

COMPLEJOS DE Ni, Co, Cu Y Zn CON LIGANTES ACNAC

Dolores Maldonado Yndira(1), Pérez Hernández Andrés Esaú(2), Rodríguez Aguilar Yaret Valeria(3), Sosa-Vergara Elvia T.(3), González García Gerardo (4), López Jorge A. (4).

1 [Facultad de Ing. Química y Textil, Lima, Perú] [ydoloresm@uni.pe]

2 [Escuela del Nivel Medio Superior Centro Histórico de León] [andres8ezau@gmail.com]

3 [Escuela del Nivel Medio Superior de Guanajuato] [yaretva.2108@gmail.com] [elviatsv@yahoo.es]

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

Resumen

Los ligantes Acac y sus derivados AcNac y NacNac han sido muy utilizados para la formación de compuestos de coordinación y organometálicos, con objeto de tener complejos de reactividad adecuada para su uso en catálisis. En este trabajo, informamos sobre los resultados obtenidos en el verano de investigación, correspondientes a la reactividad del ligante 4-{{(2,4,6-trimetilfenil)imino}pentan-2-ona, AcNac con diferentes sales de cobalto, níquel, cobre y zinc. El ligante fue obtenido utilizando una técnica descrita en la bibliografía y caracterizado por comparación del espectro de RMN de ¹H.

Abstract

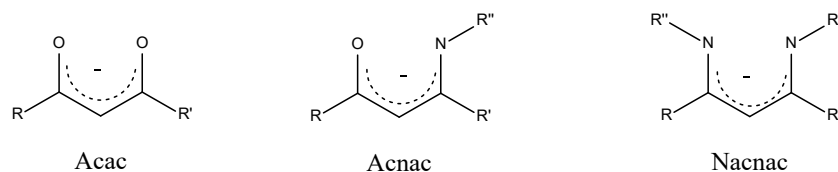
The Acac ligands and their AcNac and NacNac derivatives have been widely used for the formation of coordination and organometallic compounds, in order to have complexes with appropriate reactivity for their use in catalysis. In this work we report the results obtained about the research corresponding to the reactivity of the 4 - {{(2,4,6-trimethylphenyl) imino} pentan-2-one, AcNac ligand with some salts of cobalt, nickel, copper and zinc. The ligand was obtained using a technique described in the literature and characterized by ¹H NMR comparison.

Palabras Clave

Complejos; Ligantes; AcNac.

INTRODUCCIÓN

El diseño de ligandos multidentados cíclicos y acíclicos variando la combinación de átomos donadores y la carga del mismo, se ha vuelto una área de interés para la síntesis de complejos con los metales de transición, lantánidos y elementos del grupo principal [1]. La mayoría de los complejos conteniendo ligandos con átomos donadores nitrógeno y oxígeno, tales como diamidas, amidatos, azamacrociclos, bases de Schiff tetradentadas, porfirinas, ciclopentadienilos funcionalizados, etc. [2]. La atención que han recibido se ha enfocado a catálisis, Bioinorgánica, formación de enlaces C-C, química de coordinación, entre otras [3]. Los compuestos de tipo acetyl acetonato (Acac) y sus análogos son ligandos ubicuos que han sido muy utilizados en Química de coordinación. Una manera de obtener una variedad de ligandos de este tipo es a través del cambio de los grupos metilo por otros grupos como fenilos o fluorometilos, por citar algunos. Esto contribuyó a modificar principalmente las características electrónicas sobre los metales. Una modificación que produjo cambios de mayor relevancia fue mediante la sustitución de uno, o de los dos átomos de oxígeno, por átomos de nitrógeno. Lo anterior, trajo consigo la síntesis de los ligandos N-acetilacetatonatos (AcNac) y N,N'-acetilacetatonatos (NacNac), Esquema 1.



Esquema 1. Representación general de ligandos Acac, AcNac, NacNac.

