

# PREPARACIÓN DE COMPUESTOS DE IRIDIO CON LIGANTES SACNAC

Pérez Ramírez, Silvia Gabriela (1), Silvestre Castillo, Gabriel (2), Cristóbal Gasga, Crispin Silvano (3)

1 Químico Farmacéutico Biólogo, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: sg.perezramirez@ugto.mx

2 Instituto Tecnológico Superior de Irapuato (ITESI) | Dirección de correo electrónico: gabosilvestre74@hotmail.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

En la actualidad existen muchas aplicaciones de los complejos metálicos coordinados, un ejemplo es el uso en procesos de catálisis que implican varias transformaciones como activaciones de enlaces, y en sistemas bioinorgánicos para mimetizar la función de las metaloenzimas. En cualquiera de los casos existen moléculas orgánicas que interactúan con centros metálicos para lograr una función específica. El presente trabajo de investigación, trata sobre el estudio de complejos metálicos y su interacción con ligandos derivados de acetilacetatos. El desarrollo de esta química requiere el uso de una técnica anaerobia como la técnica Schlenk, debido principalmente a la alta reactividad de los compuestos hacia el oxígeno y a la humedad del medio ambiente. Particularmente en este trabajo, se estudió a los complejos con iridio como centro metálico, ya que este es un elemento que presenta alta afinidad a formar compuestos de coordinación y organometálicos. Para el estudio de estos sistemas y sus reacciones se utilizó un equipo de RMN de 500 MHz, así como el equipo de espectroscopia infrarroja (IR) con transformada de Fourier. La metodología empleada fue basada en trabajos previos del grupo y en información publicada por otros grupos de investigación con algunas variantes para conseguir mejores resultados.

## Abstract

At present there are many applications transition metal complexes, some of them are very important in catalytic processes that involve several transformations as diverse bond activation, others are used for mimic transformations in bioinorganic systems that simulate how metalloenzymes work. In any of these cases, there are organic molecules that interact with metal centers to achieve a specific function. This research deals with the study of metal compounds and their interaction with ligands derived from acetylacetonates species. The development of this chemistry requires the use of an anaerobic technique known as the Schlenk technique. Due to the high reactivity of the compounds toward oxygen and the humidity of the environment, this kind of technique is required. Particularly in this work, complexes with iridium as a metallic center are studied. Compounds using this transition metal are very interesting because of their high affinity to produce coordination and organometallic compounds. For the study of these systems and their reactions, a 500 MHz NMR equipment was used, as well as the infrared (IR) spectroscopy equipment with Fourier transform. The methodology used was based on previous work of the group and on information published by other research groups with some changes to obtain better results.

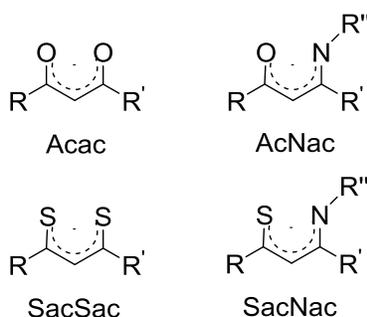
### Palabras Clave

Schlenk; espectroscopia; complejos; alquenos; Iridio (I).

## INTRODUCCIÓN

El estudio de los ligantes denominados acetilacetatos (AcAc), y la formación de complejos de coordinación con elementos de transición se remonta a muchos años atrás [1]. En la actualidad, los derivados de los ligantes Acac continúan siendo muy importantes tanto en química de coordinación como en química organometálica por todas las aplicaciones que se han descubierto [2].

La estructura y funcionalidad de los ligantes sobre los metales se han modificado a través del cambio de los grupos funcionales. Es así que, mediante la sustitución de uno o de los dos átomos de oxígeno presentes en el ligante Acac por átomos de nitrógeno o de azufre, se logra la síntesis de ligantes cetoiminatos (AcNac), y tiocetoiminatos (SacNac) respectivamente, tal como se expresa en la Imagen 1. Además, es posible cambiar grupos funcionales sobre el grupo aromático, lo que se traduce en “ajustar o afinar” las propiedades químicas a la hora de enlazarse a un ion metálico. Esto finalmente da como resultado la formación de nuevos compuestos metálicos con características particulares, con estabilidad o reactividad inusuales hacia nuevas especies [3].



