

ESCORPIONATOS ASIMÉTRICOS: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE IRIDIO

Vega Rivera, Susana Gabriela (1); Serrano Torres, Oracio (2)

¹ [Licenciatura Química, Universidad de Guanajuato] | [sg.vegarivera@ugto.mx]

² [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [oraciosinh@gmail.com]

Resumen

Los polipirazolilboratos (escorpionatos), han sido intensamente empleados desde hace 50 años. Existe la evidencia de que estos ligandos pueden actuar en las reacciones químicas que experimentan sus compuestos, influenciando su reactividad mediante cambios temporales de denticidad. Además, por su demanda estérica, en la formación de compuestos con metales como el Iridio. Se realizó la síntesis de un ligando voluminoso de pirazol, el hidro-pirazol [3-mesitil-5-fenil-2H-pirazol], mediante la reacción de chalcona e hidracina con ácido acético en reflujo a 100°C, 24 horas. Utilizando RMN de ¹H y ¹³C para su caracterización se comprueba así la obtención del ligando buscado.

Abstract

The polypyrazolylborates (scorpionates) have been heavily used for 50 years. Exists evidence that these ligands can act on the chemical reactions that their compounds undergo, influencing their reactivity through temporary changes of denticity. It's for the binder's steric demand in the formation of compounds with metals like Iridium, we synthesis the hydro-pyrazol [3-mesityl-5-phenyl-2H-pyrazol] by reaction with chalcone and hydrazine with acetic acid at reflux (100°C), during 24 hours. Finally the compound was characterized by ¹H y ¹³C RMN spectroscopy.

Palabras Clave

Pirazol; Ligante; Escorpionatos; Organometálica.

INTRODUCCIÓN

La síntesis y caracterización de ligandos de tipo polipirazolilboratos, también denominados escorpionatos, fue reportada hace cincuenta y un años, por Trofimenko en 1966. [1] Han sido intensamente empleados en Química de Coordinación, en Organometálica y en Bioinorgánica. Existe la evidencia de que estos ligandos pueden actuar en las reacciones químicas que experimentan sus compuestos, influenciando su reactividad mediante cambios temporales de denticidad. [2] Los ligandos pirazoles contienen átomos de hidrógeno muy ácidos permitiendo la desprotonación y la formación de complejos metálicos. [3] La denticidad de los pirazoles puede extenderse mediante la preparación de bis- y tris (2-pirazolil) boronatos (escorpionatos) [4]. En este trabajo se llevará a cabo la síntesis y caracterización de ligando voluminoso de pirazol (ver imagen 1) para la posterior utilización de la formación de escorpionatos asimétricos. El uso de ligandos voluminosos, por su demanda estérica, permitirá emplearlos en la síntesis de complejos como el Iridio.

Tabla 1: material y reactivos utilizados.

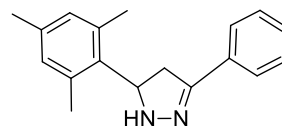


Imagen 1: ligando voluminoso, hidro-pirazol [3-mesitil-5-fenil-2H-pirazol].

Además, se realizó la síntesis del material de partida, la trimetilacetofenona, para llevar a cabo la obtención de la chalcona, que es utilizada como reactivo principal en la reacción de síntesis del pirazol voluminoso (imagen 2).

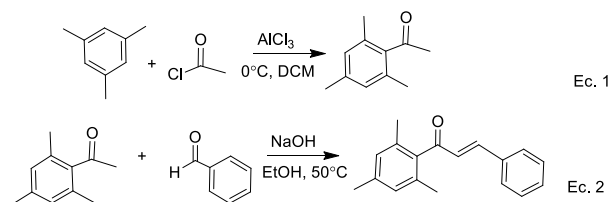


Imagen 2: Ec.1 Reacción de síntesis de Acetilmesitileno; Ec.2 Reacción de síntesis de chalcona.

