

SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Cu(I) Y Pd(II) CON LIGANTES BASES DE SCHIFF

Sánchez Ramírez Mayra (1), Sosa Vergara Elvia T. (1), Alvarado Monzón José C. (3), Cristóbal G. Crispín S. (3), López Jorge A. (3)

1 Escuela del Nivel Medio Superior de Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

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

Resumen

Se describe la síntesis y la caracterización parcial de complejos de paladio y cobre conteniendo un ligante base de Schiff N₂O-donador, 4-(piridinil-2metilimino)pentan-2-ona. Los datos obtenidos hasta el momento, sugieren que el complejo de Cu(I) es diamagnético, posiblemente con una geometría tetraédrica. Mientras que el complejo de paladio catiónico es muy inestable y reacciona rápidamente para dar un complejo catiónico de paladio con ligantes fosfina.

Abstract

synthesis and partial characterization of palladium and copper complexes containing the Schiff base ligand N₂O-donor, 4-(pyridinyl-2methylimino)pentan-2-one, is described. The results obtained to the date suggest that copper compound is diamagnetic, perhaps with a tetrahedral geometry rearrangement; while the palladium complex is very unstable and rapidly decomposes to palladium cationic compound.

Palabras Clave

Paladio, cobre, complejos, Bases de Schiff.

INTRODUCCIÓN

Los ligantes multidentados con geometría aproximada C_3 han tenido gran auge en la química de coordinación, dando lugar a la existencia de una amplia variedad de ellos, los cuales se encuentran descritos en la bibliografía [1]. Dada su naturaleza multidentada, se han utilizado principalmente para la generación de más de un enlace entre los ligantes y el centro metálico, formando complejos en donde el ligante se encuentra coordinado de manera bidentada, tridentada o tetradentada, incluso incluyendo raros ejemplos en donde se encuentran coordinados de manera monodentada o como contraion [2-3].

Por su parte, los ligandos híbridos hemilábiles y sus complejos con metales de transición han retomado importancia, especialmente en Química Organometálica y en Química de Coordinación, y son un tópico de gran interés debido a su aplicación en diversos procesos catalíticos. Un ligando híbrido se caracteriza por contener en su estructura dos o más átomos donadores diferentes, como fósforo, nitrógeno, oxígeno o azufre, entre otros. Uno de estos átomos, en función de su dureza o blandura en el sentido de Pearson, o de la naturaleza estérica y electrónica de los grupos unidos a ellos, puede generar de manera reversible y sin necesidad de su completa disociación, un sitio vacante en la esfera de coordinación del metal. Lo anterior le confiere a los ligandos hemilábiles la capacidad de estabilizar especies intermediarias y geometrías poco comunes, las cuales a su vez presentan un gran potencial como catalizadores o precursores catalíticos en diversos procesos sintéticos [4-6].

En las últimas dos décadas se ha prestado considerable atención al diseño de ligantes híbridos que contengan al menos dos tipos de funcionalidades químicas distintas [7]. Así, se han desarrollado ligantes con átomos donadores duros como el caso de los AcNac (acetil-N-acetonatos), sistemas que combinan donadores duros y blandos como los AcPac [8], entre otros; sin embargo, la química de los ligantes β -tiocetoiminatos, SacNac, es escasa [9]. Recientemente en nuestro grupo de investigación hemos reportado la síntesis y la caracterización de complejos que contienen ligantes bidentados SacNac [10]. Por otra parte, la introducción de

iones metálicos en un sistema biológico ha demostrado ser útil para el tratamiento y el diagnóstico de enfermedades; este campo de conocimiento le pertenece a la Química Inorgánica Medicinal [11]. En este sentido, el uso de fármacos basados en metales ha tomado importancia para los investigadores desde el descubrimiento de las propiedades contra el cáncer del cisplatino por Rosenberg en la década de los 60 [12]. En la presente investigación, se reporta la síntesis y caracterización de nuevos complejos con potencial aplicación en Bioinorgánica, que contienen ligantes tridentados tipo SacNac.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos y disolventes utilizados para la presente investigación fueron de la marca SIGMA-ALDRICH o KEM, se usaron sin previa purificación. Los disolventes Et_2O , THF, Éter de petróleo, y Tolueno se secaron con sodio metálico y se empleó benzofenona como indicador en los dos primeros. El CH_2Cl_2 se secó con hidruro de calcio. Algunas reacciones se llevaron a cabo bajo nitrógeno utilizando la técnica Schlenk. Los espectros de IR se registraron en un equipo con Transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 con óptica sellada y desecada. Los espectros de RMN de 1H , de $^{13}C\{^1H\}$, ^{13}C , $^{31}P\{^1H\}$, ^{31}P , así como los espectros bidimensionales COSY, NOESY, HMBC y HSQC, se registraron en un equipo Bruker de 500 MHz en $CDCl_3$ o C_6D_6 con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Las señales son abreviadas de la siguiente manera: s= singulete; d= doblete; t=triplete, h= heptuplete; m= multiplete.

