

PREPARACIÓN DE COMPUESTOS DE IRIDIO CON LIGANTES SACNAC

Trujillo Santoyo, Braulio (1), López Santos, Evani S. (2), Cristóbal Gasga, Crispín S. (3)

1 Escuela de Nivel Medio Superior de Salvatierra, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: brau.panda.2016@outlook.com

2 Licenciatura en Ingeniería Bioquímica, Universidad Autónoma de Aguascalientes | Dirección de correo electrónico: evanisebastian31@gmail.com

3 Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas-Campus Guanajuato. Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: cs.cristobal@ugto.mx

Resumen

Se estudia la síntesis y la caracterización parcial de complejos de iridio conteniendo un ligante basado en átomos de N-O y N-S donadores, que poseen un grupo aromáticos mesitilo y diisopropilfenilo. El resultado de cada complejo fue identificado y analizado mediante métodos espectroscópicos y a sus propiedades físicas como puntos de fusión. La mayor parte de los compuestos fueron purificados mediante cromatografía en columna usando como soporte gel de sílice.

Abstract

In this work, we study the synthesis and partial characterization of iridium complexes containing N,O and N,S donor ligands, which have a mesityl and diisopropylphenyl aromatic group. The result of each complex was identified and analyzed by spectroscopic methods and a physical properties was determined. Most compounds were purified by column chromatography using silica gel as support.

Palabras Clave

Iridio; Complejos; Compuestos organometálicos; ligantes N,S-donadores.

INTRODUCCIÓN

En química, se le llama complejo a una especie formada por un metal enlazado a uno o más ligantes. Por su parte, un ligante, es una especie orgánica que comúnmente posee átomos donadores de electrones, y que a través de estos, tiene la capacidad de enlazar a un ión metálico de la serie de transición. Los complejos de iridio tienen muchas aplicaciones, entre los que son ampliamente utilizados como catalizadores homogéneos en un amplio catálogo de reacciones orgánicas, entre las que podemos citar a la hidrogenación por transferencia de hidrógeno, la hidrosililación de cetonas y de alquinos, la hidrogenación asimétrica, la hidroformilación, y la ciclopropanación de olefinas, entre muchas otras [1-4].

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos y disolventes fueron comprados de la casa comercial Sigma-Aldrich, y fueron usados sin previa purificación. Los disolventes como éter etílico (C₂H₅)₂O y diclorometano (CH₂Cl₂) se secaron a reflujo por dos horas bajo atmosfera de nitrógeno (N_{2(g)}) siguiendo la técnica de Schlenk [5]; como agente secante para el diclorometano y éter etílico, se utilizó sodio metálico (Na) e hidruro de calcio (CaH₂) respectivamente. Los ligantes fueron purificados mediante cromatografía soportada en gel de silicio utilizando como eluyente mezclas de los disolventes hexano y acetato de etilo a diferentes relaciones volumétricas. La determinación de las fracciones obtenidas fueron analizadas primeramente mediante cromatografía en placa fina de gel de sílice soportadas en aluminio y posteriormente mediante técnicas espectroscópicas comunes. El precursor di- μ -clorobis(ciclooctadieno)diiridio(I) abreviado [Ir(μ -Cl)cod]₂ [1] y el ligante SacNac [1,2] fueron preparados en base a las técnicas reportadas en la bibliografía. Todas las reacciones se realizaron bajo atmosfera de N₂ utilizando la línea de vacío de Schlenk.

La espectroscopia IR se llevó a cabo en un equipo de Transformada de Fourier marca Bruker, las muestras se analizaron en forma de pastilla con bromuro de potasio (KBr) de pureza $\geq 99\%$, en un rango de frecuencia de 400 a 4000 cm⁻¹. La espectroscopia de RMN de ¹H, ¹³C{¹H}, así como los espectros bidimensionales COSY, HMBC y HSQC de las muestras analizadas, se obtuvieron en un equipo Bruker de 500 MHz empleando benceno deuterado (C₆D₆) como disolvente y usando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En un matraz balón de tres boca se agrega 1.7 g de IrCl₃·6H₂O con un equivalente de hidroquinona y 2,24 ml de ciclooctadieno. El sistema se colocó en un sistema de reflujo provisto de una corriente de nitrógeno en la parte superior de la columna. Una vez desoxigenado el sistema, se agrega una mezcla desoxigenada de etanol y agua en relación 2:1, y se calienta aproximadamente a 45 °C, posteriormente se agrega un exceso de ciclooctadieno, y se mantiene en reflujo durante 4 horas. El producto final obtenido es el dmero que esta definido como producto en la reacción que se muestra en la Imagen 1, el cual es un solido pulverulento de color rojo intenso.

