

## Preparación de ligantes para la formación de posibles catalizadores basados en metales de transición.

Preparation of ligands for formation of possible catalysts based on transition metals.

Alondra Aleida Olalde Galindo,<sup>1</sup> Kevin Andani Quintanilla Muñoz,<sup>1</sup> Adrián Rodríguez Juárez,<sup>1</sup> Eduardo Alejandro Guzmán Cuevas,<sup>1</sup> Luis Alonso Zapata Ortega,<sup>1</sup> Isidro Emanuel Gordillo Guzman,<sup>1</sup> Jesús Rangel García,<sup>1</sup> Thamara Valentina Salazar Barrientos,<sup>1</sup> Crispin Silvano Cristobal Gasga.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.  
cs.cristobal@ugto.mx

### Resumen

En el presente trabajo de investigación se discuten reacciones llevadas a cabo para la síntesis de ligantes derivados de 2,4-dicetonas para la formación de ligantes principalmente bidentados. Estos ligantes de diversa naturaleza electrónica, estérica y atómica donadora (desde el punto de vista de la teoría ABDB de Pearson) se emplean en la formación de complejos de iridio. Las especies formadas logran ser estabilizadas por estos ligantes dando lugar a complejos organometálicos de iridio en diversos estados de oxidación y diversas geometrías alrededor del centro metálico. Además, se ha observado una reactividad muy rica hacia diversos sustratos, lo que permite considerar en un futuro que sean buenos candidatos para reacciones estequiométricas y catalíticas, lo que sería un logro para ser empleados en el área de la catálisis homogénea

**Palabras clave:** complejos de iridio; ligantes dicetonatos; técnica Schlenk; RMN.

### Introducción

La química de coordinación y la química organometálica son áreas de la química que estudian compuestos formados por la interacción de un metal, principalmente del bloque d, con un fragmento orgánico llamado ligante. Estos compuestos suelen emplearse ampliamente como catalizadores, que son especies que favorecen las reacciones para que los reactivos formen productos y que el proceso sea energéticamente favorable. Como ejemplos se puede mencionar el catalizador de Wilkinson de rodio, que es efectivo en reacciones de hidrogenación de olefinas; el de Ziegler-Natta de zirconio, empleado en la polimerización de olefinas. Como ejemplos aplicados a nivel industrial están el de cobalto para obtener aldehídos desarrollado por Roelen y el de rutenio empleado en el proceso Monsanto para la preparación de ácido acético. Por su parte, los catalizadores de Schrock y Grubbs, quienes ganaron un premio nobel en 2005, llevan a cabo reacciones de metátesis de olefinas y son basados en molibdeno y rutenio respectivamente. En este proyecto se desarrollará la síntesis de un par de ligandos basados en dicetonas fluoradas para formar compuestos con el metal iridio. La estabilidad de los compuestos conseguida y las condiciones de reacción, permitirá evaluar su actividad catalítica en reacciones de hidrobromación.

### Sección experimental

#### Consideraciones generales

Todas las manipulaciones se realizaron mediante técnicas estándar Schlenk bajo atmósfera inerte de nitrógeno a menos que se indique lo contrario. Las reacciones se mantuvieron en agitación constante en disolución con diversos disolventes orgánicos. Todos los disolventes usados son de grado analítico y fueron sometidos a desoxigenación y secado antes de su uso. El material de vidrio fue secado previamente en una estufa a 90 °C. Los espectros de RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P y <sup>19</sup>F se registraron a temperatura ambiente y en disolución, empleando principalmente cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) como disolvente y empleando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Para estos estudios de RMN se empleó un equipo Bruker de 500MHz. Los espectros de infrarrojo (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  $4\text{ cm}^{-1}$ , en el rango de frecuencia de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Síntesis de la serie de complejos  $[\text{Ir}(\text{OTf})(\text{PyCHC}(\text{OMe}))(\text{CO})(\text{Me})(\text{NCMe})]$ . En un matraz Schlenk provisto de un agitador magnético, se agregó el complejo **1** (30 mg,  $3.6 \times 10^{-2}$  mmol) y  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  (19 mg,  $5.4 \times 10^{-2}$  mmol) en presencia de disolvente ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o MeCN). La reacción se mantiene a temperatura ambiente durante una noche, y posteriormente se realizan seguimientos durante 48 h, además de una etapa extra de calentando a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante una semana. La reacción se lleva a sequedad extrae con cloroformo. El producto es un sólido de color amarillo, pero debido a las impurezas presentes no se puede dar un rendimiento de cada una de las especies formadas.

