

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 793**

21 Número de solicitud: 201731251

51 Int. Cl.:

C07F 15/04 (2006.01)
C07F 15/06 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)
C01B 32/72 (2007.01)
C01B 32/77 (2007.01)
B01D 15/08 (2006.01)
B01D 53/48 (2006.01)
G01N 31/22 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

24.10.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.04.2019

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**CÁMPORA PÉREZ, Juan;
PALMA RAMÍREZ, Pilar;
ÁVILA SEGURA, Elena y
LUQUE GARRIDO, Mercedes**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **TRAMPA MOLECULAR PARA LA CAPTURA SELECTIVA DE DISULFURO DE CARBONO Y DE OTROS COMPUESTOS TÓXICOS RELACIONADOS**

57 Resumen:

Trampa molecular para la captura selectiva de disulfuro de carbono y de otros compuestos tóxicos relacionados que consiste en un complejo de metales pertenecientes a los últimos grupos de los elementos de transición capaces de formar complejos plano-cuadrados, estabilizados por un ligando quelatante que ocupa tres de las posiciones de coordinación del metal, mientras que la cuarta posición de coordinación es ocupada por un ligando pirazolato, o similares que contengan nitrógeno libres y potencialmente donadores.

ES 2 710 793 A1

DESCRIPCIÓN**Trampa molecular para la captura selectiva de disulfuro de carbono y de otros compuestos tóxicos relacionados**

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

El disulfuro de carbono (CS₂), y otras sustancias relacionadas como el oxisulfuro de carbono (COS) son sustancias muy tóxicas cuya estructura molecular se relaciona estrechamente con la del CO₂. En particular, el disulfuro de carbono es una sustancia muy utilizada en la industria química, y su eliminación de productos y efluentes es importante. Así pues las técnicas que permitan la eliminación selectiva del CS₂ o del COS en presencia de CO₂ pueden tener un interés práctico.

15 En los últimos años, se ha generado un interés considerable en la captura del CO₂ y de otras moléculas pequeñas por medio de Pares de Lewis Frustrados (FLP). Este tipo de compuestos, en los cuales coexisten centros ácidos y básicos de Lewis, suelen presentar una gran afinidad por el CO₂, pero suelen ser menos reactivos frente al CS₂ y sus análogos más pesados.

20

Particularmente, el compuesto 2,6-bis((di-tert-butilfosfino)metil)fenil)(2-metil-1H-imidazol-1-il)níquel ha sido descrito en el documento Chemistry—A European Journal, 2012, 18(22), 6915-6927, donde se sintetizan complejos de níquel soportados sobre el ligando 1,3-bis(diisopropilfosfino)fenilo (PCP). Todos los nuevos complejos se han reaccionado con dióxido de carbono.

25

Igualmente, el complejo {2,6-Bis[(2,6-diisopropilfosfaril)oxi]-4-fluorofenil-κ³P, C¹, P¹}(1H-pirazol-κN²)níquel(II) hexafluorofosfato ha sido sintetizado (Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 2012, 68(10), m1282-m1283), aunque no se ha descrito su potencial aplicación ni se sugiere reactividad por el CS₂ o compuestos similares.

30

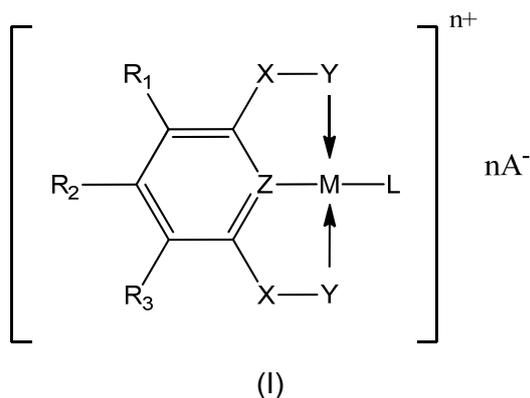
DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Se han diseñado nuevos complejos de metales pertenecientes a los últimos grupos de los elementos de transición capaces de formar complejos plano-cuadrados (p. ej. Ni(II), Pd(II), Co(I), Rh(I)), estabilizados por un ligando quelatante, o de tipo pinza, que ocupa tres de las posiciones de coordinación del metal, mientras que la cuarta posición de coordinación es ocupada por un ligando pirazolato, o similares que contengan nitrógeno libres y potencialmente donadores (p. ej., indazoles, triazoles o amidinatos), el cual se coordina a través de uno de sus átomos de nitrógeno, quedando el segundo libre.

Así, el complejo presenta un centro ácido (el átomo metálico) y un centro básico (el nitrógeno del pirazol), los cuales se encuentran separados por una distancia similar al tamaño de la molécula de CS₂ (Figura 1). La naturaleza calcófila del centro metálico (es decir, afín al azufre) puede explicar que este compuesto reaccione con CS₂, mientras que los Pares de Lewis Frustrados (FLP) clásicos, de tipo oxofílico, reaccionan fácilmente con el CO₂. La ausencia de reactividad frente al CO₂ es esencial para su uso práctico, ya que la fijación selectiva del CS₂ u otras moléculas emparentadas como el COS, puede encontrar otras aplicaciones, como por ejemplo detectores selectivos, ya que apareja un cambio de color (Figura 2).

Además, estos ligandos son estables a una temperatura de 150 °C en aire. También son estables frente al oxígeno y niveles moderados de humedad. Esta estabilidad química y térmica viene dada por el ligando tridentado que soporta la estructura que además garantiza la coordinación plano-cuadrada en el átomo metálico e impide la formación de productos en los que el centro básico y el ácido se desactiven mutuamente.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula (I)



opcionalmente cargado donde n se selecciona de entre 0 y 1, y A⁻ es un contraión,
5 preferiblemente sodio, potasio o talio, que comprende:

a) un metal M que se selecciona de entre Ni(II), Pd(II), Co(I), Rh(I);

b) un ligando quelatante tridentado donde:

10 X se selecciona de entre O, S, NR' y CH₂, donde R' se selecciona entre H o C₁-C₄ alquilo;

Y es un grupo donador que se selecciona de entre P(ⁱPr)₂, P(^tBu)₂, P(Ph)₂, N(Me)₂, S(Ph), S(^tBu), S(Me), y Se(Ph);

Z se selecciona de entre C y N; y

15 R₁, R₂, R₃ se seleccionan independientemente de entre H, C₁-C₄ alquilo y halógeno; y

c) un ligando diazolato L derivado de sus correspondientes bases heterocíclicas que se seleccionan de entre pirazol, imidazol, indazol, y triazol, opcionalmente sustituidos por un C₁-C₄ alquilo, C₆-C₁₀ arilo, OR', NR'₂, halógeno, y amino, y donde R' se selecciona de entre C₁-C₄ alquilo y C₆-C₁₀

20 arilo.

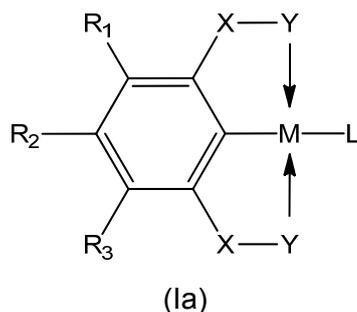
En una realización preferida, el metal M se selecciona de entre Ni(II) y Pd(II), y más preferiblemente M es Ni(II).

25 En otra realización preferida, X se selecciona de entre O y CH₂, y más preferiblemente X es CH₂.

En otra realización preferida, Y es P(ⁱPr)₂.

En otra realización preferida, L se selecciona de entre 3-metilpirazol (MePz), 3,5-dimetilpirazol (Me₂Pz), imidazol (Iz), 2-metilimidazol (MeIz), 4-metilimidazol (Me'Iz), y 1,2,4-triazol (Tz). Más preferiblemente L es 3,5-dimetilpirazol.

5 En otra realización preferida, Z es C, y los compuestos presentan la fórmula (Ia)



10 donde

M se selecciona de entre Ni(II), Pd(II), Co(I), Rh(I);

X se selecciona de entre O, S, NR' y CH₂, donde R' se selecciona entre H o C₁-C₄ alquilo;

Y es un grupo donador que se selecciona de entre P(ⁱPr)₂, P(^tBu)₂, P(Ph)₂, N(Me)₂,
15 S(Ph), S(^tBu), S(Me), y Se(Ph);

R₁, R₂, R₃ se seleccionan independientemente de entre H, C₁-C₄ alquilo y halógeno; y

L es un ligando diazolato que se seleccionan de entre pirazol, imidazol, indazol, y triazol, opcionalmente sustituidos por un C₁-C₄ alquilo, C₆-C₁₀ arilo, OR', NR'₂, halógeno, y amino, y donde R' se selecciona de entre C₁-C₄ alquilo y C₆-C₁₀ arilo.

20

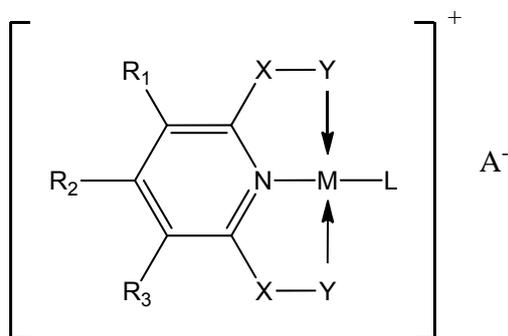
En una realización más preferida, el metal M se selecciona de entre Ni(II) y Pd(II), y más preferiblemente M es Ni(II).

En otra realización más preferida, X se selecciona de entre O y CH₂, y más
25 preferiblemente X es CH₂.

En otra realización más preferida, Y es P(ⁱPr)₂.

En otra realización más preferida, L se selecciona de entre 3-metilpirazol (MePz), 3,5-dimetilpirazol (Me₂Pz), imidazol (Iz), 2-metilimidazol (MeIz), 4-metilimidazol (Me'Iz), y
30 1,2,4-triazol (Tz). Más preferiblemente L es 3,5-dimetilpirazol.

En otra realización preferida, Z es N, y los compuestos presentan la fórmula (Ib)



5

donde

M se selecciona de entre Ni(II), Pd(II), Co(I), Rh(I);

X se selecciona de entre O, CH₂, y S;

Y es un grupo donador que se selecciona de entre P(ⁱPr)₂, P(^tBu)₂, P(Ph)₂, N(Me)₂,
 10 S(Ph), S(^tBu), S(Me), y Se(Ph);

R₁, R₂, R₃ se seleccionan independientemente de entre H, C₁-C₄ alquilo y halógeno;

L es un ligando diazolato que se seleccionan de entre pirazol, imidazol, indazol, y
 triazol, opcionalmente sustituidos por un C₁-C₄ alquilo, C₆-C₁₀ arilo, OR', NR'₂,
 halógeno, y amino, y donde R' se selecciona de entre C₁-C₄ alquilo y C₆-C₁₀ arilo; y

15 A⁻ es un contraión, preferiblemente sodio, potasio o talio.

En una realización más preferida, el metal M se selecciona de entre Ni(II) y Pd(II), y
 más preferiblemente M es Ni(II).

20 En otra realización más preferida, X se selecciona de entre O y CH₂, y más
 preferiblemente X es CH₂.

En otra realización más preferida, Y es P(ⁱPr)₂.

En otra realización más preferida, L se selecciona de entre 3-metilpirazol (MePz), 3,5-
 25 dimetilpirazol (Me₂Pz), imidazol (Iz), 2-metilimidazol (MeIz), 4-metilimidazol (Me'Iz), y
 1,2,4-triazol (Tz). Más preferiblemente L es 3,5-dimetilpirazol.

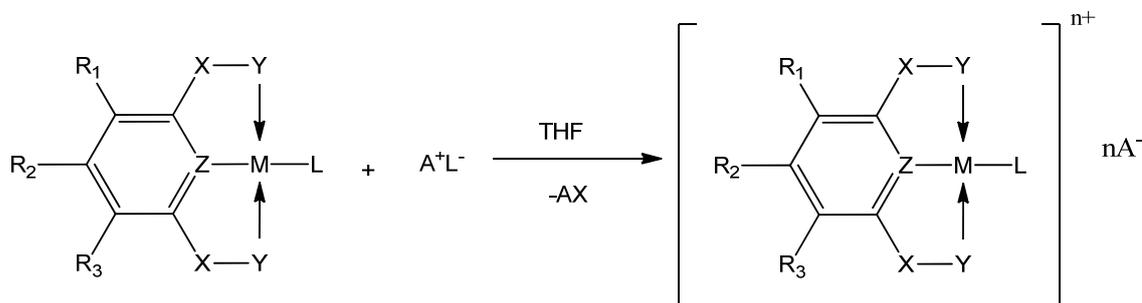
El término "halógeno", tal como se entiende en la presente invención, incluye flúor,
 cloro, bromo y yodo.

El término "alquilo" se refiere a una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, saturada, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

- 5 El término "arilo" se refiere a un anillo aromático, monocíclico o policíclico, que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

En la presente invención, se define como "ligando quelatante o de tipo pinza" a un ligando capaz de establecer dos o más uniones simultáneas con el núcleo de coordinación. Particularmente los ligandos quelatantes de la invención ocupan tres de las posiciones de coordinación del metal, por lo tanto se denominan tridentados.