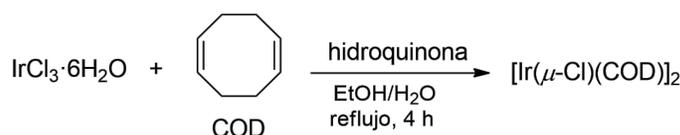


IMAGEN 1: Síntesis del compuesto dmero de iridio(I), [Ir(μ -Cl)COD]₂.

Por su parte, los ligantes se preparan a partir de una reacción de condensación entre la 2,4-pentanodiona y una amina primaria aromática, dando lugar a los ligantes de tipo N,O-donadores, la posterior reacción con el

reactivo de Lawesson produce la sustitución del oxígeno por un átomo de azufre, y esa como de esta manera se obtienen los ligantes N,S-donadores.

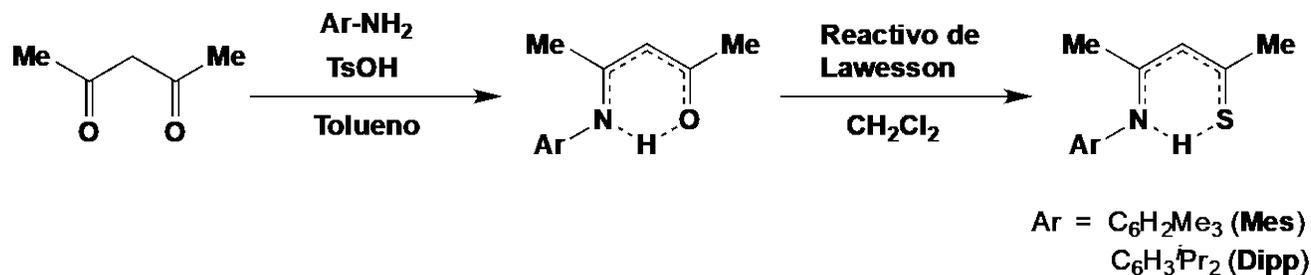


IMAGEN 2: Síntesis de los ligantes N,O y N,S-donadores.

Los primeros productos de condensación son compuestos de color amarillo pálido, y tienen puntos de fusión bajos. En contraparte, los productos azufrados derivados de la sustitución del átomo de azufre, son compuestos mayormente de color naranja muy intensos aunque también presentan puntos de fusión bajos.

Las síntesis de estos ligantes azufrados se realizan bajo atmósfera de nitrógeno, y son muy diferenciadas de las primeras debido a que durante sus soluciones, en disolventes orgánicos, presentan un cambio en la coloración que van desde el naranja intenso hasta el rojo intenso. Este cambio de color rojo intenso es debido posiblemente a subproductos derivados del reactivo de Lawesson o de alguna otra impureza que se forma justo cuando comienza a formarse el producto de interés, es decir, a la media hora de reacción. La impureza aunque no se ha conseguido identificar, presenta una menor polaridad que el producto deseado.

La reacción fue seguida mediante cromatografía en placa fina de sílice, y de esta manera se determinó que las mejores condiciones de reacción se dan cuando la reacción se realiza a una temperatura de 35 °C, durante 4 horas de reacción. Además de que la purificación más idónea, es mediante cromatografía en columna de gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de hexanos con acetato de etilo a muy baja polaridad, como se muestra en la Imagen 3.

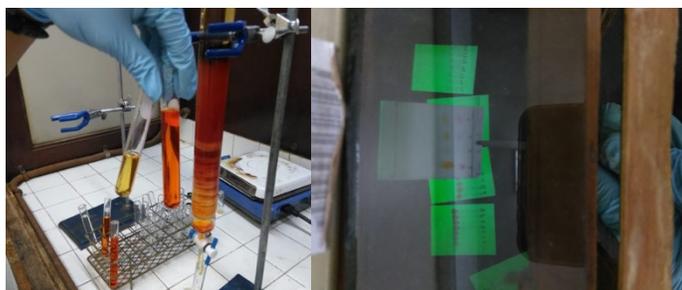


IMAGEN 3: Síntesis, seguimiento y purificación por cromatografía en columna de gel de sílice de los ligantes N,S donadores L₁ y L₂.

Los complejos fueron formados a partir de la reacción estequiométrica entre los ligantes N,S-donadores y el reactivo de partida de iridio generado en la reacción de la Imagen 1. Todos los productos fueron realizados mediante disolventes previamente secos y utilizando la técnica Schlenk. Las reacciones se realizaron a temperatura ambiente y con agitación constante durante 18 h de reacción.

Todos los productos fueron purificados mediante lavados sucesivos con éter etílico y llevados a cristalización en una solución concentrada de tetrahidrofurano. Después de 24 horas, se observaron cristales que mediante filtración fueron separados de la solución (Imagen 4).