Los ligandos NacNac, junto con los ligandos Acac representan un hito tanto en química de coordinación como en química Organometálica. Los ligandos NacNac tienen ciertas ventajas sobre los ligandos Acac, debido a que los parámetros estéricos pueden ser ajustados para afinar y sintonizar las propiedades de un ion metálico coordinado, y así estabilizar complejos que presentan propiedades inusuales: fotoquímicas, estados de oxidación, números de coordinación, geometrías, enlaces y reactividades [4]. En las últimas tres décadas se ha prestado especial interés a los ligandos asimétricos X,Y-donadores, especialmente cuando X= átomo duro y Y= átomo blando, lo cual les puede conferir propiedades hemilábiles [5]. Recientemente, los ligandos NacNac se han preparado con objeto de estabilizar iones metálicos en estados de valencia baja y con bajos números de coordinación. Khusniyarov y col. han demostrado teórica y experimentalmente, que los ligandos monaniónicos producen oxidación de un electrón para formar ligandos neutros π -radicales NacNac \cdot cuando se coordinan al ion Ni(II). En estos complejos, el estado de oxidación del ligando tiene solamente una influencia menor sobre las longitudes de enlace intraligando, por lo que son difícilmente detectados por cristalografía de rayos X. Los ligandos cetoiminatos, NacAc también han sido empleados como ligandos con sobrecarga estérica, proporcionando al centro metálico otro tipo de reactividades y aplicaciones, ya que sólo uno de los átomos donadores presenta este efecto. De esta manera, el grupo de Mehn ha reportado la síntesis y la caracterización de complejos tetracoordinados de Fe(II) y Zn(II) de β -cetoiminatos, donde los efectos estéricos distorsionan la estructura tetraédrica ideal [6].

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 Schlenk. 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.

Síntesis del Ligante 4- $\{(2,4,6\text{-trimetilfenil})\text{imino}\}$ pentan-2ona, AcNac.

En un matraz balón bajo un sistema de reflujo se colocaron 5.75 mmol (777 mg) de 2,4,6-trimetilanilina, 11.5 mmol (11.51 g) de acetilacetona y 30 g de ácido p-toluenosulfónico en 50 mL de tolueno. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 1 día. El crudo de reacción se concentró en un evaporador rotatorio hasta obtener un aceite de color naranja. El crudo de reacción se mantuvo a una temperatura de $-4\text{ }^\circ\text{C}$ hasta solidificar; a continuación, se lavó con 10 mL de hexano frío, obteniendo un sólido cristalino de color amarillo con un rendimiento del 80%.

Reacción del ligante AcNac con Cobalto.

En un matraz balón se coloca 109 mg (0.5 mmol) del ligante AcNac, 119 mg (0.25 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 34 mg (0.60 mmol) de KOH en 20 mL de EtOH. La mezcla de reacción se deja en agitación a la temperatura ambiente y con agitación constante durante 2 horas. Después de este tiempo, se filtra y el filtrado se lleva a sequedad. Posteriormente se disuelve en diclorometano y deja cristalizando.

Reacción del ligante AcNac con Níquel.

En un matraz balón se coloca 109 mg (0.5 mmol) del ligante AcNac, 118 mg (0.25 mmol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 34 mg (0.60 mmol) de KOH en 20 mL de EtOH. La mezcla de reacción se deja en agitación a la temperatura ambiente y con agitación constante durante 2 horas. Después de este tiempo, se filtra y el filtrado se lleva a sequedad. Posteriormente se disuelve en diclorometano y deja cristalizando.

Reacción del ligante AcNac con Cobre.

En un matraz balón se coloca 109 mg (0.5 mmol) del ligante AcNac, 43 mg (0.25 mmol) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 34 mg (0.60 mmol) de KOH en 20 mL de EtOH. La mezcla de reacción se deja en agitación a la temperatura ambiente y con agitación constante durante 2 horas. Después de este tiempo, se filtra y el filtrado se lleva a sequedad. Posteriormente se disuelve en diclorometano y deja cristalizando.

Reacción del ligante AcNac con Zinc.

En un matraz balón se coloca 109 mg (0.5 mmol) del ligante AcNac, 180 mg (0.25 mmol) de $\text{Zn}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ y 34 mg (0.60 mmol) de KOH en 20 mL de EtOH. La mezcla de reacción se deja en agitación a la temperatura ambiente y con agitación constante durante 2 horas. Después de este tiempo, se filtra y el filtrado se lleva a sequedad. Posteriormente se disuelve en diclorometano y deja cristalizando.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis del ligante AcNac se llevó a cabo utilizando una técnica descrita en la bibliografía. Así, la reacción de condensación entre la mesitilanilina con un pequeño exceso de la acetilacetona, en tolueno y utilizando

ácido para-toluensulfónico como catalizador, condujo con buenos rendimientos a un producto cristalino incoloro, el ligante AcNac, Figura 1.