En un segundo aspecto de la invención, se lleva a cabo la síntesis de los compuestos de fórmula general (I) mediante la reacción de cantidades equivalentes del complejo precursor del metal y del diazolato correspondiente, tal y como muestra el siguiente esquema



Donde R₁, R₂, R₃, X, Y, Z, M y A se definen tal y como han sido descritos anteriormente, y X es un halógeno, preferiblemente bromo o cloro.

Un tercer aspecto de la invención es el uso del compuesto de fórmula (I), (Ia) o (Ib), tal y como se han definido anteriormente, para la fijación y/o detección de CS₂.

25 Un cuarto aspecto de la invención se refiere a un dispositivo para la fijación y/o detección de CS₂, que comprende el compuesto de fórmula general (I), (Ia) o (Ib), tal y como se ha definido anteriormente.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o

pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

5

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1. Esquema representativo de la reacción de fijación de CS₂ por parte del compuesto (**4b**) de la invención.

10

FIG. 2. Ensayo cualitativo en el que se muestra los cambios de color asociados a las reacciones de los complejos **4b** (Tubo 1), **5b** (Tubo 2) o **6b** (Tubo 3) con CS₂ a diferentes tiempos de reacción, t = 0 (A), t = 1 min (B), t = 4 min (C) y t = 1 h (D). Concentraciones aproximadas: [Ni]: 0,05 M, [CS₂]: 0,15 M.

15

FIG. 3. Comparación de los espectros UV-Vis (350-700 nm) en disolución (CH₂Cl₂, [Ni] = 10⁻⁴ M) de los derivados complejos [(PCP)Ni-DMPz] (**4b**) y [(PCP)Ni-SC(S)-DMPz] (**7b**) (derecha) y [(POCOP)Ni-DMPz] (**5b**) y [(POCOP)Ni-SC(S)-DMPz] (**8b**).

20

FIG. 4. Espectros diferencia que muestran el aumento del coeficiente de extinción molar al pasar de los correspondientes complejos de dimetilpirazolato a los correspondientes aductos con CS₂. Los espectros de **7b** (a) y **8b** (b) fueron registrados en presencia de CS₂ (10 % V:V) para evitar su disociación.

25

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

5

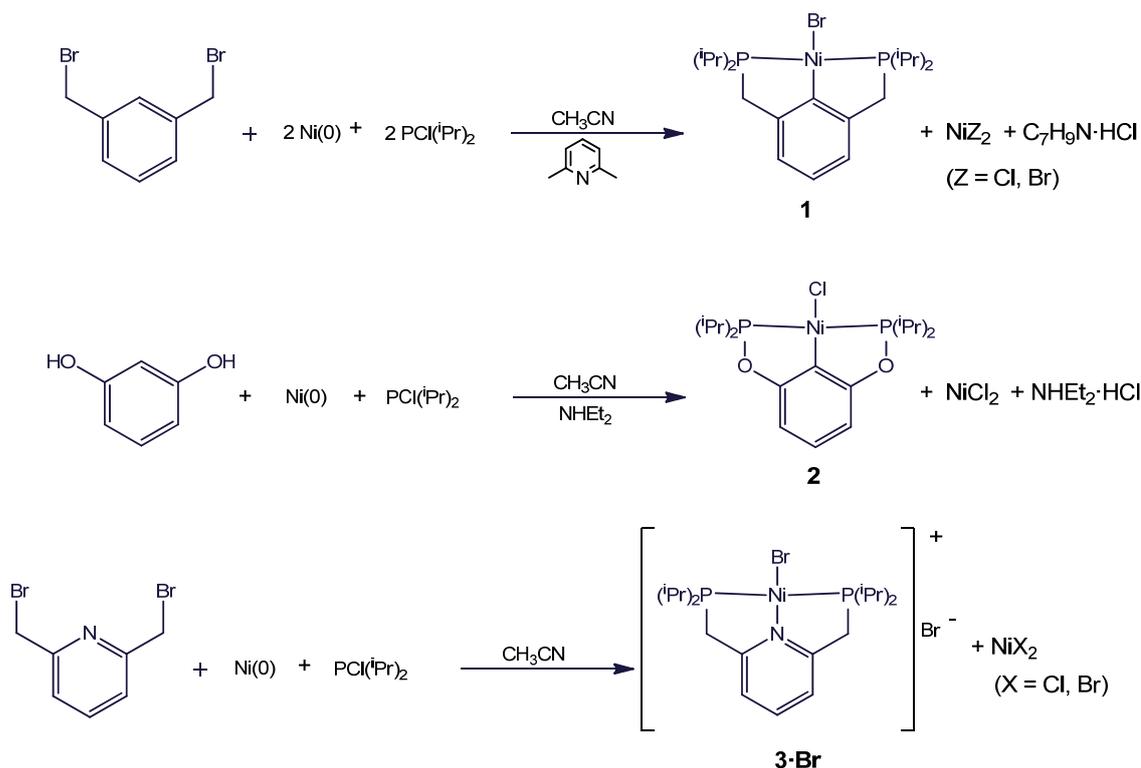
Todas las operaciones se han realizado bajo atmósfera inerte, empleando técnicas de vacío o cámara seca. Los disolventes se destilaron bajo agentes desecantes adecuados inmediatamente antes de su uso. Los espectros de RMN se registraron en equipos Bruker, modelos DPX-300, DRX-400, o Avance III-400. Los espectros IR se registraron en un espectrofotómetro modelo Tensor 27, y los de UV-Vis en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo lambda 1200. Los análisis elementales (CHN) fueron realizados en el Servicio de Análisis Elemental del IIQ, en un analizador LECO TruSpec CHN.

15 **Ejemplo 1. Síntesis de los productos de partida**

Los complejos de partida [(PCP)NiBr] (**1**), [(POCOP)NiBr] (**2**) y [PNP)NiBr]⁺Br⁻ (**3-Br**) fueron preparados empleando nuestras propias versiones mejoradas de métodos descritos en la bibliografía [compuestos **1** y **3**: Shih, W.-C.; Ozerov, O. V. *Organometallics*, **2015**, *34*, 4951; compuesto **2**: Vabre, B.; Lindeperg, F.; Zargarian, D. *Green Chem.* **2013**, *15*, 3188] que permiten su obtención en una sola etapa, partiendo de níquel metálico en polvo (Ni(0)) y reactivos disponibles comercialmente. Las mejoras en la síntesis de los complejos **2** y **3** se refieren sobre todo al aumento de escala y no alteran los procedimientos descritos en la bibliografía. A continuación se describe el procedimiento mejorado para la síntesis del complejo **1**: En una ampolla de vidrio de paredes gruesas, de 500 mL de capacidad, provista con llave de PTFE y de una barra magnética agitadora suficientemente poderosa, se mezclan de forma consecutiva una disolución α,α' -dibromo-*m*-xileno (7,92 g, 30 mmol) en CH₃CN (120 mL), níquel en polvo (0,73 g, 12.5 mmol), clordiisopropilfosfina (CIP(ⁱPr)₂) 1,6 mL, 10 mmol) y 2,6-lutidina (0,58 mL, 5 mmol). La válvula PTFE de la ampolla se cierra herméticamente, y a continuación se se sumerge ésta con su contenido en un baño de aceite a 100°C durante 48 h. Durante todo este tiempo se mantiene una agitación magnética vigorosa que permita mantener el polvo metálico en suspensión, al tiempo que se evita la sedimentación del abundante precipitado salino que se va formando a medida que la reacción avanza. Transcurrido el tiempo prescrito, y tras

35

- enfriar a temperatura ambiente, se toma una muestra de la disolución por su análisis por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, el cual debe indicar que la clorofosfina ha desaparecido por completo. La mezcla se transfiere a un matraz Schlenk de fondo redondo de 250 mL de capacidad, usando para ello una cánula especial de 3 mm de diámetro interno. Los
- 5 componentes volátiles se eliminan bajo vacío y el residuo se extrae con THF (3x50 mL). Los extractos se filtran a través de una columna de gel de sílice de 5 cm de altura, la cual se lava con el mismo disolvente hasta que el líquido eluido apenas tenga color. El líquido filtrado se recoge en un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con llave de vidrio que permite su conexión a la línea. Terminada la filtración, se retira
- 10 la columna de sílice, se cierra el matraz con un tapón hermético, y su contenido se lleva a sequedad bajo vacío. El residuo aceitoso de color marrón se extrae con Et_2O (3x50 mL), y se transfiere con una cánula equipada con una cápsula filtrante de papel y tierra de diatomeas a un tubo de Schlenk de 250 mL, donde se concentra hasta que la disolución se encuentra saturada a la temperatura ambiente. La mezcla se enfría de
- 15 manera gradual (primero a 4 °C y después a -20° C) y se le permite reposar a -20°C toda la noche. Se obtiene una primera cosecha de cristales. La disolución se filtra, se concentra parcialmente y se almacena de nuevo en el congelador para una segunda cristalización. Los cristales se lavaron con Et_2O a -80°C y se secaron bajo vacío. El producto se presenta como agujas cristalinas rojas de $[(^{i\text{Pr}}\text{PCP})\text{Ni}-\text{Br}]$, que contienen
- 20 un 10 % de $[(^{i\text{Pr}}\text{PCP})\text{Ni}-\text{Cl}]$ (pequeños prismas amarillos), según se confirma en su espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (61,7 ppm para el producto de Br, y 60,6 para el de Cl). En la práctica, la presencia del derivado de Cl no supone ningún inconveniente para el uso de este complejo. Rendimiento, 10.0 g, 21 mmol, 70 %.
- 25 El derivado de paladio $[(\text{PCP})\text{PdCl}]$ (1') fue obtenido por un procedimiento descrito con anterioridad (Martínez-Prieto, L. M.; Melero, C.; del Río, D.; Palma, P.; Cámpora, J.; Álvarez, E.. *Organometallics*, **2012**, *31*, 1425).

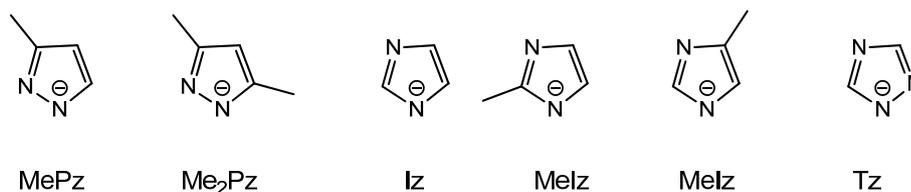


Ejemplo 2. Síntesis de los ligandos diazolato en forma aniónica

5 En este trabajo se han preparado diversos complejos por medio de reacciones de sustitución en las que el ligando haluro se desplaza por un ligando diazolato aniónico que deriva de las correspondientes bases heterocíclicas. Los heterociclos que se han investigado son: (a) 3-metilpirazol; (b) 3,5-dimetilpirazol; (c) imidazol; (d) 2-metilimidazol, (e) 4-metilimidazol, (f) 1,2,4-triazol. Los correspondientes ligandos

10 aniónicos (a) MePz⁻; (b) Me₂Pz⁻; (c) Iz⁻; (d) Melz⁻; (e) Me'Iz⁻; (f) Tz⁻ fueron generados en disolución en THF en forma de sales de sodio, potasio o talio por tratamiento con la base adecuada. A continuación, se describen los procedimientos empleados para generar dichas disoluciones. Las cantidades se citan a modo de ejemplo, y se

15 adaptarán en cada caso según las necesidades.



Método 1. Generación de diazolato de potasio para su uso inmediato

Una disolución del correspondiente diazolato (0,5 mmol) en unos 10 mL de THF se agita a -80 °C. Sobre ella se añade una cantidad equivalente (0,5 mmol) de tert-butóxido de potasio, disuelto en un volumen similar del mismo disolvente (THF). Se
5 retira el baño refrigerante y se agita la mezcla hasta que alcanza la temperatura ambiente. Se asume que la conversión es cuantitativa. Este método es de uso general, pero presenta dos inconvenientes: i) Posible error en las concentraciones, ya que se pesan cantidades pequeñas y ii) se genera una pequeña cantidad de *t*-butanol, el cual
10 permanece en el medio de reacción.

Método 2. Preparación de una disolución madre 0.5 M de diazolato de sodio en THF

Este método resulta conveniente para los pirazolatos, pero no resulta práctico con los
15 imidazolatos o los triazolatos, debido a la baja solubilidad de sus sales sódicas, las cuales precipitan de forma parcial en THF.

En un matraz de tres bocas de 250 mL provisto de refrigerante de reflujo con burbujeador, entrada para nitrógeno y agitador magnético, se suspenden 2 g de NaH
20 (83 mmol) en 50 mL. En la tercera boca del matraz se coloca embudo de adición de presión compensada, cargado con una disolución del correspondiente heterociclo (50 mmol) en unos 50 mL de THF, y se cierra la entrada del matraz. El contenido del embudo se añade gota a gota sobre la disolución del matraz, mientras ésta se agita vigorosamente. A medida que la reacción avanza se produce una efervescencia
25 debida a hidrógeno, al cual se le permite escapar a través del burbujeador conectado al refrigerante. Concluida la adición, se prosigue agitando hasta que la emisión de hidrógeno se hace inapreciable (2- 3 horas). En este momento se retira el refrigerante de reflujo y el embudo de presión compensada, y el matraz se cierra con tapones de vidrio. Se prosigue la agitación a la temperatura ambiente durante toda la noche (unas
30 16 h) para asegurar que la reacción se completa. A continuación, se decanta la disolución y se centrifuga para eliminar cualquier resto del NaH remanente. La concentración de la disolución se determina por retrovaloración: se toma 1 mL de disolución y se vierte en un matraz Erlenmyer que contiene agua y 1 mL de una disolución patrón de HCl 0,1 N. El exceso de HCl se valora entonces con una
35 disolución NaOH recién preparada, cuya concentración (aprox. 0,1 N) se ha

determinado con respecto al patrón de HCl. El procedimiento se repite tres veces y se toma el promedio de las tres medidas.

