

# Síntesis de Complejos de Cobalto y Níquel Conteniendo el ligante N,O-donador [H<sub>3</sub>CC(O)CHC(NAr)CH<sub>3</sub>; (Ar= 2,6-<sup>i</sup>Pr-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)]

Macedo Tovar M. Magdalena,<sup>1</sup> Sosa Vergara Elvia,<sup>1</sup> Alvarado Monzón J. Carlos<sup>2</sup> y López Jorge A.<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Escuela del Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: malenita\_d2@hotmail.com

<sup>2\*</sup> [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Guanajuato, Universidad de Guanajuato]

\*email: albinol@ugto.mx

## Resumen

En este trabajo se describe los avances sobre la síntesis y la caracterización de compuestos homolépticos de tipo [M(AcNac)<sub>2</sub>] (donde M=Ni(II), Co(II); AcNac= H<sub>3</sub>CC(O)CHC(NAr)CH<sub>3</sub>; (Ar= 2,4,6-Me-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)). Los compuestos se caracterizaron por RMN de <sup>1</sup>H, espectroscopia IR y Susceptibilidad magnética. De estos datos, se propone una estructura plano-cuadrada para el complejo de níquel.

## Abstract

Homoleptic compounds of type [M (AcaNac)<sub>2</sub>] (where M = Ni (II), Co (II); Acac = H<sub>3</sub>CC(O)CHC(NAR)CH<sub>3</sub>; (Ar = 2,4,6-Me -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)) are described. Nuclear magnetic resonance, Infrared spectroscopy and magnetic susceptibility data suggest that nickel have a square planar geometry.

## INTRODUCCIÓN

La Química de Coordinación ha sufrido un impresionante desarrollo en los últimos 100 años, a partir de los estudios de Alfred Werner, en 1893, sobre los compuestos de coordinación, ya que éstos proporcionaron las bases para la comprensión de los compuestos inorgánicos en un nivel molecular [1]. Por su parte, la Química Organometálica se ha desarrollado de forma extraordinaria durante las últimas 4 décadas [2], como se pone de manifiesto en la diversidad de aplicaciones que han tenido sus compuestos en diferentes campos de la ciencia, especialmente en catálisis, en síntesis orgánica y en química bioinorgánica [3].

Uno de los temas centrales en las reacciones orgánicas es la búsqueda de una reacción que sea favorable al medio ambiente. En este caso, es

deseable el uso de un catalizador económico, no tóxico, fácilmente manipulable y reciclable [4].

Basta con un análisis muy breve de las publicaciones disponibles a cerca de las reacciones de Heck-Mizoroki para darse cuenta que de hecho los objetivos de los investigadores en esta área se ajustan perfectamente a este paradigma. Sin embargo, hasta la fecha no se han alcanzado estos objetivos para ningún protocolo particular o para un grupo de protocolos. Se han obtenido resultados impresionantes en la eficiencia catalítica para un muy limitado subconjunto de sustratos, por ejemplo yoduros de arilo y bromuros de arilo que reaccionan con alquenos terminales simples, tales como acrilatos o estireno [5]. De manera que la selectividad y la ampliación del alcance para sustratos menos reactivos se consiguen mediante la adaptación individual a la medida de los ligantes y pre-catalizadores.

En muchas otras reacciones orgánicas importantes catalizadas por metales de transición,

el desarrollo de los métodos depende enormemente del desarrollo del catalizador o del precatalizador, y éste a su vez depende principalmente del progreso en el diseño de los ligandos. Durante las últimas décadas, hemos presenciado múltiples avances en la catálisis de metales de transición en general y en la catálisis por paladio en particular, debido principalmente a la introducción de las nuevas generaciones de ligandos.

## 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, [6,7] respectivamente. Los puntos de fusión se determinaron con un aparato Fisher-Johns. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  se registraron usando un equipo de Bruker de 500 MHz en  $\text{CDCl}_3$  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  $4\text{ cm}^{-1}$ , en el rango de frecuencia de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . El momento magnético se determinó en una balanza de susceptibilidad magnética Sherwood Scientific de Cambridge.

**Síntesis de 4-(2,6-diisopropilfenil) amin-3-penten-2-ona, AcNac [8].** En un matraz balón provisto de reflujo se coloca 48 mmol de 2,6-diisopropilanilina 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  $-4\text{ }^\circ\text{C}$ , el compuesto se lava dos veces con hexano frío; rendimiento 75%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 2964, 2925, 2868, 1611, 1562, 1274. RMN de  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 1.15 – 1.16 (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ) ( $J_{\text{HH}} = 6.94\text{ Hz}$ ), 1.21 – 1.23 (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ) ( $J_{\text{HH}} = 6.94\text{ Hz}$ ), 1.64 (s, 3H, Me-CO-CH-CN-Me), 2.12 (s, 3H, Me-CO-CH-CN-Me), 3.00 – 3.08 (m, 2H, 2  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) ( $J_{\text{HH}} = 6.94\text{ Hz}$ ), 5.21 (s, 1H, Me-CO-CH-CN-Me), 7.17 – 7.18 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{H}(\text{iPr})_2$ ), 7.28 – 7.31 (t, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{H}(\text{iPr})_2$ ), 12.06 (s, 1H, O-H-N). RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz),  $\delta$  ppm: 18.8, 22.3, 24.2, 28.2, 28.7, 95.3, 123.2, 127.9, 133.2, 146.0, 162.8, 195.5.

