

Síntesis de Complejos de Cobalto y Níquel Conteniendo el ligante N,O-donador [H₃CC(O)CHC(NAr)CH₃; (Ar= 2,4,6-Me-C₆H₂)]

Arisaí Guerra Moreno (1), Elvia Sosa Vergara (1), J. Carlos Alvarado Monzón (2) y A. López Jorge (2)*

1 Escuela del Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: guerraopower@gmail.com

2* [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Guanajuato, Universidad de Guanajuato]

*email: albinol@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se describe la síntesis y la caracterización de compuestos homolépticos de tipo [M(AcNac)₂] (donde: M=Ni(II), Co(II); AcNac= H₃CC(O)CHC(NAr)CH₃; (Ar= 2,4,6-Me-C₆H₂)). Los compuestos se caracterizaron por RMN, espectroscopia IR y susceptibilidad magnética. De estos datos, se propone una estructura plano-cuadrada para el complejo de níquel y tetraédrica para el de cobalto.

Abstract

New nickel and cobalt complexes containing N-acetylacetonate ligands are described. Nuclear magnetic resonance, Infrared spectroscopy and magnetic susceptibility data suggest that nickel and cobalt compounds have a square planar and tetrahedral geometry, respectively.

INTRODUCCIÓN

La Química de Coordinación es una disciplina de la Química que se desarrolló a finales del siglo XIX, principalmente con los trabajos de investigación de A. Werner y Jorgensen [1]. El avance que ha tenido ha sido espectacular, lo que se ve reflejado en la cantidad de trabajos científicos en dicha área y de sus aplicaciones: catálisis, bioinorgánica, orgánica, entre otras [2]. Actualmente se conocen compuestos de

coordinación, o también llamados complejos, prácticamente de todos los elementos de la tabla periódica [3]. Un aspecto importante a considerar para la aplicación de estas sustancias, es el diseño de los ligantes, ya que el cambio de estos y de sus propiedades estéricas y electrónicas, modulan la actividad del centro metálico [4]. Uno de los ligantes más ubicuos dentro de la química de coordinación es la acetilacetona, **acac**. Hoy en día se han obtenido compuestos conteniendo a estos ligantes con la mayoría de los elementos de la tabla periódica [5].

MATERIALES Y MÉTODOS

Consideraciones Generales. Al menos que se señale otra cosa, todas las reacciones fueron llevadas a cabo usando la técnica Schlenck. Lo reactivos comerciales se usaron conforme se recibieron, sin previa purificación. Todos los disolventes fueron purificados por destilación usando métodos estándar. Los complejos de $[\text{NiCl}_2\text{Py}_4]$ y $[\text{NiMe}_2\text{Py}_2]$ se prepararon de acuerdo a las técnicas reportadas en la bibliografía, respectivamente[6,7]. Los puntos de fusión se determinaron con un aparato Fisher-Johns. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se registraron usando un equipo de Bruker de 500 MHz en CDCl_3 con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Las señales son abreviadas de la siguiente manera: s= singulete; d= doblete; t=triplete, h= heptuplete; m= multiplete. Los espectros de IR se registraron en un equipo con Transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 con óptica sellada y desecada; cada muestra fue analizada en forma de pastilla, para ello se mezcló una porción de la muestra con KBr de pureza $\geq 99\%$, grado espectroscópico IR de Fisher Scientific Inc, la recolección del espectro FTIR fue a los 32 scans, con una resolución de 4 cm^{-1} , en el rango de frecuencia de 4000 a 400 cm^{-1} .

