

## COMPLEJOS DE Cu(I) y Ag(I) CON LIGANTES SACNAC(fenilo).

Barrientos Rico Miriam Alejandra(1), Caudillo Baca Ana Cecilia(1), Correa Ibarra Margarita Guadalupe(1), Sosa-Vergara Elvia T.(1), López Jorge A. (2).

1 [Escuela del Nivel Medio Superior de Guanajuato] [ma.barrientosricorico@ugto.mx] [cecy.accb@gmail.com][mg.correibarra@ugto.mx][elviatsv@yahoo.es]

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

---

### Resumen

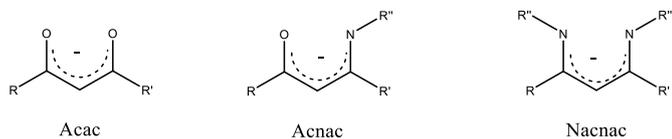
Los ligantes Acac y sus derivados AcNac y NacNac han sido muy utilizados para la formación de compuestos de coordinación y organometálicos, con objeto de tener complejos de reactividad adecuada para su uso en catálisis. En este trabajo, mostramos resultados preliminares obtenidos en el verano de investigación, correspondientes a la reactividad del ligante 4-{(fenil)imino}pentan-2-ona, SacNac, con diferentes sales de cobre y plata. El ligante fue obtenido utilizando una técnica descrita en la bibliografía por nuestro grupo de trabajo y caracterizado por comparación del espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .

### Introducción.

El diseño de ligantes multidentados donde se varía la naturaleza de la combinación de átomos donadores duros y blandos, así como la carga del mismo, es una área de interés para la síntesis de complejos de coordinación y organometálicos, especialmente con los metales de transición, y menos común con los lantánidos y los elementos del grupo principal [1]. La mayoría de los complejos conteniendo ligantes con átomos donadores nitrógeno y oxígeno, tales

como diamidas, amidatos, azamacrocyclos, bases de Schiff tetradentadas, porfirinas, ciclo-pentadienilos funcionalizados, etc. [2]. La atención que han recibido se ha enfocado a su aplicación en áreas como catálisis, Bioinorgánica, formación de enlaces C-C, química de coordinación, entre otras [3].

Los compuestos de tipo acetyl acetonato (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 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 ligantes N-acetilacetatos (AcNac) y N,N'-acetilacetatos (NacNac).



Representación general de ligantes Acac, AcNac, NacNac.

Los ligantes NacNac, junto con los ligantes Acac representan un hito tanto en química de coordinación como en química Organometálica. Los ligantes NacNac tienen ciertas ventajas sobre los ligantes 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 ligantes asimétricos X,Y-donadores, especialmente cuando X= átomo duro y Y= átomo blando, lo cual les puede conferir propiedades hemilábiles [5]. Recientemente, los ligantes 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 ligantes monaniónicos producen oxidación de un electrón para formar ligantes neutros  $\pi$ -radicales NacNac• cuando se coordinan al ion Ni(II). En estos complejos, el estado de oxidación del ligante tiene solamente una influencia menor sobre las longitudes de enlace intraligante, por lo que son difícilmente detectados por cristalografía de rayos X. Los ligantes cetoiminatos, NacAc también han sido empleados como ligantes 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  $\beta$ -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 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  $\text{cm}^{-1}$ , en un rango de frecuencia de (4000 a 400)  $\text{cm}^{-1}$ . La espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}$ , así como los espectros bidimensionales COSY, NOESY, HMBC y HSQC, se obtuvieron en un equipo Bruker de 500 MHz y 400 MHz empleando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente con TMS como estándar interno.

Síntesis del Ligante 4-{(2,4,6-trimetilfenil)imino}pentan-2ona, SacNac.

En un matraz balón bajo un sistema de reflujo se colocaron 10 mmol (931 mg) de anilina, 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  $-4^\circ\text{C}$  hasta solidificar; a continuación, se lavó con 10 mL de hexano frío, obteniendo un sólido cristalino incoloro con un rendimiento del 80%. Posteriormente, este compuesto se hizo reaccionar con 0.5 equivalentes del reactivo de Lawesson a  $35^\circ\text{C}$  durante 30 minutos en atmósfera de nitrógeno y agitación constante. El producto obtenido se evaporó hasta sequedad y se purificó mediante cromatografía en columna con una mezcla hexanos:  $\text{Et}_2\text{O}$  en relación 10 : 1, obteniendo un producto cristalino de color amarillo con un rendimiento del 70 %.

Reacción del ligante SacNac con Triflato de plata(I).

En un matraz balón bajo atmósfera de nitrógeno y cubierto con papel aluminio, se coloca 95 mg (0.5 mmol) del ligante SacNac, 220 mg (0.5 mmol) de  $\text{Ag}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  y 50  $\mu\text{g}$  (0.75 mmol) de  $\text{N}(\text{Et})_3$  en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla de reacción se dejó en agitación a la temperatura ambiente y con agitación constante durante 2 horas. Después de este tiempo, se filtró y el filtrado se lleva a sequedad. Posteriormente se disolvió en diclorometano y se dejó cristalizando en una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexanos.

Reacción del ligante SacNac con Bromuro de Cobre (I).

En un matraz balón bajo atmósfera de nitrógeno y cubierto con papel aluminio, se coloca 95 mg (0.5 mmol) del ligante SacNac, 70 mg (0.5 mmol) de CuBr y 50 µg (0.75 mmol) de Net3 en 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La mezcla de reacción se dejó en agitación a la temperatura ambiente y con agitación constante durante 2 horas. Después de este tiempo, se filtró y el filtrado se lleva a sequedad. Posteriormente se disolvió en diclorometano y se dejó cristalizando en una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexanos.