Síntesis del ligante 2-quinolincarboxaldehído.<sup>2</sup> En un matraz balón Schlenk se agregó  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (0.089 g, 0.253 mmol) en metanol, quinolina (1 mL), hidroperóxido terbutílico (TBHP) (2 mL), y ácido acético (0.9607 mL). La reacción se llevó calentamiento a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  en ausencia de luz durante 10 horas. La solución roja intensa resultante se llevó a sequedad empleando alto vacío, y el producto deseado se separó mediante cromatografía usando sílica gel como fase estacionaria y una mezcla en relación volumétrica 1:1 de hexano con éter dietílico como fase móvil.

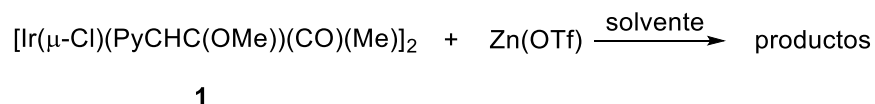
Síntesis del  $[\text{Ir}(\text{AcNac-dipp})]$ . Se agregó 30 mg (0.0765 mmol) del compuesto  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{dmb})_2]$  junto con 24 mg (1.2 eq) del ligante AcNac-Dipp y 10 mg (1.5 eq.) de KOH disueltos en 6 mL tetrahidrofurano y una gota de agua. Se utilizó una jeringa de vidrio para adicionar THF. El compuesto sólido de color amarillo y cambio a café que se fue oscureciendo con el transcurrir del tiempo. En total la reacción duro tres días.

Preparación del  $[\text{Ir}(\text{AcNac-Mes})]$ . Se agregó 32.5 mg del compuesto  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{dmb})_2]$  junto con 40.7 mg (3.0 eq) del ligante AcNac-Mes y 15mg (5.0 eq.) de KOH, donde se utilizó 6 mL tetrahidrofurano más una gota de agua. Se utilizó una jeringa de vidrio para adicionar el THF. El compuesto en polvo era color amarillo y cambio a un café que se fue oscureciendo con el transcurrir del tiempo. En total la reacción duro dos días

Síntesis de los complejos de  $\text{IrCl}(\text{dmb})_2$  con ligantes fluorados. En un matraz Schlenk se disolvieron 11 mg de KOH en 4 ml de THF con una gota y se añadió tfac (12  $\mu\text{L}$ ) manteniendo la agitación constante. Posteriormente se agregó sobre la primer solución 30 mg de complejo de Iridio  $[\text{IrCl}(\text{dmb})_2]$  disueltos en 4 ml de THF. La reacción se dejó en agitación durante 48 h, tiempo durante el cual se fue siguiente la reacción mediante RMN.

## Discusión de resultados

El complejo  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{PyCHC}(\text{OMe}))(\text{CO})(\text{Me})]$ , **1**, se sintetizó siguiendo la metodología recientemente descrita en nuestro grupo de trabajo.<sup>1</sup> Las reacciones del complejo **1** con  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  empleando como disolventes diclorometano y acetonitrilo (Esquema 1), dieron lugar a resultados diferentes, lo que se manifestó en sus características de solubilidad. En primer lugar, cuando la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente durante un día, se observa una suspensión de color amarillo, pero que al analizarlo por RMN no se observan mas que señales muy débiles que se llegan a confundir con el ruido de la línea base, dando a entender que los productos formados mantienen una baja solubilidad o que definitivamente la reacción no se produce. Por su parte, la reacción con acetonitrilo presenta una mayor solubilidad a diferencia de la reacción con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Tal solubilidad se favorece con un mayor tiempo de reacción, por lo que el producto se pudieron analizar mediante estudios de RMN.



Esquema 1. Reacción general de **1** con  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  empleando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o NCMe.

En la Figura 1 se muestra el estudio mediante RMN de  $^1\text{H}$ , en donde se puede apreciar cinco señales entre 8.5 y 9.7 ppm. Debido a la localización de estos núcleos a energías altas y a la multiplicidad de doblete que presentan se puede asegurar que pertenecen a fragmentos de la piridina localizados en cada uno de los cinco

complejos formados, y debido a que no integran para un número entero de protones y tampoco guardan una relación con el resto de las señales se determina que son cinco especies diferentes. Si la reacción se mantiene por un tiempo mucho más prolongado e incluso si se incrementa la temperatura de la reacción a 60 °C en un sistema cerrado, la relación de todas esas señales no permanece constante. Además, a partir de un seguimiento mediante RMN de  $^1\text{H}$ , se observa claramente que las tres especies mayoritarias, aquellas cuyo desplazamiento se localizan a  $\delta = 9.59, 9.48$  y  $9.10$  ppm, permanecen siempre como especies mayoritarias, y al final de una semana de reacción donde ya no hay cambios, se observan porcentajes molares próximos a 20, 58 y 22%, respectivamente. Esto nos da un indicio de que probablemente se presenten especies intermediarias en la reacción, en donde se observan productos cinéticamente más favorecidos, pero que finalmente conducen tres únicos productos termodinámicamente más estables.

