

Síntesis de Complejos de Paladio y Níquel Conteniendo el ligante N,S-donador [$\text{H}_3\text{CC}(\text{S})\text{CHC}(\text{NAr})\text{CH}_3$; ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me-C}_6\text{H}_2$)]

Jesús Rangel García,¹ J. Carlos Alvarado Monzón² y A. López Jorge^{2*}

¹ Licenciatura en Química, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: phoenix_s93@hotmail.com

^{2*} [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Guanajuato, Universidad de Guanajuato] Dirección de correo electrónico: albinol@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se describe la síntesis y la caracterización de compuestos homolépticos de tipo $[\text{M}(\text{SacNac})_2]$ (donde $\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$; $\text{SacNac} = \text{H}_3\text{CC}(\text{S})\text{CHC}(\text{NAr})\text{CH}_3$; ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me-C}_6\text{H}_2$)). Los compuestos se caracterizaron por RMN, espectroscopia IR y UV/VISIBLE. De estos datos, se propone que el complejo de níquel se encuentra en equilibrio geométrico plano-cuadrado/tetraedro. Se obtuvieron dos complejos de paladio con coordinación $\kappa^2\text{-N,S}$ y $\eta^1\text{-C}$ dependiendo de usar base o no, respectivamente.

Abstract

New homoleptic compounds of type $[\text{M}(\text{SacNac})_2]$ (where $\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$; $\text{SacNac} = \text{H}_3\text{CC}(\text{S})\text{CHC}(\text{NAr})\text{CH}_3$; ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-Me-C}_6\text{H}_2$)) are described. Nuclear magnetic resonance, infrared and UV/VIS spectroscopy suggest that the nickel is in square-planar / tetrahedral geometric equilibrium. Palladium compounds exhibit two form of coordination $\kappa^2\text{-N,S}$ and $\eta^1\text{-C}$.

INTRODUCCIÓN

La historia y la aplicación de los compuestos de coordinación conteniendo ligandos de tipo acetil acetato (**Acac**) son extensas; tan solo existen, en las revistas del ACS, alrededor de 150 revisiones relacionadas con estos ligandos. La historia se remonta a muchos años atrás, con el estudio de complejos de coordinación de los elementos de transición. Posteriormente su estudio se extendió con prácticamente todos los elementos estables de la tabla periódica. Una manera de obtener una mayor variedad de ligandos de este tipo, es a través del cambio de los grupos metilo por otros grupos, en particular por fenilos o por fluorometilos. Este cambio contribuyó a modificar principalmente las características electrónicas sobre los metales. Un aspecto más sustancial fue el cambio de uno o de los dos átomos de oxígeno por nitrógeno, lo que trajo consigo la síntesis de los ligandos N-acetilacetatos (**AcNac**) y N,N'-acetilacetatos (**NacNac**) [1]. Las propiedades y la química de coordinación de los ligandos β -dicetoiminatos, también llamados **NacNac**, se encuentran bien establecidas [2]. Este tipo de ligandos se ha estudiado extensamente en las últimas dos décadas y se han utilizado ampliamente como ligandos auxiliares cuyos parámetros estéricos y electrónicos pueden ser ajustados para afinar las propiedades de un ion metálico coordinado. Recientemente, los ligandos **NacNac** se han usado para estabilizar iones metálicos en estados de valencia baja y con bajos números de coordinación [3]. Recientemente, en nuestro grupo de trabajo se desarrolló una metodología, con escala de gramos, para la síntesis de ligandos de tipo **SacNac** [4]. Con el presente proyecto se continúa con los estudios sobre la síntesis y la caracterización de nuevos compuestos de coordinación y organometálicos conteniendo ligandos **SacNac** con potencial aplicación en áreas tales como catálisis, bioinorgánica, etc., con el propósito de abrir una línea de investigación en las áreas de química de coordinación y organometálica, soportada por estos ligandos. Así, se describe la síntesis y la caracterización de complejos de Ni(II) y de Pd(II)

conteniendo ligandos **SacNac** con potencial aplicación en catálisis.