Síntesis del Ligante LH, LH= $((C_5H_4N)CH_2N=C(CH_3)CHC(CH_3)C=O)$. En un matraz balón se coloca 10 mmol de Acetilacetona (acac) (1 gr), 10 mmol (0.97 g) de 2-piridinmetilamina, 30 mg de ácido paratoluensulfónico y 50 ml de Etanol. La mezcla de reacción se puso en reflujo y agitación constante durante 2 horas. Después de este tiempo se evaporó el disolvente hasta sequedad, obteniendo un aceite de color amarillo. RMN de 1H (500 MHz, $CDCl_3$): 11.29 (sa, 1H, NH), 8.57 (1H, d, C_5H_4N , $^3J_{HH}= 4.14$), 7.67 (1H, dt, C_5H_4N , $^3J_{HH}= 8.27$, $^4J_{HH}=1.10$), 7.27 (1H,d, C_5H_4N , $^3J_{HH}= 7.17$), 7.19 (1H, dt, $^3J_{HH}= 6.07$, $^4J_{HH}=1.93$), 5.08 (s, 1H,

NC-CH-CO), 4.59 (d, 2H, CH₂, ³J_{HH}= 6.98), 2.04 (3H, CH₃CO), 1.95 (3H, CH₃CN). ¹³C{¹H} (125 MHz, CDCl₃): 18.95 (CH₃CN), 28.89(CH₃CO), 48.49 (CH₂), 96.12 (OC-CH-CN), 120.73 (CH), 122.37 (CH), 137.02 (CH), 149.40 (CH), 157.66 (C_q), 162.91 (C=N), 195.50 (C=O).

Síntesis del compuesto **1**, [NiL(PPh₃)]

En un matraz Schlenk se coloca 0.5 mmol (95 mg) de **LH**, 0.6 mmol (33 mg) de KOH en 20 mL de THF. La reacción se deja durante 15 minutos a la temperatura ambiente y posteriormente se le adiciona 0.5 mmol (325 mg) de [Cu(NO₃)(PPh₃)₂]. La reacción se deja durante dos horas en agitación constante y a la temperatura ambiente, tiempo durante el cual no se observa algún cambio en la coloración. Posteriormente se evapora a sequedad, se redissuelve en CH₂Cl₂ y filtra, dejándose en evaporación lenta, de donde se obtienen cristales incoloros. 58 % (300 mg) de rendimiento

Reacción de **L₁H** con [PdCl₂(PPh₃)₂]

En un matraz Schlenk se coloca 0.5 mmol (95 mg) de **L₁H**, 0.6 mmol (33 mg) de KOH en 20 mL de EtOH. La reacción se deja durante 15 minutos a la temperatura ambiente y posteriormente se le adiciona 0.5 mmol (350 mg) de [PdCl₂(PPh₃)₂]. La reacción se deja durante dos horas en agitación constante y a la temperatura ambiente, tiempo durante el cual se observa un cambio en la coloración a verde. Después de este tiempo se añaden 0.5 mmol (171 mg) de NaB(Ph₄); después de la adición se observa que la reacción se torna de color negro.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de condensación entre la acetilacetona con la 2-piridinmetilamina utilizando el ácido p-toluensulfónico como catalizador, conduce con buenos rendimientos a la formación del ligante base de Schiff NO₂-donador, (furan-2-ilmetilimino)penta-2-ona, **LH**. La comparación de los datos espectroscópicos de RMN de ¹H,

¹³C{¹H}, COSY, HSQC y HMBC, están de acuerdo con los reportados recientemente por Shaver P. y col. [13]. El ligante presenta una señal ancha en RMN de ¹H, a δ= 11.29, propia del protón amino que hace puente con el oxígeno del carbonilo, lo que sugiere que la forma tautomérica ceto-amina es la predominante en disolución.

