

# COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE NÍQUEL y PALADIO CON UNA BASE DE SCHIFF NO<sub>2</sub>-DONADORA

López Pérez Jennifer Isabel (1)\*\*, Cano Barrera André Omar (2)\*\*, Sosa Vergara Elvia T. (1), Cano Martínez Francisco (2), Alvarado Monzón José C. (3), Cristóbal Crispín S. (3), López Jorge A. (3)\*

1 [Escuela del Nivel Medio Superior de Guanajuato, Universidad de Guanajuato]

2 [Escuela del Nivel Medio Superior de Salvatierra, Universidad de Guanajuato]

3 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato. Email: [albinol@ugto.mx](mailto:albinol@ugto.mx)]

\*\* Ambos estudiantes participaron por igual en el desarrollo de este trabajo]

## Resumen

Se describe la síntesis y la caracterización parcial de complejos de paladio y níquel conteniendo el ligante base de Schiff N,O,O-donador, 4-(furan-2-ilmetilamino)pent-3-en-2-ona. Los datos obtenidos hasta el momento, sugieren que el complejo de níquel es paramagnético, posiblemente con una geometría tetraédrica, o bien, en equilibrio geométrico tetraedro-plano cuadrado; mientras que el complejo de paladio es muy inestable y descompone rápidamente a paladio metálico, con la concomitante formación de un compuesto orgánico.

## Abstract

Synthesis and partial characterization of palladium and nickel complexes containing the Schiff base ligand NOO-donor, 4- (furan-2-ylmethylamino) pent-3-en-2-one, is described. The results obtained to the date suggest that nickel compound is paramagnetic, perhaps with a tetrahedral geometry rearrangement or in tetrahedral-square planar equilibrium; while the palladium complex is very unstable and rapidly decomposes to palladium metal, with the concomitant formation of an organic compound.

### Palabras Clave

Paladio, níquel, complejos, Bases de Schiff

## INTRODUCCIÓN

La historia de los ligantes denominados acetilacetatos, **Acac**, se remonta a muchos años atrás, con el estudio de complejos de coordinación de los elementos de transición. Posteriormente su estudio se extendió con prácticamente todos los elementos estables de la tabla periódica. Los compuestos de tipo **Acac** y sus análogos son ligantes ubicuos que han sido muy utilizados en Química de coordinación. Una manera de obtener una variedad de ligantes de este tipo es a través del cambio de los grupos metilo por otros grupos como fenilos o fluorometilos, por citar algunos. Esto contribuye a modificar principalmente las características electrónicas sobre los metales. Un aspecto más sustancial se lleva a cabo mediante la sustitución de uno o de los dos átomos de oxígeno por nitrógeno, lo que ha traído consigo la síntesis de los ligantes N-acetilacetatos (**AcNac**) y N, N'-acetilacetatos (**NacNac**) [1-3].

En las últimas dos décadas se ha prestado considerable atención al diseño de ligantes híbridos que contengan al menos dos tipos de funcionalidades químicas distintas [4]. Así, se han desarrollado ligantes con átomos donadores duros como el caso de los AcNac (acetil-N-acetonatos), sistemas que combinan donadores duros y blandos como los AcPac [5], entre otros; sin embargo, la química de los ligantes  $\beta$ -tiocetoiminatos, SacNac, es escasa [6]. Recientemente en nuestro grupo de investigación hemos reportado la síntesis y la caracterización de complejos que contienen ligantes bidentados SacNac [7]. Por otra parte, la introducción de iones metálicos en un sistema biológico ha demostrado ser útil para el tratamiento y el diagnóstico de enfermedades; este campo de conocimiento le pertenece a la Química Inorgánica Medicinal [8]. En este sentido, el uso de fármacos basados en metales ha tomado importancia para los investigadores desde el descubrimiento de las propiedades contra el cáncer del cisplatino por Rosenberg en la década de los 60 [9]. En la presente investigación, se reporta la síntesis y caracterización de nuevos complejos con potencial aplicación en Bioinorgánica, que contienen ligantes tridentados tipo SacNac.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos y disolventes utilizados para la presente investigación fueron de la marca SIGMA-ALDRICH o KEM, se usaron sin previa purificación. Los disolventes Et<sub>2</sub>O, THF, Éter de petróleo, y Tolueno se secaron con sodio metálico y se empleó benzofenona como indicador en los dos primeros. El CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se secó con hidruro de calcio. Algunas reacciones se llevaron a cabo bajo nitrógeno utilizando la técnica Schlenk. Los espectros de IR se registraron en un equipo con Transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 con óptica sellada y desecada. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P, así como los espectros bidimensionales COSY, NOESY, HMBC y HSQC, se registraron en un equipo Bruker de 500 MHz en CDCl<sub>3</sub> o C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Las señales son abreviadas de la siguiente manera: s= singulete; d= doblete; t=triplete, h= heptuplete; m= multiplete.

