

# ESCORPIONATOS ASIMÉTRICOS: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y FORMACIÓN DE COMPLEJOS CON MN, FE, NI Y CO

Quintero Rendón, Felipe de Jesús (1), Serrano Torres, Oracio (2)

<sup>1</sup> [Licenciatura en Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato] | [fdj.quinterorendon@ugto.mx]

<sup>2</sup> [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [oraciosinh@ugto.mx]

## Resumen

Los primeros ligandos polipirazolilo utilizados en química de la coordinación fueron los derivados tris-(pirazolil)borato, introducidos por Trofimenko. La química de estos ligandos, también llamados "escorpionatos", es tan amplia que hoy se conocen complejos prácticamente de todos los metales de la tabla periódica. Sin embargo, los ligandos neutros e isoelectrónicos poli(pirazolil)metano han recibido mucha menor atención debido, en parte, a la poca eficacia de los procedimientos iniciales de preparación. En esta oportunidad se busca desarrollar una metodología para la síntesis de ligandos homo- y hetero-escorpionatos basados en la unidad bis(pirazol-1-il)metano, donde el anillo de pirazol se encuentra sustituido con grupos metilo o mesitilo.

## Abstract

The first polypyrazolyl ligands used in coordination chemistry were derivatives tris-(pyrazolyl)borate, introduced by Trofimenko. The chemistry of these ligands, also called "Scorpionate" is so broad that today complexes are known virtually all metals of the periodic table. However, neutral and isoelectronic poly(pyrazolyl)methane ligands have received much less attention, partly due to the low efficiency of the initial preparation procedures. This time it seeks to develop a methodology for the synthesis of homo- and heteroscorpionate unit based ligands bis(pyrazol-1-yl)methane, where the pyrazole ring is substituted with methyl or mesityl groups.

### Palabras Clave

Ligandos polipirazolilborato; heteroescorpionato; poli(pirazol)metano; complejos de coordinación

## INTRODUCCIÓN

### Ligandos escorpionatos

Los ligandos poli(pirazolil)boratos, también denominados escorpionatos, fueron introducidos por Trofimenko en 1966 [1]. Los ligandos escorpionatos son llamados así porque recuerdan a la picadura de un escorpión en su coordinación al átomo metálico (Imagen 1) [2].

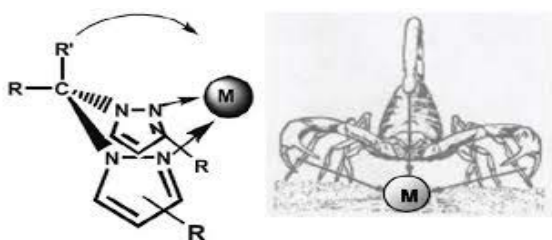


IMAGEN 1: Similitud de la picadura de un escorpión con la coordinación del ligando tipo escorpionato a un centro metálico.

Debido a su capacidad para controlar y modificar el ambiente estérico y electrónico sobre el centro metálico de sus complejos, han sido intensamente empleados en Química de Coordinación, Organometálica, Bioinorgánica y Catálisis [3]. Actualmente existe la evidencia de que estos ligandos pueden actuar más que simples espectadores en el transcurso de las reacciones químicas que experimentan sus compuestos, presentando una gran influencia sobre su reactividad por medio de cambios temporales de su denticidad. De los ligandos polipirazolilboratos, los tris(pirazolil)boratos (Tp') (Figura 2.a) han sido los más estudiados. Desde su etapa inicial se han considerado análogos a los ligandos ubicuos ciclopentadienilos y dicetonatos, Cp's y Acac', respectivamente, debido a sus características comunes como su capacidad de ocupar tres sitios en la esfera de coordinación del metal; para actuar como donares de seis o cinco electrones, según el formalismo empleando en el conteo de electrones, y a su carga formal monoaniónica [4]. La tercera generación de los ligandos escorpionatos surgió de trabajos publicados de manera independiente por grupos de investigación del profesor Otero y Grandjean, respectivamente [5-6]. El diseño de los ligandos descritos por Otero implica el uso de "metano" como átomo central, conocidos como

tris(pirazolil)metano (Imagen 2.b). En tanto, la familia de ligandos escorpionatos descrita por Grandjean, permite introducir un grupo funcional en el átomo de boro, el cual, a su vez puede ser funcionalizado posteriormente.

