

Síntesis y caracterización de complejos de níquel (II) con dipirrometanos sustituidos en posición 5

González Tello Karen¹, Zavaleta García Cecilia¹, Atzin Macedo Carmen María¹, Aguilar Sánchez Rocío¹, Cabrera Hilerio Sandra Luz², Gárate Morales Jose Luis,^{1*}

¹Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Departamento de Química Analítica, San Claudio No. 1 Edificio FCQ-9 Ciudad Universitaria, Col San Manuel Puebla. Puebla, C. P. 72540, México.

²Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Departamento de Bioquímica-Alimentos, San Claudio No. 1 Edificio FCQ-9 Ciudad Universitaria, Col San Manuel Puebla. Puebla, C. P. 72540, México.

*Autor para correspondencia: jose.garate@correo.buap.mx

Recibido:

9/mayo/2018

Aceptado:

19/julio/2018

Palabras clave:

Porfirinas,
dipirrometanos, níquel

Keywords:

Porphyrins,
dipyrromethanes, nickel

RESUMEN

Los dipirrometanos son sistemas análogos de las porfirinas importantes para muchas áreas como ciencia de los materiales, óptica y medicina debido a sus altos coeficientes de extinción molar. En este trabajo se describe la síntesis de cuatro complejos: Bis[5-(fenil)dipirrinato] de níquel(II) **1**; Bis[5-(2-fluoren)dipirrinato] de níquel(II) **2**; Bis[5-(p-bromofenil)dipirrinato] de níquel(II) **3**; Bis[5-Ferrocendipirrinato] de níquel(II) **4**. La caracterización se llevó a cabo por técnicas espectroscópicas UV-VIS, FT-IR y RMN, y corroboran la formación de los complejos. Con base en la estructura de difracción de rayos X, del compuesto **1** y el desplazamiento de las señales de RMN ¹H se pudo concluir que la geometría de los compuestos **1**, **2** y **3** es plano cuadrada distorsionada y que el complejo **4** es más consistente con una geometría plano cuadrada. Con lo que se logra asignar la geometría de los compuestos de níquel(II) comparando la información que se observa en la RMN ¹H.

ABSTRACT

Dipyrromethanes are analogous of porphyrin and important for many areas such as materials science, optics and medicine due to their high molar extinction coefficients. In this work is described the synthesis of three complexes: Bis [5- (p-toluen) dipyrinate] nickel (II) (**1**); Bis [5- (2-fluoren) dipyrinate] nickel (II) (**2**); Bis [5- (p-bromophenyl) dipyrinate] nickel (II) (**3**), Bis[5-(Ferrocenyl)dipirinate] de nickel (II) (**4**); The characterization was carried out by UV-VIS, FT-IR and NMR spectroscopic techniques, and corroborate the formation of the complexes. According with the X-ray diffraction structure of compound **1** and the displacement of the ¹H-NMR signals, it could be concluded that the geometry of compounds **1**, **2** and **3** is square distorted and that complex **4** is more consistent with a square flat geometry. With this, the geometry of the nickel (II) compounds can be assigned by comparing the ¹H NMR information observed.

Introducción

Las porfirinas son sistemas macrocíclicos formados por la unión de cuatro pirroles unidos por puentes metino (=C-). En la naturaleza existen porfirinas naturales y sus derivados metálicos, como la hemoglobina que participa en el metabolismo oxidativo, la clorofila que participa en la fotosíntesis de las plantas, así como la cobalamina que cataliza una serie de procesos biológicos esenciales para los seres vivos (Kadish et al., 2013). Los dipirrometanos son un tipo de derivados porfirinicos formados por dos núcleos pirrolicos unidos por un carbono meso actúan como ligantes bidentados monoaniónicos que forman complejos con una variedad de cationes metálicos y han sido ampliamente investigados debido a sus altos coeficientes de extinción molar, sus propiedades de absorción y emisión, junto con su alta estabilidad a la luz (Wood y Thompson, 2017).