*Síntesis del Ligante LH, LH= ((C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)CH<sub>2</sub>N=C(CH<sub>3</sub>)CHC(CH<sub>3</sub>)C=O). Se utilizó una técnica alterna descrita por Adenitah M. y col. [10]. En un matraz balón se coloca 15 mmol de Acetilacetona (**acac**) (1.5 g), 10 mmol (0.97 g) de 2 furfúrilmetanoamina, 30 mg de ácido paratoluensulfónico y 50 ml de Etanol. La mezcla de reacción se puso en reflujo y agitación constante durante 2 horas. Después de este tiempo se evaporó el disolvente hasta sequedad, obteniendo un aceite de color amarillo. Se obtuvieron 1.38 gr de producto (77 %). RMN de <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 10.98 (sa, 1H, NH), 7.35 (1H, dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 1.86, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub>= 0.59), 6.31 (1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 3.37, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub>=2.00), 6.20 (1H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 3.29, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub>=0.55), 5.03 (s, 1H, NC-CH-CO), 4.40 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 6.02), 2.01 (3H, CH<sub>3</sub>CO), 2.00 (3H, CH<sub>3</sub>CN). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 18.73 (CH<sub>3</sub>CN), 28.91 (CH<sub>3</sub>CO), 40.06 (CH<sub>2</sub>), 96.12 (OC-CH-CN), 107.13 (CH), 110.38 (CH), 142.34 (CH), 151.26 (C<sub>q</sub>), 162.55 (C=N), 195.58 (C=O).*

Síntesis del compuesto **1**, [NiL(Cl)].

En un matraz Schlenk se coloca 0.5 mmol (90 mg) de LH, 0.6 mmol (30 mg) de NaOMe en 20 ml de THF. La reacción se deja durante 15 minutos a la

temperatura ambiente y posteriormente se le adiciona 0.5 mmol (140 mg) de  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ . La reacción se deja durante dos horas en agitación constante y a la temperatura ambiente, tiempo durante el cual se observa un cambio en la coloración a rojo claro. Posteriormente se filtra, se evapora hasta sequedad y se cristaliza en  $\text{Et}_2\text{O}$  a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , obteniéndose cristales de color rojo. 73 % (201 mg) de rendimiento