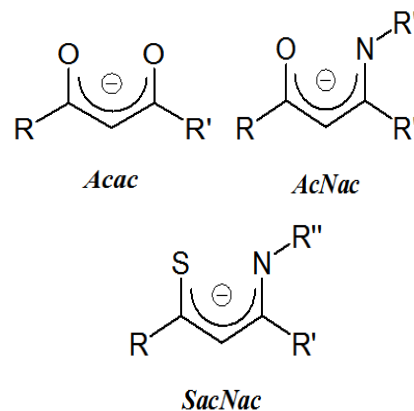


Figura 1: Compuestos de ligandos Acac (acetil acetato); AcNac (N-acetilacetato); SacNac (N,S-acetilacetato).

MATERIALES Y MÉTODOS

Consideraciones Generales. Al menos que se señale otra cosa, todas las reacciones fueron llevadas a cabo usando la técnica Schlenck. Los reactivos comerciales se usaron conforme se recibieron, sin previa purificación. Todos los disolventes fueron purificados por destilación usando métodos estándar. Los complejos de $[\text{NiCl}_2\text{Py}_4]$ y $[\text{NiMe}_2\text{Py}_2]$ se prepararon de acuerdo a las técnicas reportadas en la bibliografía, [5] y [6] respectivamente. Los puntos de fusión se determinaron con un aparato Fisher-Johns. Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C se registraron usando un equipo de Bruker de 500 MHz en CDCl_3 con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Las señales son abreviadas de la siguiente manera: s= singulete; d= doblete; t=triplete, h= heptuplete; m= multiplete. Los espectros de IR se registraron en un equipo con Transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 con óptica sellada y desecada; cada muestra fue analizada en forma de pastilla, para ello se mezcló una porción de la muestra con KBr de pureza $\geq 99\%$, grado espectroscópico IR de Fisher Scientific Inc, la recolección del espectro FTIR fue a los 32 scans, con una resolución de 4 cm^{-1} , en el rango de frecuencia de 4000 a 400 cm^{-1} .

Síntesis de 4-(2,4,6-trimetilfenil) amin-3-penten-2-ona, AcNac [4]. En un matraz balón provisto de reflujo se coloca 48 mmol de 2,4,6-trimetilanilina y 96 mmol de acetilacetona, 50 mg de ácido *p*-toluenosulfónico y se adicionan 50 mL de tolueno. La mezcla de reacción se pone en reflujo durante 1 día. Después de este tiempo el disolvente se lleva a sequedad bajo presión reducida en un rotavapor, obteniéndose un aceite de color naranja. Después de solidificar el aceite a -4 °C, el compuesto se lava dos veces con hexano frío; rendimiento 80%. IR (KBr, cm⁻¹) 3125, 3069, 3003, 2968, 2953, 2918, 1613, 1569. RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz). δ ppm: 1.63 (s, 3H, Me-CO-CH-CN-Me), 2.10 (s, 3H, Me-CO-CH-CN-Me), 2.16 (s, 6H, (Me)₂C₆H₂(Me)), 2.28 (s, 3H, (Me)₂C₆H₂(Me)), 5.20 (s, 1H, Me-CO-CH-CN-Me), 6.90 (s, 2H, (Me)₂C₆H₂(Me)), 11.85 (s, 1H, O-H-N). RMN de ¹³C (CDCl₃, 500 MHz) δ: 17.9, 18.6, 20.7, 28.8, 95.5, 128.7, 133.7, 135.5, 136.8, 162.8, 195.5.