Antecedentes

En la química de coordinación, los ligantes dipirrinato han causado gran interés debido a su facilidad de síntesis, sus absorciones ópticas intensas y a que forman complejos neutros, la mayoría de ellos estables, con una variedad de iones metálicos. (Woody Thompson., 2017) Muchas de las aplicaciones de éstos complejos han sido exploradas para aplicarlos como redes metal-orgánicas (MOF) (Halper et al., 2006), como sistemas de transferencia electrónica utilizando furelenos en la posición meso del dipirrinato (Rio et al., 2009), y estudiando sus propiedades catalíticas para la producción de combustible solar (Yadav et al., 2014). Los compuestos metálicos de dipirrinatos con iones metálicos como Cu (II), Cd (II), Zn (II) usualmente adoptan geometrías plano cuadradas distorsionadas incluso en el caso de Ni (II). (Wang et al, 2015) aunque es conocido que la distorsión estructural está basada en la naturaleza de ion metálico y el tipo de sustituyente en el complejo la estructura resuelta por difracción de rayos X es un elemento esencial para su determinación, sin embargo para una serie de compuestos de Ni(II) con dipirrinatos se ha observado el desplazamiento inusual de la señal asignada el protón α del dipirrinato, en el complejo metálico de níquel, lo que no ha sido usado de manera directa para corroborar la asignación estructural de compuestos similares no cristalizados a pesar de observar en la literatura un comportamiento sistemático. (Xue et al., 2017). Con base en lo anterior se propone la síntesis de cuatro complejos de níquel (II) con dipirrinatos sustituidos con diferentes sustituyentes aromáticos en posición 5, analizar el comportamiento del protón α en NMR de ^1H para cada compuesto y revisar si existe una correlación estructural de los compuestos y los datos de NMR.

Metodología

Compuestos 1-4

Siguiendo la metodología propuesta por Wang et al, 2015, en un matraz de bola se colocan 0.12 mmol de dipirrometeno correspondiente disueltos en 5 ml de CHCl_3 y 0.427 mmol de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 5ml de MeOH, la mezcla de reacción se deja en agitación constante bajo condiciones de reflujo durante 6h, pasado ese tiempo se agregan 0.5 ml de Et_3N y se deja reaccionar a temperatura ambiente 24 horas más Esquema 1. La mezcla de reacción se pasa por una percolación empleando NaHCO_3 como fase estacionaria y CHCl_3 como fase móvil, posteriormente se procede a la evaporación lenta del disolvente para la obtención del compuesto esperado. Se obtuvieron los siguientes datos.



Esquema 1. Esquema general de la síntesis de los compuestos.

Compuesto 1

Bis[5-(fenil)dipirrinato] de níquel(II): Sólido naranja-oscuro; Rendimiento 36%. UV-Vis (λ nm, CHCl_3): 330, 475. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm): 6.77 (s, 2H), 7.41(s, 4H), 7.47 (s, 1H), 7.52 (s, 2H), 9.46 (s, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , δ): 127.4, 129.1, 130.8, 131.7, 136.9, 139.0, 143.9, 144.8, 169.0.

Compuesto 2

Bis[5-(2-fluoreno)dipirrinato] de níquel(II): Sólido color naranja oscuro. Rendimiento 40%. UV-Vis (λ nm, CHCl_3): 379, 479. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm): 3.96 (s, 2H), 6.82 (s, 2H), 7.33 (s, 2H), 7.36 (d, 1H), 7.42 (t, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.81 (m, 2H), 9.08 (s, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm): 36.91, 113.99, 114.10, 118.82, 118.88, 120.29, 125.21, 127.01, 127.35, 127.72, 130.09, 130.92, 135.57, 135.70, 141.06, 142.34, 142.91, 143.70.

Compuesto 3

Bis[5-Ferrocendipirrinato] de níquel (II): Sólido de color naranja-oscuro; Rendimiento 42%. UV-Vis (λ nm, CHCl_3): 320, 479; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm) 6.75 (s, 2H), 7.28 (s, 2H), 7.59 (s, 1H), 7.52 (s, 2H), 9.46 (s,

2H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm): 123.68, 130.70, 132.27, 132.78, 135.72, 138.86, 142.30, 145.28, 170.13.

Compuesto 4

Bis[5-Ferrocendipirrinato] de níquel (II): Sólido de color rojo-oscura; UV-Vis (λ nm, CHCl_3): 350, 490. ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, δ ppm) 6.55(s 2H), 7.50(s 2H), 7.79(s 2H), 4.25, 4.59, 4.85 (s 9H-Fc). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , δ): 69.85, 71.09, 82.47, 118.71, 131.83, 136.69, 146.95, 152.84.

Resultados y discusión

Los rendimientos de los cuatro compuestos es moderado en todos los casos. En la figura 1. se presenta el espectro UV-Vis comparativo del dipirrometeno y el complejo de níquel 2, La banda a 475 nm del complejo 2 es atribuida a la transición $\pi - \pi^*$ y la banda a 379 nm se atribuye a las transiciones por transferencia de carga.