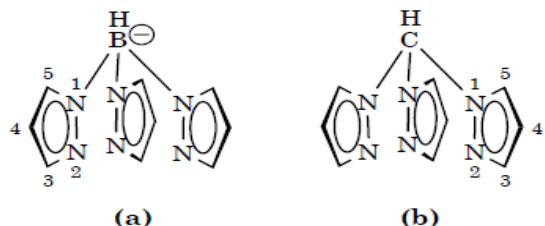


IMAGEN 2: (a) Tris(pirazolil)borato; (b) Tris(pirazolil)metano.

El presente trabajo de investigación es la primera etapa de un proyecto mayor, el cual tiene por objetivo: i) hacer reproducibles y optimizar las condiciones de reacción que nos permitan sintetizar una nueva familia pequeña de ligandos escorpionatos asimétricos, tomando como referencia los trabajos descritos previamente; [5-7] ii) obtener los complejos con Mn(II), Fe(II), Ni(II) y Co(II) soportados por los nuevos ligandos potencialmente tridentados asimétricos y iii) finalmente, la tercer etapa consistirá en estudiar los complejos como precursores catalíticos en reacciones de hidrogenación, epoxidación o ciclopropanación de olefinas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Todas las reacciones se realizaron en matraces y tubos Schlenk y fueron monitoreadas mediante cromatografía en capa fina (TLC). Los derivados de pirazol de dimetilo (pz\*), mesitilo (pzMs) y el ligando heteroescorpionato ((pz\*)<sub>2</sub>CHCS<sub>2</sub>Li) fueron sintetizados mediante procedimientos descritos en la bibliografía [8]. Los nuevos derivados homo- y hetero escorpionatos de mesitilo y sus complejos de iridio han sido llevados a cabo siguiendo nuestra metodología. Todos los compuestos fueron caracterizados inequívocamente mediante espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C en 1 y 2 dimensiones utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear 500 MHz BRUKER AVANCE III HD y empleando CDCl<sub>3</sub> o dmsó-d<sub>6</sub> como disolvente.

### Síntesis de bis(3,5-dimetil-pyrazol-1-il) metano [(pz\*)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]

Una ampolla Schlenk se carga con 1.0 g de pz\* (96.13 mg/ mmol), 4.1 eqv. de KOH (2.4 g), 4.1 eqv. de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.9 g) y se suspenden en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, empleando el cloruro de triocilmetilamonio (TOMACI) como agente de transferencia de fase. La mezcla de reacción se agita y se calienta a 70°C durante un periodo de 48 h. La mezcla de reacción se trata con agua, para llevar a cabo una extracción líquido-líquido. La fase orgánica se lleva a sequedad conduciendo a la formación de un sólido incoloro. Rendimiento= 67.11%. Los datos de RMN se encuentran en buen acuerdo con lo reportado. RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 6.04 (s, 2H, CH<sup>pz</sup>), 5.78 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.40 (s, 6H, Me<sup>3</sup>), 2.17 (s, 6H, Me<sup>5</sup>). RMN <sup>13</sup>C (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 148.43 (C<sup>3</sup>), 140.59 (C<sup>5</sup>), 106.55 (CH<sup>pz</sup>), 60.70 (CH<sub>2</sub>), 13.63 (Me<sup>3</sup>), 11.38 (Me<sup>5</sup>).

### Síntesis de bis(3-mesitil-pyrazol-1-il) metano [(pzMs)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]

El nuevo ligando (pzMs)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> se obtiene siguiendo la ruta de síntesis empleada para el (pz\*)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. El ligando se recristaliza en hexanos. Rendimiento= 40 %. RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 7.76 (d, 2H, CH<sup>5</sup>), 6.91 (s, 4H, CH<sup>mes</sup>), 6.35 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.19 (d, 2H, CH<sup>4</sup>), 2.31 (s, 6H, Me<sup>mes</sup>), 2.06 (s, 12H, Me<sup>mes</sup>). RMN <sup>13</sup>C (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ= 152.37 (C<sup>3</sup>, pz), 137.70 (C<sup>2</sup>, mes), 137.51 (C<sup>4</sup>, mes), 130.57 (C<sup>1</sup>, mes), 130.43 (C<sup>4</sup>, pz), 128.19 (C<sup>3</sup>, mes), 108.16 (C<sup>5</sup>, pz), 65.60 (CH<sub>2</sub>), 21.23 (Me<sup>mes</sup>), 20.43 (Me<sup>mes</sup>).