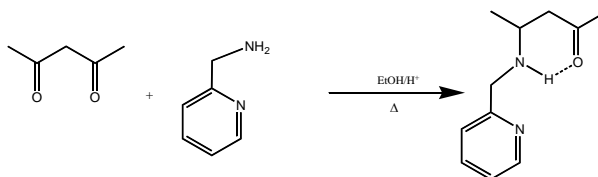


Figura 1: Síntesis del Ligante tridentado NO₂-donador, **LH**.

En la figura 2 se muestra el espectro de RMN de HSQC (CDCl₃, 500 MHz), donde se aprecian los espectros de ¹H y ¹³C en eje horizontal y vertical, respectivamente. Este espectro, junto con el HMBC nos permitió la asignación inequívoca de los metilos del fragmento acac. Así, se puede observar que los protones metílicos que se hallan a campo más alto, δ= 1.95 (s, 3H) tienen correlación tanto con el carbono del grupo metilénico, como con el carbono del grupo carbonilo, por lo que éstos se asignan al metilo que se encuentra unido al grupo C=N. Por otro lado, los protones metílicos a δ= 2.04 tienen correlación con el carbono metínico y con el carbono del grupo carbonilo.

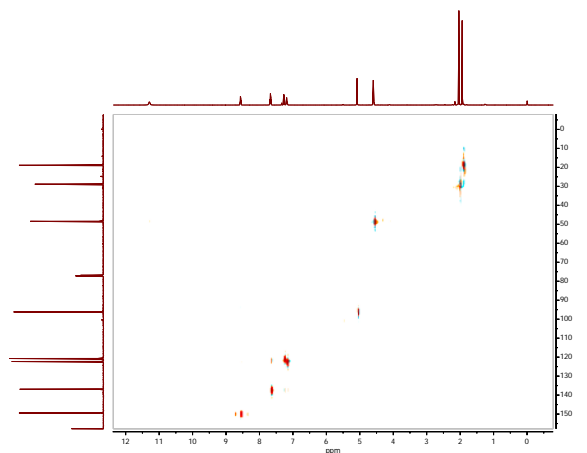
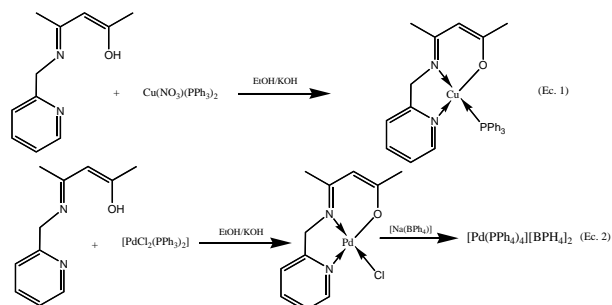


Figura 2: Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz) del compuesto [NiLCl].

Cuando el ligante **LH** se trata con un equivalente de $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{PMe}_3)_2]$, ver Esquema 1, en presencia de una base como el hidróxido de sodio utilizando etanol como disolvente, se produce un compuesto de color blanco, el cual es posible cristalizar en diclorometano.



Esquema 1: Reactividad de LH con paladio y cobre.

La caracterización ha sido solo parcial, y en el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz), ver figura 3, se observa la ausencia de la señal del protón enólico, lo que sugiere la coordinación del ligante al centro metálico. En RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 500 MHz), se encuentran dos señales a $\delta = 29.35$ y 29.01 en relación 1.2:1.0, lo que sugiere la formación de dos compuestos que pueden ser isómeros.

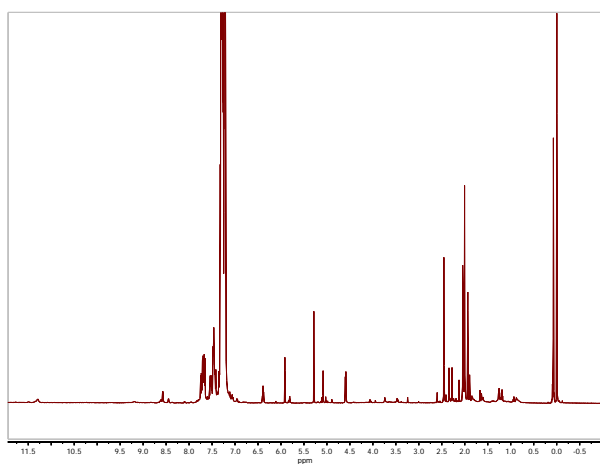


Figura 3: Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) del compuesto $[\text{CuL}(\text{PPh}_3)]$.