Se puede apreciar el desplazamiento batocrómico de las bandas del complejo 2 respecto al ligante libre de 440 nm a 475 nm para el complejo 2.

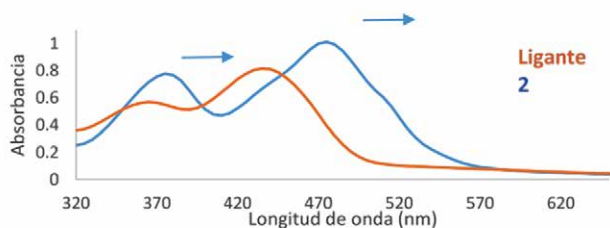


Figura 1. Espectros de UV-VIS del ligante y compuesto 2.

En la tabla 1 se puede observar que el comportamiento en la espectroscopia UV-Vis es muy similar para los cuatro compuestos sin que sea afectado por la naturaleza del ligante al menos en la zona de 475-480 nm. Esto es indicativo de la naturaleza de la geometría pero no aporta suficiente información si existe algún tipo de distorsión ya que no se lograron observar las bandas d-d.

Tabla 1. Información de UV-VIS de los tres compuestos.

Compuesto	λ max (nm, CHCl_3)
1	330, 480
2	375, 475
3	320, 480
4	350, 490

En el espectro de FT-IR que se presenta en la figura 2, se observan las bandas de los grupos funcionales

correspondientes al ligante asociado al metal (azul), sin embargo como se puede observar no hay diferencias pronunciadas con el ligante de partida (verde). Todos los compuestos presentaron información muy similar por lo que no se continúa la discusión en esta técnica para los compuestos trabajados 1- 4.

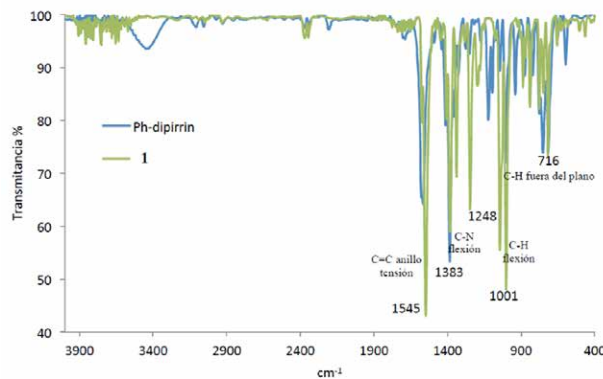


Figura 2. Espectro de FTIR del ligante y el compuesto 1.

Del análisis de RMN de ^1H se pudo observar desplazamientos en frecuencias altas como se observan en la figura 3. Las señales se presentan en la zona de hidrógenos de aldehídos, sin embargo las demás técnicas indican la formación del complejo por lo que descartando la contaminación continuamos el análisis.

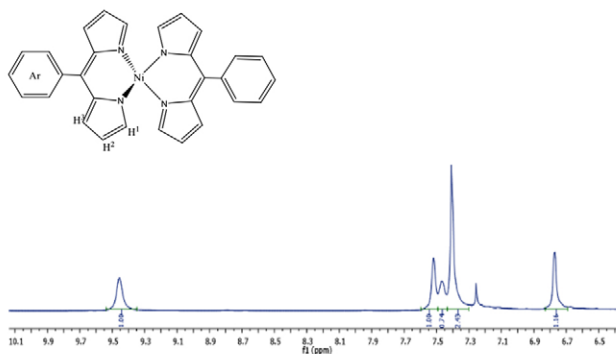


Figura 3. Espectro de RMN ^1H del compuesto 1.

La señal en 9.46 ppm asignada al protón α está muy desplazada de las señales asignadas a los correspondientes protones β del anillo pirrolico, esto ocurre en los compuestos 1, 2 y 3, y el compuesto 4 presenta un desplazamiento menos significativo en 7.75 ppm para la señal asignada al protón α .

Como se observa en la tabla 2 el desplazamiento es consistente para la banda asignada al protón α del dipirrometano del complejo, sin que el sustituyente en posición meso (fenil, *p*-bromofenil, fluoreno)

de los compuestos 1, 2 y 3 parezca influir sobre el desplazamiento de esa señal. En el caso del compuesto 4 la señal es cercana al desplazamiento presentado en el ligante libre pareciendo que la formación del complejo no afecta significativamente el desplazamiento las demás señales corresponden a los protones del ligante y son similares para los cuatro compuestos.

Tabla 2. Información de RMN – ^1H .