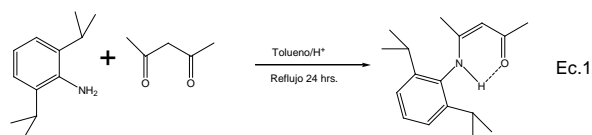
**Síntesis del complejo  $[\text{NiL}_2]$ .** En un matraz Schlenck se colocan 987 mg (2 mmol) de  $\text{NiCl}_2\text{Py}_4$ , 0.5 mL de piridina y 30 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$ . La mezcla de reacción se pone en un baño de acetona/hielo seco a  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  y se añaden y 4 mmol (2.5 mL, 1.6M) de MeLi. La mezcla de reacción se deja en agitación a esta temperatura, se calienta a la temperatura ambiente y se deja en agitación durante 1 hora. Al cabo del tiempo se baja la temperatura a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  y se añaden 1.2 mmol (310 mg) de LH. Se deja en agitación a la temperatura ambiente durante toda la noche. Después de este tiempo se obtiene un precipitado de color verde oscuro. Se filtra y se lava con  $\text{Et}_2\text{O}$ . Rendimiento 32 % (205 mg) Ir (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3063, 3016, 2959, 2921, 2863, 1575, 1518, 1406.  $\mu=0$ . RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  = 7.08 (s, 1H), 6.99 (s, 2H), 4.80 (s, 1H), 3.83 (h, 2H), 1.55 (d, 6H), 1.43 (s, 3H), 1.21(d, 6H), 0.90 (s, 3H).

**Síntesis del complejo  $[\text{CoL}_2]$ .** En un matraz balón se colocan 124 mg (0.5 mmol) de  $[\text{Co}(\text{OAc})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 388 mg (1.5 mmol) de  $\text{L}_1\text{H}$  y 123 mg (2.2 mmol) de KOH. Se adicionan 20 mL de EtOH. La mezcla de reacción se pone en reflujo durante 3 horas, tiempo durante el cual se observa un cambio en la coloración de la disolución a lila.

Se enfría y se obtiene un sólido de color verde. Se filtra el residuo y se lava con EtOH frío.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de condensación 1:1 entre la 2,6-diisopropilanilina 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  $^1\text{H}$  con los descritos anteriormente por nuestro grupo de trabajo [8].



Así, en la región de IR se observa una banda ancha a  $3063\text{ cm}^{-1}$  asignada al enlace de hidrógeno intramolecular; a  $1575\text{ cm}^{-1}$  se observa una señal de intensidad fuerte asignada a la vibración de alargamiento CO.

Por su parte, en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) se halla una señal a campo muy bajo  $\delta=12.06$  (s, 1H) asignada al protón puente, mientras que a  $\delta= 5.21$  (s, 1H) se encuentra el protón metino. Las señales correspondientes a los metino y metilo de los grupos isopropilo se localizan a  $\delta= 3.04$  (h, 2H) y  $1.19$  (dd, 12H), ver Figura 1.

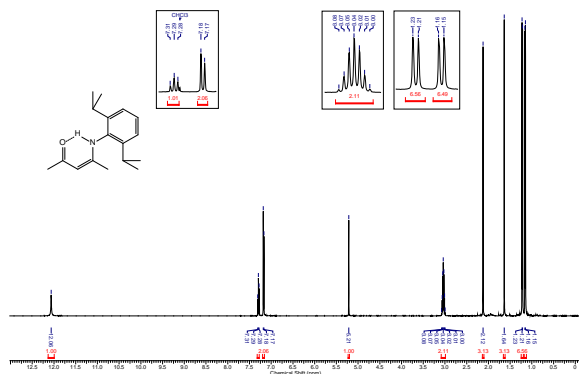
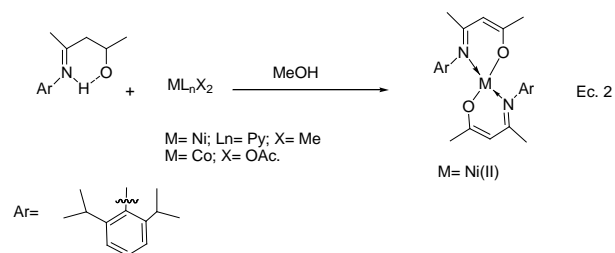


Figura 1. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del LH.

Ya obtenido y purificado el ligante, se realizaron las reacciones correspondientes con objeto de obtener los complejos  $[\text{ML}_2]$  ( $\text{M} = \text{Co(II)}$  y  $\text{Ni(II)}$ ). Así, la reacción del ligante LH con dos equivalentes del compuesto  $[\text{NiMe}_2\text{Py}_2]$ , preparado in situ, en MeOH a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  conduce a la formación de un sólido microcristalino de color verde oscuro soluble en solventes clorados e insoluble en Et $_2$ O y agua, Ec. 2.