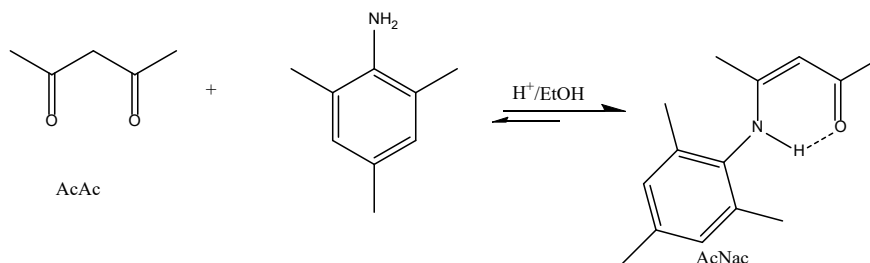


Figura1. Ruta de síntesis del ligante AcNac.

Este compuesto fue caracterizado por comparación del espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) con el descrito en la bibliografía [6], Figura 2. Se puede observar, a campo bajo una señal ancha a $\delta = 11.85$ (sa, 1H), propia del protón puente $\text{NH}\cdots\text{O}$. Además de la señal debida a los protones aromáticos del mesitilo $\delta = 6.90$ (s, 2H), y del singulete a $\delta = 5.20$ (s, 1H) correspondiente al protón metínico del fragmento AcNac, se hallan a campo alto los protones de los metilos del mesitilo $\delta = 2.28$ (s, 3H) y 2.16 (s, 6H), y de los metilos de carbonilo y de la imina $\delta = 2.10$ (s, 3H) y 1.63 (s, 3H), respectivamente.

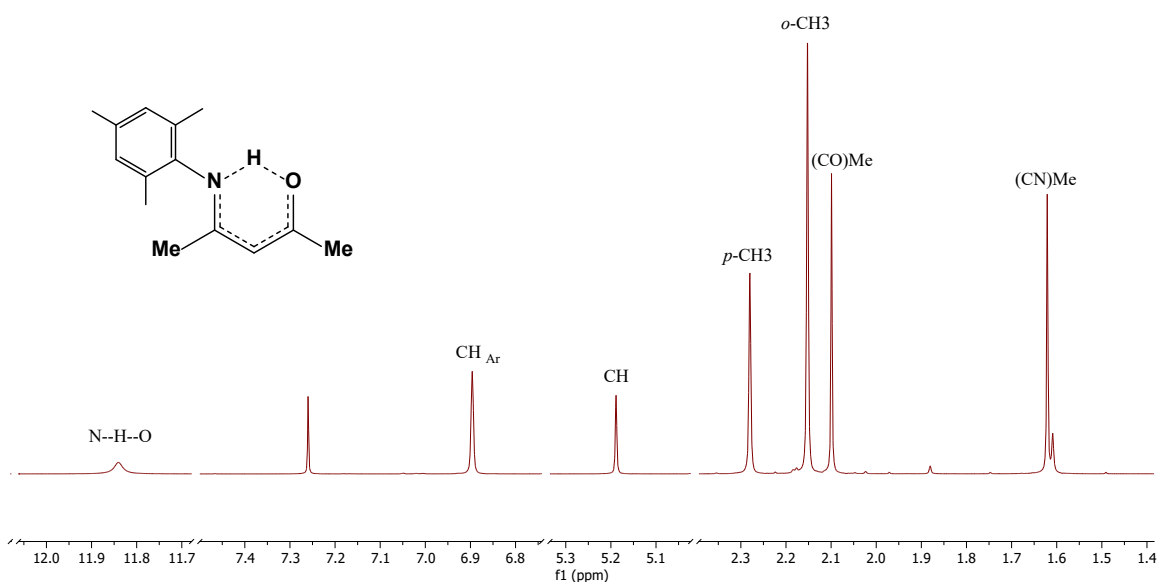
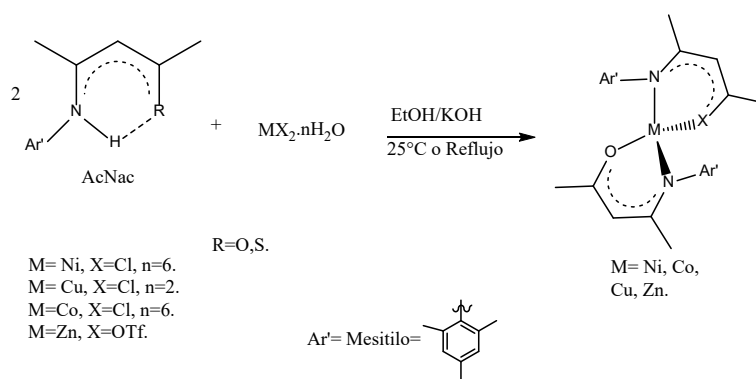