### Síntesis de bis(3,5-dimetil-pyrazol-1-il) ditioacetato [(pz\*)<sub>2</sub>CHCS<sub>2</sub>Li] [8]

En un tubo Schlenk, bajo atmósfera de nitrógeno, se adiciona 1 eqv. de (pz\*)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (204.28 mg/ mmol), 40 ml THF seco y desoxigenado. La solución se enfría a -78 °C. A la mezcla de reacción se adiciona 1.05 equivalentes de n-butililitio (Bu<sup>n</sup>Li) gota a gota. La mezcla se agitó durante 45 min y se trata con una solución de bisulfuro de carbono en 10 mL de THF seco. La mezcla de reacción se lleva lentamente a temperatura ambiente, conduciendo a la formación de un precipitado de color naranja. El sólido se

filtra y los volátiles se eliminan mediante vacío. Rendimiento: 50 %. RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ= 6.77 (s, 1H, CH), 5.71 (s, 2H, CH<sup>pz</sup>), 2.18 (s, 6H, Me<sup>5</sup>), 2.02 (s, 6H, Me<sup>3</sup>), 3.36 (s, 6 H, H<sub>2</sub>O). RMN <sup>13</sup>C (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ= 144.88 (C<sup>3</sup>,pz), 140.33(C<sup>5</sup>,pz), 105.17 (C<sup>4</sup>,pz), 86.67 (CH), 13.50 (Me<sup>5</sup>), 11.85 (Me<sup>3</sup>).

### Síntesis de bis(3-mesitil-pyrazol-1-il) ditioacetato [(pzMs)<sub>2</sub>CHCS<sub>2</sub>Li] (L4).

El nuevo ligando hetero-escorpionato [(pzMs)<sub>2</sub>CHCS<sub>2</sub>Li] se obtuvo empleando una ruta similar en la síntesis del [(pz\*)<sub>2</sub>CHCS<sub>2</sub>Li]. El compuesto se obtiene como un sólido color amarillo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los derivados de pirazol (pz\* y pzMs) se obtuvieron con buenos rendimientos siguiendo la metodología descrita en la bibliografía. [9] Una vez teniendo en mano los materiales de partida, el siguiente paso fue dirigido a encontrar las condiciones de reacción ideales para la síntesis de los ligandos derivados homo-escorpionatos (L1-2). Los mejores resultados se muestran en la tabla 1. Los derivados de pz\* y el nuevo compuesto de pzMs, se obtuvieron con rendimiento moderado y pobre, respectivamente. Conviene mencionar que los experimentos dirigidos a obtener el derivado asimétrico, conteniendo el pz\* y pzMs, conducen a la formación de L1 y L2:

Tabla 1.- Resultados de la síntesis de los precursores

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Rendimiento
L1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	67.11 %
L2	-Mesitilo	-H	40%

La estructura propuesta de los ligandos se basa en el análisis de sus espectros de RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y

2D. Digno de mencionar, el espectro de RMN de protón del nuevo ligando L2 muestra tres señales en la región de los aromáticos, las cuales se observan como dos dobletes a 7.76 y 6.19 ppm, además de un singulete a 6.91 ppm; asignados a los protones del anillo pirazol y mesitilo, respectivamente. En tanto, el sigulete que resuena a 6.35 ppm (2H) es atribuido al grupo metileno. En la zona de los alifáticos, los singuletes a 2.31 y 2.06 ppm, son atribuidos a los metilos en posición orto- y para- del anillo mesitilo, respectivamente. Finalmente, los espectros de carbono y 2D, están en completo acuerdo con la estructura propuesta.