Por otro lado, se estudió la reactividad de este ligante con Pd(II) (Esquema 2, Ec. 2). Así, cuando

la reacción se lleva a cabo con **LH** y $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ en presencia de una base, a temperatura ambiente o en reflujo, conduce a descomposición del compuesto $[\text{PdLCl}]$. El posterior tratamiento de éste con 0.5 mmol de una sal conteniendo un anión poco coordinante NaBPh_4 , con objeto de obtener el compuesto catiónico $[\text{PdL}(\text{PPh}_3)]^+[\text{BPh}_4]^-$, se produce un compuesto de color gris, el cual es soluble en cloroformo y etanol. En la figura 4 se muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 500 MHz) en la región de los aromáticos, ya que no hay señales en otras regiones. La formación de un compuesto de esta naturaleza es muy intrigante, y hasta el momento no se tiene ninguna evidencia del mecanismo de la reacción.

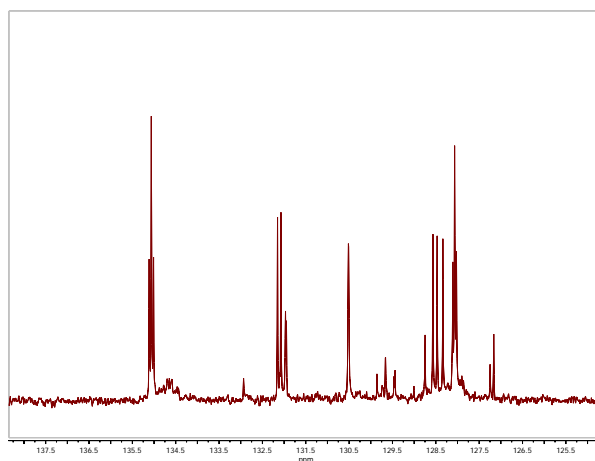


Figura 4: Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 500 MHz) del compuesto formulado como $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4][\text{BPh}_4]_2$.

CONCLUSIONES

Se sintetizó un ligante tridentado N_2O -donador y se prepararon dos nuevos complejos, uno de paladio y otro de cobre. Los datos preliminares sugieren que el complejo intermedio de paladio es muy inestable y evoluciona rápidamente a una especie catiónica, posiblemente de Pd(0). La caracterización parcial del complejo de cobre muestra que en disolución es diamagnético, tetraédrico, de acuerdo a su estado de oxidación de +1, siendo d10.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Guanajuato y a la SEP "Integración de Redes Temáticas de Colaboración Académica 2015", por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Yanhi Shi.; Changsheng Cao.; and Aaron L. Odom, (2004). *Inorg. Chem.* 43, 275.
- [2] Stephen K. Ritter (2003). *Chemical & Engineering News*, (CENEAR), 81, 17 pp. 40-43, April 28.
- [3] Trofimenko S. (1993). *Chem. Rev.* 93, 943.
- [4] Balder A. and Linder E., (1991). *Coord. Chem. Rev.*, 108, 27.
- [5] (a) Drent E., Arnoldy P., Budzelaar P., (1993). *J. Organomet. Chem.*, 455, 247. (b) Linder E., Pautz S. and Hausteim M., (1996). *Coord. Chem. Rev.*, 155, 145.
- [6] Newkome G. R., (1993). *Chem. Rev.*, 93, 2067.
- [7] Balder A. and Linder E., (1991). *Coord. Chem. Rev.*, 108, 27.
- [8] Sasamori, T., Matsumoto, T., Takeda N., and Tokitoh, N. (2007). *Organometallics*, 26, 3621–3623.
- [9] (a) Zharkova G. I. and Baidina I. A. (2009). *Russ. J. Coord. Chem.*, 35, 36–41. (b) Jones, D., Cavell K. and Keim W. (1999). *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 138, 37–52.
- [10] Ruiz Plaza, D.; Alvarado-Monzón, J. C.; Andreu de Riquer, G. A.; González-García, G.; Höpfl, H.; de León-Rodríguez, L. M.; López, J. A. (2016). *Eur. J. Inorg. Chem.* 3, 874–879.
- [11] In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, R.B. King, (2011). John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, UK.; Chap 1, pp 1-10.
- [12] Rosenberg, B., L. Van Camp, J.E. Trosko, V.H. Mansour, (1969). *Nature*, 222, 385.
- [13] Benjamin R.M. and Shaver M.P. (2016), *Dalton Transactions* 20, 32.