

COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN CON LIGANTES TRIDENTADOS SNO- Y SNS- DONADORES

Quintero Rendón Felipe de Jesús (1), Elvia Tomasa Sosa Vergara (2), López Jiménez Jorge Albino (3)

1 [Licenciatura en Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato] | [fdj.quinterorendon@ugto.mx]

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

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

Resumen

En química inorgánica, el diseño de ligantes es un área de mucho interés. En particular, el cambio de átomos duros por blandos ha sido extensamente estudiado. Pero a pesar de ello, ligantes con átomos de azufre derivados de AcAc, han sido poco desarrollados. En este trabajo se presentan los resultados preliminares de la síntesis y caracterización de dos ligantes tridentados SON- y SNS- donadores. Además de su reacción, como mezcla 1:1 de ellos, con especies de Cu(I) y Zn(II).

Abstract

Ligand design is an area of great interest in Inorganic chemistry. Particularly, the change from hard atoms by soft atoms has been extensively studied. But nevertheless, ligands with sulfur atoms derived from AcAc compounds have been poorly developed. In this paper, we present the preliminary results of the synthesis and characterization of two tridentate ligands containing SON- and SNS- donor atoms. Furthermore, reactions of this ligands, as a 1: 1 mixture of them, with species of Cu (I) and Zn (II).

Palabras Clave

Complejos; Zinc; Cobre; base de Schiff.

INTRODUCCIÓN

Los complejos metálicos con ligantes bases de Schiff son muy importantes para los químicos inorgánicos, ya que tienen aplicación en diversas áreas, como lo son: el diseño molecular de compuestos ferromagnéticos, las aplicaciones en el modelaje biológico, catálisis y en cristales líquidos [1]. Son innumerables las cantidades de artículos que hay en la literatura científica que describen la química de los complejos metálicos de las bases de Schiff conteniendo 2, 3, 4, 5 o 6 átomos donadores [2]. Los ligantes tridentados bases de Schiff SNO y SNS donadores, han sido frecuentemente utilizados para mimetizar algunas metaloenzimas [3].

El desarrollo de los ligantes β -dicetonatos (AcAc) y β -diiminatos (NacNac) es un hito en los campos de la química de coordinación y de la química organometálica, dado que desde su descubrimiento han sido utilizados para la formación de un número amplio de complejos, los cuales, a su vez, se han empleado en todas las áreas de la química. Pero a pesar de su gran similitud, los ligantes NacNac tienen una ventaja sobre sus análogos Acac, debido tanto a las propiedades estéricas, como a las electrónicas, las cuales pueden ajustarse fácilmente. Lo anterior es esencial para la estabilización de complejos que exhiben propiedades fotoquímicas, estados de oxidación poco comunes, números de coordinación raros, geometrías, enlaces y reactividades inusuales [4]. Estas características, de cambiar la dureza/blandura de los átomos donadores X, Y en los ligantes, nos ha inspirado al desarrollo de nuevas especies de ligantes bi-, tri- o multidentados, derivados de los Acac, los cuales contengan al menos, un átomo de azufre como átomo donador blando [5].

Este trabajo está enfocado en la síntesis de un nuevo ligante tridentado de tipo SacNac, el cual posee tres sitios de coordinación. Así como su potencial uso para la formación de complejos con metales del primer periodo de transición. A su vez, este trabajo forma parte de un proyecto más amplio, el cual tiene por objetivo: i) establecer una metodología sencilla para sintetizar una nueva familia de ligantes SacNac, ii) obtener los complejos con Cu(I), Ni(II) y Co(II) soportados por

los nuevos ligantes y iii) finalmente, la tercera etapa consistirá en estudiar los complejos como precursores catalíticos en reacciones de cicloadición azida-alquinos y en la reacción de Heck.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos y disolventes utilizados fueron marca Sigma–Aldrich y KEM, y fueron 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. 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 3-((2-(tiometil)phenil)imino)-1-fenilbutan-1-ona [Ligante tipo AcNac (L₁H)]

En un matraz bola equipado con agitador magnético se carga 20 mmol de 1-fenilbutano-1,3-diona (3.24 g), 20 mmol de 2-(tiometil)aniline (2.5 ml), 0.25 mmol de ácido p-toluensulfónico (50.0 mg) y se disuelven en 50 mL de etanol. La mezcla de reacción se agita y se calienta a reflujo durante un periodo de 24 h. Después de este tiempo, se concentra en rotavapor y se recristaliza con etanol y enfriando. El sólido en suspensión se filtra en vacío. Se obtiene un sólido cristalino de color amarillo. Rendimiento= 85%. Los datos de RMN coinciden con los reportados en la bibliografía [7]. RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): δ = 12.84 (s, 1H, -OH), 7.97 – 7.93 (m, 2H, H^{Ar}), 7.48 – 7.43 (m, 2H, H^{Ar}), 7.42 (q, J = 0.9 Hz, 1H, H^{Ar}), 7.28 – 7.25 (m, 3H,

H^{Ar}), 7.19 – 7.13 (m, 2H, H^{Ar}), 5.95 (s, 1H,CH), 2.45 (s, 3H, -SMe), 2.03 (s, 3H, Me), 1.58 (s, H₂O).