Método 3. Generación de una disolución de diazolato de talio para su uso inmediato

5

Este método resulta apropiado para los derivados de pirazol que dan lugar a sales de talio solubles. Una disolución del heterociclo (0,5 mmol) en 10 mL de THF y se enfría a -80 °C. A continuación, se añade una cantidad equivalente de disolución 0.5 M de etóxido de talio en el mismo disolvente (1 mL). Se permite a la mezcla alcanzar la temperatura ambiental y queda dispuesta para ser empleada de inmediato.

10

Método 4. Preparación de imidazolato de talio como reactivo sólido insoluble

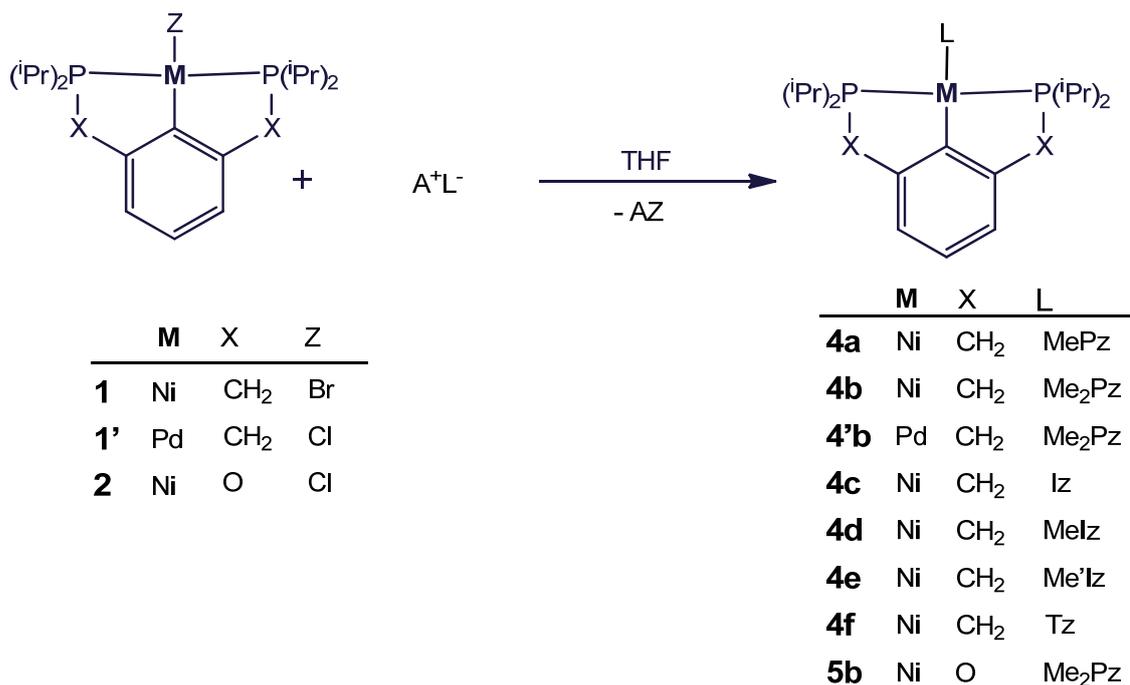
Sobre disolución de imidazol (0,69 g, 10 mmol) en 20 mL de THF, agitada a la temperatura ambiente, se añaden gota a gota 15,9 mL de una disolución 0,63 M de etóxido de talio en el mismo disolvente. Se continúa la agitación durante 30 min. El precipitado blanco, muy fino, se separa por filtración, se lava con 15 mL de dietiléter y se seca bajo vacío durante 1 hora. El rendimiento es prácticamente cuantitativo.

15

20 Ejemplo 3. Síntesis de los complejos de diazolato neutros, 4 y 5

Estos productos se obtienen haciendo reaccionar cantidades equivalentes del complejo precursor de níquel y paladio, y del diazolato correspondiente. En general, las sales de potasio, sodio o talio se pueden emplear de manera intercambiable. A continuación, se describen ejemplos sigificativos de cada uno de estos métodos.

25



5 **[(PCP)Ni-MePz], 4a.** Sobre una disolución de Ti(MePz) (0,525 mmol) en 0,4 mL de THF (preparada según el *procedimiento 3*), que se agita a -80 °C, se añaden 0,5 mL de una disolución 0,5 M del complejo **1** en THF (0,5 mmol). Se permite a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente y se continúa agitando a la temperatura ambiente. Al cabo de 30 minutos se ha formado un precipitado abundante de sales de talio, que se elimina por centrifugación. La disolución de color amarillo se lleva a sequedad y el residuo se extrae con hexano (10 mL). El extracto se filtra y la disolución se concentra hasta que se observan indicios de que se encuentra saturada. Se deja reposar la disolución a -20 °C durante 24 – 48 h, hasta que el producto cristaliza, formando bloques romboédricos de color amarillo. Los cristales se separan por filtración, se lavan con hexano frío y se secan bajo vacío. Rto., 143 mg. 0,3 mmol, 60 %.

15

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 160 MHz): δ 58,5 ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz): δ 0,99 (dtv, 12H, ³J_{HH} ≈ J_{HP} ≈ 8,0 Hz, CH₃), 1,04 (dtv, 12H, ³J_{HH} ≈ J_{HP} ≈ 8,0 Hz, CH₃), 1,95 (m, 4H, CH), 2,65 (s, 3H, CH_{3-3pz}), 2,79 (tv, 4H, J_{HP} = 4,0 Hz, CH₂), 6,38 (s, 1H, C_{ar-4pz}H), 6,92 (d, 2H, ³J_{HH} = 8,0 Hz, mC_{ar}H), 7,06 (t, 1H, ³J_{HH} = 8,0 Hz, pC_{ar}H), 7,40 (s, 1H, C_{ar-5pz}H).

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 100 MHz): δ 14,5 (s, CH_{3-3pz}), 17,4 (s, CH₃), 18,0 (s, CH₃), 23,3 (tv, J_{CP} = 10,1 Hz, CH), 32,6 (tv, J_{CP} = 8,6 Hz, CH₂), 103,2 (s, C_{ar-4pz}H), 121,9 (tv, J_{CP} = 8,0 Hz, mC_{ar}H), 125,2 (s, pC_{ar}H), 139,1 (s, C_{ar-5pz}H), 147,4 (s, C_{ar-3pz}), 152,7 (tv,

$J_{CP}^* = 13,0$ Hz, oC_{ar}), 159,3 (t, ${}^2J_{CP} = 16,8$ Hz, iC_{ar}).

Análisis Elemental: Calculado para $C_{24}H_{40}N_2NiP_2$: C, 60,4; H, 8,45; N, 5,87, Encontrado: C, 58,5; H, 8,55; N, 5,73.

5 **[(PCP)Ni-Me₂Pz], 4b:** A) con *TiMe₂Pz*: Siguiendo un procedimiento análogo al que se describe para el compuesto **4a**, este compuesto se obtiene como cristales de color anaranjado. Rendimiento, 0,197 g, 0,4 mmol, 80 %. B) con *NaMe₂Pz*: Sobre una disolución 0,25 M del compuesto **1** en THF (16 mL, 4 mmol), que se agita a -80 °C, se añaden 7,9 mL de disolución de *NaMe₂Pz* 0,53 M en THF (4,2 mmol, disolución madre
10 preparada por el *Método 2*). Se permite a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente, y se prosigue la agitación durante media hora más. Se separan las sales por centrifugación y la disolución se lleva a sequedad. El residuo se extrae con hexano (3 x 20 mL). Los extractos combinados se filtran y la disolución se concentra hasta que se observa la aparición de sólido cristalino en las paredes. La disolución se enfría a 20
15 °C durante 24 h, al cabo de las cuales se separa el líquido sobrenadante del material cristalino de color naranja. Los cristales se lavan con hexano frío y se secan en vacío. Las aguas madre se concentran y enfrían de manera sucesiva, para obtener 2 – 3 cosechas de producto adicionales, que se unen a la anterior. Rendimiento combinado, Rto. Combinado: 1,925 g, 3,9 mmol, 98 %.

20 ${}^{31}P\{^1H\}$ RMN (C_6D_6 , 25 °C, 160 MHz): δ 55,9 ppm.

1H RMN (C_6D_6 , 25 °C, 400 MHz): δ 0,97 (dtv, 12H, ${}^3J_{HH} \approx J_{HP}^* \approx 8,0$ Hz, CH_3), 1,06 (dtv, 12H, ${}^3J_{HH} \approx J_{HP}^* \approx 8,0$ Hz, CH_3), 1,90 (m, 4H, CH), 2,56 (s, 6H, CH_{3-pz}), 2,80 (tv, 4H, $J_{HP}^* = 4,0$ Hz, CH_2), 6,14 (s, 1H, $C_{ar-4pz}H$), 6,91 (d, 2H, ${}^3J_{HH} = 8,0$ Hz, $mC_{ar}H$), 7,05 (t, 1H, ${}^3J_{HH} = 8,0$ Hz, $pC_{ar}H$).

25 ${}^{13}C\{^1H\}$ RMN (C_6D_6 , 25 °C, 100 MHz): δ 15,7 (s, CH_{3-pz}), 18,0 (s, CH_3), 18,9 (s, CH_3), 24,3 (tv, $J_{CP}^* = 9,0$ Hz, CH), 33,5 (tv, $J_{CP}^* = 13,0$ Hz, CH_2), 103,9 (s, $C_{ar-4pz}H$), 122,6 (tv, $J_{CP}^* = 8,0$ Hz, $mC_{ar}H$), 126,2 (s, $pC_{ar}H$), 147,6 (s, C_{ar-5pz}), 147,9 (s, C_{ar-3pz}), 152,5 (tv, $J_{CP}^* = 12,3$ Hz, oC_{ar}), 159,2 (t, ${}^2J_{CP} = 17,0$ Hz, iC_{ar}).

30 **Análisis Elemental:** Calculado para $C_{25}H_{42}N_2NiP_2$: C, 61,12; H, 8,78; N, 5,95, Encontrado, C, 61,21; H, 8,78; N, 5,95.

[(PCP)Pd-Me₂Pz], 4'b: Sobre una disolución del compuesto **1'** en THF (0,481 g, 1 mmol), que se agita a -80 °C, se añaden 6,5 mL de disolución de *NaMe₂Pz* 0,154 M en THF (1,0 mmol, disolución madre preparada por el *Método 2*). Se permite a la mezcla
35 alcanzar la temperatura ambiente, y se prosigue la agitación durante media hora más.

Se separan las sales por centrifugación y la disolución se lleva a sequedad. El residuo se extrae con hexano (3 x 20 mL). Los extractos combinados se centrifugan y la disolución se concentra hasta unos 4 – 5 mL. La disolución se enfría a -20 °C durante 72 h, hasta que se completa la cristalización del producto. Los cristales incoloros de **2'd** se separan por filtración, se lavan con hexano frío y se secan bajo vacío. Rendimiento, 240 mg, 89 %.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 160 MHz): δ 57,6 ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz): 0,97 (dtv, 12H, ³J_{HH} ≈ J_{HP} ≈ 7,1 Hz, CH₃), 1,00 (dtv, 12H, ³J_{HH} ≈ J_{HP} ≈ 7,3 Hz, CH₃), 1,91 (m, 4H, CH), 2,61 (s,a., 6H, CH_{3-pz}), 2,88 (tv, 4H, J_{HP} = 4,2 Hz, CH₂), 6,26 (s, 1H, C_{ar-4pz}H), 7,02 (d, 2H, ³J_{HH} = 7,3 Hz, mC_{ar}H), 7,09 (t, 1H, ³J_{HH} = 7,3 Hz, pC_{ar}H).

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 100 MHz): δ 14,9 (s, CH_{3-pz}), 17,2 (s, CH₃), 17,9 (s, CH₃), 23,8 (tv, J_{CP} = 10,8 Hz, CH), 33,6 (tv, J_{CP} = 11,6 Hz, CH₂), 101,8 (s, C_{ar-4pz}H), 122,0 (tv, J_{CP} = 10,8 Hz, mC_{ar}H), 124,9 (s, pC_{ar}H), 151,2 (tv, J_{CP} = 10,7 Hz, oC_{ar}), 160,8 (s, iC_{ar}).

Análisis Elemental (%): Calculado para (C₂₅H₄₂N₂P₂Pd): C, 55,71; H, 7,85; N, 5,20, Encontrado: C, 55,70; H, 7,94; N, 5,22.

