición $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{Y})\text{X}(\text{PMe}_3)_2$ (X = Cl, Y = CO_2Et , **1B**; X = Cl, Y = CN, **5B**; X = Br, Y = OMe, **7B**). Entre ellos, el derivado **1B** experimenta un marcado efecto β , como se pone de manifiesto en el desplazamiento a menores frecuencias de la vibración de tensión $\nu_{\text{C-O}}$, si se compara con la función análoga en la molécula orgánica no coordinada.

Mientras que los complejos **1B** y **7B** se carbonilan con facilidad, el cianometil derivado **5B** no forma el correspondiente acilo en las condiciones experimentales investigadas.

5. Los alquil-derivados $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{Y})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$ (Y = CO_2Et , **1B**; CN, **5B**) reaccionan con TiBp^t en un proceso complejo que transcurre con descomposición de la especie organometálica y formación del compuesto

Tp^tNiCl , **11B**, con bajos rendimientos. De mayor interés resulta la interacción de NiCl_2py_4 con 2 equiv de Bp' ($\text{Bp}' = \text{Bp}^t$ ó Bp^{*t}), permite la obtención de complejos octaédricos paramagnéticos de composición NiBp'_2 ($\text{Bp}' = \text{Bp}^t$, **12B**; Bp^{*t} , **13B**), en los que existe interacciones no clásicas $\text{Ni}\cdots\text{H}-\text{B}$.

6. La reacción del Ba (s), catalizada por NH_3 (g), con fenoles que poseen sustituyentes voluminosos en las posiciones *orto*, permite el aislamiento de especies cristalina de color blanco que se caracterizan espectroscópicamente como derivados de arilóxidos de Ba(II), de composición $\text{Ba}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{-2,6-Bu}^t\text{-4-X})_2(\text{THF})_2$, **1C-4C**. La sustitución de de los ligandos THF de la esfera de coordinación del Ba en el complejo **3C** por el ligando más voluminoso y asimismo más básico, HMPA (HMPA = N, N', N"-hexametifosforamida) (X = Me) ha permitido la caracterización estructural del complejo $\text{Ba}(\text{OC}_6\text{H}_2\text{-2,6-Bu}^t\text{-4-Me})_2(\text{HMPA})_2$, **6C**, mediante estudios de difracción de RX de monocristal.

7. La interacción del BaI_2 anhidro con 2 equiv de KTp^* conduce al complejo BaTp^*_2 , **7C**, en el que el Ba presenta una geometría octaédrica. De la misma manera, la adición de un sólo equivalente de KTp^* a las disoluciones de BaI_2 anhidro en THF permiten la obtención de la especie $\text{Tp}^*\text{BaI}(\text{THF})_n$, **8C**, que se puede convertir en $\text{Tp}^*\text{BaI}(\text{HMPA})_2$, **9C**, por adición de HMPA. El compuesto **9C** presenta geometría octédrica distorsionada según revela el estudio de difracción de rayos X realizado.

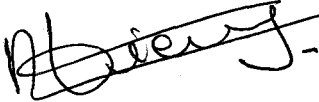
8. La interacción de los yoduros MI_2 (M = Ca, Sr) con 2 equiv de KTp^* genera las especies MTp^*_2 , que subliman a temperaturas próximas a 250 °C, a 10^{-3} torr de presión. La baja solubilidad de estas especies puede ser la causa que impide el aislamiento de los derivados monosustituídos " $\text{Tp}^*\text{MI}(\text{THF})_n$ " (M = Ca, Sr).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

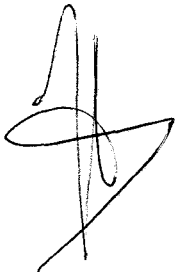
Reunido el Tribunal integrado por los señores **firmantes**
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. TOMAS RODRIGUEZ BELDERRAIN
titulada ALCOXIDOS, ALQUILOS Y COMPLEJOS DE POLI(PIRAZOLIL)
BORATO DE LOS ELEMENTOS DE LOS GRUPOS 2 (CALCIO,
ESTRONCIO Y BARIO) Y 10 (NIOBEL Y PALADIO)
acordó otorgarle la calificación de APTO CUM LAUDE

Sevilla, 2 de DICIEMBRE de 94

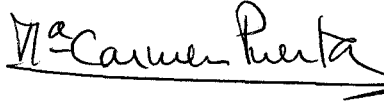
El Vocal,



El Presidente




El Vocal,



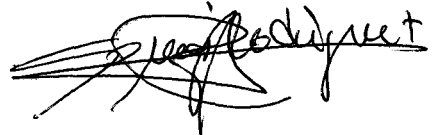
El Secretario,



El Vocal,



El Decano,





500555157

FQU I T/559