## Resultados y discusión

La síntesis del ligante AcNac se llevó a cabo utilizando una técnica descrita en la bibliografía, reportada por nuestro grupo de trabajo. Así, la reacción de condensación entre la anilina 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.

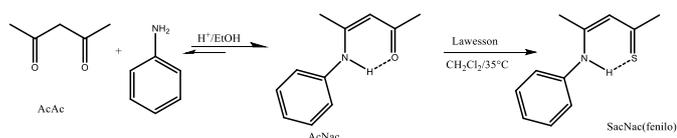


Figura 1. Ruta de síntesis del ligante AcNac

Este compuesto fue caracterizado por comparación del espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) con el descrito en la bibliografía [6], Figura 2.

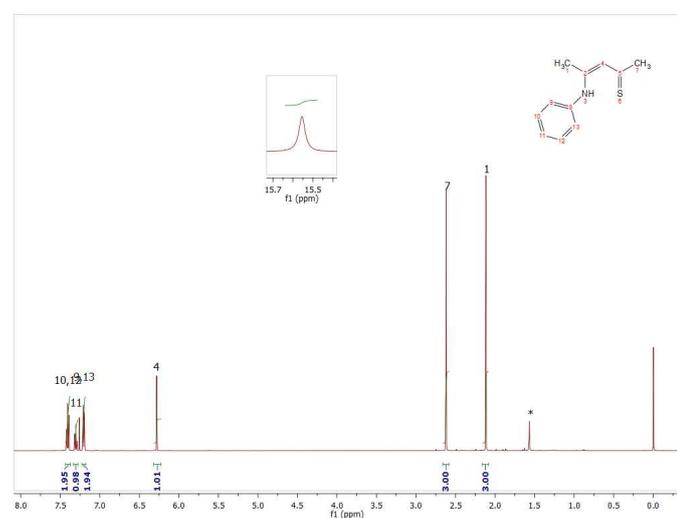
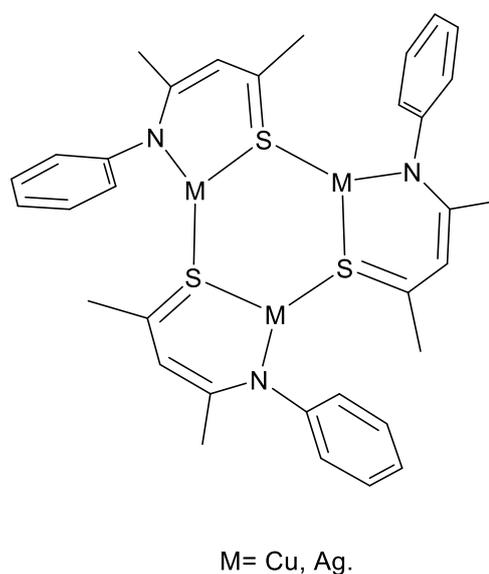


Figura 2. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) del ligante AcNac.

Se puede observar, a campo bajo una señal ancha a  $\delta = 15.62$  (sa, 1H), propia del protón puente NH...S. Además de las señales debidas a los protones aromáticos del fenilo entre 7.0-7.5 (m, 5H) y del singulete a  $\delta = 6.26$  (s, 1H) correspondiente al protón metínico del fragmento SacNac. Por su parte, los protones metílicos se hallan a campo alto  $\delta = 2.61$  (s, 3H) y 2.06 (s, 3H).

Preparado el ligante, se procedió a llevar a cabo el tratamiento de éste con un equivalente con las sales metálicas de Cu(I) y Ag(I) [MX] (donde M= Cu, X= Br; M=Ag, X= OTf), en presencia de trietilamina en diclorometano a la temperatura ambiente, Esquema 2. Bajo estas condiciones de reacción, se encontró que hay reacción entre ellos. Después de 2 horas de reacción a la temperatura ambiente, se procedió a evaporar el disolvente y tomar alícuota para RMN, así como para IR. En nuestro grupo de trabajo hemos llevado a cabo estudios de otros ligantes análogos a éste y su interacción con cobre en estado de oxidación +1, por lo que una posible estructura es la que se muestra en el Esquema 2.



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-ona, AcNac, quien no reacciona bajo estas condiciones.

## Conclusiones

Se encontró que el ligante SacNac de fenilo puede desprotonarse bajo condiciones suaves, utilizando trietilamina, por lo que las reacciones pueden manejarse en diclorometano como disolvente. Se estudiaron sus reacciones con algunos precursores de partida de plata y cobre en estados de oxidación +1, dando resultados alentadores. De acuerdo con la caracterización preliminar de éstos, se sugieren dos posibles estructuras.

## 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.

## 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- $\beta$ -ketoiminate Complexes of Groups 4 and 5: Synthesis and Characterization of the Complexes  $[\eta^5(-C_5H_4R)M\{CH_3C(O)CHC(NCH_2CHR'O)CH_3\}Cl_n]$  (M = Ti, n= 1; M = Nb, n= 2; R= H, Me; R'= H, Me),  $[Ti\{CH_3C(O)CHC(NCH_2CHR'O)CH_3\}Cl_2(thf)]$ , and  $[Ti\{CH_3C(O)CHC(NCH_2CHR'O)CH_3\}_2]$ . *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  $\beta$ -diketoiminato copper(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  $\beta$ -Ketoiminate Complexes of Iron(II) and Zinc(II) *Dalton*