[(PCP)Ni-Iz], 4c. Se suspenden 0,149 g (0,5 mmol) imidazolato de talio, preparado según se indica en el *método 4*, en 20 mL de THF y se añade 1 mL de una disolución 0,5 M del complejo **1**. La mezcla se agita durante 12 h, al cabo de las cuales se eliminan los sólidos por centrifugación. La disolución resultante se lleva a sequedad, y el residuo se extrae con éter dietílico (3 x 20 mL). Los extractos combinados se filtran, y se concentran hasta que se observa la formación de pequeñas cantidades de sólido cristalino. La disolución se deja reposar durante 24 – 48 h a -20 °C. El producto forma cristales amarillos, los cuales se filtran, se lavan con una mezcla hexano:éter 1:1 y se secan bajo vacío. Rendimiento, 0,139 g, 0,3 mmol, 60 %.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 160 MHz): δ 55,2 ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz): δ 0,86 (dtv, 12H, ³J_{HH} ≈ J_{HP} ≈ 8,0 Hz, CH₃), 0,88 (dtv, 12H, ³J_{HH} ≈ J_{HP} ≈ 8,0 Hz, CH₃), 1,70 (m, 4H, CH), 2,70 (tv, 4H, J_{HP} = 4,0 Hz, CH₂), 6,87 (d, 2H, ³J_{HH} = 8,0 Hz, mC_{ar}H), 6,89 (s, 1H, C_{ar-2imz}H), 6,95 (t, 1H, ³J_{HH} = 8,0 Hz, pC_{ar}H), 7,63 (s, 1H, C_{ar-4imz}H), 7,82 (s, 1H, C_{ar-5imz}H).

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 100 MHz): δ 17,3 (s, CH₃), 17,8 (s, CH₃), 23,0 (tv, J_{CP} = 10,0 Hz, CH), 32,4 (tv, J_{CP} = 14,0 Hz, CH₂), 122,0 (tv, J_{CP} = 9,0 Hz, mC_{ar}H), 124,4 (s,

$C_{ar-2imz}H$), 125,5 (s, $pC_{ar}H$), 129,9 (s, $C_{ar-5imz}H$), 143,9 (s, $C_{ar-4imz}H$), 155,6 (tv, $J_{CP}^* = 13,0$ Hz, oC_{ar}), 158,3 (t, ${}^2J_{CP} = 16,0$ Hz, iC_{ar}).

Análisis Elemental: Calculado para $C_{23}H_{38}N_2NiP_2 \cdot H_2O$: C, 57,41; H, 8,38; N, 5,82;; Encontrado, C, 56,78; H, 8,30; N, 5,75.

5

[(PCP)Ni-Me]z, **4d**. Sobre una disolución del 2-metilimidazolato de potasio (0,52 mmol) en 10 mL de THF (preparada por el *Método 1*), que se agita a -80 °C, se añade lentamente 1 ml de una disolución 0,5 M del complejo **1** en el mismo disolvente. Durante la adición, la mezcla toma color naranja. Se permite a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente, y se continúa la agitación durante 30 min. Se evapora el disolvente bajo presión reducida, y el residuo se extrae con éter dietílico (20 mL). Tras eliminar las sales por filtración, se añade un volumen igual de hexano, y la disolución se concentra bajo presión reducida hasta que la formación de partículas sólidas indica que ha alcanzado un punto próximo a la saturación. Se deja reposar la disolución a -20 °C durante varios días, hasta que se completa la cristalización del producto. Los cristales, de color amarillo, se separan por filtración, se lavan con hexano y se secan bajo vacío. Rendimiento, 0,167 g, 0,35 mmol, 70 %.

${}^{31}P\{^1H\}$ RMN (C_6D_6 , 25 °C, 160 MHz): δ 55,4 ppm.
 1H RMN (C_6D_6 , 25 °C, 400 MHz): δ 0,75 (dtv, 6H, ${}^3J_{HH} \approx J_{HP}^* \approx 7,6$ Hz, CH_3), 0,82 (dtv, 6H, ${}^3J_{HH} \approx J_{HP}^* \approx 7,2$ Hz, CH_3), 0,86 (dtv, 6H, ${}^3J_{HH} \approx J_{HP}^* \approx 7,6$ Hz, CH_3), 0,91 (dtv, 6H, ${}^3J_{HH} \approx J_{HP}^* \approx 7,2$ Hz, CH_3), 1,72 (m, 4H, CH), 2,70 (s, 4H, CH_2), 2,79 (s, 3H, CH_{3-imz}), 6,83 (s, 1H, $C_{ar-4imz}H$), 6,85 (d, 2H, ${}^3J_{HH} = 7,8$ Hz, $mC_{ar}H$), 7,01 (t, 1H, ${}^3J_{HH} = 6,0$ Hz, $pC_{ar}H$), 7,58 (s, 1H, $C_{ar-5imz}H$).

${}^{13}C\{^1H\}$ RMN (C_6D_6 , 25 °C, 100 MHz): δ 14,1 (s, CH_{3-imz}), 17,0 (s, CH_3), 18,0 (s, CH_3), 23,0 (tv, $J_{CP}^* = 9,8$ Hz, CH), 23,4 (tv, $J_{CP}^* = 9,8$ Hz, CH), 32,4 (tv, $J_{CP}^* = 13,3$ Hz, CH_2), 121,8 (tv, $J_{CP}^* = 8,5$ Hz, $mC_{ar}H$), 123,7 (s, $C_{ar-2imz}$), 125,7 (s, $pC_{ar}H$), 129,9 (s, $C_{ar-5imz}$), 144,1 (s, $C_{ar-4imz}$), 151,8 (tv, $J_{CP}^* = 12,3$ Hz, oC_{ar}), 157,1 (s, iC_{ar}).

Análisis Elemental (%): Calculado para $C_{24}H_{40}N_2NiP_2$: C, 60,4; H, 8,45; N, 5,87, Encontrado: C, 58,83; H, 8,79; N, 9,56.

30

[(PCP)Ni-Me'iz], **4e**. Sobre una disolución del 4-metilimidazolato de potasio (0,52 mmol) en 10 mL de THF (preparada por el *Método 1*), que se agita a -80 °C, se añade lentamente 1 ml de una disolución 0,5 M del complejo **1** en el mismo disolvente. Durante la adición, la mezcla toma color naranja. Se permite a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente, y se continúa la agitación durante 30 min. Se evapora el

35

disolvente bajo presión reducida, y el residuo se extrae con éter dietílico (20 mL). El producto **2e** se obtuvo con rendimiento prácticamente cuantitativo al evaporar la disolución a sequedad como un aceite de color anaranjado, que no fue posible cristalizar, aunque sus espectros de RMN indican que las únicas impurezas son restos

5 de los disolventes usados en los intentos de cristalización.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 25 °C, 160 MHz): δ 56,5 ppm.

^1H RMN (C_6D_6 , 25 °C, 400 MHz): δ 0,87 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 7,1$ Hz, CH_3), 0,91 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 8,2$ Hz, CH_3), 1,72 (m, 4H, CH), 2,69 (m, 4H, CH_2) y (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{-imz}}$), 6,70 (s, 1H, $\text{C}_{\text{ar-2imz}}\text{H}$), 6,88 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, $m\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7,03 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz, $p\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7,47 (s, 1H, $\text{C}_{\text{ar-5imz}}\text{H}$).

10

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 25 °C, 100 MHz): δ 15,1 (s, $\text{CH}_{3\text{-imz}}$), 17,7 (s, CH_3), 18,3 (s, CH_3), 23,5 (tv, $J_{\text{CP}}^* = 10,0$ Hz, CH), 32,8 (tv, $J_{\text{CP}}^* = 14,0$ Hz, CH_2), 121,9 (s, $\text{C}_{\text{ar-2imz}}\text{H}$), 122,4 (tv, $J_{\text{CP}}^* = 9,0$ Hz, $m\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 125,9 (s, $p\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 128,7 (s, $\text{C}_{\text{ar-5imz}}\text{H}$), 143,7 (s, $\text{C}_{\text{ar-4imz}}$), 153,0 (tv, $J_{\text{CP}}^* = 13,0$ Hz, $o\text{C}_{\text{ar}}$), 158,8 (s, $i\text{C}_{\text{ar}}$).

15

[(PCP)Ni-Tz], 4f. Sobre una disolución de 1,2,4-triazolato de potasio (0,52 mmol) en 10 mL de THF (preparada por el *Método 1*), que se agita a -80 °C, se añade lentamente 1 ml de una disolución 0,5 M del complejo **1** en el mismo disolvente. Se permite a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente, y se continúa la agitación

20 durante 30 min. Se evapora el disolvente bajo presión reducida, y el residuo se extrae con éter dietílico (20 mL). Tras eliminar las sales por filtración, se añade un volumen igual de hexano, y la disolución, de color amarillo oscuro, se concentra bajo presión reducida hasta que la formación de partículas sólidas indica que ha alcanzado un punto próximo a la saturación. Se deja reposar la disolución a -20 °C durante varios

25 días, hasta que se completa la cristalización del producto. Los cristales, de color amarillo, se separan por filtración, se lavan con hexano y se secan bajo vacío. Rendimiento, 0,150 g, 0,32 mmol, 65 %.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 25 °C, 160 MHz): δ 59,8 ppm.

30

^1H RMN (C_6D_6 , 25 °C, 400 MHz): δ 0,89 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 7,0$ Hz, CH_3), 1,00 (dtv, 12H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 7,0$ Hz, CH_3), 1,80 (m, 4H, CH), 2,73 (tv, 4H, $J_{\text{HP}}^* = 4,0$ Hz, CH_2), 6,90 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $m\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 7,05 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, $p\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 8,08 (s, 1H, $\text{C}_{\text{ar-3trz}}\text{H}$), 8,60 (s, 1H, $\text{C}_{\text{ar-5trz}}\text{H}$).

35

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 25 °C, 100 MHz): δ 17,5 (s, CH_3), 18,0 (s, CH_3), 23,3 (tv, $J_{\text{CP}}^* = 11,0$ Hz, CH), 32,1 (tv, $J_{\text{CP}}^* = 13,5$ Hz, CH_2), 122,1 (tv, $J_{\text{CP}}^* = 8,8$ Hz, $m\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 125,6 (s,

$p\mathbf{C}_{ar}H$), 151,9 (s, $\mathbf{C}_{ar-3-5trz}H$), 151,8 (tv, $J_{CP}^* = 12,3$ Hz, $o\mathbf{C}_{ar}$), 157,1 (s, $i\mathbf{C}_{ar}$).

Análisis Elemental (%): Calculado para $C_{22}H_{37}N_3NiP_2$, C, 56,92; H, 8,03; N, 9,05, Encontrado, C, 55,64; H, 8,24; N, 10,42.

- 5 **[(POCOP)Ni-Me₂Pz], 5b.** Una disolución de [$(iPr)POCOP$]Ni-Cl] (0,890 g, 2,04 mmol) en tolueno (15 mL) se enfría a -80°C y se le añade una disolución de dimetilpirazolato de sodio en THF (0,53 M, 4,24 mL, 2,24 mmol, preparada según el *método 1*). Se agita la mezcla mientras alcanza temperatura ambiente, y se continúa durante 30 minutos más. Se obtiene una suspensión de color naranja, la cual se lleva a sequedad y el
- 10 residuo aceitoso se extrae con hexano (20 mL). La disolución se filtra, se concentra y se deja cristalizar almacenado a -20°C , obteniéndose unos cristales naranjas con forma de bloques. Rto., 0,750 g, 1,51 mmol, 74 %.

$^{31}\mathbf{P}\{^1\mathbf{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 25°C , 160 MHz): δ 183,1 ppm.

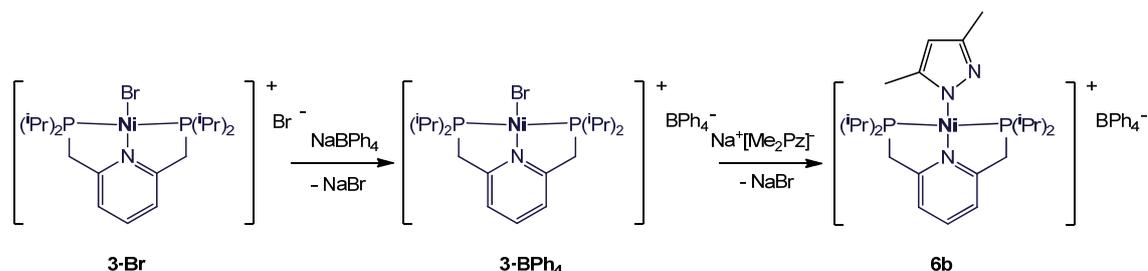
- 15 $^1\mathbf{H}$ RMN (CD_2Cl_2 , 25°C , 400 MHz): δ 1,04 (dtv, 12H, $^3J_{HH} \approx J_{HP}^* \approx 8,2$ Hz, \mathbf{CH}_3), 1,35 (dtv, 12H, $^3J_{HH} \approx J_{HP}^* \approx 7,1$ Hz, \mathbf{CH}_3), 2,22 (s, 6H, \mathbf{CH}_{3-pz}), 2,29 (m, 4H, \mathbf{CH}), 5,65 (s, 1H, $\mathbf{C}_{ar-4pz}H$), 6,42 (d, 2H, $^3J_{HH} = 7,9$ Hz, $m\mathbf{C}_{ar}H$), 6,96 (t, $^3J_{HH} = 8,0$ Hz, $p\mathbf{C}_{ar}H$).

