

SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Cu (I) CONTENIENDO CARBENOS N-HETEROCICLOS

Solís Portillo Jorge Alejandro (1), Castro Salazar Jorge Alberto (2), Sosa Vergara Elvia Tomasa (2), Cristóbal Gasga Crispín Silvano (3), López Jiménez Jorge Albino (3)

1 [Universidad de San Carlos de Guatemala] | [jasp10agosto@gmail.com]

2 [Preparatoria del Nivel Medio Superior de Guanajuato] | [jorgealbertocasa99@gmail.com]

2 [Escuela del Nivel Medio Superior de Guanajuato] | [elviatsv@yahoo.es]

3 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato] | [albinol@ugto.mx]

Resumen

Se presentan los resultados obtenidos sobre la reactividad de la sal del 1,3-dimesitil-2,3-dihidro-1H-imidazol, NHC.HCl, con bromuro de cobre, en presencia de N-BuLi. El análisis de los resultados por RMN de ^1H , están de acuerdo para la formación de los complejos $[\text{Cu}(\text{NHC})\text{Br}]$ y $[\text{Cu}(\text{NHC})\text{Cl}]$. Además, se dan los resultados preliminares sobre la reacción de la (2-(mesitilaimina)etiliden)-2,4,6-trimetilbenceno, α -DIM con diversas especies de Cu(I). Los resultados parciales de la espectroscopía de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) sugiere que, cuando se utiliza fosfina como coligante en los reactivos de cobre de partida, un proceso dinámico se da posiblemente por la disociación de la fosfina.

Abstract

Results obtained over the reactivity study of 1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-imidazole, NHC.HCl salt, when is reacted with copper bromide in presence of N-BuLi, are presented. Analysis of the results by ^1H NMR, is agree for the formation of the complexes $[\text{Cu}(\text{NHC})\text{Br}]$ and $[\text{Cu}(\text{NHC})\text{Cl}]$. In addition, preliminary results on the reaction of (2-(mesitylimino) ethylidene)-2,4,6-trimethylbenzenamine, α -DIM with several species of Cu (I) are given. From the partial NMR spectroscopy (CDCl_3 , 500 MHz) results, it is possible suggests that, when phosphine is used as a co-ligand in the starting copper reagents, a dynamic process is given by the dissociation of the phosphine.

Palabras clave

Coordinación; Cobre, diimina, carbeno.

INTRODUCCIÓN

Desde la preparación exitosa de Carbenos N-Heterociclos (NHCs) por Arduengo y colaboradores en 1991[1,2], estos compuestos han sido ampliamente utilizados como ligantes auxiliares, no solo para complejos de metales de transición, si no también para elementos de grupos principales. Aunque la mayoría de los ligantes NHC son imidazol-2-ylidenos o 1,2,3-triazol-5-ylidenos, se han reportado algunos ligantes NHC alternativos, incluyendo 1,2,3-triazol-5-ylideno[3].

A diferencia de otros carbenos, los NHC presentan los orbitales HOMO y LUMO propios de un compuesto con un átomo de carbono central con hibridación sp^2 . La estabilización del carbono se lleva a cabo por medio de una donación de los electrones π de los átomos de nitrógeno al orbital p vacío de dicho carbono, estabilizando de forma inductiva al orbital molecular σ ocupado. Cabe mencionar que la cantidad de átomos presentes en el heterociclo influye fuertemente en la estabilidad, puesto que, mientras la estructura cíclica con geometría definida corresponda más con la geometría del átomo sp^2 , la tensión disminuye y con ello la energía del carbeno. De esta manera, los carbenos NHC se parecen más al comportamiento de las fosfinas, que a los carbenos de Fischer y de Schrock.