#### Reacción de **L1H** con $\text{PdCl}_2(\text{L}_n)$ .

En un matraz Schlenk se coloca 0.5 mmol (90 mg) de **L1H**, 0.6 mmol (24 mg) de NaOH en 20 ml de EtOH. La reacción se deja durante 15 minutos a la temperatura ambiente y posteriormente se le adiciona 0.5 mmol (143 mg) de  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ . La reacción se deja durante dos horas en agitación constante y a la temperatura ambiente, tiempo durante el cual se observan varios cambios en la reacción. Primero el cambio de coloración a naranja-rosado y luego se torna más oscuro hasta café, además de la aparición de paladio metálico. Posteriormente se filtra, se evapora hasta sequedad y se registra el espectro de RMN.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La ruta alterna que utilizamos para la síntesis del ligante base de Schiff  $\text{NO}_2$ -donador, 4-(furan-2-ilmetilamino)pent-3-en-2-ona, **LH**, fue adecuada y nos permitió obtener el compuesto puro para así caracterizarlo completamente por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , COSY, HSQC y HMBC, ya que Adenitah M. y col. solo dan los desplazamientos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . En la figura 1 se muestra el espectro de RMN de HMBC ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz), donde se aprecian los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en eje horizontal y vertical, respectivamente. Por su parte, el espectro de HMBC nos permitió la asignación inequívoca de los metilos del fragmento acac. Así, se puede observar que los protones metílicos que se hallan a campo más alto,  $\delta = 2.00$  (s, 3H) tienen correlación tanto con el carbono del grupo metilénico, como con el carbono del grupo carbonilo, por lo que éstos se asignan al metilo que se encuentra unido al grupo  $\text{C}=\text{N}$ . Por otro lado, los protones metílicos a  $\delta = 2.01$  tienen correlación con el carbono metínico y con el carbono del grupo carbonilo.

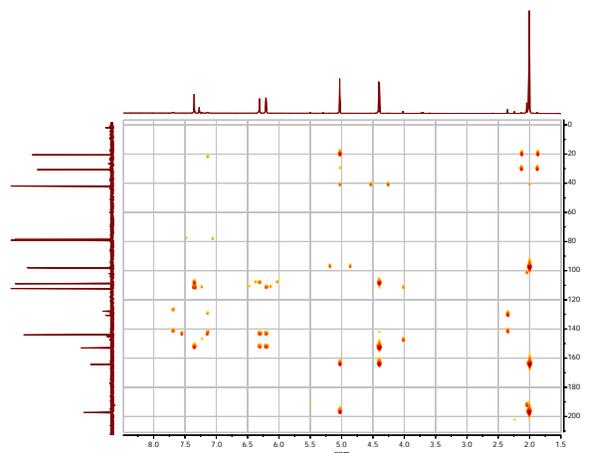
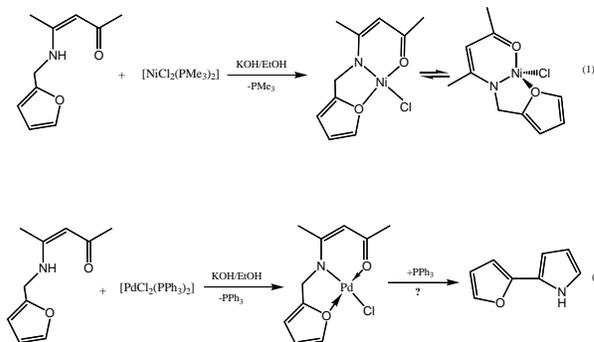


Figura 1: Espectro HSQC ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del Ligante L.

Cuando el ligante **LH** se trata con un equivalente de  $[\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$  en presencia de una base como el hidróxido de sodio utilizando etanol como disolvente, o bien, metóxido de sodio en  $\text{Et}_2\text{O}$  (Esquema 1, Ec. 1), conduce con buenos rendimientos a un compuesto de color rojo, el cual se pudo cristalizar en  $\text{Et}_2\text{O}$ .



Esquema 1: Reactividad de LH con paladio y níquel.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz), ver figura 2, muestra señales anchas, las cuales son características para un compuesto paramagnético. Sin embargo, la presencia de señales agudas, sugiere la existencia de un equilibrio geométrico entre una estructura plano cuadrada (diamagnética) con una estructura tetraédrica (paramagnética). Para demostrar lo anterior, es necesario realizar un experimento de RMN a temperatura variable, lo cual queda fuera del objetivo del verano de investigación.