Síntesis de 4-(2,4,6-trimetilfenil) amin-3-penten-2-ona (LH) [8]. En un matraz balón provisto de reflujo se coloca 48 mmol de 2,4,6-trimetilanilina y 96 mmol de acetilacetona, 50 mg de ácido *p*-toluenosulfónico y se adicionan 50 mL de tolueno. La mezcla de reacción se pone en reflujo durante 1 día. Después de este tiempo el disolvente se lleva a sequedad bajo presión reducida en un rotavapor, obteniéndose un aceite de color naranja. Después de solidificar el aceite a $-4\text{ }^\circ\text{C}$, el compuesto se lava dos veces con hexano frío; rendimiento 80 %. IR (KBr, cm^{-1}), 3125, 3069, 3003, 2968, 2953, 2918, 1613, 1569. RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz), δ ppm: 1.63 (s, 3H, Me-CO-CH-CN-Me), 2.10 (s, 3H, Me-CO-CH-CN-Me), 2.16 (s, 6H, $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$), 2.28 (s, 3H, $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$), 5.20 (s, 1H, Me-CO-CH-CN-Me), 6.90 (s, 2H, $(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{Me})$), 11.85 (s, 1H, O-H-N). RMN de ^{13}C

(CDCl_3 , 500MHz), δ ppm: 17.91, 18.61, 20.70, 28.81, 95.50, 128.72, 133.74, 135.51, 136.82, 162.86, 195.58.

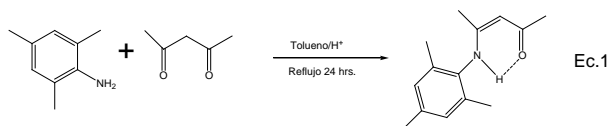
Síntesis del complejo $[\text{NiL}_2]$. En un matraz Schlenck se colocan 987 mg (2 mmol) de $[\text{NiCl}_2\text{Py}_4]$, 0.5 mL de piridina y 30 mL de Et_2O . La mezcla de reacción se pone en un baño de acetona/hielo seco a $-70\text{ }^\circ\text{C}$ y se añaden y 4 mmol (2.5 mL, 1.6M) de MeLi. La mezcla de reacción se deja en agitación a esta temperatura, se calienta a la temperatura ambiente y se deja en agitación durante 1 hora. Al cabo del tiempo se baja la temperatura a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ y se añaden 1.2 mmol (310 mg) de LH. Se deja en agitación a la temperatura ambiente durante toda la noche. Después de este tiempo se obtiene un precipitado de color verde oscuro. Se filtra y se lava con Et_2O . Rendimiento 32 % (205 mg). IR (KBr, cm^{-1}), 3064.8, 2991.5, 2951.0, 2914.4, 2852.7, 1609.3, 1572.0, 1452.5, 1284.7, 1224.9, 1195.9, 1149.7, 1020.4, 952.9, 885.4, 856.5, 760.0, 659.7. $\mu=0$. RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) $\delta=$ 6.78 (s, 2H), 4.56 (s, 1H), 2.53 (s, 6H), 2.25 (s, 3H), 1.29 (s, 3H), 0.99 (s, 3H).

Síntesis del complejo $[\text{CoL}_2]$. En un matraz balón se colocan 124 mg (0.5 mmol) de $[\text{Co}(\text{OAc})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 388 mg (1.5 mmol) de LH y 123 mg (2.2 mmol) de KOH. Se adicionan 20 mL de EtOH. La mezcla de reacción se deja a la temperatura ambiente y en agitación constante durante un día, tiempo durante el cual se observa un cambio en la coloración de la disolución a café. Se filtra el residuo y se lava con EtOH frío. Rendimiento 44 % (55 mg). IR (KBr, cm^{-1}), 2995.4, 2951.0, 2916.3, 2856.5, 1609.3, 1564.3, 1512.2, 1479.4, 1448.5, 1396.5, 1273.0, 1240.3, 1203.6, 1151.5, 1018.5, 937.4, 858.3, 771.5, 611.5.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de condensación 1:1 entre la 2,4,6-trimetilanilina con la acetilacetona en reflujo de tolueno, conduce con buenos rendimientos a la formación de un compuesto cristalino de color blanco, el compuesto AcNac, Ec. 1. La caracterización de éste se llevó a cabo mediante la

comparación de los espectros de IR y de RMN de ^1H con los descritos anteriormente por nuestro grupo de trabajo [7].