**IMAGEN 1:** Ligantes obtenidos tras la sustitución de uno o dos átomos donadores en los ligantes precursores de tipo Acac. R' y R'' son grupos funcionales que pueden ser iguales o diferentes entre ellos.

Por su parte, los complejos metálicos de transición que contienen 1,3-dienos coordinados, han jugado un papel importante en el desarrollo y la comprensión de la química, es así que muchas son especies intermedias en varios procesos catalíticos, y también son útiles como reactivos estequiométricos en síntesis orgánica. Particularmente, estos complejos metálicos están involucrados en una variedad de reacciones que incluyen acoplamiento carbono-carbono con olefinas, acilos u otras fracciones orgánicas con heteroátomos, y también en procesos de isomerización y reacciones de escisión de enlaces C—H, así como la adición de reactivos nucleófilos y electrófilos a diversos sustratos [4].

En este trabajo se realizaron estudios encaminados a la preparación de complejos de iridio conteniendo el ligante SacNac y de esta manera ampliar el conocimiento de estos sistemas con el fin de descubrir futuras aplicaciones. Para ello se prepararon los ligantes siguiendo la metodología conocida en nuestro laboratorio, y el complejo de partida de iridio mediante la técnica descrita previamente en la bibliografía con algunas modificaciones, tal como se describe en la sección que se presenta a continuación.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos y disolventes marca Sigma-Aldrich, fueron usados sin previa purificación, únicamente los disolventes como éter etílico (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O y diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 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 ( $CaH_2$ ) 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 fue analizada primeramente mediante cromatografía en placa fina de gel de sílice soportada en aluminio y posteriormente mediante técnicas espectroscópicas comunes. El precursor di- $\mu$ -clorotetrakis(cicloocteno)diiridio(I) abreviado  $[Ir(\mu-Cl)coe_2]_2$  [6] y el ligante SacNac [1] fueron preparados en base a las técnicas reportadas en la bibliografía. Todas las reacciones se realizaron bajo atmosfera de nitrógeno ( $N_2$ ) 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  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$ , 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 ( $C_6D_6$ ) como disolvente y usando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la preparación de los materiales de partida se realizaron algunos cambios en la metodología descrita anteriormente [1], pues para la síntesis de  $L_1$  y  $L_2$  se reporta el uso de 20 mL de  $CH_2Cl_2$ , sin embargo, se añadió hasta 40 mL debido principalmente a la baja solubilidad a altas concentraciones de los reactivos; principalmente del reactivo de Lawesson. De la misma forma, el último paso de la reacción que se muestra en Imagen 2, se mantuvo en agitación durante un tiempo más prolongado, cumpliendo un total de 8 horas para que la reacción se completara. Los rendimientos aunque moderados (oscilaron alrededor de 66%), mostraron una alta pureza ( $>95\%$ ) que fue confirmada mediante análisis por RMN de  $^1H$ .

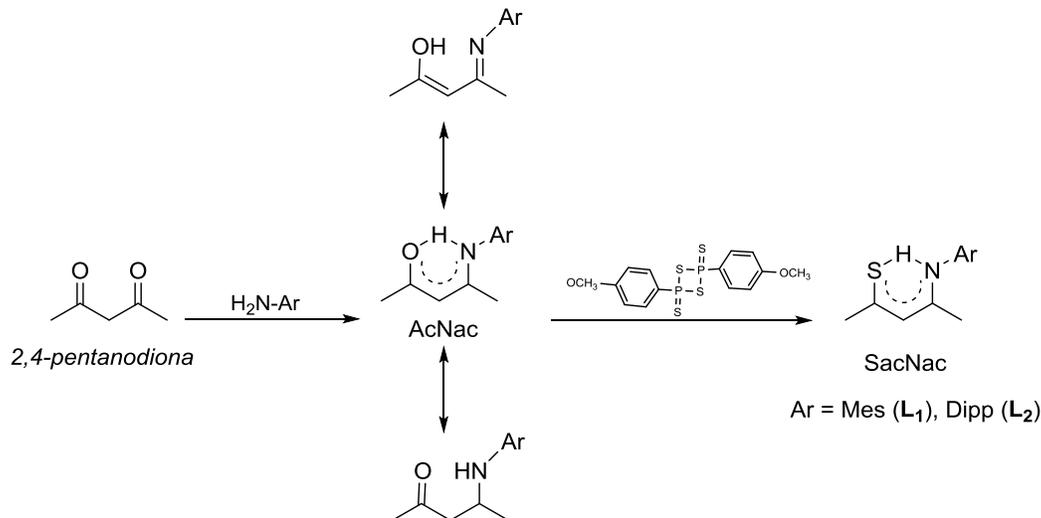
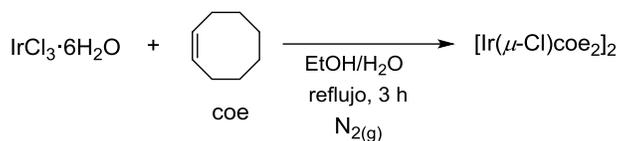