MATERIALES Y MÉTODOS

En la primera reacción, que corresponde a la Ec.1 (ver imagen 2) se adicionaron 50 ml de DCM al matraz bola que contiene al Mesitileno (20 g), en un baño de hielo. Luego 1 equivalente de AlCl_3 , dejando en agitación por 10 min., seguido se adiciona 1.05 equivalentes de cloruro de acetilo, gota a gota, mediante un embudo de liberación de presión, con agitación constante por 48 hrs. Concluida la reacción se midió pH y debido a que era ácido ($\text{pH}=1$), se adicionaron 100 ml de NH_4OH (al 25%) llegando a pH neutro ($\text{pH}=7$). Finalmente se lleva a cabo extracción del compuesto con 5 porciones (10 ml) de hexano. Y se lleva a evaporación para eliminar el disolvente del compuesto de interés.

Con 3 ml del producto obtenido anteriormente colocados en un matraz bola, se añaden 30 ml de EtOH, enseguida se adiciona benzaldehído en relación 1:1 con respecto a la trimetilacetofenona y, finalmente 1.3 equivalentes de NaOH en solución (20 ml), gota a gota. Calentando la

Material	Reactivos
1. Matraz bola (100ml)	1. Mesitileno
2. Probeta (50 ml)	2. AlCl_3
3. Pipeta (1 ml)	3. CH_3COCl
4. Agitador magnético	4. Trimetilacetofenona
5. Parrilla de calentamiento	5. Benzaldehído
6. Condensador	6. NaOH
7. Pinzas sujetadoras	7. Hidracina hidratada
8. Balanza	8. Ácido acético
9. Espátula	9. Etanol
10. Embudo de separación	10. Diclorometano
11. Embudo de liberación de presión	11. Agua destilada
12. Matraz Erlenmeyer	12. Sulfato de calcio
13. Vasos de precipitado	13. DDQ
14. Termómetro	14. FeCl_3

reacción a 50°C con agitación constante, durante 24 horas. Concluida la reacción se llevó a cabo extracción del compuesto con 5 porciones (10 ml) de DCM. De la fracción de DCM se elimina residuos acuosos con CaSO₄, para después filtrar por gravedad y finalmente se utilizó rota vapor, obteniendo nuestro producto sin disolvente.

Al producir la chalcona (20 mmol) [1-mesitil-3-fenilprop-2-en-1-ona] (ver Ec.2 en imagen 2), colectada en un matraz bola, se prosiguió a la síntesis del pirazol, añadiéndole 10 ml de etanol, luego 0.1 ml de ácido acético, agitando a temperatura ambiente. Por último, se agregan gota a gota 1.3 equivalentes de hidracina hidratada, continuando la agitación en reflujo a 100°C, durante 24 horas. Al término del tiempo de reacción se realizó extracción con 5 porciones de diclorometano, secando posteriormente, la fracción de DCM, con CaSO₄. Finalmente se filtra por gravedad y se utilizó rota vapor, obteniendo nuestro producto sin disolvente.

El compuesto obtenido como ligando voluminoso de pirazol se utilizó en reacciones con DDQ [2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona], CH₂Cl₂ (DCM) y FeCl₃, buscando la desprotonación del carbono unido al Mesitileno, la unión o acoplamiento de dos pirazoles mediante un metileno (pz-CH₂-pz) y la formación hipotética de un pirazol con un hierro unido a uno de los nitrógenos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El compuesto de trimetilacetofenona sintetizado se presenta en estado líquido con coloración café oscuro. Se realizó una cromatografía en capa fina, con dicho producto obtenido después de la extracción, comparandolo con reactivo 2,4,6-trimetilacetofenona que se tenía en inventario (imagen 3).

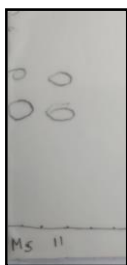


Imagen 3: Cromatografía de capa fina, reactivo de inventario 2,4,6-trimetilacetofenona marcado como (Ms); compuesto sintetizado marcado como 11.

El producto Chalcona [1-mesitil-3-fenilprop-2-en-1-ona] se observa como

una solución color amarillo-café claro. En la imagen 4 se presenta el espectro de RMN de ¹H (500 MHz) utilizando cloroformo deuterado como disolvente, donde los desplazamientos correspondientes a los protones aromáticos se encuentran entre δ=7.39-7.53 ppm, y para el caso de los dobletes que representan a los hidrógenos de los metinos del doble enlace se hallan a δ=7.24-7.21 y δ=6.96-6.92 ppm.