Los espectros del RNM 1H y 13C del precursor L1 se muestran a continuación (Imagen 3 y 4)

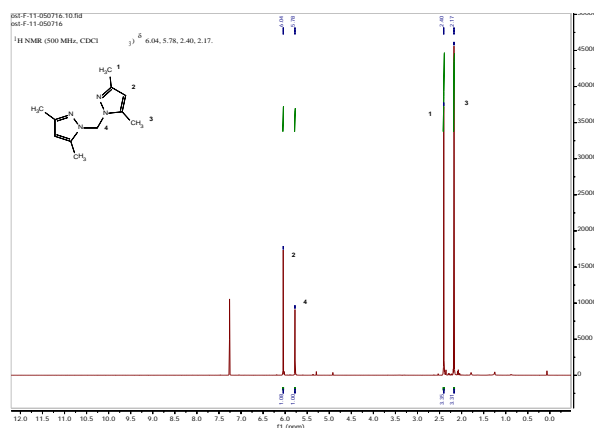


IMAGEN 3: Espectro de RMN <sup>1</sup>H de bis(3-mesitil-pyrazol-1-il) metano

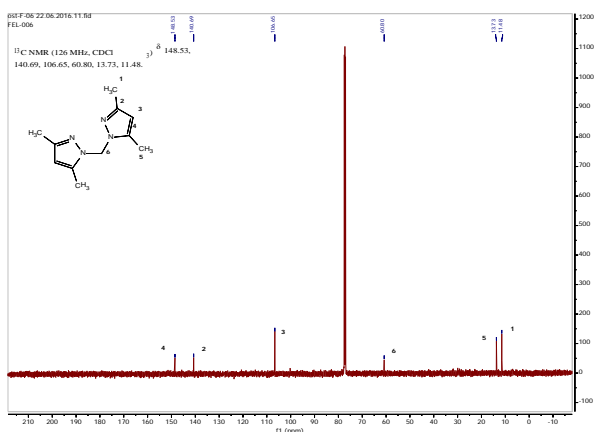


IMAGEN 4: Espectro de RMN <sup>13</sup>C de bis(3-mesitil-pyrazol-1-il) metano

Teniendo en mano los ligandos L1-2, el siguiente objetivo fue obtener los ligandos hetero-escorpionatos L3 y L4, a través de la reacción de

desprotonación del metileno y la posterior funcionalización con disulfuro de carbono (Tabla 2). El compuesto L3 se obtiene como un sólido color café/naranja con rendimiento moderado [8]. Digno de mencionar, el espectro de RMN de protón muestra una nueva señal a 6.77 ppm, la cual integra para un protón, asignada al grupo CH(CS<sub>2</sub>)Li (Tabla 2). En tanto, en el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{1H} no se observa la señal a 65.60 ppm asignada al CH<sub>2</sub> en el material de partida:

Tabla 2.- Resultados de la síntesis de los escorpionatos

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Rendimiento
L3	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	50 %
L4	-Mesitilo	-H	N.D

Los espectros del RNM 1H y <sup>13</sup>C del escorpionato 3.a se muestran a continuación (Imagen 5 y 6)

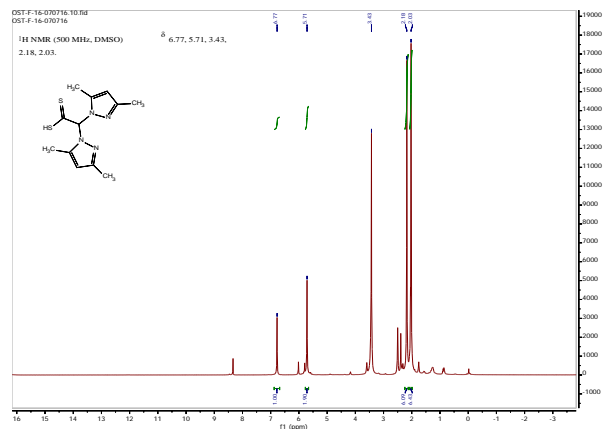
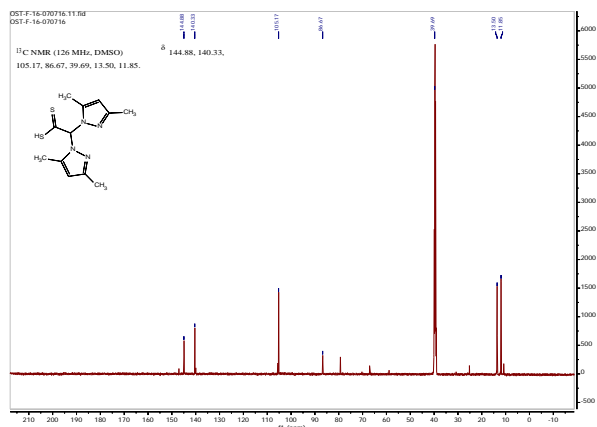


IMAGEN 5: Espectro de RMN <sup>1</sup>H de bis(3-mesitil-pyrazol-1-il) dithioacetato [(Li(bdmpzdt)(H<sub>2</sub>O))<sub>4</sub>]



**IMAGEN 6:** Espectro de RMN <sup>13</sup>C de bis(3-mesitil-pyrazol-1-yl) diacetato  $[\text{Li}(\text{bdmpzdta})(\text{H}_2\text{O})_4]$

La caracterización del ligando L4, además de los estudios de la reactividad de L3-4 frente a algunos metales de transición se están llevando a cabo en nuestro grupo de investigación.