Así, en la región de IR se observa una banda ancha a 3063 cm^{-1} asignada al enlace de hidrógeno intramolecular; a 1575 cm^{-1} se observa una señal de intensidad fuerte asignada a la vibración de alargamiento CO.

Por su parte, en el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) se halla una señal a campo muy bajo $\delta=11.85$ (sa, 1H) asignada al protón puente, mientras que a $\delta= 5.20$ (s, 1H) se encuentra el protón metino. Las señales correspondientes a los metino y metilo de los grupos isopropilo se localizan a $\delta= 3.04$ (h, 2H) y 1.19 (dd, 12H) ppm, ver Figura 1.

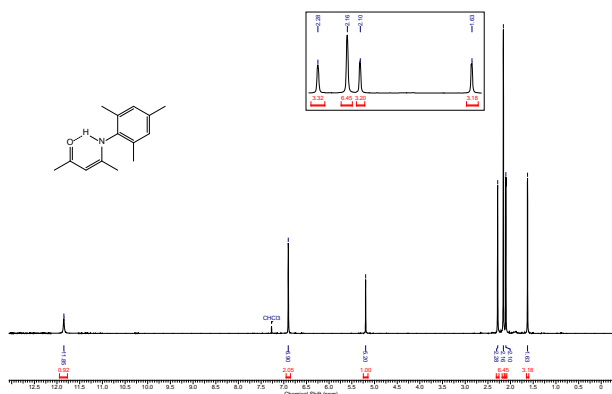
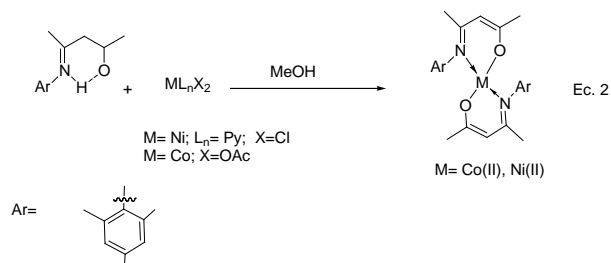


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) del LH.

Ya obtenido y purificado el ligante, se realizaron las reacciones correspondientes con objeto de obtener los complejos $[\text{ML}_2]$ ($\text{M} = \text{Ni(II)}$ y Co(II)). Así, la reacción del ligante LH con dos equivalentes del compuesto $[\text{NiMe}_2\text{Py}_2]$, preparado

in situ, en MeOH a -30°C conduce a la formación de un sólido microcristalino de color verde oscuro soluble en solventes clorados e insoluble en Et_2O y agua, Ec. 2.



La medida del momento magnético, en estado sólido, está de acuerdo para un compuesto diamagnético. En la figura 2 se muestra el espectro de IR del compuesto, en el cual se observan, entre 2800 y 3000 cm^{-1} , las absorciones correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-H, mientras que a energías más bajas, a 1609 y 1572 cm^{-1} , se encuentran las absorciones de las vibraciones de alargamiento CN y C-C, respectivamente.

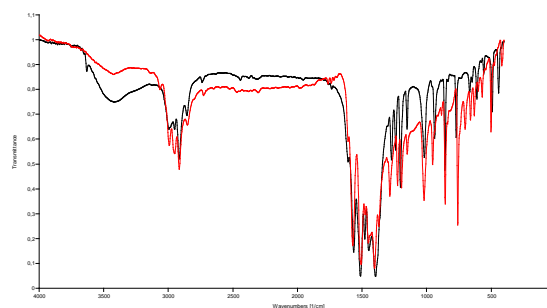


Figura 2. Espectro IR de los complejos $[\text{NiL}_2]$ y $[\text{CoL}_2]$.