Síntesis de 4-(2,4,6-trimetilfenil) amin-3-penten-2-ona (LH) [4]. En un matraz balón se colocan 10 mmol de la AcNac y 5 mmol del reactivo de Lawesson, y se añaden 20 mL de CH₂Cl₂ seco bajo atmosfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calienta a 35 °C durante 1.5 h. Después de este tiempo la disolución se lleva a sequedad empleando alto vacío. El compuesto de interés se purifica en una columna de cromatografía de gel de sílice, y una mezcla de eluyente 5:1 de hexano/éter etílico (fase móvil), rendimiento 79%. IR (KBr, cm⁻¹) 3014, 2970, 2941, 2910, 2851, 1610, 1572, 1524, 1300, 1203. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃). δ: 1.81 (s, 3H, Me-CS-CH-CN-Me), 2.17 (s, 6H, (Me)₂C₆H₂(Me)), 2.30 (s, 3H, (Me)₂C₆H₂(Me)), 2.63 (s, 3H, Me-CS-CH-CN-Me), 6.31 (s, 1H, Me-CS-CH-CN-Me), 6.94 (s, 2H, (Me)₂C₆H₂(Me)), 15.12 (s, 1H, S-H-N). RMN de ¹³C (CDCl₃, 500 MHz). δ: 18.2, 20.5, 20.9, 38.8, 112.9, 129.1, 132.9, 134.4, 137.6, 166.2, 206.6.

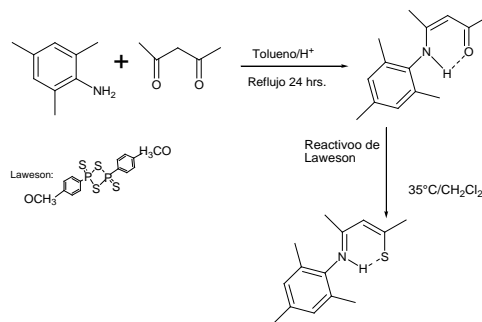
Síntesis del complejo [NiL₂]. En un matraz Schlenck se colocan 111 mg (0.25 mmol) de [NiCl₂Py₄], 137 mg (0.5 mmol) de LH y 56 mg (0.5 mmol) de KOH y se adicionan 20 mL de MeOH. La mezcla de reacción se deja en agitación a la temperatura ambiente durante 1 día, tiempo durante el cual se observa la formación de un

precipitado de color café. Éste se filtra, se disuelve en CH₂Cl₂ y se deja cristalizar a la temperatura ambiente. IR (KBr, cm⁻¹) 2947, 2905, 1607, 1568, 1489, 1469, 1203. RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz). δ ppm: 23.18 (sa, 4.0), 18.33 (s, 2H), 1.60 (sa, 5 H), 0.57 (sa, 3H).

Síntesis del complejo [Pd(LH)(Cl)₂]. En un matraz Schlenck se colocan 142 mg (0.5 mmol) de [PdCl₂COD], 275 mg (1 mmol) de LH y se adicionan 20 mL de MeOH. La mezcla de reacción se deja en agitación a la temperatura ambiente durante 1 día, tiempo durante el cual se observa cambio de la disolución de color a rojo. El disolvente se evapora hasta sequedad y el residuo rojo se lava con Et₂O. IR (KBr, cm⁻¹) 3167, 2947, 2916, 2855, 1610, 1563, 1515, 1293, 1113. RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz) δ ppm: 10.15 (sa, 1H), 6.88 (d, 1H), 6.81 (s, 1H); 2.55 (s), 2.52 (s), 2.32 (s), 2.23 (d), 2.19 (s), 2.08 (s), 1.98 (s), 1.79 (s), 1.74 (s).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

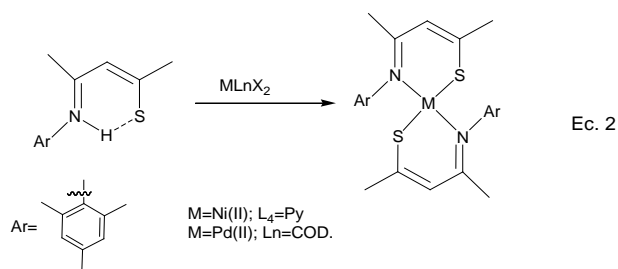
La reacción de condensación 1:1 entre la 2,4,6-trimetilanilina con la acetilacetona en reflujo de tolueno, conduce con buenos rendimientos a la formación de un compuesto cristalino de color blanco, el compuesto AcNac, Ec. 1. La caracterización de éste se llevó a cabo mediante la comparación de los espectros de IR y de RMN de ¹H con los descritos anteriormente por nuestro grupo de trabajo [4].



