

Obtención de Compuestos N,O-Donadores Mediante Reacciones de Condensación Para la Formación de Complejos de Iridio

Maldonado Hernández, Uriel (1), Delgado Alcantar, Sofia (2), Bravo Hernández, Néstor Fabián (3) Cristóbal Gasga, Crispin Silviano (4).

- 1 Licenciatura en Química, Depto. de Química, DCNE - Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: u.maldonadohernandez@ugto.mx
2 Escuela de Nivel Medio Superior Centro Histórico León-CNMS - Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: s.delgadoalcantar@ugto.mx
2 Escuela de Nivel Medio Superior Centro Histórico León-CNMS - Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: leon66771@hotmail.com
3 Departamento de Química, DCNE - Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: cs.cristobal@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se estudian las mejores condiciones de reacción para la síntesis de ligantes N,O-donadores, y se proponen nuevas rutas para la formación de complejos organometálicos de iridio(I) a partir de precursores metálicos de diferente naturaleza química.

Abstract

In this work, the better conditions of reaction for the N,O-donor ligands synthesis are studied, as well as, new synthetic routes for the formation of iridium(I) organometallic compounds by using metallic precursors of different chemical nature.

Palabras Clave: Técnica Schlenk; Complejos de iridio(I); Ligantes AcNac.

Introducción

La acetil acetona (AcAc) es un compuesto orgánico incoloro clasificado como una especie de tipo 1,3-dicetona. Su uso

principal como ligante es su forma bidentada en diversos complejos con diferentes metales de transición.[1] Este ligante puede ser modificado sustituyendo un hidrógeno o un grupo metilo de la cadena alquímica por otro grupo R diferente, pues al cambiar su entorno químico adopta diferentes propiedades. Asimismo, intercambiar uno de los átomos de oxígeno por un átomo de nitrógeno da lugar a la formación de ligantes N,O-donadores, lo que supone la formación de una nueva familia de compuestos denominados AcNac.[2] En el mismo sentido, el intercambio del siguiente átomo de oxígeno por un átomo de azufre da lugar a la formación de ligantes S,N-donadores, lo que supone la formación de otra nueva familia de compuestos denominados SacNac.[3] Todos estos ligantes forman especies versátiles para ser usados en catálisis cuando se enlazan a centros metálicos de transición. Este trabajo se centra en estudiar la interacción con iridio, que es

uno de esos metales de transición ampliamente usado en catálisis.

El iridio es uno de los metales de transición del grupo IX más raros y reactivos, por lo que la mayor parte de la química del iridio requiere ambientes anhidros y libres de oxígeno para trabajar adecuadamente. Esto lo podemos lograr mediante la técnica Schlenk en una atmósfera inerte de nitrógeno o argón.[4] El posterior estudio mediante diversas técnicas espectroscópicas dará una idea de las propiedades de estos complejos, de tal manera que se puedan buscar su aplicación en propiedades tan sorprendentes como la generación de compuestos orgánicos (en catálisis) o hasta para destruir células cancerígenas mediante la absorción de luz visible (anticancerígenos photoactivos) [5].

Materiales y métodos

Los reactivos utilizados fueron de la marca Sigma-Aldrich y KEM, se usaron sin previa purificación. El CH_2Cl_2 se secó con CaH_2 , y el THF con sodio metálico. Todas las reacciones se realizaron en atmósfera inerte de nitrógeno utilizando la técnica Schlenk. Los compuestos sintetizados fueron analizados mediante técnicas espectroscópicas comunes; los análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, entre otros experimentos bidimensionales, que fueron adquiridos en un espectrómetro Bruker de 500 MHz en disolución usando CDCl_3 con TMS como estándar interno; mientras que los espectros de infrarrojo (FT-IR), se registraron en un equipo con Transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27, las muestras fueron analizadas en pastillas con KBr de pureza mayor al 99%, la recolección del espectro

fue a los 32 scans en el rango de frecuencia de 4000 a 400 cm^{-1} .