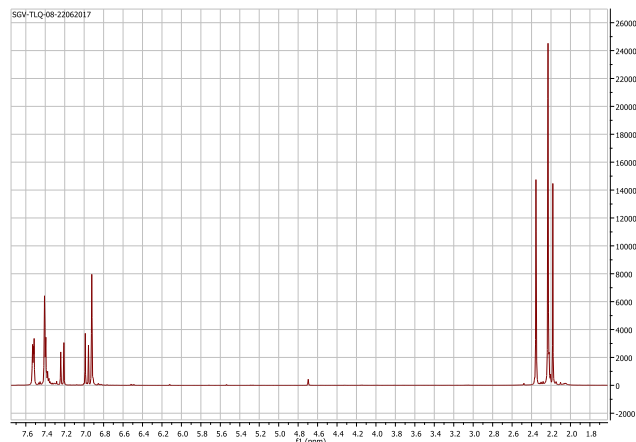


Imagen 4: Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz) para el compuesto sintetizado en la Ec.2 [1-mesitil-3-fenilprop-2-en-1-ona], chalcona.

Al sintetizar el compuesto de ligante voluminoso de pirazol según la reacción mostrada en la imagen 5, el compuesto hidro-pirazol, [3-mesitil-5-fenil-2H-pirazol], se observa como solución color guinda (rojo ladrillo/oscur). El cual se caracterizó mediante RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz), según la imagen 6, se observan señales características de acoplamiento de protones en un sistema hidro-pirazol como un triplete a δ=5.02-4.98 (t, 1H) ppm, y dos cuadrupletes, uno a δ=3.33-3.27 (c, 1H) ppm y el otro a δ= 2.92-2.87 (c, 1H) ppm. Se corrobora la estructura con el espectro de RMN de ¹³C, con la presencia del desplazamiento del carbono metilénico a δ=45.96 ppm, confirmándose mediante experimento de RMN DEPT. Se determina la ausencia del carbono carbonílico que presenta el reactivo de partida (chalcona).

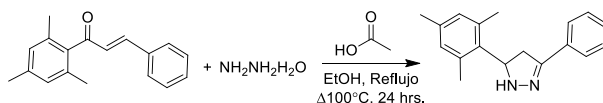


Imagen 5: Reacción de síntesis del compuesto [3-mesitil-5-fenil-2H-pirazol], ligante voluminoso de pirazol.

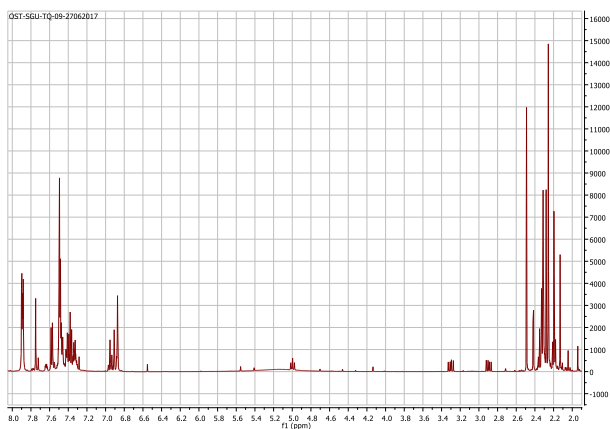


Imagen 6: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) para el compuesto sintetizado como ligante voluminoso de pirazol [3-mesitil-5-fenil-2H-pirazol].

CONCLUSIONES

Mediante el trabajo realizado se obtuvo la síntesis y caracterización del compuesto, ligante voluminoso hidro-pirazol, [3-mesitil-5-fenil-2H-pirazol]. Dicho ligante es de importancia en la elaboración de escorpionatos, empleados en la síntesis de complejos metálicos.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a nuestra institución, Universidad de Guanajuato, por el apoyo brindado para mi estancia de verano 2017. Quedando muy agradecida con el Dr. Oracio Serrano T., por su apreciable apoyo, paciencia y enseñanzas. Así mismo, a mis compañeros con quien compartí tiempo en laboratorio.

REFERENCIAS

- [1] S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 1842–1844.
- [2] S. Trofimenko, Chem. Rev. 1993, 93, 943.
- [3] J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin, X.-M. Chen, Chem. Rev. 2012,

[4] C. Pettinari, Scorpionates II: Chelating Borate Ligands, Imperial Collage Press, London, 2008.