## CONCLUSIONES

Se logró optimizar la síntesis de los ligandos homo- y hetero-escorpionatos derivados del metano. La estructura de los dos nuevos ligandos (L2 y L4) se basa en el análisis de sus espectros de RMN. De manera desafortunada, los estudios llevados a cabo a la fecha para obtener el ligando asimétrico con el pz\* y pzMs han sido infructuosos. Finalmente, la reactividad de los nuevos ligandos frente a algunos metales de transición se están llevando a cabo en nuestro laboratorio.

## AGRADECIMIENTOS

F.J.Q.R. agradece al apoyo del Dr. Oracio Serrano Torres, profesor asesor quien me permitió formar parte de su grupo de investigación, al cuerpo académico de Electroquímica Ambiental y a mis compañeros de verano de investigación por sus consejos y su amistad. Además, se agradece a la Universidad de Guanajuato y la DAIP por haberme permitido participar en el verano de investigación y por el apoyo económico otorgado. Finalmente, un agradecimiento especial a mis padres por su apoyo incondicional.

O.S. agradece el excelente desempeño del alumno F.J.Q.R., a la Universidad de Guanajuato

(Proyecto de Excelencia Académica 2015) y la DAIP.

## REFERENCIAS

- [1] Trofimenko, S. (1999). *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Trispyrazolylborate Ligands*. Imperial Collage Press, London.
- [2] Moreno, C.A. (2009). Poliésteres: una alternativa a las poliolefinas bio-resistentes. *Real Sociedad Española de Química An. Quím.* 105(3), 198–204.
- [3] Trofimenko, S.; Calabrese, J. C.; Thompson, J. S. (1987) Novel polypyrazolylborate ligands: coordination control through 3-substituents of the pyrazole ring. *Inorg. Chem.*, 1987, 26 (10), pp 1507–1514
- [4] Pettinari, C. (2008) *Scorpionates II: Chelating Borate Ligands*, Imperial Collage Press, London.
- [5] Fernandez-Baeza, J.; Jalon, F. A.; Otero, A.; Rodrigo, M. E. (1995) Synthesis, spectroscopic characterization and dynamic behaviour of niobium complexes with poly(pyrazol-1-yl)methane ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995, 1015-1019.
- [6] Reger, D. L.; Gardinier, J. R.; Gemmill, W. L.; Smith, M. D.; Shahin, A. M.; Long, G. J.; Rebbouh, L.; Grandjean, F. (2005) Formation of Third Generation Poly(pyrazolyl)borate Ligands from Alkyne Coupling Reactions of  $\text{Fe}[(\text{p-IC}_6\text{H}_4)\text{B}(\text{3-Rpz})_3]_2$  (R = H, Me; pz = Pyrazolyl): Pathways toward Controlling an Iron(II) Electronic Spin-State Crossover. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 2303-2316.
- [7] Hegelmann, I.; Beck, A.; Eichhorn, C.; Weibert, B.; Burzlaff, N. (2003) Alkylzinc Complexes with Achiral and Chiral Monoanionic N,N,O Heteroscorpionate Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 339-347.
- [8] Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Antiñolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Tejada, J.; Lara-Sánchez, A.; Sánchez-Barba, L.; Fernández-López, M.; Rodríguez, A. M.; López-Solera, I. (2002). Preparation of New Monoanionic "Scorpionate" Ligands: Synthesis and Structural Characterization of Titanium(IV) Complexes Bearing This Class of Ligand. *Inorg. Chem.*, 2002, 41 (20), pp 5193–5202.
- [9] Janiak, C.; Braun, L.; Girgsdies, F. (1999) A new route to tris(pyrazolyl)borate ligands and new structural variations in TITp complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3133-3136