Los primeros ejemplos de NHC coordinados a metales de transición reportados, fueron descritos en el año de 1968 por Wanzlick y Öfele [4,5], los cuales sintetizaron de forma independiente los compuestos de imidazol-2-ilideno unidos a mercurio(II) y cromo(0) respectivamente. La facilidad para llevar a cabo esta coordinación se encuentra íntimamente relacionada con la presencia del par electrónico de un orbital sp^2 que fácilmente puede ser donados de manera σ a un orbital libre adecuado del metal de transición. A pesar de que este aspecto es de vital importancia para la formación de enlaces M-C, existe otro factor a tomar en cuenta respecto a la estabilización de dichas moléculas. Mediante cálculos teóricos, Frenking y col.[6] estudiaron la interacción de algunos carbenos tipo imidazol-2-ilidenos con metales de transición del grupo 11, y determinaron que la contribución del enlace carbeno-metal no es completamente de tipo σ , pues sus cálculos de energía reflejan una

contribución de tipo π tan considerable como en un 20%, desde luego que esto está relacionado con la donación π que hay de los átomos de nitrógeno adyacentes al orbital p del carbono carbenico.

Los NHC presentan una gran variedad de aplicaciones químicas, que van desde materiales hasta medicamentos. Una cantidad considerable de los compuestos de coordinación es usada en la síntesis de materiales de superficie, así como materiales fotoactivos, cristales líquidos, polímeros de coordinación, entre otros. Además, suelen ser usados en la catálisis homogénea, en catálisis asimétrica, reacciones de acoplamiento cruzado y metátesis de olefinas. Entre las reacciones de mayor importancia para dichos complejos se encuentran la hidrogenación, la transferencia de hidrógenos, activación de enlaces π catalizados por oro, y la hidrosililación catalizada por rutenio y platino [7].

El carbeno 1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolio (IMes) que se muestra en la Figura 1, y que está relacionado con el presente trabajo, fue evaluado en complejos de cobre(I) por el grupo de Nolan y Díez-Gonzales, como catalizador para la hidrosililación de cetonas y en la cicloadición 1,3-dipolar de alquinos y azidas [8].

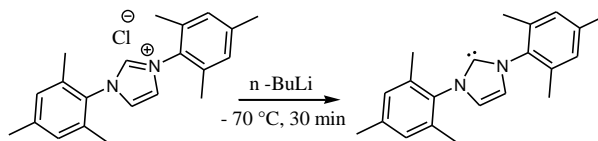


Figura 1. Síntesis de carbenos a partir de su sal.

Zhang y col. [9] han descrito la síntesis de complejos paramagnéticos de níquel(I) $Ni^I(IMes)_2X$ utilizando haluros de alquilo para su preparación. Así, observaron que estas especies presentan buena actividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado de Kumada y Suzuki, tal como sucede con catalizadores de níquel(0) y níquel(II). En los casos particulares estudiados por Zhang, estas reacciones de acoplamiento se inician por una reacción previa de transmetalación entre el complejo y un agente transmetalante como bromuro de mesitilmagnesio o ácido fenilborónico. Sus resultados abren un nuevo panorama en la química de acoplamientos C-C mediada por níquel, y supone un ahorro significativo respecto al uso de catalizadores de paladio.

El motivo de esta investigación se centra en sintetizar complejos de metales de transición conteniendo carbenos NHC con el propósito de utilizarlos posteriormente en catálisis. En este caso, basándose en la química del cobre, dejando de lado los compuestos preexistentes que contienen elementos como el paladio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos y disolventes utilizados fueron de marca Sigma–Aldrich y KEM, usados sin previa purificación. El éter de petróleo y el THF se secaron con sodio metálico a reflujo. Mientras que el diclorometano se secó con hidruro de calcio. Para todas las reacciones que implicaron el uso de un metal, se utilizó la técnica Schlenck. Los ligandos y las sales de cobre de partida fueron sintetizadas de acuerdo a la bibliografía [12]. La espectroscopia IR se realizó con un equipo de transformada de Fourier marca Bruker, modelo Tensor 27 con óptica sellada y desecada; cada muestra se analizó en forma de pastilla de bromuro de potasio, IR de Fisher Scientific Inc., con 8 repeticiones, de resolución de 4 cm^{-1} , en un rango de frecuencia de $(4000\text{ a }400)\text{ cm}^{-1}$. La espectroscopia de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{13}C , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P , así como los espectros bidimensionales COSY, NOESY, HMBC y HSQC, se obtuvieron en un equipo Bruker de 500 MHz y 400 MHz empleando CDCl_3 como disolvente con TMS como estándar interno. El análisis elemental fue obtenido en un equipo Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer.