Compuesto	δ (ppm) ^1H (α)	δ (ppm) ^2H (β)	δ (ppm) ^3H (β)	δ (ppm) H (Ar)
1	9.46	6.77	7.52	7.41-7.47
2	9.08	6.82	7.33	7.36-7.81
3	9.55	6.75	7.28	7.54-7.59
4	7.75	6.55	7.52	4.25, 4.56, 4.85 (grupo Fc)

Para el compuesto 1 se logró resolver la estructura cristalina (Zavaleta C. 2016) figura 4. que coincide con el previamente reportado (Wang et al, 2015).

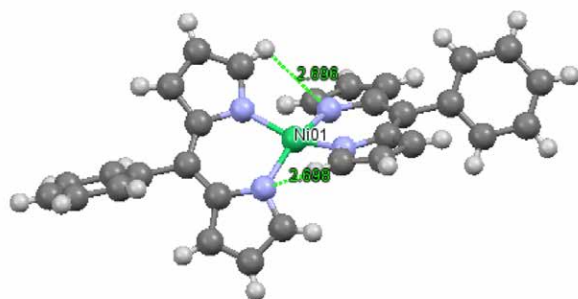


Figura 4. Interacción observada del hidrógeno α con el átomo de nitrógeno del ligante dipirrino en estructura de difracción de rayos-X del compuesto 1 (Zavaleta C. 2016).

En la figura 4 se puede observar que la distorsión presentada en el compuesto 1 genera una interacción débil entre el hidrógeno α , con el nitrógeno del dipirrino vecino, esto nos permite explicar el comportamiento de los espectros de RMN- ^1H y asociar este desplazamiento a la distorsión presentada en los compuestos 1 al 3 son debidas a ese cambio en densidad electrónica. Sin embargo, en el caso del compuesto 4, las señales asignadas al hidrógeno α del compuesto 4 nos permite decir que la geometría de 4 difiere de las geometrías de 1 a 3. Aunque se ha descrito que sustituyentes aromáticos en posición 5 del dipirrometano como el presentado en 2, los efectos estéricos no son predominantes. (Atzin C. 2017), (Xue et al., 2017).

Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis y el análisis de complejos de níquel (II) con dipirrometanos, 1, 2, 3 y 4 del análisis logramos espectroscópico se puede observar concordancia entre el desplazamiento de la señal del hidrógeno α en RMN y la distorsión de cada uno de los compuestos sintetizados para 1, 2 y 3, en el caso del compuesto 4 el desplazamiento de la señal del hidrógeno α en RMN nos permite intuir que la estructura es más cercana a un plano cuadrado donde las interacciones observadas en la estructura cristalina de 1 no serían favorecidas. Hasta el momento se puede asumir que en el análisis llevado a cabo que la técnica de RMN de ^1H permite asumir el comportamiento estructural del complejo de Ni(II) y los efectos del sustituyente en posición 5 asignando por comparación una geometría a cada compuesto.

Agradecimientos

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la BUAP por el apoyo a través del proyecto “Sensores óptico-electroquímicos basados en sistemas electrodo/polímero/mediador” VIEP-2018

ZGC y AMCM agradecen el apoyo de CONACyT por la beca otorgada para sus estudios de maestría.

Referencias

- Atzin-Macedo C. M. (2017). Síntesis y caracterización de complejos de níquel usando dipirrometanos con sustituyentes aromáticos en posición 5. Tesis de Maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Halper S. R., Do L., Stork J. R., Cohen S. M. (2006) *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 15255-15268.
- Kadish K. M., et al. (2003). The porphyrin Handbook. 1ª Ed. Academic Press. Cap. 2-4.
- Rio Y., Sánchez-García D., Seitz W., Torres T., Sessler J. L., D. M. (2009). *Chem. Eur. J.*, 15: 3956 – 3959.
- Yadav R. K., Baeg J. O., Kumar A., Kong K. J., Gy G. H., Park N. J. (2014) *J. Mater. Chem. A*, 2: 5068–5076.
- Wang Y., Xue Z., Dong Y., Zhue W. (2015). *Polyhedron* 102: 578-582
- Wood T. E., Thompson A. (2007). *Chem. Rev.*, 107: 1831-1861.



Xue Z., Dong Y., Ma J., Wang Y., Zhue W. (2017). Polyhedron
127: 287-292

Zavaleta-García C. (2016). Síntesis y caracterización de
complejos de dipirrometenos como precursores para
la obtención de polímeros de coordinación. Tesis de
Maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.