- $^{13}\mathbf{C}\{^1\mathbf{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 25°C , 100 MHz): δ 13,9 (s, \mathbf{CH}_{3-pz}), 16,0 (s, \mathbf{CH}_3), 16,2 (s, \mathbf{CH}_3), 27,6 (tv, $J_{CP}^* = 10,6$ Hz, \mathbf{CH}), 102,3 (s, $\mathbf{C}_{ar-4pz}H$), 104,7 (tv, $J_{CP}^* = 5,8$ Hz, $m\mathbf{C}_{ar}H$), 126,4
- 20 (t, $^2J_{CP} = 21,9$ Hz, $i\mathbf{C}_{ar}$), 128,9 (s, $p\mathbf{C}_{ar}H$), 148,4 (s,a., $\mathbf{C}_{ar-3,5-pz}$), 169,1 (tv, $J_{CP}^* = 9,9$ Hz, $o\mathbf{C}_{ar}$).

Análisis Elemental (%). Calculado para $C_{23}H_{38}N_2NiO_2P_2$, C, 55,79; H, 7,73; N, 5,66, Encontrado, C, 56,09; H, 7,42; N, 5,77.

25 Ejemplo 4. Síntesis del diazolato catiónico [(NCN)Ni-Me₂Pz]⁺[BPh₄]⁻, 6b

La síntesis de este complejo requiere cambiar el anión externo del precursor **3-Br**, seguido del intercambio del anión interno con dimetilpirazolato sódico.



30

A una disolución de [$(iPr)PNP$]Ni-Br]Br (**3-Br**) (1,01 g, 1,95 mmol) en CH_2Cl_2 (15 mL) se

le añade una disolución de NaBPh₄ (671 mg, 1,95 mmol) en THF (10 mL). El color de la mezcla vira de verde a naranja. Se lleva a sequedad y se lava el residuo con THF para eliminar los restos de NaBPh₄. Se extrae con CH₂Cl₂ (2x20 mL), filtrando las disoluciones. Los extractos se combinan y se elimina el disolvente bajo vacío, quedando un residuo aceitoso, el cual solidifica al ser lavado con hexano frío. Se filtra el hexano sobrenadante, y el sólido se seca bajo vacío. El producto **3-BPh₄** se obtiene como un polvo de color naranja. Rendimiento, 1,510 g, 1,9 mmol, 97 %.

Sobre una suspensión de 100 mg de **3-BPh₄** (0,125 mmol) en 15 mL de THF (15 mL), que se agita a -80 °C, se añade una disolución de 3,5-dimetilpirazolato de sodio en THF (0,27 M, 463 µL, 0,125 mmol). El color vira de anaranjado a marrón. Se permite a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente, y se lleva a sequedad. El aceite remanente se extrae con 20 mL de CH₂Cl₂ y la disolución resultante, de color naranja-rojizo, se filtra para eliminar las sales. Se elimina de nuevo el disolvente bajo vacío, y el residuo se agita con Et₂O, hasta éste que solidifica. Se filtra el líquido sobrenadante, y el sólido de color anaranjado-rojizo se seca bajo vacío y se cristaliza por difusión de Et₂O en THF.

Rendimiento: crudo, 74 mg 0,1 mmol, 73%; cristalizado, 0,08 mmol, 66%.

20 Datos analíticos y espectroscópicos para 3-BPh₄:

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 160 MHz): δ 47,7 ppm.

¹H RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 400 MHz): δ 1,24 (dtv, 12H, ³J_{HH} ≈ J_{HP} ≈ 8,5 Hz, CH₃), 1,46 (dtv, 12H, ³J_{HH} ≈ J_{HP} ≈ 8,9 Hz, CH₃), 2,37 (m, 4H, CH), 3,16 (tv, 4H, J_{HP} = 3,7 Hz, CH₂), 6,87 (t, 4H, ³J_{HH} = 7,5 Hz, pC_{ar}H (BPh₄)), 7,01 (t, 8H, ³J_{HH} = 7,5 Hz, mC_{ar}H (BPh₄)), 7,08 (d, 2H, ³J_{HH} = 7,7 Hz, mC_{ar}H (PNP)), 7,35 (s,a., 8H, oC_{ar}H (BPh₄)), 7,57 (t, ³J_{HH} = 7,7 Hz, pC_{ar}H (PNP)).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 100 MHz): δ 17,4 (s, CH₃), 18,0 (s, CH₃), 23,7 (tv, J_{CP} = 12,6 Hz, CH), 33,2 (tv, J_{CP} = 9,4 Hz, CH₂), 121,8 (s, pC_{ar}H (BPh₄)), 123,2 (tv, J_{CP} = 5,1 Hz, mC_{ar}H (PNP)), 125,7 (s,a., mC_{ar}H (BPh₄)), 135,9 (s, oC_{ar}H (BPh₄)), 140,8 (s, pC_{ar}H (PNP)), 163,8 (s, iC_{ar} (BPh₄)), 164,7 (vt, J_{CP} = 7,0 Hz, oC_{ar} (PNP)).

Análisis Elemental (%): Calculado para C₄₃H₅₅BBrNNiP₂: C, 64,78; H, 6,95; N, 1,76, Encontrado, C, 64,83; H, 7,07; N, 1,93.

Datos analíticos, espectroscópicos y estructurales para 6a:

35 Peso molar: 811,39 g/mol.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 160 MHz): δ 41,9 ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 400 MHz): δ 0,85 (dtv, 6H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 8,2$ Hz, CH_3), 0,87 (dtv, 6H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 8,2$ Hz, CH_3), 1,16 (dtv, 6H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 7,7$ Hz, CH_3), 1,33 (dtv, 6H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 8,2$ Hz, 3H, CH_3), 2,08 (s, $\text{CH}_{3-3\text{pz}}$) y (m, 2H, CH), 2,35 (s, $\text{CH}_{3-5\text{pz}}$) y (m, 2H, CH), 3,10 (m, 4H, CH_2), 5,67 (s, 1H, $\text{C}_{\text{ar-4pz}}\text{H}$), 6,86 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, $p\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (BPh₄)), 6,96 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, $m\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (PNP)), 7,00 (t, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, $m\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (BPh₄)), 7,31 (s,a., 8H, $o\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (BPh₄)), 7,53 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, $p\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (PNP)).

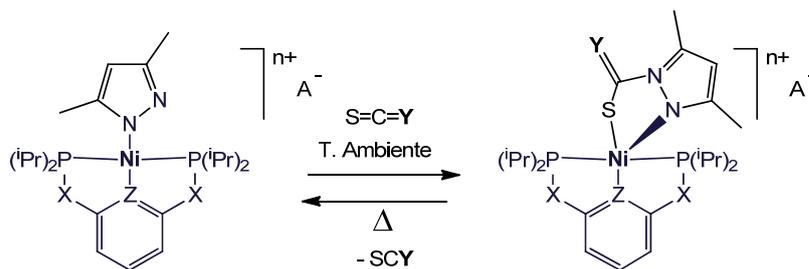
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 100 MHz): δ 13,8 (s, $\text{CH}_{3-3\text{pz}}$), 14,7 (s, $\text{CH}_{3-5\text{pz}}$), 16,4 (s, CH_3), 16,5 (s, CH_3), 17,1 (s, CH_3), 17,4 (s, CH_3), 22,6 (tv, $J_{\text{CP}}^* = 11,5$ Hz, CH), 23,2 (tv, $J_{\text{CP}}^* = 11,5$ Hz, CH), 30,9 (tv, $J_{\text{CP}}^* = 10,3$ Hz, CH_2), 105,3 (s, $\text{C}_{\text{ar-4pz}}\text{H}$), 122,0 (s, $p\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (BPh₄)), 122,9 (s,a., $m\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (PNP)), 125,9 (s,a., $m\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (BPh₄)), 135,8 (s, $o\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (BPh₄)), 141,0 (s, $p\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (PNP)), 148,1 (s, $\text{C}_{\text{ar-3pz}}$), 151,8 (s, $\text{C}_{\text{ar-5pz}}$), 163,9 (tv, $J_{\text{CP}}^* = 5,9$ Hz, $o\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (PNP)), 164,6 (s, $i\text{C}_{\text{ar}}$ (BPh₄)).

Análisis Elemental Calculado ($\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{BN}_3\text{NiP}_2$): C, 70,96; H, 7,69; N, 5,17.

Análisis Elemental Experimental: C, 70,66; H, 7,75; N, 5,34.

Ejemplo 5. Reacción de los complejos Pirazolato de Níquel con CS_2 y COS

Los complejos que contienen el anión Me_2Pz (**4b**, **5b** y **6b**) reaccionan con CS_2 y COS a la temperatura ambiente, de manera reversible, con cambios de color visibles. Las reacciones son muy limpias y dan lugar a un único producto. Ninguno de los productos estudiados reacciona con CO_2 , por lo cual la presencia de este gas no interfiere en la reactividad con otras moléculas.



	X	Z	n, A ⁻	Color		Y	X	Z	n, A ⁻	Color
4b	CH_2	C	0, ninguno	Nar.	7b	S	CH_2	C	0, ninguno	Rojo
5b	O	C	0, ninguno	Ama.-Nar.	8b	S	O	C	0, ninguno	Rojo
6b	CH_2	N	1, BPh_4^-	Nar.-Rojo	9b	S	CH_2	N	1, BPh_4^-	Rojo
					10b	O	CH_2	C	0, ninguno	Rojo-marrón
					11b	O	O	C	0, ninguno	Rojo-marrón
					12b	O	CH_2	N	1, BPh_4^-	Burdeos

Nar: naranja; Ama: Amarillo.

[(PCP)Ni-SC(S)Me₂Pz], 7b. Sobre una disolución del complejo **4b** (0,100 g, 0,2 mmol) en hexano (5 mL) se añade CS₂ con una microjeringa (122,4 μL, 2 mmol) a temperatura ambiente. Tras 30 segundos el color de la disolución cambia del amarillo inicial a rojo intenso, acompañado de la aparición de un sólido, también rojo, en
 5 suspensión. El sólido se separa por filtración. La disolución se concentra y se deja cristalizar a -20°C. Se obtienen cristales con forma de agujas de color rojo sangre. Rendimiento combinado, 0,10 g, 0,18 mmol, 88 %.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 160 MHz): δ 54,5 ppm.

10 ¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz): δ 0,82 (m, 12H, CH₃), 0,98 (m, 12H, CH₃), 1,70 (s, 3H, CH_{3-5pz}), 1,89 (m, 4H, CH), 2,80 (s,a., 4H, CH₂), 3,01 (s, 3H, CH_{3-3pz}), 5,65 (s, 1H, C_{ar-4pz}H), 6,87 (d, 2H, ³J_{HH} = 7,4 Hz, mC_{ar}H), 7,00 (t, 1H, ³J_{HH} = 7,6 Hz, pC_{ar}H).

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 100 MHz): δ 12,6 (s, CH_{3-5pz}), 17,9 (s,a., CH₃), 18,7 (s, CH_{3-3pz}), 24,4 (s,a., CH), 35,1 (tv, ¹J_{CP} = 11,8 Hz, CH₂), 113,4 (s, C_{ar-4pz}H), 121,6 (s, mC_{ar}H),
 15 124,4 (s, pC_{ar}H), 144,6 (s, C_{ar-3pz}), 149,5 (s, C_{ar-5pz}) y (tv, ¹J_{CP} = 12,8 Hz, oC_{ar}), 161,8 (t, ²J_{CP} = 17,3 Hz, iC_{ar}), 210,2 (s, CS₂).

Análisis Elemental (%): Calculado para C₂₆H₄₂N₂NiP₂S₂: C, 55,04; H, 7,46; N, 4,94; S, 11,30; Encontrado: C, 55,32; H, 7,50; N, 4,92; S, 11,02.