Síntesis de N-(2-(mesitilimino)etiliden)-2,4,6-trimetilbencenamina, α -DIM[10]:

Una solución de glioxal (72.55g, 40% en agua, 0.5 mol) en EtOH (250 mL), se adiciona a una disolución de 2,4,6-trimetilanilina (197 g, 1 mol) y HOAc (1 mL) en EtOH (75 mL) que se mantiene en agitación vigorosa y a 50°C . La mezcla de reacción se deja en agitación durante toda la noche. Después de este tiempo, se filtra un sólido amarillo y se lava 3 veces con EtOH frío (15 mL).

Síntesis de cloruro de 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)imidazolio, NHC.HCl [10]:

En un matraz balón de 3 bocas, dotado de un refrigerante, embudo de adición con presión condensada y en sistema cerrado a reflujo bajo

atmósfera de nitrógeno, se añaden 2.505 g (8.55 mmol) de la sal de imidazolio y se hacen reaccionar con 0.257 g (8.55 mmol) de p-formaldehído en acetato de etilo seco. Enseguida, se añaden 1.1 mL (8.55 mmol) de trimetilcloro silano, gota a gota lentamente durante 30 minutos. Posteriormente, se deja en reflujo 3 horas a 70°C en baño de aceite. La mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente, formándose un precipitado de color amarillo pálido. Éste se lava con una porción de 10 mL de acetato de etilo frío.

Reacción de α -DIM con CuBr.

a. En un tubo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno, se añade 0.5849 g (2 mmol) de α -DIM y 0.2910 g (2 mmol) de CuBr en 20 mL de diclorometano anhidro y desoxigenado. La reacción se deja en agitación vigorosa durante toda la noche a la temperatura ambiente. Después de este tiempo, se observa la formación de un precipitado, el cual se filtra, obteniéndose un sólido de color marrón.

b. En un tubo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno, se añade 0.5849 g (2 mmol) de α -DIM y 0.144 g (1 mmol) de CuBr en 25 mL de acetonitrilo desoxigenado. La reacción se deja en agitación vigorosa durante toda la noche a la temperatura ambiente. Después de este tiempo, se observa la formación de un precipitado, el cual se filtra, obteniéndose un sólido de color verde claro.

Reacción de α -DIM con $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_3]\text{NO}_3$.

En un tubo Schlenk que se mantiene en atmósfera de nitrógeno, se añade 0.29 g (1 mmol) de α -DIM y 0.35 g (1 mmol) de $[\text{Cu}(\text{PMe}_3)_3]\text{NO}_3$ en 25 mL de acetonitrilo desoxigenado. La reacción se deja en agitación vigorosa durante 24 horas. Se lleva a sequedad utilizando la línea de vacío y se cristaliza por difusión en diclorometano–éter dietílico desoxigenados en atmósfera de nitrógeno. Se forman cristales amarillos e incoloros.

Reacción de NHC.HCl con CuBr.

En un tubo Schlenk se colocan 0.34 g (1 mmol) de cloruro de 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)imidazolio en 25 mL de éter dietílico anhidro y desoxigenado. La mezcla de reacción se enfría a -50°C y se adiciona 1 mmol (1.6 mL) de n-butil litio 0.62 M. Posteriormente, se añade 0.14 g (1 mmol) de bromuro de cobre. La reacción se dejó en

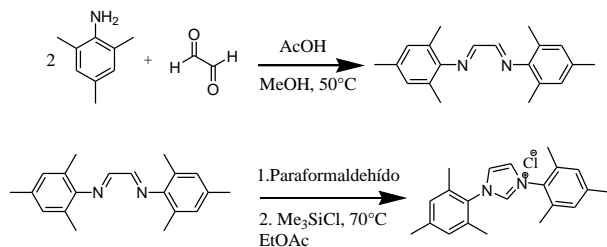
agitación durante 24 horas. Se aísla un sólido verde blanquecino.

Reacción de [CuBr(NHC)] con Na.