Síntesis de los ligantes AcNac

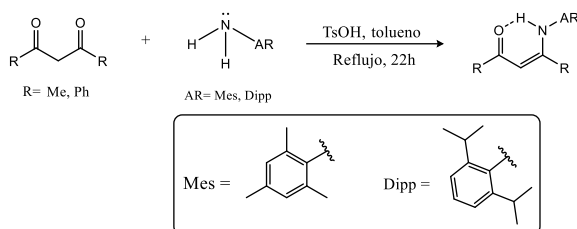
En un matraz balón se adicionan dos equivalentes de una dicetona, un equivalente de una amina primaria y una cantidad catalítica de ácido p-toluensulfónico en tolueno. La reacción se calienta a reflujo durante 24 horas. Terminada la reacción, el crudo se concentra y se lava con hexano frío para después dejarlo cristalizar en el congelador. Finalmente, se separan los cristales de las aguas madres y se secan para su caracterización.

Reacciones de los ligantes AcNac con $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$

En un matraz Schlenk desoxigenado se adicionan dos equivalentes de ligante AcNac y un equivalente del precursor de Ir(I) en THF desoxigenado. Se mantiene en agitación, a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte durante 22 horas. Terminada la reacción, se añaden hexanos desoxigenados al crudo para forzar una precipitación. Se filtra bajo atmósfera inerte. Se concentran las aguas madres y se someten a una cromatografía en columna para su purificación. Se reserva la fracción de interés, se concentra y se prepara para su caracterización.

Resultados y discusión

La reacción de 1,3-dicetonas con aminas aromáticas primarias en un sistema a reflujo durante 24 horas dio como resultado ligantes de tipo N,O-donadores (β -cetoiminatos o comúnmente llamados ligantes AcNac), Esquema 1.



Esquema 1. Reacción general de la síntesis de ligantes de tipo AcNac.

La principal característica de los compuestos es, en primera, la presencia de un grupo funcional voluminosos esto es, un grupo 2,4,6-trimetilfenilo (Mes) o un grupo 2,6-diisopropilfenilo (Dipp), y en segunda, la sustitución de un átomo de oxígeno por un átomo de nitrógeno a través de una reacción de condensación, lo que en cierta medida cambia la característica de base de Lewis de los átomos, y sobre todo la propiedad de dureza-blandura de estos, desde el punto de vista de la teoría de Pearson. En el espectro de RMN de ^1H , de la Figura 1, se pueden identificar señales propias de uno de los ligantes, siendo las más importantes, aquellas observadas a 12.06, 5.21, 2.12 y 1.63 ppm, que corresponden al protón puente entre ambos heteroátomos, al protón metínico y los dos metilos de la β -cetoimina respectivamente.

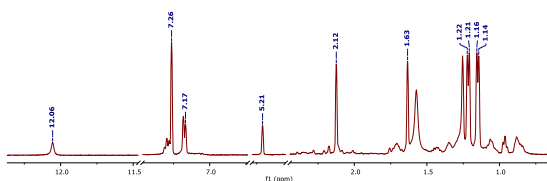


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H del ligante 4-(2,6-diisopropilfenil) amin-3-penten-2-ona.

Los complejos formados utilizando como precursor $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ conducen a la formación de al menos tres complejos de iridio tal como se observó tras realizar su separación mediante cromatografía en columna utilizando mezclas de disolventes de baja polaridad. Las fracciones obtenidas tienen los siguientes valores de índice de retención (r.f.); 0.09, 0.18, 0.75 y 0.90, siendo la fracción de mas baja polaridad el compuesto AcNac que quedo sin reaccionar al final de la reacción. En todos los casos, los ligantes AcNac sintetizados forman aproximadamente el mismo número de complejos en diferentes relaciones estequiométricas, pero en vista de que no se pudo analizar inicialmente el crudo de la reacción, junto con la determinación de ligante aun sin reaccionar (a pesar de no ser propiamente el reactivo en exceso), se propone que el método de separación no es el adecuado para separar los complejos formados, dando lugar a una descomposición parcial de una o mas de las especies inicialmente formadas.