20 **[(POCOP)Ni-SC(S)Me₂Pz], 8b.** Esta reacción se ha estudiado mediante espectroscopia de RMN, sin proceder a aislar el producto. En un tubo de RMN se disuelve el complejo [(ⁱP^rPOCOP)Ni-3,5-dimetilpirazol], **5b**, (20 mg, 0,040 mmol) en C₆D₆ (0,5 mL) y se registran sus espectros de ¹H y ³¹P. A continuación se le añade disulfuro de carbono (10 μL, 0,10 mmol) y la disolución inicialmente de color amarillo
 25 vira al rojo. Se registran nuevamente los espectros y se observa la formación cuantitativa de un nuevo producto. Los espectros son consistentes con la estructura propuesta.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 160 MHz): δ 181,8 ppm

30 ¹H RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 400 MHz): δ 1,08 (dtv, 12H, ³J_{HH} ≈ ¹J_{HP} ≈ 6,9 Hz, CH₃), 1,21 (dtv, 12H, ³J_{HH} ≈ ¹J_{HP} ≈ 7,6 Hz, CH₃), 1,82 (s, 3H, CH_{3-pz}), 2,31 (m, 4H, CH), 2,89 (s, 3H, CH_{3-pz}), 6,15 (s, 1H, C_{ar-4pz}H), 6,36 (d, 2H, ³J_{HH} = 7,9 Hz, mC_{ar}H), 6,87 (t, 1H, ³J_{HH} = 7,9 Hz, pC_{ar}H).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 100 MHz): δ 13,1 (s, CH_{3-pz}), 16,8 (s, CH₃), 17,3 (s,a.,
 35 CH₃), 18,6 (s, CH_{3-pz}), 29,8 (tv, ¹J_{CP} = 9,2 Hz, CH), 104,8 (tv, ¹J_{CP} = 5,7 Hz, mC_{ar}H),

114,2 (s, $C_{ar-4pz}H$), 127,2 (s, $pC_{ar}H$), 145,4 (s, C_{ar-pz}), 151,1 (s, C_{ar-pz}), 166,4 (t, ${}^2J_{CP} = 9,9$ Hz, iC_{ar}), 210,6 (s, CS_2)

5 **[(PNP)Ni-SC(S)Me₂Pz]⁺[BPh₄]⁻, 9b.** Sobre una disolución de [(ⁱPrPNP)Ni-3,5-dimetilpirazol]BPh₄, **6b**, (0,517 g, 0.64 mmol) en CH₂Cl₂ (1.5 mL) se añade CS₂ (383 μL, 6,4 mmol) con una microjeringa a temperatura ambiente. La disolución, ya inicialmente de color rojo, evoluciona a un color más intenso, que se alcanza 1 minuto después de la adición. Se agita la mezcla durante 30 minutos, tras lo cual se eliminan los componentes volátiles bajo vacío. El residuo, de color rojo muy oscuro y
10 ligeramente aceitoso, se redissuelve en 2 mL de CH₂Cl₂. Sobre esta disolución se deposita una capa de hexano, y se deja que los disolventes difundan a la temperatura ambiente. Se obtienen agujas rojas oscuras, quedando en unas horas la disolución prácticamente incolora. Rendimiento: 0,50 g, 0,56 mmol, 88 %.

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 160 MHz): δ 37,4 ppm.

15 **¹H RMN** (CD₂Cl₂, 25 °C, 400 MHz): δ 0,84 (dtv, 6H, ${}^3J_{HH} \approx J_{HP}^* \approx 8,3$ Hz, CH_3), 0,97 (dtv, 6H, ${}^3J_{HH} \approx J_{HP}^* \approx 7,5$ Hz, CH_3), 1,11 (dtv, 6H, ${}^3J_{HH} \approx J_{HP}^* \approx 7,8$ Hz, CH_3), 1,42 (dtv, 6H, ${}^3J_{HH} \approx J_{HP}^* \approx 8,9$ Hz, CH_3), 1,63 (s, 3H, CH_{3-5pz}), 2,20 (m, 4H, CH), 2,87 (s, 3H, CH_{3-3pz}), 3,16 (m, 4H, CH_2), 6,34 (s, 1H, $C_{ar-4pz}H$), 6,85 (t, 4H, ${}^3J_{HH} = 7,2$ Hz, $pC_{ar}H$ (BPh₄)), 7,00 (t, 8H, ${}^3J_{HH} = 7,4$ Hz, $mC_{ar}H$ (BPh₄)), 7,06 (d, 2H, ${}^3J_{HH} = 7,9$ Hz, $mC_{ar}H$ (PNP)),
20 7,33 (s,a., 8H, $oC_{ar}H$ (BPh₄)), 7,56 (t, ${}^3J_{HH} = 7,7$ Hz, $pC_{ar}H$ (PNP)).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 25 °C, 100 MHz): δ 12,7 (s, CH_{3-5pz}), 16,9 (s, CH_3), 17,3 (s, CH_3), 17,9 (s, CH_3), 18,3 (s, CH_{3-3pz}), 18,7 (s, CH_3), 23,5 (tv, $J_{CP}^* = 12,1$ Hz, CH), 24,9 (tv, $J_{CP}^* = 8,3$ Hz, CH), 35,1 (tv, $J_{CP}^* = 8,5$ Hz, CH_2), 115,6 (s, $C_{ar-4pz}H$), 121,9 (s, $pC_{ar}H$ (BPh₄)), 122,8 (s, $mC_{ar}H$ (PNP)), 125,8 (s, $mC_{ar}H$ (BPh₄)), 135,8 (s, $oC_{ar}H$ (BPh₄)),
25 140,3 (s, $pC_{ar}H$ (PNP)), 147,3 (s, C_{ar-pz}), 152,1 (s, C_{ar-pz}), 162,3 (t, ${}^2J_{CP} = 6,4$ Hz, oC_{ar} (PNP)), 163,9 (s, iC_{ar} (BPh₄)), 205,2 (s, CS_2).

Análisis Elemental (%): Calculado para C₄₉H₆₂BN₃NiP₂S₂, C, 66,23; H, 7,03; N, 4,73; S, 7,22, Encontrado: C, 66,26; H, 6,76; N, 4,75; S, 6,96.

30 **[(PCP)Ni-SC(O)Me₂Pz], 10b.** En un tubo de Schlenk pequeño, de unos 20 mL de capacidad, cerrado con un septum y agitador magnético, el complejo **4b** (0,100 g, 0,20 mmol) se disuelve en la menor cantidad de hexano posible (~5 mL). Se sustituye el septum por otro nuevo (sin perforar), se cierra la entrada de gas inerte y se enfría a -80 °C. El complejo **4b** es poco soluble a esta temperatura, y precipita resultando una
35 suspensión de color amarillo. Se prepara otro tubo de Schlenk de similares

características, y se desplaza la atmósfera inicial de N₂ con de sulfuro de carbonilo gaseoso (SCO) procedente de una bala de gas comercial. Con una jeringa de gases hermética con émbolo de PTFE, provista de una válvula de gases, y de una aguja larga y fina (diámetro 0,1 mm), se toman 8 mL de SCO a la presión y temperatura ambientales (0,33 mmol), y se cierra la válvula. A continuación se perfora cuidadosamente el septum del tubo de Schlenk que contiene la disolución del reactivo, haciendo llegar la aguja hasta el fondo. Mientras se agita el contenido, se abre la válvula de la jeringa y se permite que el gas penetre en el tubo (cuya presión interna ha disminuido al enfriar), burbujeando a un ritmo moderado. Se retira la aguja, se cierra el poro que deja con un poco de grasa de silicona, y se asegura el sellado con una pieza de Parafilm®. Se retira el baño refrigerante, permitiendo a la mezcla alcanzar la temperatura ambiente, manteniendo la agitación. El precipitado de **2b** se va disolviendo, y a medida que reacciona con el SCO, su color vira a una tonalidad naranja-rojiza más intensa. Cuando, alcanzada la temperatura ambiente, la disolución presenta un aspecto homogéneo y sin sólidos en suspensión, se detiene la agitación y se permite a la mezcla reposar sin perturbaciones durante 12 h. Al cabo de unos minutos se aprecia ya la formación de los primeros cristales del producto, con forma de aguja, y de manera gradual se forman bloques de color oscuro. Al concluir el tiempo prescrito, se conecta de nuevo el tubo a la línea, se decanta el líquido sobrenadante y los cristales se secan por succión con una cánula rematada en un filtro de papel. En ningún caso se deben exponer al vacío porque perderían SCO. Rendimiento, 0,095 g, 0,17 mmol, 86 %.

³¹P{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 160 MHz): δ 52,9 ppm.

¹H RMN (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz): δ 0,86 (dtv, 12H, ³J_{HH} ≈ J_{HP} ≈ 6,2 Hz, CH₃), 0,99 (dtv, 12H, ³J_{HH} ≈ J_{HP} ≈ 7,0 Hz, CH₃), 1,70 (s, 3H, CH_{3-5pz}), 2,01 (s,a., 4H, CH), 2,62 (s, 3H, CH_{3-5pz}), 2,83 (s,a., 4H, CH₂), 5,59 (s, 1H, C_{ar-4pz}H), 6,89 (d, 2H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, mC_{ar}H), 7,01 (t, 1H, ³J_{HH} = 7,1 Hz, pC_{ar}H).

¹³C{¹H} RMN (C₆D₆, 25 °C, 100 MHz): δ 12,1 (s, CH_{3-5pz}), 14,0 (s, CH_{3-3pz}), 17,9 (s, CH₃), 24,2 (tv, J_{CP} = 8,9 Hz, CH), 34,7 (tv, J_{CP} = 11,6 Hz, CH₂), 110,7 (s, C_{ar-4pz}H), 121,5 (tv, J_{CP} = 8,5 Hz, mC_{ar}H), 124,3 (s, pC_{ar}H), 142,0 (s, C_{ar-3pz}), 149,8 (tv, J_{CP} = 13,1 Hz, oC_{ar}), 150,1 (s, C_{ar-5pz}), 161,2 (t, ²J_{CP} = 17,9 Hz, iC_{ar}), 175,5 (s, COS).

[(POCOP)Ni-SC(O)Me₂Pz], **11b**. Esta reacción se ha estudiado mediante espectroscopia de RMN, sin tratar de aislar el producto. En un tubo de RMN se

disuelve el complejo **5b** (0,020 g, 0,040 mmol) en CD_2Cl_2 (0,5 mL) y se obtiene una disolución de color naranja. Desde una jeringa burbujea COS (2 mL). El color de la disolución se intensifica pasando a una tonalidad rojo oscura. El cambio se completa en 1 minuto, aproximadamente. A continuación se registran los espectros de RMN, los

5

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 160 MHz): δ 181,4 ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 400 MHz): δ 1,09 (dtv, 12 H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 7,1$ Hz, CH_3), 1,20 (dtv, 12 H, $^3J_{\text{HH}} \approx J_{\text{HP}}^* \approx 8,1$ Hz, CH_3), 1,78 (s 3H, $\text{CH}_{3\text{-pz}}$), 2,35 (m, 4H, CH), 2,52 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{-pz}}$), 6,01 (s, 1H, $\text{C}_{\text{ar-4pz}}\text{H}$), 6,37 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, $m\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 6,88 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, $p\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$).

10

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 100 MHz): δ 12,5 (s, $\text{CH}_{3\text{-pz}}$), 13,8 (s, $\text{CH}_{3\text{-pz}}$), 16,7 (s, CH_3), 17,3 (s, CH_3), 29,6 (tv, $J_{\text{CP}}^* = 9,4$ Hz, CH), 104,5 (tv, $J_{\text{CP}}^* = 5,7$ Hz, $m\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 111,3 (s, $\text{C}_{\text{ar-4pz}}\text{H}$), 126,9 (s, $p\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$), 128,5 (tv, $J_{\text{CP}}^* = 22,2$ Hz, $o\text{C}_{\text{ar}}$), 142,7 (s, $\text{C}_{\text{ar-pz}}$), 151,5 (s, $\text{C}_{\text{ar-pz}}$), 166,7 (t, $^2J_{\text{CP}} = 10,1$ Hz, $i\text{C}_{\text{ar}}$), 175,9 (s, COS).

15

[(PNP)Ni-SC(O)Me₂Pz]⁺[BPh₄]⁻, 12b. Esta reacción se ha estudiado mediante espectroscopia de RMN, sin tratar de aislar el producto. En un tubo de RMN se disuelve el complejo **6b** (0,02 g, 0,025 mmol) en CD_2Cl_2 (0,5 mL), y desde una jeringa de gases se burbujean 2 mL de SCO. Se produce un cambio instantáneo del color a burdeos oscuro. A continuación se registran los espectros de RMN, los cuales indican que la conversión es cuantitativa.

20

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 160 MHz): δ 35,8 ppm.

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 25 °C, 400 MHz): δ 1,08 (m, 24H, CH_3), 1,62 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{-pz}}$), 2,25 (m, 4H, CH), 2,56 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{-pz}}$), 3,16 (s,a., 4H, CH_2), 6,22 (s, 1H, $\text{C}_{\text{ar-4pz}}\text{H}$), 6,86 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, $p\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (BPh₄)), 7,01 (t, 8H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, $m\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (BPh₄)), 7,08 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,9$ Hz, $m\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (PNP)), 7,34 (s,a., 8H, $o\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (BPh₄)), 7,56 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, $p\text{C}_{\text{ar}}\text{H}$ (PNP)).

25

Ejemplo 6. Estudio de la reversibilidad de las reacciones con CS_2 y COS

30

La estabilidad de los complejos neutros [(PCP)Ni-SC(S)Me₂Pz] (**7b**) y [(PCP)Ni-SC(O)Me₂Pz] (**10b**) se investigó de manera cualitativa. Muestras sólidas de un peso aproximado de 5mg se mantuvieron bajo vacío durante 8h a la temperatura ambiente o a 60 °C, y al cabo de este tiempo se analizaron registrando sus espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en disolución. El complejo **10b** revierte por completo al precursor **4b** a la temperatura

35

ambiente.