La medida del momento magnético, en estado sólido, está de acuerdo para un compuesto diamagnético. En la figura 2 se muestra el espectro de IR del compuesto, en el cual se observan, entre  $2800$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ , las absorciones correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-H, mientras que a energías más bajas, a  $1609$  y  $1569\text{ cm}^{-1}$ , se encuentran las absorciones de las vibraciones de alargamiento CN y CC, respectivamente.

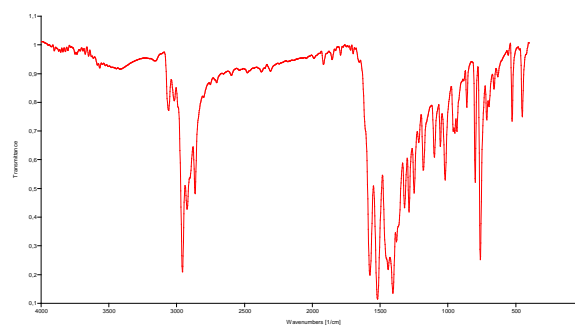


Figura 2. Espectro IR del complejo  $[\text{NiL}_2]$

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) se observan las señales características del complejo 2:1, y está de acuerdo con el momento magnético que presenta el compuesto en estado sólido. De esta manera, el protón del metino puente resuena a  $\delta = 4.80$  (s, 1H), mientras que los protones metino de los grupos isopropilo dan un heptuplete a  $\delta = 3.83$  (h, 2H) debido a su acoplamiento con los protones de los metilos, éstos resuenan como un par de dobletes a  $\delta = 1.55$  (d, 6H) y  $1.21$  (d, 6H). Finalmente, los protones de los metilos enlazados a los carbonos carbonilo e imino, resuenan a  $\delta = 1.43$  (s, 3H) y  $0.90$  (s, 3H), respectivamente.

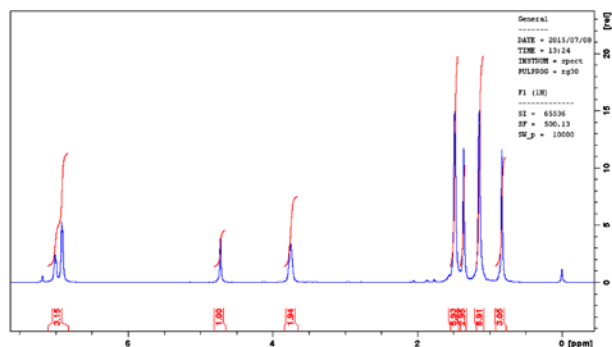


Figura 3. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del complejo  $[\text{NiL}_2]$

Por su parte, la reacción de **LH** con el acetato de cobalto a la temperatura ambiente en agitación constante durante un día no produce el desplazamiento de los acetatos. Por lo tanto, se llevó a cabo la misma reacción a reflujo durante 3 horas, tiempo durante el cual se observa un cambio en el color de la disolución a lila. Después de enfriar a la temperatura ambiente, precipita un sólido de color verde. El espectro IR del sólido resulta idéntico al reportado para la sal hidratada de cobalto lo que nos indica la no formación del complejo metálico.

## CONCLUSIONES

Se obtuvo el complejo homolético 2:1 de níquel conteniendo el ligante AcNac. La caracterización parcial de éstos sugiere la formación de un

complejo plano cuadrado en el caso del Níquel. Con cobalto no se produce la reacción en las condiciones reportadas.

## AGRADECIMIENTOS

R.L.C. E. 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] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.*, **1893**, 3, 267.
- [2] D. F. Shriver, *Inorganic Chemistry*. Second Edition, **1998**.
- [3] Iwao Omae, *Applications of Organometallic Compounds*, Wiley, **1998**.
- [4] H. Wen-Shu, S. Pal, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, 269, 197-203.
- [5] a) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 5518. b) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, 44, 581. c) R. F. Heck, J. P. Nolley Jr., *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 2320.
- [6] Bachman, Rober E.; Whitmire, Kenton H.; Mandal, Subrata; Bharadwaj, Parimal K. *Acta Crystallographica, Section C*: **1992**, C48, 1836-7.
- [7] J. Cámpora, J. A. López, C. Maya, P. Palma, E. Carmona and P. Valerga, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2002**, 643-644, 331-341.
- [8] Synthesis and Characterization of New Methyl-Palladium and Platinum Complexes Supported by N,O- and N,S-donor ligands. Daniel Ruiz Plaza,<sup>a</sup> Herbert Höpfl,<sup>b</sup> Gabriel A. Andreu de Riquer,<sup>a</sup> José C. Alvarado-Monzón,<sup>a</sup> Luis Manuel de León-Rodríguez<sup>a</sup> and Jorge A. López<sup>a\*</sup>. Article send to submission.