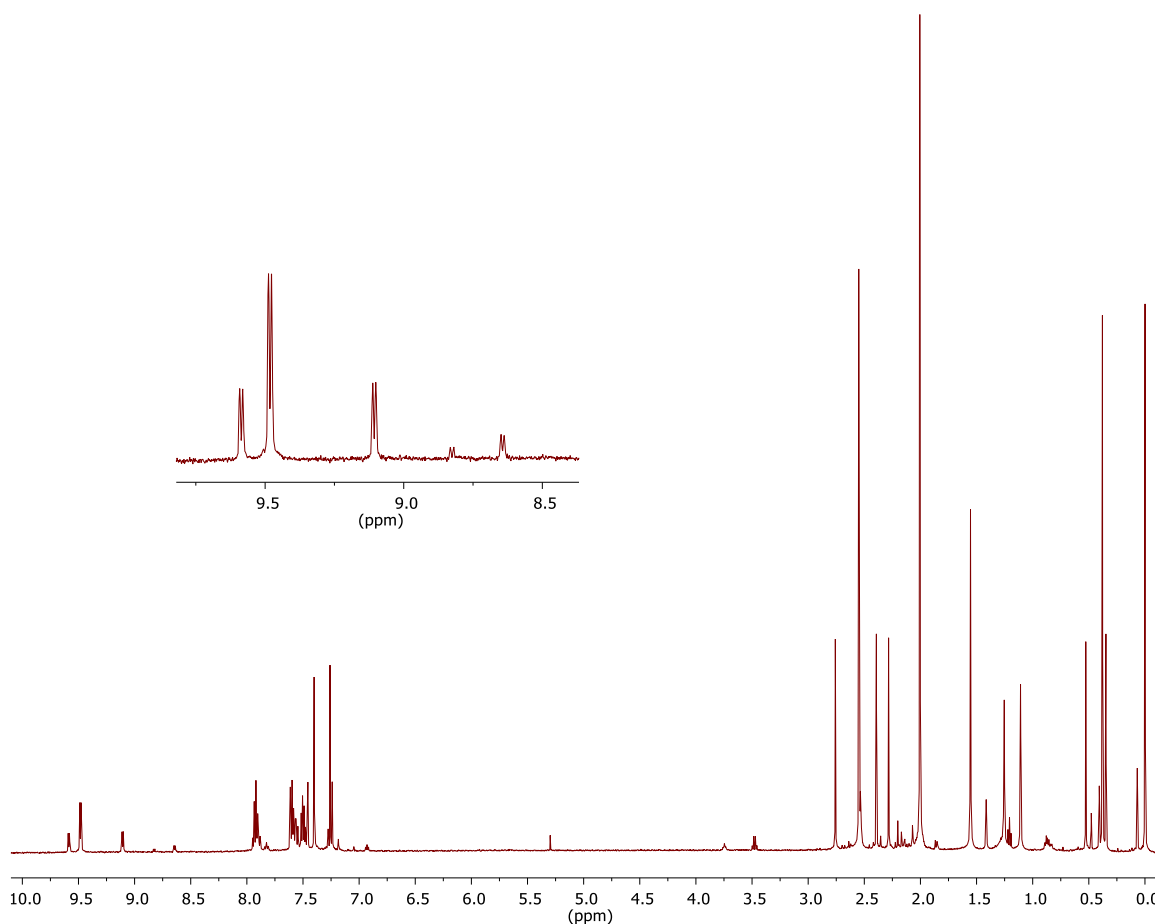


Figura 1. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la reacción de **1** con  $\text{Zn}(\text{OTf})$ .