La sustitución del átomo de oxígeno por el de azufre, se realizó mediante la reacción con un exceso del reactivo de Lawesson, lo cual genera el ligante LH con buenos rendimientos, Ec. 1. De igual

manera, la caracterización de este ligante se llevó a cabo por la comparación de los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C con los descritos anteriormente por nosotros [4].

Con objeto de obtener los complejos homolépticos 2:1 relación M:L, $[\text{ML}_2]$, se llevó a cabo la reacción del ligante **LH** con dos equivalentes del compuesto $[\text{NiCl}_2\text{Py}_4]$, y dos equivalentes de KOH, en MeOH a la temperatura ambiente, produciendo un compuesto sólido microcristalino de color marrón, parcialmente soluble en MeOH, soluble en solventes clorados e insoluble en Et₂O y agua.



El espectro IR muestra absorciones entre 2700 a 3000 cm^{-1} correspondientes a las frecuencias de vibración de alargamiento de los enlaces C-H de los metilo y del metino. A energías más bajas se observa un cambio a energías más bajas de las frecuencias de vibración C=N y C-S. De manera interesante, el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) muestra señales desplazadas a campo bajo, δ : 23.18, 18.33, lo cual es raro en complejos diamagnéticos. Debido al desplazamiento de estas señales, así como a la naturaleza ancha de algunas señales que se encuentran en el espectro, se propone que el complejo de níquel se encuentra en un equilibrio geométrico Tetrahedro \leftrightarrow Plano-cuadrado, es decir, (paramagnético \leftrightarrow diamagnético). No es raro encontrar estos equilibrios en complejos de níquel; de hecho, en nuestro grupo de trabajo hemos descrito recientemente un ejemplo de ello [7].

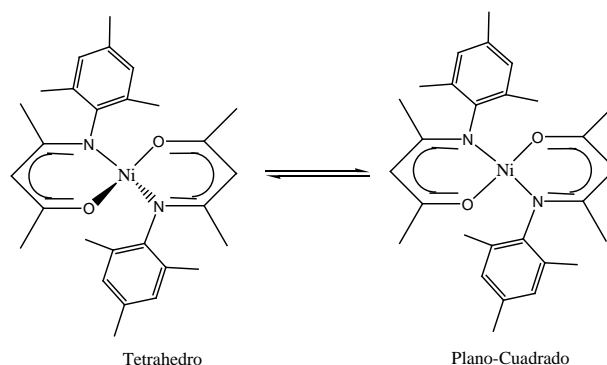


Figura 1. Equilibrio geométrico Tetrahedro/Plano-cuadrado, sugerido para el complejo NiL_2 .

Cabe señalar la necesidad de realizar un estudio de RMN de ^1H a baja temperatura, el cual nos demostraría el equilibrio, ya que el isómero plano-cuadrado debe ser favorecido a baja temperatura.

Siguiendo con nuestro estudio, la reacción estequiométrica del ligante **LH** con dos equivalentes de $[\text{PdCl}_2\text{COD}]$ en MeOH y en ausencia de base, conduce a la formación de un compuesto de color rojo vino, muy soluble en los disolventes comunes e insoluble en Et₂O. El espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) es especialmente interesante, ya que en este se observa la señal del protón de LH, lo cual nos indica que no se llevó a cabo la desprotonación. De igual manera, a campo alto se observan varias señales de los protones metílicos, lo cual sugiere una gran asimetría de estos. A reserva de terminar la caracterización de éste, y de ser posible crecer cristales para rayos X de monocristal, se sugiere para este complejo la estructura que se muestra en la figura 2. Cabe señalar, que en nuestro grupo de trabajo hemos encontrado este tipo de estructuras en complejos análogos pero de ligantes N,O-donadores [8].