IMAGEN 2: Reacción general para la síntesis de los ligantes SacNac  $L_1$  y  $L_2$ .

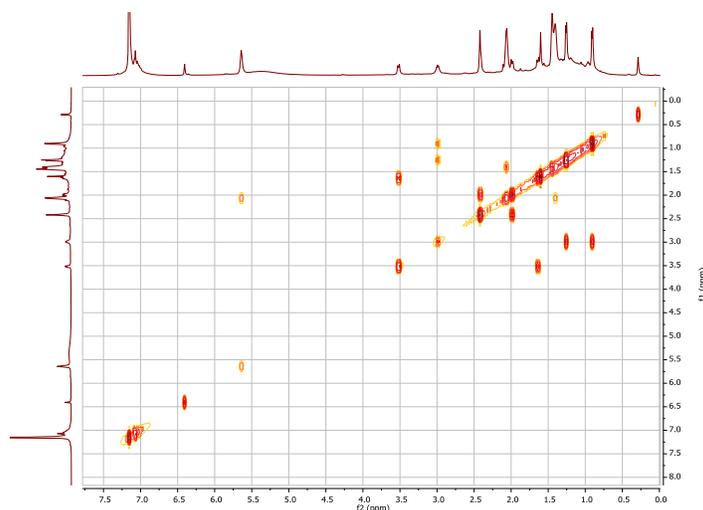
Por su parte, la síntesis del compuesto precursor de iridio se obtuvo mediante la reacción de  $IrCl_3 \cdot 6H_2O$  en presencia de un exceso de cicloocteno (coe) sin ningún tratamiento previo, utilizando una mezcla de alcohol isopropílico con agua (40 mL: 20 mL) bajo calentamiento a la temperatura de reflujo y con una presión constante de nitrógeno gaseoso. Al final de la reacción que se muestra en la Imagen 3, se obtiene el producto como un sólido pulverulento de color naranja con un rendimiento del 80%. El compuesto fue siempre

almacenado en un tubo Schlenk bajo atmósfera de gas inerte, posterior a su uso en cada reacción, para evitar su descomposición.



**IMAGEN 3: Síntesis del complejo de iridio (I).**

Las reacciones correspondientes de los ligandos  $L_1$  y  $L_2$  se realizaron nuevamente bajo nitrógeno mediante la técnica Schlenk. Para ello se utilizaron disolventes previamente secos de diferente polaridad; éter etílico,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF (tetrahidrofurano), y mezcla de hexanos. Inicialmente las reacciones se realizaron a temperatura ambiente utilizando una relación de dos equivalentes de los ligandos  $L_1$  y  $L_2$ , con respecto al compuesto di- $\mu$ -clorotetrakis(cicloocteno)diiridio(I), durante un tiempo de 16 h y manteniendo una agitación constante. El resultado fue la formación de una solución de color café oscura y la formación de un precipitado del mismo color. El análisis por RMN de protón muestra un patrón de señales que indica la formación de varios productos sin la obtención de uno mayoritario.