Una observación importante del análisis del seguimiento por RMN es que la relación de las especies a  $\delta = 9.59$  y  $9.48$  ppm, siempre se mantiene constante, lo que da lugar a dos propuestas. La primera de ellas, que se presente un equilibrio entre esas dos especies en solución, lo que podría determinarse si se realiza un estudio por RMN a temperatura variable. La posibilidad de este equilibrio es que tengamos un ligante lábil o un cambio en la geometría octaédrica del complejo, lo que desde el punto de vista energético sería complicado considerando una coordinación octaédrica. La otra propuesta, mucho más realista es que se trate de dos diastereómeros, en donde justamente la posición de los ligantes, o al menos de uno de ellos, conduzca a la formación de especies magnéticamente diferentes. Cual sea el caso, la propuesta es que los complejos formados tengan la fórmula empírica  $[\text{Ir}(\text{OTf})(\text{PyCHC}(\text{OMe}))(\text{CO})(\text{Me})(\text{NCMe})]$ , en donde posiblemente el disolvente acetonitrilo juegue un papel importante para ocupar un sitio de coordinación vacante y complete la

esfera de coordinación. Esto último está soportado por el análisis de RMN en la zona alifática del espectro que se muestra en la Figura 1, ya que se observan patrones de señales correspondientes a tres grupos metilos, es decir, considerando una molécula de acetonitrilo coordinada.

En el espectro de IR de la Figura 2 se puede observar una banda muy intensa a  $\nu = 2027 \text{ cm}^{-1}$ , lo que corresponde a la frecuencia de vibración de grupos carbonilo, así como señales ligeramente menos intensas a  $1252$  y  $1034 \text{ cm}^{-1}$  propias del ion triflato ( $\text{OTf}^-$ ). En contraparte y de manera inesperada, no se observan señales a energías más altas que correspondan al grupo  $\text{N}=\text{C}$  del acetonitrilo, esto puede indicar que el complejo tenga un comportamiento distinto en solución respecto al estado sólido, lo que estaría de acuerdo para considerar el acetonitrilo como un ligante lábil.

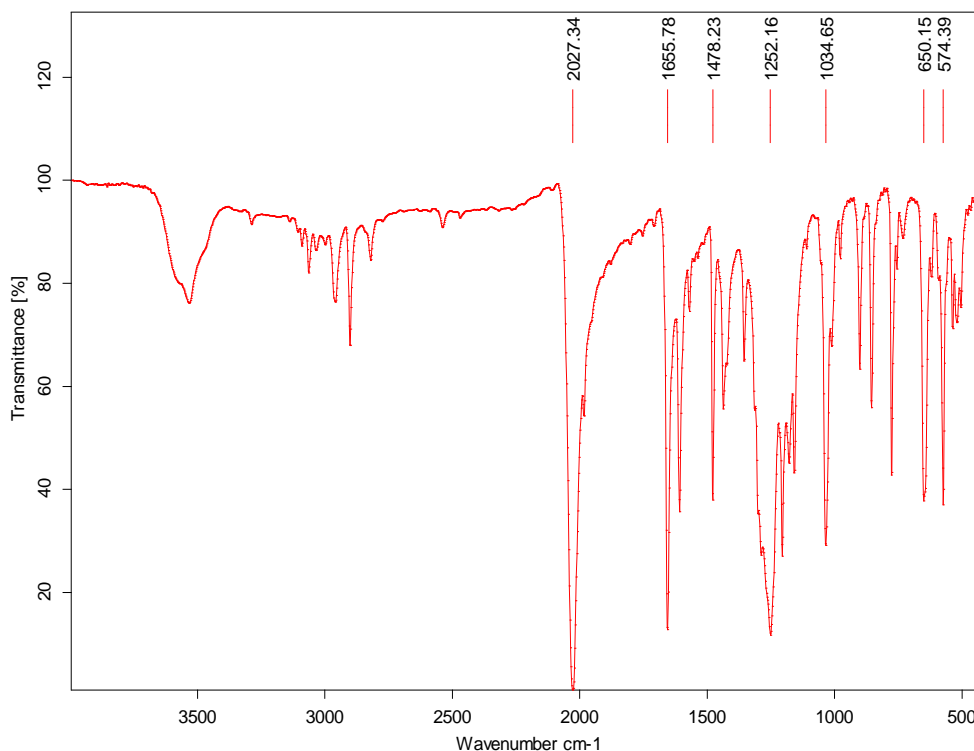
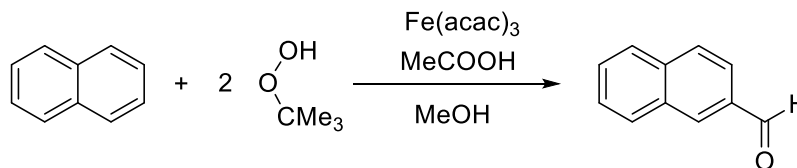


Figura 2. Espectro de IR de  $^{13}\text{C}$  de la reacción de **1** con  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ .

Cabe mencionar que la formación del complejo **1** se lleva a cabo empleando 2-quinolincarboxaldehído, el cual hasta hace poco estaba comercialmente disponible en México. Actualmente el producto ya no se vende, por lo que para obtener más compuesto se siguió la metodología descrita en la bibliografía (Esquema 2)<sup>2</sup> haciendo algunas modificaciones. El resultado del crudo de la reacción es difícil analizarlo mediante RMN, debido a que se emplean cantidades catalíticas de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ; un compuesto de hierro(III) que es paramagnético y que impide obtener espectros suficientemente adecuados para su interpretación. Por lo que mediante cromatografía en placa de sílice se determinó que la reacción es relativamente limpia, ya que se obtienen una mezcla de al menos tres especies mayoritarias con índices de retención de 0.93, 0.58 y 0.51 (Figura 3), siendo el producto de interés el que presenta menos polaridad, es decir, la señal que más camino ha recorrido o la que más eluye en la placa.



Esquema 2. Reacción general de la síntesis de 2-quinolincarboxaldehído.



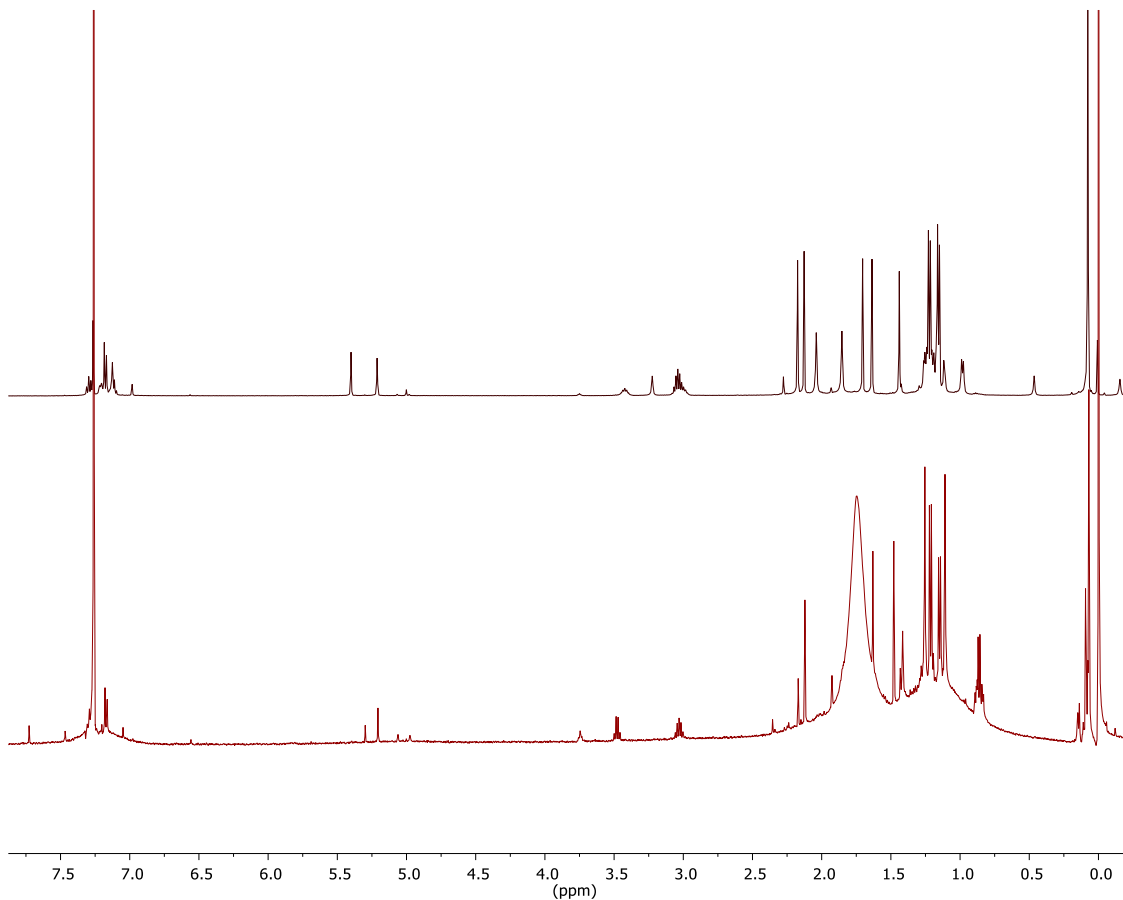


Figura 4. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la reacción de 2 con ligantes N,O-donadores a 24h (arriba) y 7 días (abajo).