Síntesis de 3-((2-(tiometil)phenil)imino)-1-fenilbutan-1-tiona [Ligante tipo SacNac (L₂H)][6].

En un matraz Schlenck se carga 10 mmol (2.83g) de L₁H y 5 mmol (2.02 g) del reactivo de Lawesson. El matraz se desoxigena y se deja bajo atmosfera de nitrógeno. Se adiciona, bajo nitrógeno, 20 ml de CH₂Cl₂ seco, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 35 °C y se mantiene en agitación constante durante 30 minutos. El final de reacción se comprueba con CCF y el crudo de reacción se purifica mediante cromatografía en columna, Hexanos/Et₂O 9.5/0.5. Finalmente, las fracciones con el ligante se concentran y el ligante cristaliza. Se obtiene cristales de color rojo. Rendimiento mayor al 65 %. RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) δ = 15.62 (s, 1H, -SH), 7.82 – 7.76 (m, 2H, H^{Ar}), 7.39 – 7.33 (m, 4H, H^{Ar}), 7.30 (dd, J = 8.0, 1.4 Hz, 1H, H^{Ar}), 7.24 – 7.18 (m, 2H, H^{Ar}), 6.75 (s, 1H,CH), 2.47 (s, 3H,SMe), 2.09 (s, 3H,Me), 1.56 (s, H₂O).

Reacción de L₁H y L₂H con [Cu(PPh₃)₃]NO₃.

En un tubo Schlenck equipado con agitador magnético se coloca 0.5 mmol (145 mg) de L₁H, 0.5 mmol (145 mg) de L₂H y 0.5 mmol de [Cu(PPh₃)₃]NO₃. El tubo se desoxigena y se deja bajo atmosfera de nitrógeno. Se adicionan 20 ml de CH₂Cl₂ seco y 0.75 mmol de Et₃N. La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente y se monitorea mediante CCF la formación del complejo.

Reacción L₁H y L₂H con [Cu(PMe₃)₃]NO₃.

En un tubo Schlenck equipado con agitador magnético se coloca 0.5 mmol (145 mg) de L₁H, 0.5 mmol (145 mg) de L₂H y 0.5 mmol (177 mg) de [Cu(PMe₃)₃]NO₃. El tubo se desoxigena y se deja bajo atmosfera de nitrógeno. Se adiciona 20 ml de CH₂Cl₂ seco y 0.75 mmol de Et₃N. La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente y se monitorea mediante CCF la formación del

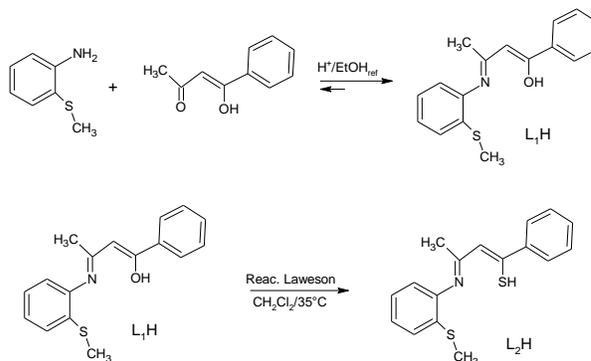
complejo. El producto se lleva a sequedad y se cristaliza de una mezcla de CH₂Cl₂/Et₂O.

Reacción de los ligantes L₁H y L₂H con Zn(OTf).

En un tubo Schlenck equipado con agitador magnético se coloca 0.5 mmol (145 mg) de L₁H, 0.5 mmol (145 mg) de L₂H y 0.5 mmol (181 mg) de [Zn(CF₃SO₃)₂]. El tubo se desoxigena y se deja bajo atmosfera de nitrógeno. Se adiciona, 20 ml de EtOH y 0.75 mmol de Et₃N. La mezcla se mantiene en agitación a la temperatura ambiente durante cuatro horas. Después de este tiempo se deja en la nevera toda la noche, obteniéndose un precipitado de color amarillo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de condensación entre la benzoiacetona y la 2-tioanilina, en etanol utilizando el ácido p-toluensulfónico como catalizador, conduce con buenos rendimientos al ligante tridentado S,N,O-donador tipo AcNac L₁H, Esquema 1. A partir de éste, es posible obtener el ligante S,N,S-donador, mediante el intercambio del átomo de oxígeno por uno de azufre, utilizando el reactivo de Lawesson.