**IMAGEN 4: Espectro COSY de la reacción del complejo  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})\text{coe}_2]_2$  con el ligante SacNac  $L_2$ .**

Las condiciones de reacción fueron entonces cambiadas y mantenidas en observación en periodos de tiempo cortos. El resultado de mayor interés se observó a un tiempo aproximado de 1.5 h, cuando la reacción se comenzó a tornar de naranja intensa a rojo intensa, aunque la reacción se inicia inmediatamente a la adición de ambos reactivos en el medio de reacción. El análisis por RMN de  $^1\text{H}$  y el espectro bidimensional COSY (Imagen 4), pone de manifiesto la formación de un compuesto mayoritario que presenta al ligante SacNac coordinado al átomo de iridio. La evidencia de su coordinación es debida principalmente por la ausencia de las señales del hidrógeno enlazado a los átomos de N y S del fragmento SacNac; a  $\delta = 15.04$  y  $15.20$  ppm para los ligandos  $L_1$  y  $L_2$  respectivamente, así como el desplazamiento del resto de las señales correspondientes a los grupos metilos y aromáticos. De particular importancia es la señal correspondiente al grupo metino del ligante, que sufre un desplazamiento a campo bajo respecto al ligante libre; a  $\delta = 6.24$  ppm para ambos ligandos.

## CONCLUSIONES

El compuesto di- $\mu$ -clorotetrakis(cicloocteno)diiridio(I) es un gran precursor organometálico para varias reacciones con diferentes ligantes AcNac, aquí se ha demostrado que también reaccionan con ligantes SacNac y pueden formar una gran variedad de compuestos en tiempos de reacción prolongados. Debido a la alta reactividad, se han obtenido los mejores resultados en tiempos de reacción cortos, desde 0.5 a 1.5 h de reacción en el caso de ambos ligantes. Aquí es importante también el medio de reacción, ya que con disolventes no secos, se obtienen reacciones secundarias que dan productos indeseables. Este trabajo motiva a profundizar en los estudios para entender el mecanismo de formación de los productos.

Mediante el trabajo experimental se ha adquirido el conocimiento de las diversas técnicas espectroscópicas comúnmente utilizadas en química, además de que se ha comprendido el manejo adecuado de la técnica Schlenk. Finalmente se ha conocido la reactividad de los compuestos de iridio en complejos organometálicos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Comité Organizador del Verano de la Investigación Científica UG 2018, a la Universidad de Guanajuato y la SEP por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto.

P.R.S.G. agradece a los Drs. Crispin Silviano Cristobal Gasga, Jorge Albino López Jiménez, Carlos Alvarado Monzón, Rebecca Jazmín Pérez Rodríguez y a los compañeros del laboratorio, por el apoyo, asesoría, aprendizaje y convivencia que esta experiencia ha dejado la cual no hubiese sido posible sin ellos y de antemano se agradece al CONACYT por la beca concedida para la estancia.

## REFERENCIAS

- [1] Rivas López, Christopher Emmanuel. "Complejos de níquel y paladio con ligantes ACNAC y SACNAC". Tesis de licenciatura. Universidad de Guanajuato. (2016).
- [2] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, C. J. Calabrese, S. D. Arthur, (1997). Electrophilic Metal Precursors and a  $\beta$ -Diimine Ligand for Nickel (II)-and Palladium (II)-Catalyzed Ethylene Polymerization. *Organometallics*, 16, 1514–1516.
- [3] Noels, A. F.; Hubert, A. J., (1988). *Industrial Applications of Homogeneous Catalysis*, Mortreux, A., Petit, F., Eds.; D. Reidel Publishing Co.: Boston, MA, 1988; Chapter 3.1.3
- [4] Olivier Boutry, Manuel L. Poveda, Ernesto Carmona. (1996). Formation of 1,2,3-eta-3-butadienyl derivatives by photochemical C-H activation of Ir(I)-eta-4-1,3-diene complexes containing tris(pyrazolyl) borate ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 528, 143-150.
- [5] Shriver, D.F., (1986) "The manipulation of Air-Sensitive compound" Willey, Interscience,.
- [6] Yamagata, T., Nagata, M., Mashima, K. & Tani, K. (2008). Di- $\mu$ -chlorido-bis-[bis-( $\eta^2$ -cyclo-octene)iridium(I)]. *Acta Crystallographic*, E64, m579-m580.