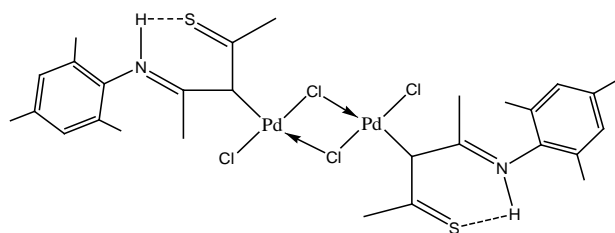


Figura 2. Estructura propuesta para el complejo de Pd(II).

CONCLUSIONES

Los resultados preliminares sugieren la obtención de complejos homolépticos de tipo ML_2 . El complejo de níquel se encuentra en equilibrio geométrico plano cuadrado-tetraedro. Se obtuvieron dos complejos de paladio, uno coordinado κ^2 a través de los átomos de N y S, y el otro cuando se emplea una base, coordinado η^1 , al átomo de carbono del metino puente.

AGRADECIMIENTOS

R.G.J. Agradece a la Dirección de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Guanajuato por el apoyo económico dado en la estancia del Verano de Investigación.

REFERENCIAS

- [1] Takahiro Sasamori, Teruyuki Matsumoto, Nobuhiro Takeda, and Norihiro Tokitoh *Organometallics*, **2007**, *26* (15), pp 3621–3623.
- [2] a) D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6198; b) C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 601; c) H.W. Roesky, S. Singh, V. Jancik, V. Chandrasekhar, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 969; d) L. Bourget- Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031.
- [3] a) D. J. Mindiola, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 813; b) J. Spielmann, D. Piesik, B. Wittkamp, G. Jansen, S. Harder, *Chem. Commun.* **2009**, 3455; c) H. Fan, D. Adhikari, A. A. Saleh, R. L. Clark, F. J. Zuno-Cruz, G. Sanchez Cabrera, J. C. Huffman, M. Pink, D. J. Mindiola, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17351; d) A. Jana, S. P. Sarish, H.W. Roesky, C. Schulzke, A. Dring, M. John, *Organometallics* **2009**, *28*, 2563. a) S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, R. Stöber, B. Ziemer *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3357; b) M. J. Henderson, C. H. L. Kennard, C. L. Raston, G. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1203; c) E. Kogut, H. L. Wiencko, L. Zhang, D. E. Cordeau, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11248; d) W. H. Monillas, G. P. A. Yap, L. A. MacAdams, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8090; e) K. Ding, W.W. Brennessel, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10804.
- [4] Synthesis and Characterization of New Methyl-Palladium and Platinum Complexes Supported by N,O- and N,S-donor ligands. Daniel Ruiz Plaza,^a Herbert Höpfl,^b Gabriel A. Andreu de Riquer,^a José C. Alvarado-Monzón,^a Luis Manuel de León-Rodríguez^a and Jorge A. López^{a*}. Article send to submission.
- [5] Bailey Ch. T. and Lisensky G.C. *Journal of Chemical Education* **1985**, *62*, 896-897.
- [6] Bachman, Rober E.; Whitmire, Kenton H.; Mandal, Subrata; Bharadwaj, Parimal K. *Acta Crystallographica, Section C*: **1992**, *C48*, 1836-7.
- [7] Cristina Esqueda, José C. Alvarado-Monzón, Gabriel Andreu-de-Riquer, José A. Gutiérrez, Luis M. De León-Rodríguez, Oracio Serrano, José G. Alvarado-Rodríguez1 and Jorge A. López.* *Polyhedron*, **2012**, *40*, 11-18.
- [8] Ruiz Plaza Daniel, Tesis de doctorado en proceso.