Ejemplo 7. Determinación de la constante de equilibrio y parámetros termodinámicos para la reacción de los compuestos de la invención con CS₂

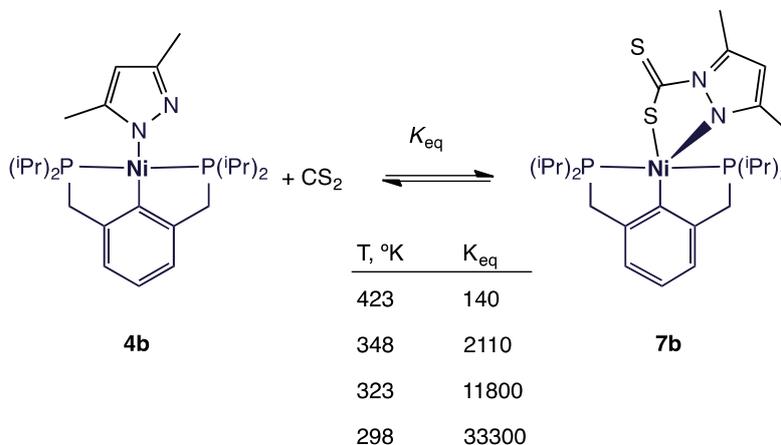
5

Se prepara una disolución 0,013 M de **7b** en tolueno deuterado, y 0,6 mL de la misma se colocan en un tubo de RMN provisto de llave Young. Se registran los espectros de RMN para comprobar la pureza de la muestra. En experimentos preliminares se determinó que el complejo se disocia en **4b** y CS₂ al calentar a 125 °C, pero se recupera al permanecer a la temperatura ambiente. El proceso es muy selectivo, y se puede repetir tantas veces como sea necesario sin que la muestra se descomponga de manera apreciable. A continuación, se realizan los experimentos definitivos, para lo cual la muestra se coloca en un baño a 125 °C durante 10 - 15 min., y a continuación se lleva a la sonda de espectrómetro, previamente estabilizada a la temperatura del experimento (75, 50 o 25 °C), registrándose su espectro de ³¹P{¹H} a intervalos regulares, hasta que se considera que se ha alcanzado la situación de equilibrio químico. Conocida la concentración inicial del complejo **7b**, y asumiendo que la concentración de CS₂ es necesariamente la misma que la de **4b**, la relación de las intensidades de las señales de ³¹P permite calcular el valor constante de equilibrio (K_{eq}). Por otra parte, los valores de K_{eq} a las temperaturas citadas permiten calcular los parámetros termodinámicos de la reacción (ΔH°, ΔS° y ΔG°). Estos datos permiten estimar la composición del equilibrio a cualquier temperatura dada.

10

15

20



25

Datos termodinámicos para la reacción de 2b con CS₂: ΔH° = 11,2(7) Kcal·mol⁻¹; ΔS° = -17(2) Cal·mol⁻¹K⁻¹; ΔG° (298 K): -6,25(12) Kcal·mol⁻¹.

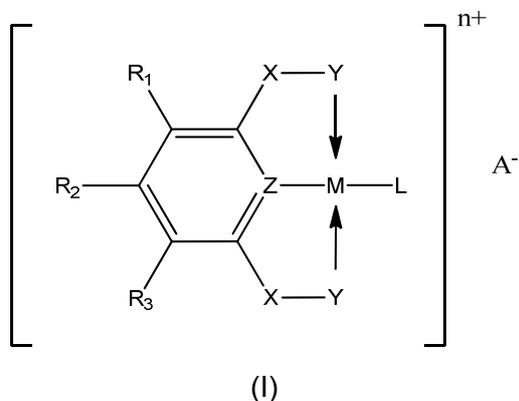
Ejemplo 8. Cambios de color asociados a las reacciones de los complejos con CS₂.

Las reacciones de los complejos **4b**, **5b** o **6b** con CS₂ o COS van acompañadas de cambios de color muy evidentes. La Figura 2 muestra un ensayo cualitativo que ilustra dichos cambios. Disoluciones de concentración 0,05 M de **4b** (Izquierda), **5b** (centro) y **6b** (derecha) en diclorometano (0.6 mL) se trataron con 5 µL de CS₂, lo cual equivale a una concentración 0,15 M. La Figura 2 muestra la evolución del color al cabo de 1 min, 4 min y 1 h, al cabo de la cual se puede asegurar que la reacción se ha completado. Estas imágenes permiten apreciar que la velocidad de las reacciones disminuye en el orden **4b** > **6b** > **5b**. Sin embargo, el cambio de color más acusado parece darse con **6b**.

Con objeto de cuantificar la intensidad del cambio de color, se han registrado los espectros UV-Vis de **4b** y **6b**, así como los de sus aductos con CS₂ (**7b** y **8b**, respectivamente) en CH₂Cl₂ (concentración 10⁻⁴ M; los espectros de los complejos **7b** y **8b** fueron registrados en una mezcla de CH₂Cl₂ y CS₂ al 10 % V:V, correspondiente a [CS₂] = 1,67 M para asegurar que el espectro corresponde a una única especie química). La Figura 3 muestra los espectros normalizados (la escala de ordenadas corresponde al coeficiente absorción molar) de los derivados que contienen ligandos PCP y POCOP en la región comprendida entre 350 y 700 nm (UV próximo y visible). Tanto los productos iniciales como los finales presentan máximos de absorción, aproximadamente a 400 nm. El aumento de intensidad del color se refleja en el considerable aumento de las bandas de absorción de los productos con CS₂. Este aumento se aprecia mejor en la parte inferior de la figura, en la cual se representan los espectros diferencia ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{producto CS}_2} - \varepsilon_{\text{reactivo}}$). El máximo incremento se sitúa a 424 nm ($\Delta\varepsilon = 7500 \text{ L}\cdot\text{mol}\cdot\text{cm}^{-1}$) para el par **4b** / **6b** o 408 nm ($\Delta\varepsilon = 9200 \text{ L}\cdot\text{mol}\cdot\text{cm}^{-1}$) para **7b** / **8b**. La mayor intensidad del máximo en este último caso confirma la apreciación visual cualitativa de que el cambio de color es más intenso para el complejo con ligando POCOP.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula (I)



5

donde

n se selecciona de entre 0 y 1,

M se selecciona de entre Ni(II), Pd(II), Co(I), Rh(I);

10 X se selecciona de entre O, S, NR' y CH₂; donde R' se selecciona entre H o C₁-C₄ alquilo.

Y es un grupo donador que se selecciona de entre P(ⁱPr)₂, P(^tBu)₂, P(Ph)₂, N(Me)₂, S(Ph), S(^tBu), S(Me), y Se(Ph);

Z se selecciona de entre C y N;

15 R₁, R₂, R₃ se seleccionan independientemente de entre H, C₁-C₄ alquilo y halógeno;

L es un ligando diazolato que se seleccionan de entre pirazol, imidazol, indazol, y triazol, opcionalmente sustituidos por un C₁-C₄ alquilo, C₆-C₁₀ arilo, OR', NR'₂, halógeno, y amino, y donde R' se selecciona de entre C₁-C₄ alquilo y C₆-C₁₀ arilo;

20

y

A⁻ es un contraión, preferentemente sodio, potasio o talio;

25

con la excepción de los compuestos {2,6-Bis [(2,6-diisopropilfosfaril)oxi]-4-fluorofenil-κ³P, C¹,P¹}(1H-pirazol-κN²)niquel(II) hexafluorofosfato y (2,6-bis((di-tert-butilfosfino)methyl)phenil)(2-metill-1H-imidazol-1-il)niquel.

2. Compuesto según la reivindicación 1, donde M se selecciona de entre Ni(II) y Pd(II).

3. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde M es Ni(II).
4. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde X se selecciona de entre O y CH₂.

5

5. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde X es CH₂.

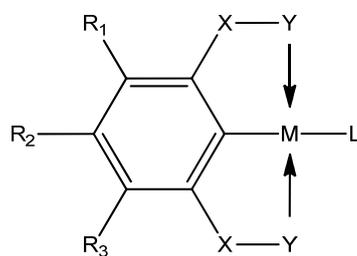
6. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde Y es P(iPr)₂.

10

7. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde L se selecciona de entre 3-metilpirazol, 3,5-dimetilpirazol, imidazol, 2-metilimidazol, 4-metilimidazol, y 1,2,4-triazol.

- 15 8. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde L es 3,5-dimetilpirazol.

9. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, de fórmula (Ia)



20

(Ia)

donde

M se selecciona de entre Ni(II), Pd(II), Co(I), Rh(I);

- 25 X se selecciona de entre O, S, NR' y CH₂; donde R' se selecciona entre H o C₁-C₄ alquilo.

Y es un grupo donador que se selecciona de entre P(ⁱPr)₂, P(^tBu)₂, P(Ph)₂, N(Me)₂, S(Ph), S(^tBu), S(Me), y Se(Ph);

- 30 R₁, R₂, R₃ se seleccionan independientemente de entre H, C₁-C₄ alquilo y halógeno; y

L es un ligando diazolato que se seleccionan de entre pirazol, imidazol, indazol, y triazol, opcionalmente sustituidos por un C₁-C₄ alquilo, C₆-C₁₀ arilo, OR', NR'₂,

halógeno, y amino, y donde R' se selecciona de entre C₁-C₄ alquilo y C₆-C₁₀ arilo.

10. Compuesto según la reivindicación 9, donde M se selecciona de entre Ni(II) y Pd(II).

5

11. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, donde M es Ni(II).

12. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde X se selecciona de entre O y CH₂.

10

13. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, donde X es CH₂.

14. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, donde Y es P(iPr)₂.

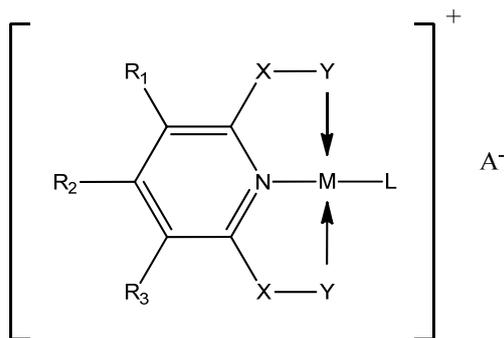
15

15. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, donde L se selecciona de entre 3-metilpirazol, 3,5-dimetilpirazol, imidazol, 2-metilimidazol, 4-metilimidazol, y 1,2,4-triazol.

20

16. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, donde L es 3,5-dimetilpirazol.

17. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, de fórmula (Ib)



25

donde

M se selecciona de entre Ni(II), Pd(II), Co(I), Rh(I);

X se selecciona de entre O, S, NR' y CH₂; donde R' se selecciona entre H o C₁-C₄ alquilo.

30

Y es un grupo donador que se selecciona de entre Pⁱ(Pr)₂, P^t(Bu)₂, P(Ph)₂, N(Me)₂,

S(Ph), S(^tBu), S(Me), y Se(Ph);

R₁, R₂, R₃ se seleccionan independientemente de entre H, C₁-C₄ alquilo y halógeno;

5 L es un ligando diazolato que se seleccionan de entre pirazol, imidazol, indazol, y triazol, opcionalmente sustituidos por un C₁-C₄ alquilo, C₆-C₁₀ arilo, OR', NR'₂, halógeno, y amino, y donde R' se selecciona de entre C₁-C₄ alquilo y C₆-C₁₀ arilo;

y
A⁻ es un contraión, preferentemente sodio, potasio o talio.

10 18. Compuesto según la reivindicación 17, donde M se selecciona de entre Ni(II) y Pd(II).

19. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 18, donde M es Ni(II).

15 20. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, donde X se selecciona de entre O y CH₂.

21. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, donde X es CH₂.

20 22. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, donde Y es P(ⁱPr)₂.

23. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22, donde L se selecciona de entre 3-metilpirazol, 3,5-dimetilpirazol, imidazol, 2-metilimidazol, 4-metilimidazol, y 1,2,4-triazol.

25 24. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 23, donde L es 3,5-dimetilpirazol.

30 25. Uso del compuesto de fórmula general (I), según se ha definido en las reivindicaciones 1 a 24, para la fijación y/o detección de CS₂.

26. Dispositivo para la fijación y/o detección de CS₂, que comprende al menos un compuesto de fórmula general (I) según se ha definido en las reivindicaciones 1 a 24.