En un matraz Schlenck, bajo atmosfera de nitrógeno, se pesan 0.25 g (0.55 mmol) de Bromuro/Cloruro 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolio cobre (I) el cual se suspende en 25 mL de THF anhidro y desoxigenado. Se le añaden 0.036 g (1.56 mmol) de sodio metálico en trozos pequeños generando una solución verde. Se deja reaccionar en agitación vigorosa durante 24 horas. La solución se filtra en atmosfera de nitrógeno. El sólido verde blanquecino resultante es reactivo con el aire e insoluble en THF. El solvente es enfriado y precipita un sólido blanco, que según observaciones de RMN ¹H es cloruro de 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolio cobre (I).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de condensación entre el glicoxal y la 2,4,6-trimetilanilina, en etanol a reflujo durante toda la noche y utilizando ácido acético como catalizador, conduce con muy buenos rendimientos a la formación de un compuesto cristalino de color amarillo, α -DIM. La posterior reacción de éste con p-formaldehído y clorotrimetilsilano, produce la sal del carbeno NHC.HCl ver Esquema 1.



Esquema 1. Ruta sintética de la sal del carbeno NHC.HCl.

La caracterización de estos compuestos se llevó a cabo mediante la comparación de los espectros de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz), Figura 2, con los reportados en la bibliografía [10].

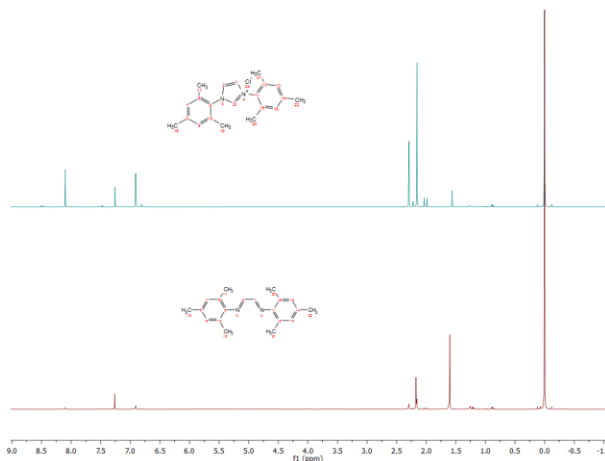
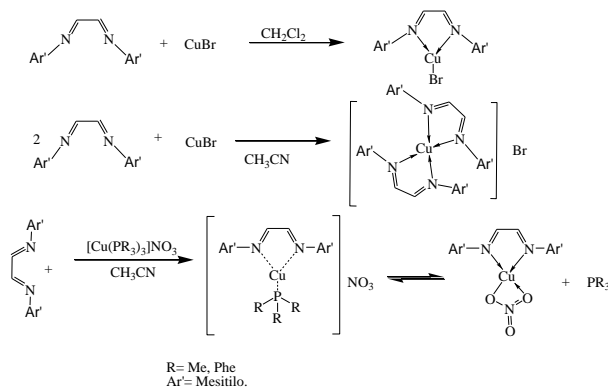


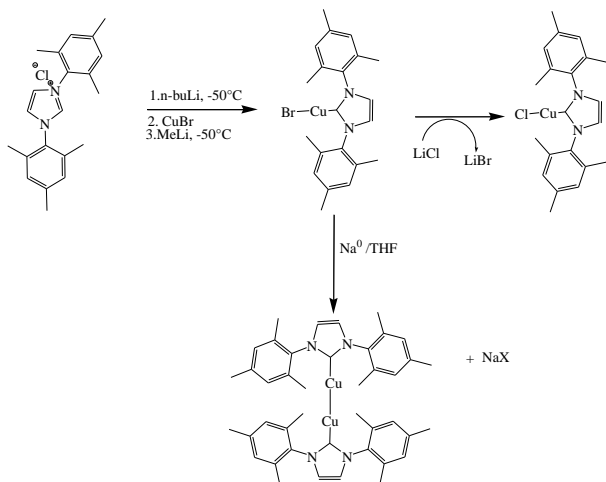
Figura 2. Espectros de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz) de la α -DIM (abajo) y el NHC.HCl (arriba).

En el Esquema 2 se recogen las reacciones que se llevaron a cabo de la α -DIM con diversas especies de Cu(I). Inicialmente con el propósito de obtener el compuesto con fórmula general [Cu(NHC)Br], se llevó a cabo la reacción estequiométrica 1:1 con CuBr. Posteriormente se intentaron las reacciones de 2 equivalentes de la α -DIM con uno de CuBr, y de un equivalente de la α -DIM con uno de [Cu(PR₃)₃]NO₃ (donde R= Ph, Me). Los resultados obtenidos hasta el momento, no nos permiten identificar los compuestos de manera inequívoca. Cabe mencionar, que en el espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz) de los productos de la reacción de la α -DIM con [Cu(PR₃)₃]NO₃, se observan señales anchas, posiblemente por la disociación de la fosfina.