Los resultados fueron muy diferentes para los compuestos formados por ligantes halogenados, en este sentido los grupos  $\text{CF}_3$  le confieren una alta reactividad al carbonilo al que se encuentra unido. Los productos formados mantienen en su estructura al ligante fluorado coordinado al centro metálico, pero mediante RMN es difícil determinar el modo de coordinación que presenta. Aun así, por RMN (Figura 5) se puede ver un producto mayoritario que presenta señal a  $\delta = -75.66$  ppm en el espectro de  $^{19}\text{F}$ , señal ligeramente desplazada a energías más bajas respecto al ligante libre ( $-77.03$  ppm, ver el espectro de debajo de la Figura 5).

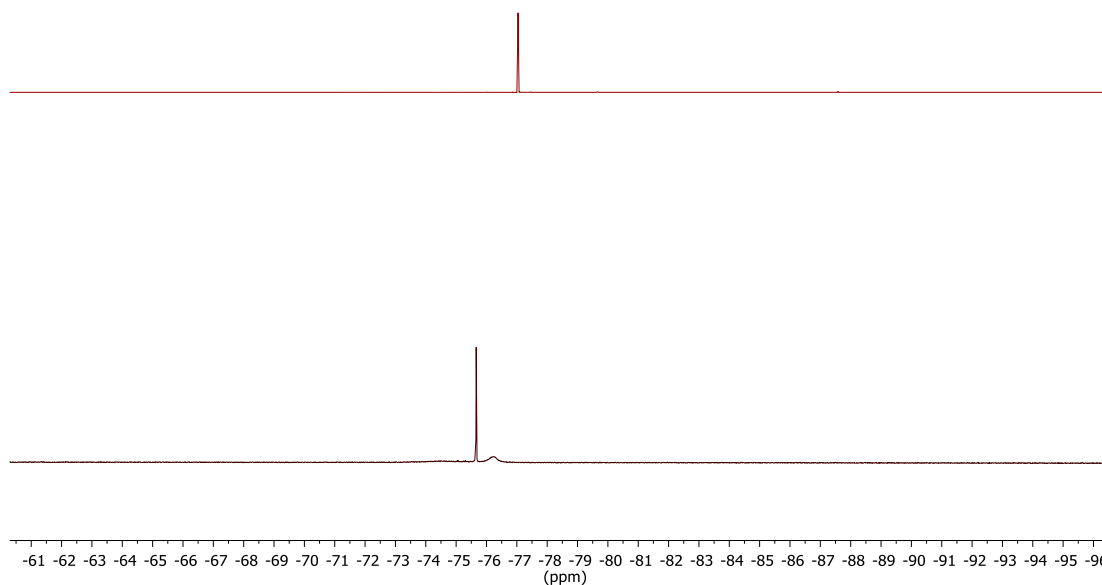


Figura 5. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de la reacción de 2 con una dicetona fluorada (arriba) y del material de partida (abajo).

La resonancia de  $^1\text{H}$  da más información sobre el complejo, ya que las señales que se observan a  $\delta = 2.92$ , 2.83, 0.81 y 0.38, correspondientes a los cuatro protones de los dos grupos  $\text{CH}_2$  de la olefina coordinada (Figura 6). En vista de que estos protones tienen desplazamientos diferentes, nos habla de la asimetría que presenta el complejo alrededor del centro metálico. Lo que resulta más sorprendente es que la cantidad de grupos metilos no corresponde a los esperados para la formación del complejo con el ligante fluorado y esto es contradictorio, pues por RMN de  $^{19}\text{F}$  se pone en evidencia la presencia del ligante coordinado (Figura 5). La única explicación que se puede dar es que el ligante fluorado haya experimentado algún tipo de hidrólisis, lo que daría lugar a una coordinación monodentada, y en ese caso la pregunta a responder es quien se encuentra en el sitio de coordinación vacante alrededor de la esfera de coordinación del metal. Por último, la señal más intensa que se observa a 1.43 ppm no debe considerarse como un metilo, ya que según el valor de su integral no corresponde a protones del complejo, y tampoco debería representar un problema, al menos durante la asignación de las señales del complejo, ya que al final del trabajo experimental se tuvo la fortuna, si cabe la expresión, de identificarlo como una impureza que aparece también otras reacciones en donde no se trabajó con este ligante.

Los intentos por purificar este producto no resultaron completamente favorables, al igual que en los casos anteriores, resulta poco factible hacer una separación mediante cromatografía en gel de sílice. El procedimiento que aquí pude ser valido es mediante cristalización empleando una mezcla de disolventes de distinta polaridad.