Esquema 1.- Síntesis de los ligantes tipo AcNac (L₁H) y SacNac (L₂H).

La caracterización de L₁H se llevó a cabo mediante la comparación del espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz) con el reportado en la bibliografía [7], en la Figura 1 se recoge el

espectro. Por su parte, la caracterización del nuevo ligante L₂H se llevó a cabo mediante RMN, y en la Figura 2 se muestra el espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz).

La principal diferencia que se observa en RMN entre ambos espectros, son los desplazamientos que sufren el protón enólico de 12.83 ppm para L₁H a 15.63 del tiol para L₂H, y de los protones metínicos 5.95 y 6.73 ppm para L₁H y L₂H, respectivamente.

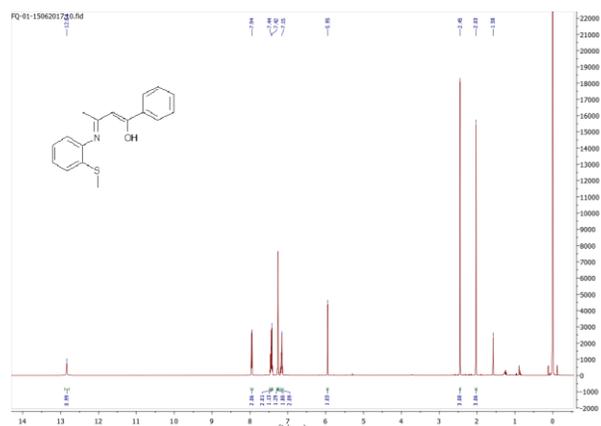


Figura 1: Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz) del Ligante tridentado S,N,O-donador tipo AcNac, L₁H.

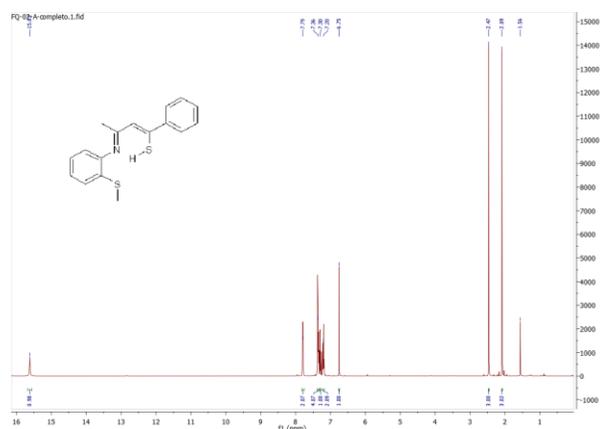
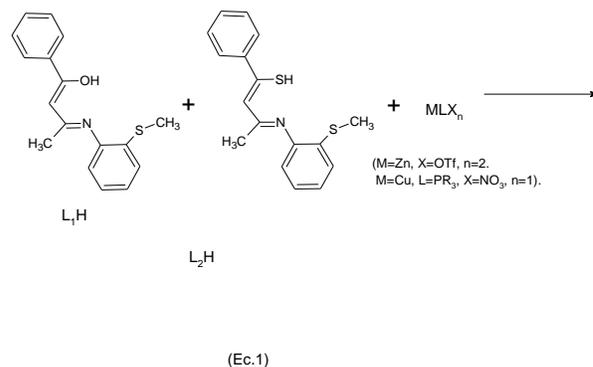


Figura 2: Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz) del Ligante tridentado S,N,S-donador tipo SacNac, L₂H.

Con el objeto de ver la posibilidad de obtener complejos heterolépticos, además de determinar

cuál de los dos ligantes es más reactivo, bajo las mismas condiciones, se llevaron a cabo reacciones de mezclas 1:1 de L₁H:L₂H con medio equivalente de especies de Cu(I) o Zn(II), Esquema 2.



Esquema 2: Reacción de los ligandos AcNac y SacNac con especies de Cu(I) o Zn(II)

De los resultados preliminares obtenidos hasta el momento, se encontró que la reacción de éstos con [Cu(PPh₃)₃NO₃], el ligante L₂H es más reactivo. En la Figura 3 se muestra el espectro de RMN de ¹H en el cual se puede observar la existencia del ligante L₁H libre, mientras que hay una nueva especie. Los datos preliminares no nos han permitido determinar una especie específica, aunque nosotros creemos que es del tipo [Cu(L₂)PPh₃].