En el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) se observan las señales características del complejo 2:1, y está de acuerdo con el momento magnético que presenta el compuesto en estado sólido. De esta manera, el protón del metino puente resuena a $\delta= 4.56$ (s, 1H), mientras que los protones de los metilos del grupo mesitilo resuenan a $\delta= 2.53$ (s, 6H) y 2.25 (s, 3H) ppm. Finalmente, los protones de los metilos enlazados a los carbonos carbonilo

e imino, resuenan a $\delta = 1.29$ (s, 3H) y 0.99 (s, 3H) ppm, respectivamente.

Figura 3. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) del complejo $[\text{NiL}_2]$

Por su parte, la reacción de LH con el acetato de cobalto a la temperatura ambiente en agitación constante durante un día produce un compuesto de color rosa, cuya susceptibilidad magnética está de acuerdo para un compuesto paramagnético. Como se observa en la figura 2, el espectro IR es muy similar al compuesto de níquel.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron los complejos homolépticos 2:1 de níquel y cobalto conteniendo el ligante AcNac. La caracterización parcial de éstos sugiere la formación de un complejo plano cuadrado en el caso del Níquel, y un compuesto tetraédrico para el cobalto.

AGRADECIMIENTOS

G.M.A. Agradece a la Dirección de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Guanajuato por el apoyo económico dado en la estancia del Verano de Investigación.

REFERENCIAS

- [1] Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.; Inorganic Chemistry, Fifth Edition, Oxford University Press, 2010. ISBN: 978-0-19-923617-6.
- [2] (a) Chirik P.J. *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 1687–1695. (b) Tolman, W.B.(Ed.); *Activation of Small Molecules:*

- Organometallic and Bioinorganic Perspectives*, Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2006, ISBN: 3-527-31312-5. (c) Yan, Guobing; Borah, Arun Jyoti; Wang, Lianggui; Yang, Minghua. *Advanced Synthesis & Catalysis* (2015), 357(7), 1333-1350
- [3] McCleverty, J.A.; Meyer, T.J. (Eds.) *Comprehensive Coordination Chemistry II: from Biology to Nanotechnology*, Vol. 3-6. Elsevier Pergamon, Amsterdam, 2004. ISBN:0-08-0437486.
- [4] (a) Minkin V.I. and Starikovaa A.A. *Mendeleev Commun.*, 2015, 25, 83–92. (b) McCleverty, J.A.; Meyer, T.J. (Eds.) *Comprehensive Coordination Chemistry II: from Biology to Nanotechnology*, Vol. 1. Elsevier Pergamon, Amsterdam, 2004. ISBN:0-08-0437486
- [5] (a) Tsybarenko, D. M.; Korsakov, I. E.; Lyssenko, K. A.; Troyanov S. *Polyhedron* (2015), 92, 68-76. (b) Bauer, G.; Nieger, M.; Gudat, D. *Dalton Transactions* (2014), 43(23), 8911-8920. (c) Wang, H.; Liu, C.; Liu, T.; Zeng, S.; Cao, W.; Ma, Q.; Duan, Ch.; Dou, J.; Jiang, J. *Dalton Transactions* (2013), 42(43), 15355-15360.
- [6] Bachman, Rober E.; Whitmire, Kenton H.; Mandal, Subrata; Bharadwaj, Parimal K. *Acta Crystallographica, Section C*: 1992, C48, 1836-7.
- [7] J. Cámpora, J. A. López, C. Maya, P. Palma, E. Carmona and P. Valerga, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002, 643-644, 331-341.
- [8] Synthesis and Characterization of New Methyl-Palladium and Platinum Complexes Supported by N,O- and N,S-donor ligands. Daniel Ruiz Plaza,^a Herbert Höpfl,^b Gabriel A. Andreu de Riquer,^a José C. Alvarado-Monzón,^a Luis Manuel de León-Rodríguez^a and Jorge A. López^{a*}. Article send to submission.