35

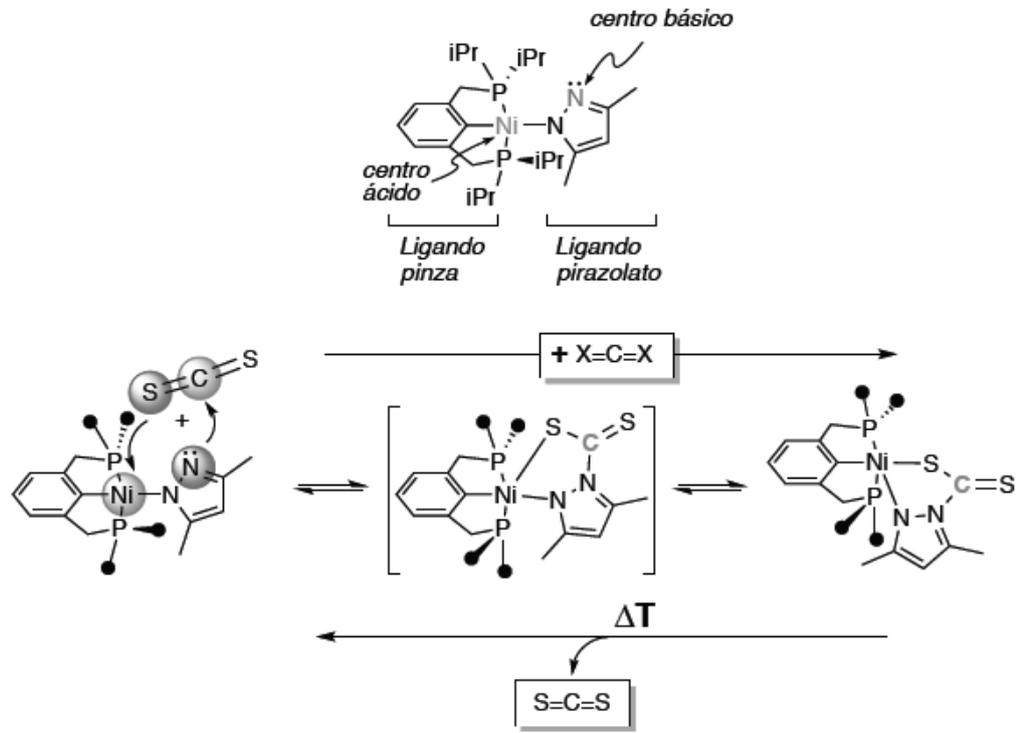


FIG. 1

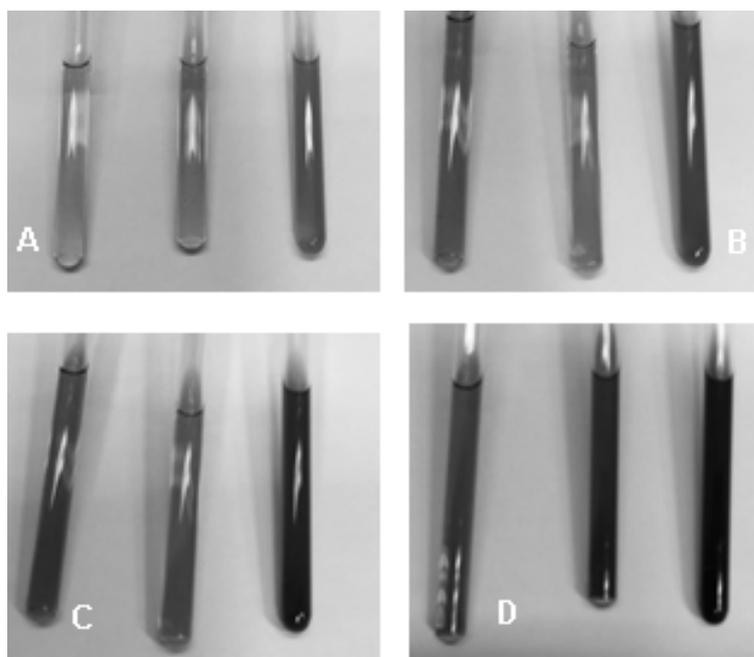
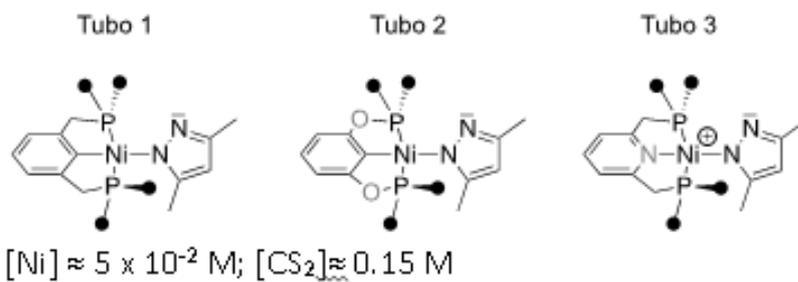
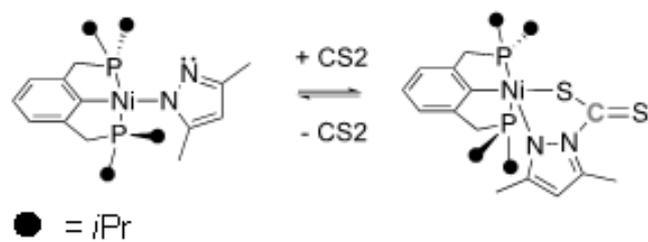


FIG. 2

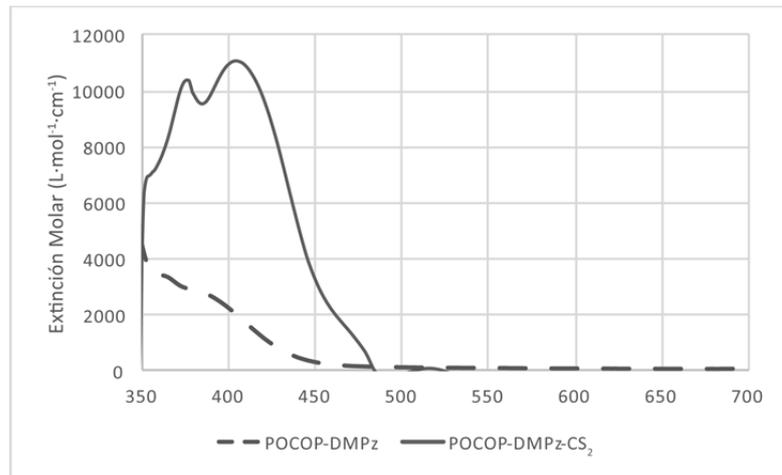
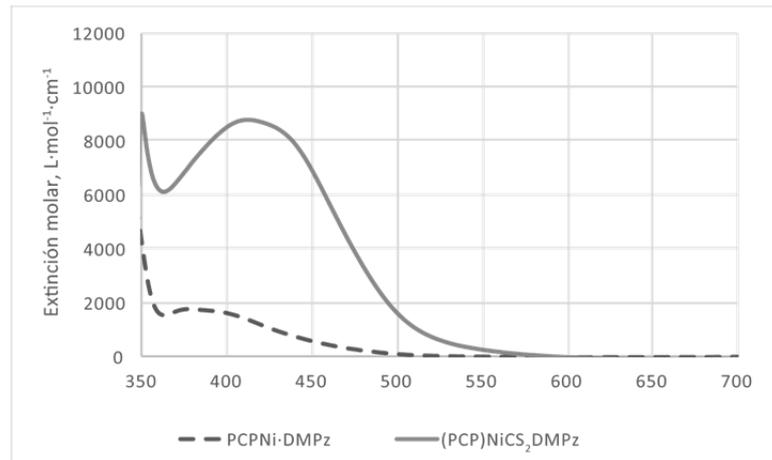


FIG. 3

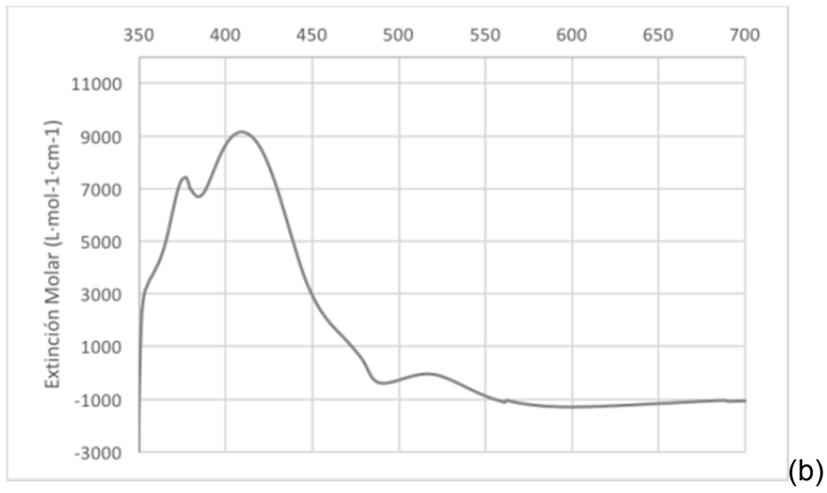
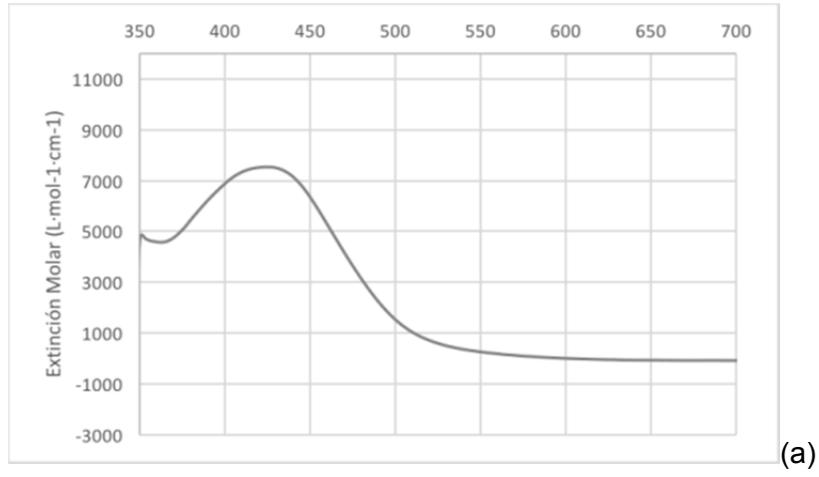


FIG. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N.º solicitud: 201731251

② Fecha de presentación de la solicitud: 24.10.2017

③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	SUIJKERBUIJK, B.M.J.M. et al. "Click" 1,2,3-triazoles as tunable ligands for late transition metal complexes". Dalton Transactions 2007, Número 13, páginas 1273-1276. ISSN en línea: 1477-9234. DOI: 10.1039/b701978p. [Disponible en línea el 22.02.2007] [Recuperado el 05.09.2018]. Recuperado de URL: <https://pubs.rsc.org/en/results?artefjournalname=dalton%20trans.&artrefstartpage=1273&artrefvolumeyear=2007&fcategori=journal> Ver página 1273, resumen y esquema 1; página 1275, tabla 1, entradas 8 y 9.	1-26
A	SCHMEIER, T.J. et al. "Synthesis of PCP-Supported Nickel Complexes and their Reactivity with Carbon Dioxide". Chemistry: A European Journal 2012, Volumen 18, Número 22, Páginas 6915-6927. [Disponible en línea el 23.04.2012]. ISSN en línea: 1521-3765. DOI: 10.1002/chem.201103992. Ver página 6915, resumen; página 6917, esquema 2; página 6919, columna 2, párrafo 4- página 6921, columna 1, párrafo 1; página 6921, tabla 2.	1-26
A	KWAN, M.-L. et al. "{2,6-Bis[(2,6-diisopropyl-phosphan-yl)-oxy]-4-fluoro-phenyl-κ(3)P,C(1),P'} (1H-pyrazole-κN(2))nickel(II) hexa-fluoro-phosphate". Acta Crystallographica Section E, Structure Reports Online 2012, Volumen E68, Número 10, páginas m1282-m1283. ISSN: 1600-5368. DOI: 10.1107/S1600536812039207. [Disponible en línea el 19.09.2012] [Recuperado el 05.09.2018]. Recuperado de URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23125603>. Ver página m1282, columna 1, párrafo 1.	1-26
A	ARIKAWA, Y. et al. "Reactivity of a Methoxido-Ruthenium Complex Bearing a Pincer-Type Bis(carbene) Ligand toward Thiocyanate, Carbon Disulfide, and Isothiocyanate". European Journal of Inorganic Chemistry 2017, Volumen 5, páginas 881-884. ISSN: 1434-1948. DOI: 10.1002/ejic.201601324. [Disponible en línea el 03.03.2017] [Recuperado el 07.09.2018]. Recuperado de URL: <http://naosite.lb.nagasaki-u.ac.jp/dspace/handle/10069/37622>. Ver página 881, resumen y esquema 1; página 882, esquema 2	1-26

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

12.09.2018

Examinador

G. Esteban García

Página

1/3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201731251

②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.10.2017

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	AN, K. & ZHU, J. "Why Does Activation of the Weaker C=S Bond in CS ₂ by P/N-Based Frustrated Lewis Pairs Require More Energy Than That of the C=O Bond in CO ₂ ? A DFT Study". Organometallics 2014, Volumen 33, Número 24, páginas 7141-7146. ISSN: 0276-7333. DOI: 10.1021/om5009346. [Disponible en línea el 09.12.2014]. Ver página 7141, resumen; página 7142, figura 1 y esquema 1; página 7144, figura 4; Página 7145, conclusión.	1-26
A	COHEN, R. et al. "Metallacarbenes from Diazoalkanes: An Experimental and Computational Study of the Reaction Mechanism". Journal of the American Chemical Society 2003, Volumen 125, Número 21, páginas 6532-6546. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja028923c. [Disponible en línea el 05.01.2003]. Ver página 6532, resumen; página 6539, esquema 8, compuesto 5P.	1-24

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
12.09.2018

Examinador
G. Esteban García

Página
2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07F15/04 (2006.01)

C07F15/06 (2006.01)

C07F15/00 (2006.01)

C01B32/72 (2017.01)

C01B32/77 (2017.01)

B01D15/08 (2006.01)

B01D53/48 (2006.01)

G01N31/22 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07F, C01B, B01D, G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE, EMBASE, XPESP, NPL, GOOGLE SCHOLAR, NCBI