Es así como se decidió hacer un seguimiento por RMN de ^1H de la reacción a mayor temperatura, para incrementar la velocidad de la reacción. En la Figura 2, se muestran el monitoreo de la reacción, en donde se aprecia claramente la formación de los complejos A, B y C durante las primeras horas de reacción a $40\text{ }^\circ\text{C}$. Estos compuestos se consumen en diferente relación estequiométrica después de 28 h, siendo la especie C la que evoluciona más rápidamente. Después de 72 h se observa que todas las especies se han consumido, incluyendo el ligante que se consume en su totalidad, dado lugar al complejo final D como producto mayoritario de la reacción. Todo este análisis nos hace pensar en una reacción por demás

compleja, en la intervienen varias especies que probablemente se encuentran en equilibrio, pero que finalmente conducen al complejo D.

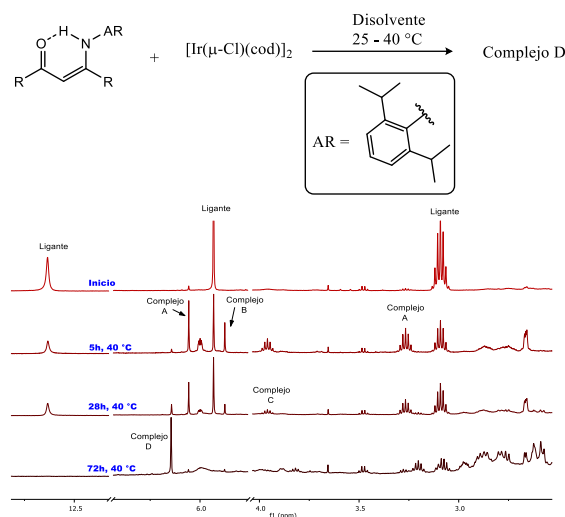


Figura 2. Seguimiento de la reacción del ligante AcNac con el precursor $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]$.

Conclusiones

Las reacciones de los ligantes AcNac con el complejo $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2]$ dan lugar a un complejo D mayoritario, que se obtiene a través de la formación temprana de tres especies metálicas que presumiblemente se encuentran en equilibrio. Desde luego que el producto final no se ha caracterizado aun, pues hacen falta estudios espectroscópicos mas completos para definir su estructura molecular, sus propiedades fisicoquímicas y en base a ello, dirigir el estudio para su aplicación.

Por otra parte, se ha determinado que la cromatografía en columna de gel de sílice es la causante de provocar la degradación del complejo formado, al menos de manera parcial, ya que al final de la reacción se observa ligante libre, que mediante el seguimiento por resonancia

magnética nuclear, se demuestra que este se consume completamente.

Agradecimientos

Los autores agradecen al comité de los Veranos de Investigación UG y a la Universidad de Guanajuato por el apoyo otorgado para la realización de esta estancia. También agradecen a la Dr. Rebeca Jazmín Pérez Rodríguez por su valiosa ayuda en los análisis de FT-IR.

U.M.H.; S.D.A y N.F.B.H agradecen al grupo de investigación del laboratorio de Química Aplicada a Catálisis y Sistemas Biológicos, por el aprendizaje brindado y su cordial asesoría. Asimismo, al equipo de trabajo de este proyecto por su dedicación y esfuerzo.

Referencias

- [1] Thomas M. Harris (2001). "2,4 - Pentanedione" . E-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. doi:10.1002/047084289X.rp030.
- [2] L. BOURGET-MERLE, M. F. LAPPERT, J. R. SEVERN. (2002). The Chemistry of β -Diketiminatometal Complexes. Chemical Review. [pp. 3031-3066]. doi: 10.1021/cr010424r.
- [3] RUIZ, D., ALVARADO-MONZON, J., ANDREU DE RIQUER, G. A., GONZALEZ, G., HÖPFL, H., DE LEON, L. M., & LOPEZ, J. A. (2016). "Synthesis and Characterization of Methyl-Palladium and -Platinum Complexes Supported by N,O- and N,S-Donor Ligands". European Journal of Inorganic Chemistry, [pp. 874-879]. doi:10.1002/ejic.201501140.
- [4] SHRIVER, D. F., & DREZDZON, M. A. (1986). The manipulation of air-sensitive compounds, John Wiley & Sons.
- [5] LIU, Z., & SADLER, P. J. (2014). "Organoiridium complexes: anticancer



Volumen 5 (2019)
XXV Verano de la Ciencia
ISSN 2395-9797

agents and catalysts”. *Accounts of Chemical Research*, 47(4), 1174–85