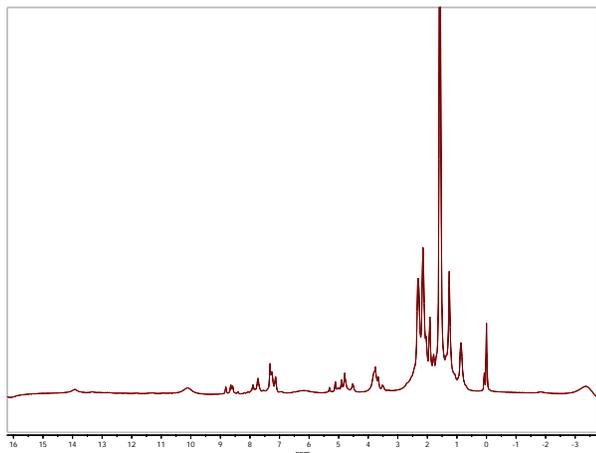


Figura 2: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) del compuesto  $[\text{NiLCl}]$ .

Por otro lado, se estudió la reactividad de este ligante con diversos reactivos de partida de Pd(II) (Esquema 2, Ec. 2). Así, cuando la reacción se lleva a cabo con cantidades estequiométricas de **LH** con  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  en presencia o en ausencia de base, a temperatura ambiente o en reflujo, conduce a descomposición del compuesto, ya que se observa la formación de paladio metálico. Lo mismo ocurre cuando el reactivo de partida es  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . La descomposición es menos lenta a la temperatura ambiente utilizando el reactivo de fosfina. Bajo estas condiciones, al cabo de dos horas de reacción se observa el cambio de coloración de la mezcla de reacción de amarillo a naranja. Sin embargo, la evolución continúa hasta observarse la descomposición a paladio metálico. Con objeto de determinar la posible influencia del coligando en la reacción, cod o  $\text{PPh}_3$ , se llevó a cabo la reacción entre el ligante **LH** con un equivalente de  $\text{PdCl}_2$ , en etanol a reflujo durante una hora. Los resultados preliminares sugieren que el coligante tiene una influencia sobre la estabilidad del compuesto.

## CONCLUSIONES

Se sintetizó un ligante tridentado  $\text{NO}_2$ -donador y se prepararon dos nuevos complejos, uno de paladio y otro de níquel. Los datos preliminares sugieren que el complejo de paladio es muy inestable en presencia de la fosfina, y

descompone rápidamente. La caracterización parcial del complejo de níquel muestra que en disolución es paramagnético; algunas de las señales en RMN de  $^1\text{H}$  son anchas sugiriendo un posible equilibrio geométrico plano cuadrado tetraedro.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Guanajuato y a la SEP "Integración de Redes Temáticas de Colaboración Académica 2015", por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] (a) Mindiola, D. J. (2009). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 6198. (b) Cramer, C. J., Tolman, W. B. (2007). *Acc. Chem. Res.* 40, 601.
- [2] Mindiola, D. J. (2006). *Acc. Chem. Res.* 39, 813.
- [3] Corbin, J. L. (1974). *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* 4, 347-354
- [4] Balder A. and Linder E., (1991). *Coord. Chem. Rev.*, 108, 27.
- [5] Sasamori, T., Matsumoto, T., Takeda N., and Tokitoh, N. (2007). *Organometallics*, 26, 3621–3623.
- [6] (a) Zharkova G. I. and Baidina I. A. (2009). *Russ. J. Coord. Chem.*, 35, 36–41. (b) Jones, D., Cavell K. and Keim W. (1999). *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 138, 37–52.
- [7] Ruiz Plaza, D.; Alvarado-Monzón, J. C.; Andreu de Riquer, G. A.; González-García, G.; Höpfl, H.; de León-Rodríguez, L. M.; López, J. A. (2016). *Eur. J. Inorg. Chem.* 3, 874–879.
- [8] In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, R.B. King, (2011). John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, UK; Chap 1, pp 1-10.
- [9] Rosenberg, B., L. Van Camp, J.E. Trosko, V.H. Mansour, (1969). *Nature*, 222, 385.
- [10] Dhiman, K., Adinath, M., Alakananda, H., (2008) *Chinese Journal of Chemistry*, 26, 1545-1548.