Esquema 2. Reacciones de la α -DIM con diversas especies de Cu(I).

Por otro lado, cuando se trata la sal del carbeno NHC con un equivalente de n-BuLi y un equivalente de CuBr, se obtiene una mezcla de los complejos de cobre, [Cu(NHC)Cl] y [Cu(NHC)Br]. Cabe señalar que estos compuestos ya están descritos en la bibliografía [11]. Es probable que la formación del complejo con cloro se produzca por el intercambio del halógeno entre la sal de LiCl, que se forma en la desprotonación del compuesto de partida, con el complejo [Cu(NHC)Br]. Con objeto de ensayar la posibilidad de la formación de especies de Cu(0), se realizó la reacción de esta mezcla de complejos de Cu(I) con sodio metálico, en THF seco bajo atmósfera de nitrógeno. De los resultados obtenidos hasta el momento, se encontró que el carbeno de cobre con cloro no reacciona, mientras que el otro producto que se obtiene no se ha podido caracterizar.



Esquema 3. Síntesis de complejos de Cu(I) conteniendo un ligante NHC.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron complejos de cobre en estado de oxidación I, conteniendo como ligantes ya sea un derivado de α -diimina, o bien un derivado carbeno N-heterociclo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las SEP "Integración de Redes Temáticas de Colaboración Académica

2015" por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. (1999) *J. Am. Chem. Soc.* 113, 361.
- [2] Recent reviews of N-heterocyclic carbenes, see: (a) Marion, N.; Nolan, S. P. (2008) *Chem. Soc. Rev.* 37, 1776. (b) W€urtz, S.; Glorius, F. (2008) *Acc. Chem. Res.* 41, 1523. (c) Cavell, K. (2008) *Dalton Trans.* 6676. (d) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. (2009) *Chem. Rev.* 109, 3445. (e) Dr€oge, T.; Glorius, F. (2010) *Angew. Chem., Int. Ed.* 49, 6940. (f) John, A.; Ghosh, P. (2010) *Dalton Trans.* 7183. (g) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. (2010) *Angew. Chem., Int. Ed.* 49, 8810. (h) Kirmse, W. (2010) *Angew. Chem., Int. Ed.* 49, 8798. (i) *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*; Cazin, C. S. J., Ed.; Springer: Dordrecht, 2010.
- [3] (a) Aldeco-Perez, E.; Rosenthal, A. J.; Donnadiu, B.; Parameswaran, P.; Frenking, G.; Bertrand, G. (2009) *Science* 326, 556. (b) Lavallo, V.; Dyker, C. A.; Donnadiu, B.; Bertrand, G. (2008) *Angew. Chem., Int. Ed.* 47, 5411. For reviews of aNHCs, see: (c) Arnold, P. L.; Pearson, S. *Coord. Chem. Rev.* 2007, 596. (d) Albrecht, M. (2008) *Chem. Commun.* 3601.
- [4] H. -W Wanzlick and H. -J Sch€onherr, (1968) *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 7, no. 2, pp. 141–142.
- [5] K. €ofele, (1968) *J. Organomet. Chem.*, 12, 42-43.
- [6] D. Nemcsok, K. Wichmann, and G. Frenking, (2004), *Organometallics*, 23(15), 3640–3646.
- [7] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, and F. Glorius, (2014) *Nature*, vol. 510, no. 7506, pp. 485–496.
- [8] S. Díez-gonzález, E. C. Escudero-adán, J. Benet-buchholz, and D. Edwin, *Organometallics* (2010) pp. 1–13.
- [9] K. Zhang, M. Conda-sheridan, S. Cooke, and J. Louie, (2011) *Organometallics*, vol. 30, no. 1, pp. 2546–2552.
- [10] Lukas Hintermann (2007), *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 3, 22, 1-5.
- [11] Julie Broggi, Silvia Díez-González, Jeffrey L. Petersen, Sabine Berteina-Raboin, Steven P. Nolan, Luigi A. Agrofoglio (2008), *Synthesis*, 1, 141-148.