Figura 2. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500MHz) del ligante AcNac.

Preparado el ligante, se procedió a llevar a cabo el tratamiento de éste con dos equivalentes con las sales metálicas de Ni(II), Co(II), Cu(II) y Zn(II) [MX_2] (donde M= Ni, Co y Cu, X= Cl; M=Zn, X= OTf), en presencia de hidróxido de potasio en etanol a la temperatura ambiente, Esquema 2. Bajo estas condiciones de reacción, se encontró que no hay reacción entre ellos, por lo que se decidió realizar la reacción en reflujo durante 2 horas. Así, se encontró que no hay reacción del ligante AcNac con el triflato de Zinc, lo cual se comprobó mediante RMN de ^1H .



Esquema 2. Representación del tratamiento del ligante con diferentes sales metálicas.

Lo anterior contrasta considerablemente con lo encontrado por nosotros en las reacciones llevadas a cabo con el ligante análogo 4-((2,4,6-trimetilfenil)imino)pentan-2-tiona, SacNac, y cuyos resultados serán descritos posteriormente.

CONCLUSIONES

Se encontró que la desprotonación del ligante AcNac requiere de condiciones drásticas de pH y temperatura, a diferencia de su análogo SacNac, que forma los compuestos homolépticos 2:1 de Ni, Cu, Co y Zn en condiciones suaves.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Departamento de Química y al Laboratorio Nacional UG-CONACYT, a la Dra. Rebeca Yazmín Pérez Rodríguez por su ayuda en la caracterización de las muestras mediante IR y UV/Visible.

REFERENCIAS

- [1] Manes, T.A. and Rose, M.J. (2017) Rigid scaffolds for the design of molecular catalysts and biomimetic active sites: A case study of anthracene-based ligands for modeling mono-iron hydrogenase (Hmd). *Coordination Chemistry Reviews*, 353, 295-308.
- [2] Doherty, S., Errington, R. Housley, N., Ridland, J., Clegg, W. and Elsegood, R.J. (1999) N-Alkoxy- β -ketoiminate Complexes of Groups 4 and 5: Synthesis and Characterization of the Complexes $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{M}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CHR}'\text{O})\text{CH}_3\}\text{Cl}n]$ (M) Ti, n= 1; M = Nb, n= 2; R= H, Me; R'= H, Me), $[\text{Ti}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CHR}'\text{O})\text{CH}_3\}\text{Cl}_2(\text{thf})]$, and $[\text{Ti}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{NCH}_2\text{CHR}'\text{O})\text{CH}_3\}_2]$. *Organometallics*, 18, 1018-1029.
- [3] Fu, R.G., Sun, Y., Sheng, W.b. and Liao, D.F. (2017) Designing multi-targeted agents: An emerging anticancer drug discovery paradigm, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 136, 195-211.
- [4] Chuang, W.J., Hsu, S.P., Chand, K., Yu, F.L., Tsai, Ch. L. and Hsu, S.C.N. (2017) Reactivity study of unsymmetrical β -diketoiminate cooper(I) complexes: effect of the chelating ring. *Inorganic Chemistry*, 56, 2722-2795.
- [5] Khusniyarov, M.M., Bill, E., Weyherm, T., Bothe, E. and Wieghardt, E. (2011) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 1652-1655.
- [6] Courtney C. R., Brandon R. B., Green, D. and Mehn, M.P. (2011) Synthesis and Characterization of Sterically Encumbered β -Ketoiminate Complexes of Iron(II) and Zinc(II) *Dalton Trans.*, 40, 5881.