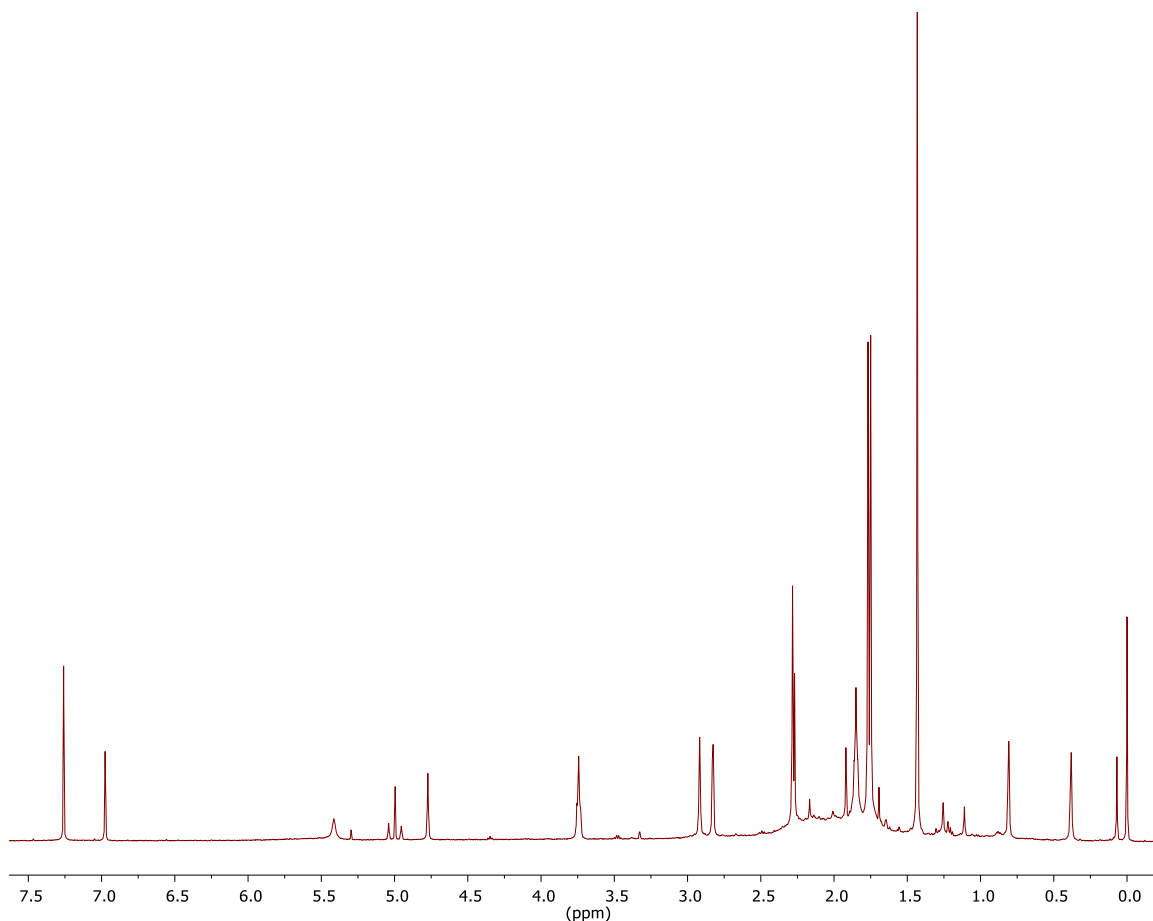


Figura 6. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la reacción de 2 con una dicetona fluorada.

Se realizaron estudios preliminares para obtener un ligante derivado de una dicetona fluorada colocando un tercer grupo donador enlazado sobre el carbono 3 de la dicetona, empleando como grupo funcional 2-pyridincarboxaldehído. El resultado de la reacción fue la formación de una especie altamente viscosa que impedía la agitación (Figura 7) por lo que se decidió llevar a cabo la reacción empleando un disolvente para mejorar la solubilidad, es así como se obtiene una solución roja después de aproximadamente 1.5 h de reacción. El resultado mediante RMN de  $^1\text{H}$  indica que la reacción no se completa en ese tiempo a pesar del cambio tan drástico que ha tenido en disolución. Otro detalle que se puede observar es que la dicetona no se encuentra presente en el crudo de reacción, muy posiblemente debido a su volatilidad relativamente baja. Aun así, estos resultados preliminares son bastante buenos, ya que nos indican que se pueden formar especies estables potencialmente tridentadas, y las señales a 3.91 ppm, junto con el patrón de señales en la región aromática, entre 7.0 y 8.9 ppm que se observan en el espectro de la Figura 8, ponen de manifiesto la formación de ese tercer grupo coordinante sobre la dicetona.