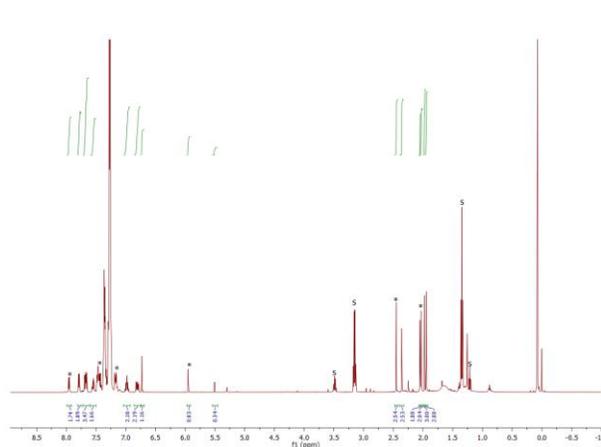


Figura 3: Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz) de la reacción de L₁H y L₂H con [Cu(PPh₃)₃NO₃].

En contraste, la reacción de la mezcla de los ligantes con bis(triflato)de Zinc(II), se conduce de

manera muy diferente. En la Figura 4 se muestra el espectro de RMN de ^1H , en el cual se observa que ya no hay ninguno de los ligantes de partida, es decir, los dos han reaccionado. Los resultados preliminares indican la formación de dos compuestos, muy probable uno es el homoléptico con L_2 , $[\text{Zn}(\text{L}_2)_2]$ mientras que el otro es el heteroléptico con L_2 y L_1 , $[\text{Zn}(\text{L}_1)(\text{L}_2)]$. De estos resultados, también se puede inferir que L_2 es más reactivo que L_1H .

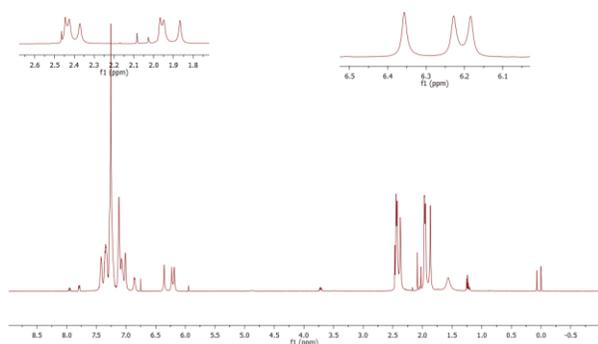


Figura 4: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) de la reacción de L_1H y L_2H con $[\text{ZnOTf}_2]$.

CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de dos ligandos derivados de la 1-fenilbutano-1,3-diona. La estructura propuesta de estos ligandos tridentados tipo AcNac y SacNac, se basa en el análisis de sus espectros de RMN. Se llevaron a cabo reacciones de mezclas de 1:1 de los ligandos L_1H y L_2H con $\text{Cu}(\text{I})$ y $\text{Zn}(\text{II})$, encontrándose que el segundo ligando es más reactivo que el primero.

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.

F.J.Q.R. agradece a la Universidad de Guanajuato y la DAIP por haberle permitido participar en el

verano de investigación y por el apoyo económico otorgado.

REFERENCIAS

- [1] C.O. Rodríguez de Barbarin, N.A. Bailey, D.E. Fenton, Q.-Y. He, (1997) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 161.
- [2] Y.Y. Chen, D.E. Chu, B.D. McKinney, L.J. Willis, S.E. Cummings, (1981) *Inorg. Chem.* 20, 1885.
- [3] S. Kim, J.W. Ginsbach, A. I. Billah, M.A. Siegler, C.D. Moore, E. I. Solomon and K. D. Karkin, (2015) *Journal of American Chemical Society* 136, 8063-8071.
- [4] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, C. J. Calabrese, S. D. Arthur, (1997) *Organometallics* 16, 1514–1516.
- [5] C. C. Roberts, B. R. Barnett, D. B. Green, J. M. Fritsch, (2012) *Organometallics* 31, 4133–4141.
- [6] Plaza, D. R., Alvarado-Monzón, J.C., Andreu de Riquer, G.A., González-García, G., Höpfl H., León-Rodríguez L. M., Albino-López J. (2016) *Synthesis and Characterization of Methyl-Palladium and –Platinum Complexes Supported by N,O- and N,S-Donor Ligands.* *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016, 874–879.
- [7] A. I. Uraeva, V. P. Kurbatov, A. L. Nivorozhkin, L. S. Tyl'chenko, V. G. Vlasenko, L. N. Divaeva, K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, and A. D. Garnovskii, (2002) *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, Vol. 51, No. 10, 1924–1927.