IMAGEN 4: Formación de cristales generados en disolución de los productos de reacción.

Los productos fueron analizados mediante resonancia magnética nuclear de protón, de los cuales se determina que las señales correspondientes para los ligantes libres han sufrido un desplazamiento (Imagen 5), lo que está de acuerdo con la formación de compuestos en los que el metal iridio se ha enlazado a ellos. Desde luego que hacen falta estudios para confirmar de manera inequívoca la estructura de los compuestos formados, sin embargo presumiblemente estos se encuentran enlazados de manera bidentada mediante los átomos donadores de azufre y nitrógeno.

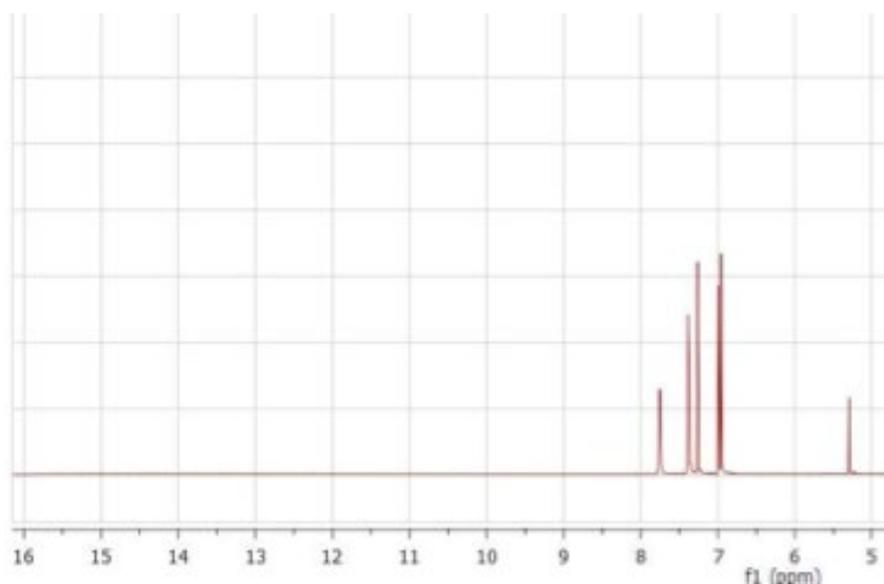


IMAGEN 5: RMN de ^1H de uno de los compuestos obtenidos en la reacción con iridio.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron cuatro complejos a los que denominamos todos ellos siendo parte de los ligandos bidentados N,O y N,S-donadores. Las reacciones se llevan a cabo en su mayoría en disolventes orgánicos, pero estos deben estar completamente secos para evitar la formación de productos secundarios.

Las reacciones de acomplejamiento con iridio son mayoritariamente coloridos, y presentan rendimientos que van desde 70 al 80%. De manera poco usual es la cromatografía de los compuestos con iridio, ya que estos son mas reactivos a este tratamiento de separación, es por ello que el metodo de cristalización mediante solución concetrada fue mas idodeo para la purificación de estos.

Es preciso realizar mas experimentos para la determinación de las mejores condiciones de reacción que nos ayuden a mejorar los rendimientos y la formación de productos secundarios.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Guanajuato, a la Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado, a la Coordinación de los Programas de Verano de la Investigación Científica 2018, y muy especialmente a la SEP y al CONACYT por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] Rivás, C. (2016). *Complejos de Níquel y Paladio con ligantes Acnac y Sacnac (Tesis de Pregrado)*. Guanajuato, México: Universidad de Guanajuato.
- [2] Hernández, E. (2017). *Estudio sobre la potencial aplicación de ligantes Sacnac en la estabilización de metales en bajos estados de oxidación (Tesis de Pregrado)*. Guanajuato, México: Universidad de Guanajuato.
- [3] Rangel, I. (2012). *Seminario de Química: Compuestos de iridio con ligantes nitrogenados*. Red Universitaria de Jalisco. Recuperado de: <http://www.cucei.udg.mx/es/noticia/seminario-de-quimica-compuestos-de-iridio-con-ligantes-nitrogenados>
- [4] Brady, James E. (2004). *Química básica: principios y estructura*. México, D.F: Instituto Politécnico Nacional.
- [5] Shriver, D.F., (1986) "The manipulation of Air-Sensitive compound" Willey, Interscience,.
- [6] Beyer, H. (1987). *Manual de química orgánica*. Barcelona, España: Reverte
- [7] Joseph. Pedro Nathan. (1982). *Resonancia magnética nuclear de hidrogeno-1 y de carbono-13*. Texas, Estados Unidos de América: Organization of American States
- [8] McMurry, J. (2001). *Química Orgánica*, 7ª. Edición, México, Ed. International Thomson Editores, S.A. de C.V.