

## TESI DOCTORAL

### **Síntesi, caracterització i reactivitat de complexos de Pd(II), Pt(II) i Rh(I) amb lligands pirazòlics N1-substituïts amb grups alcohol, èter i polièter.**

En aquesta Tesi Doctoral es pretén estudiar, de forma general, la coordinació de lligands pirazòlics 3,5 i N1-substituïts a Pd(II), Pt(II) i Rh(I).

El treball està dividit en dos apartats. El primer apartat recull la preparació de lligands pirazòlics substituïts en posició 3 i 5 per H o metils i en posició N1 per grups alcohol (tots ells descrits a la bibliografia). La reactivitat d'aquests lligands (L) amb clorocomplexos de Pd(II) dóna lloc a compostos *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]. La caracterització d'aquests compostos per RMN mostra una duplicat de bandes deguda a la presència de dos isòmers en solució deguts a la rotació impedita al voltant de l'enllaç Pd-N: *syn* i *anti*. Per tal d'estudiar millor la formació dels dos isòmers es sintetitzen, per primera vegada en aquest treball, lligands 3,5-dimetilpirazòlics N1-substituïts amb cadenes de polièter. S'observa que la formació de l'isòmer *anti*, el menys impedit estèricament, augmenta a mesura que la cadena de polièter es fa més llarga. Es demostra així que el substituent en posició N1 és el responsable d'aquesta rotació impedita. Un estudi que pretén ser equivalent amb els lligands pirazole-alcohol amb Pt(II) dóna lloc a la formació de barreges d'isòmers *cis* i *trans*, la proporció dels quals depèn del producte de Pt(II) de partida i de les condicions de reacció.

El segon apartat recull l'estudi de la coordinació del lligand bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]èter (descriu a la bibliografia) a Pd(II), Pt(II) i Rh(I). En el cas dels metalls Pd(II) i Pt(II), el lligand actua en tots els casos com a didentat  $\kappa^2N,N$ . Quan coordina a Rh(I) s'observa la formació de complexos on el lligand coordina amb els modes  $\kappa^2N,N$  o  $\kappa^3N,O,N$  (depenent de les condicions estèriques o electròniques).

Es descriuen també, en aquesta tesi, dues estructures cristal·lines: [Pd( $\mu$ -pz)(pzH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (pzH = pirazole) i [RhL(cod)(H<sub>2</sub>O)](BF<sub>4</sub>) (L = 1-(2-metoxietoximetil)-3,5-dimetilpirazole).

ANNA BOIXASSA MALLARACH

## DOCTORAL THESIS

### **Synthesis, characterisation and reactivity of Pd(II), Pt(II) and Rh(I) complexes with N1-substituted pyrazolic ligands with alcohol, ether and poliether groups.**

This Doctoral Thesis aims to study the coordination chemistry of 3,5 and N1-substituted pyrazolic ligands to Pd(II), Pt(II) and Rh(I).

The work is scheduled in two blocks. The first block includes the preparation of pyrazolic ligands substituted in position 3 and 5 by H or methyl groups and in the N1 position by hidroxyalkyl groups (all of them are already reported in the literature). The reactivity of these ligands (L) with Pd(II) chlorocompounds yields *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] complexes. The characterisation of these complexes by NMR shows a duplicity of bands due to the presence of two isomers in solution as a consequence of a hindered rotation around the Pd-N bond: *syn* and *anti*. In order to better study the formation of both isomers, 3,5-dimethylpyrazolic ligands N1-substituted with poliether chains are synthesized (for the first time in this work). It can be observed in the NMR spectra that the obtaining of the *anti* isomer, the less hindered one, increases when the poliether chain becomes longer. Therefore, it is demonstrated that the N1-substituent is responsible for the hindrance in the free rotation around the Pd-N bond. A parallel study (which claims to be equivalent to that with Pd(II)) with Pt(II) and 3,5-dimethylpyrazolic ligands gives rise to the formation of a mixture of the *cis* and *trans* isomers, in a rate that depends on the Pt(II) starting material and the reaction conditions.

The second block gathers the coordination study of the ligand bis[2-(3,5-dimethyl-1-pyrazolil)ethyl]ether (L<sub>1</sub>) (reported in the literature) to Pd(II), Pt(II) and Rh(I). In all Pd(II) and Pt(II) complexes, L<sub>1</sub> behaves as a bidentate  $\kappa^2N,N$  ligand. When L<sub>1</sub> coordinates to Rh(I), complexes with either the  $\kappa^2N,N$  or  $\kappa^3N,O,N$  coordination modes are obtained (depending on the steric and electronic conditions).

It is also described in the present Doctoral Thesis, two crystalline structures corresponding to complexes [Pd( $\mu$ -pz)(pzH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (pzH = pyrazole) and [RhL(cod)(H<sub>2</sub>O)](BF<sub>4</sub>) (L = 1-(2-methoxyethoxymethyl)-3,5-dimethylpyrazole).

ANNA BOIXASSA MALLARACH