Figura 7. Reacción de la dicetona fluorada con 2-piridincarboxaldehído mediante el uso de la técnica Schlenk.

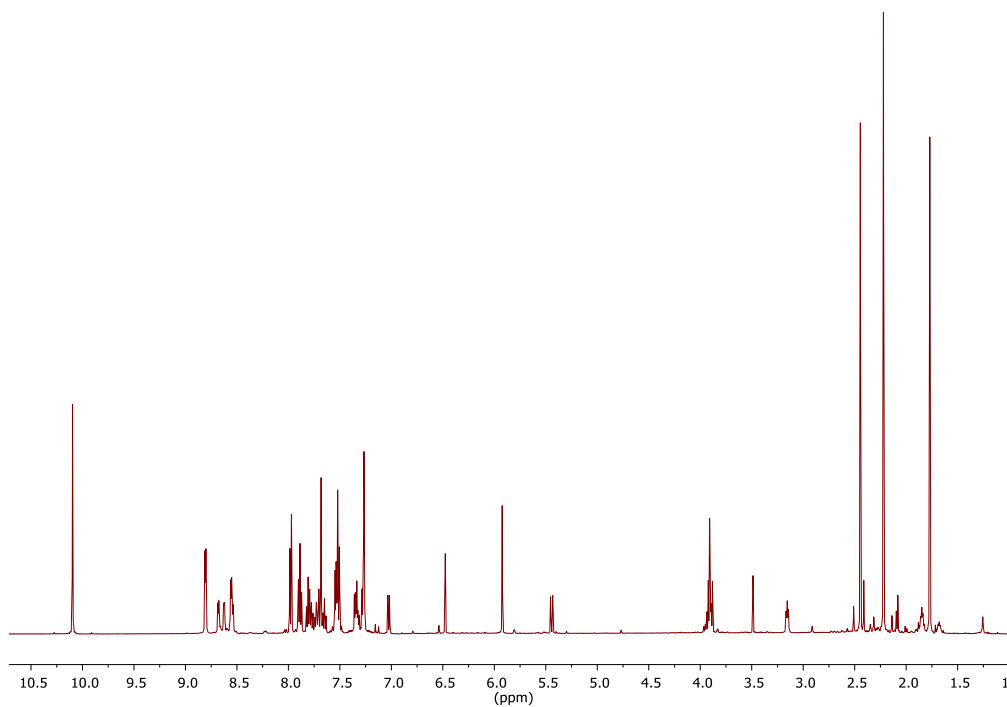


Figura 8. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la reacción de la dicetona fluorada con 2-piridincarboxaldehído.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a DAIP por el apoyo del proyecto número 240/2023 aprobado dentro de la Convocatoria Institucional de Investigación Científica 2023, al laboratorio de RMN de los laboratorios nacionales UG-UAA-CONAHCyT, así como al Laboratorio de Servicios de espectroscopía, cromatografía y calorimetría, y al Laboratorio de Difracción de Rayos X de la DCNE. A.A.O.G.; K.A.Q.M.; A.R.J, E.A.G.C.; L.A.Z.O. e I.E.G.G agradecen a los organizadores del Verano de la Ciencia UG 2023, por la beca otorgada.

## Bibliografía/Referencias

1. Christopher Emmanuel Rivas López (2023). *Reacciones de coordinación oxidante y ruptura de enlaces carbono-carbono. Nuevos complejos de iridio(III)*. Tesis de doctorado. Universidad de Guanajuato. Repositorio Institucional de la Universidad de Guanajuato.
2. Xu, Z., & Zhang, L. (2021). Methanol as a formylating agent in nitrogen heterocycles. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 19(43), 9476-9482. <https://doi.org/10.1039/d1ob01807h>
3. Jesús Rangel García (2016). *Reactividad de ligantes sacnac y acnac hacia especies de Ir(I) e Ir(III)*. Tesis de licenciatura. Universidad de Guanajuato. Repositorio Institucional de la Universidad de Guanajuato.
4. a) Esteruelas, M. A., Oñate, E., & Palacios, A. U. (2017). *Alkenyl-Assisted C<sup>3</sup>-C Bond Activation of Acetylacetonate Coordinated to Iridium*. *Organometallics*, 36(22), 4344-4347; b) Serrano, O., Nicasio-Collazo, J., Morales, G., Alvarado-Monzón, J. C., Torres-Huerta, A., Höpfl, H., Esqueda, A. C. (2014). *Synthesis and Characterization of [Ir (AcacBiMs)(COD)] and [cis-Ir(AcacBiMs)<sub>2</sub>(COE-OH)]*. *Organometallics*, 33(10), 2561-2564.