

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE Au(I) CON LIGANDOS CARBENO N-HETEROCÍCLICOS HIDROSOLUBES

Gabriela A. Fernández^{1, Φ}; Agustín S. Picco^{2, Φ}, Marcelo R. Ceolín^{2, Φ}; Alicia B. Chopa^{1, #}
Gustavo F. Silbestri^{1, Φ}

¹INQUISUR-UNS, Avenida Alem 1253, Bahía Blanca (B8000CPB), Argentina. ²INIFTA-UNLP, Diagonal 113 y calle 64, La Plata (1900), Argentina.
e-mail: gsilbestri@uns.edu.ar

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, la catálisis organometálica ha posibilitado progresos importantes en la síntesis orgánica al proporcionar nuevos métodos más eficaces y selectivos para la formación de enlaces C-C. [1]

La creciente preocupación por el medio ambiente y la sustentabilidad química explica el interés por el desarrollo de reacciones en agua y otros disolventes “no convencionales”. [2] La insolubilidad en agua de muchos productos orgánicos facilita los procesos de separación y abre la vía al reciclado y reutilización de catalizadores hidrosolubles.

Un aspecto clave en la catálisis organometálica es la mejora de los procesos catalíticos mediante el desarrollo de nuevos ligandos y complejos. Aunque se han sintetizado numerosos ligandos fosfina hidrosolubles para catálisis en medio acuoso, los ligandos carbene N-heterocíclico (NHC) pueden mejorar la estabilidad o actividad de los catalizadores en este medio, sin embargo son escasos los ejemplos publicados al respecto. [3] Estos ligandos monodentados neutros, cuyas propiedades pueden ser modificadas por la introducción de diferentes sustituyentes, permiten la incorporación de grupos funcionales hidrosolubles, además de poseer versatilidad topológica y electrónica, combinada con una gran capacidad de coordinación. [4]

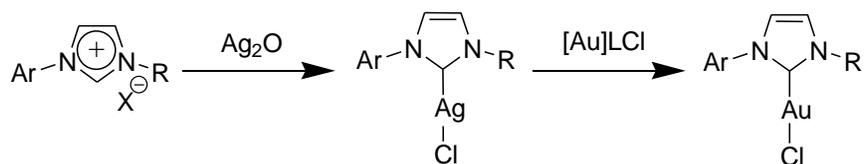
En las dos últimas décadas, el uso de catalizadores de oro se ha incrementado sustancialmente debido a su alta eficiencia en transformaciones químicas [5] así como a su demostrada actividad antitumoral y antimicrobiana. [6] El desarrollo de nuevos catalizadores de oro con ligandos NHC hidrosolubles, así como el estudio de su aplicación a distintas transformaciones químicas, sus propiedades fisicoquímicas y su potencial recuperación, es un aporte muy significativo a la catálisis organometálica, y a la química orgánica en general.

La Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAFS) es una técnica ideal para proporcionar información estructural relativa al entorno de un metal. XAFS es un fenómeno en el que se absorben fotones de rayos-x incidentes en un átomo y se libera un electrón de un orbital atómico interior. [7] Técnicas como EXAFS y XANES [8] brindan información estructural esencial para entender parámetros tan importantes como geometría, estado redox e indicios mecanísticos, aspectos fundamentales para el diseño de nuevos catalizadores y métodos sintéticos.

METODOLOGÍA

Se han sintetizado complejos del tipo NHC-Au-Cl con grupos sulfónicos (**1** y **2**) y sin ellos (**3-8**). La preparación de los mismos se realizó a partir de los correspondientes intermediarios de plata NHC-Ag-X (X= Cl, Br), por reacción directa de sales de imidazolio

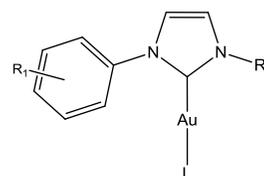
con óxido de plata(I), que actúa como agente de transferencia de carbeno, para luego coordinarse al precursor metálico [AuCl(tht)]. [9]



RESULTADOS y DISCUSIÓN

En la tabla se presentan los complejos sintetizados

Complejo	R ₁	R ₂
1	2,6-diisopropil-4-SO ₃ Na	2,6-diisopropil-4-SO ₃ Na
2	2,4,6-trimetil	(CH ₂) ₃ -SO ₃ Na
3	2,4,6-trimetil	n-butil
4	2,6-diisopropil	n-butil
5	2,4,6-trimetil	2,4,6-trimetil
6	2,6-diisopropil	2,6-diisopropil
7	2,4,6-trimetil	bencil
8	2,6-diisopropil	bencil



La elección de los sustituyentes unidos a los nitrógenos se realizó con el objeto de evaluar su influencia en la solubilidad, estabilidad y selectividad en las reacciones catalíticas.

En los complejos **1** y **2**, los grupos sulfonados son los responsables de la solubilidad en agua, mientras que en los neutros (**3-8**) la generación de especies iónicas, por tratamiento con KPF₆, permitió su disolución.

CARACTERIZACIÓN

Todos los complejos fueron caracterizados por ¹H- y ¹³C-RMN, espectroscopía UV-Visible, espectrometría de masas y análisis elemental, así como también por Absorción de Rayos X.

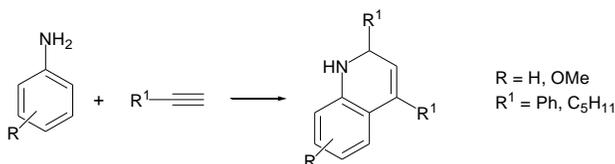
La resonancia magnética nuclear confirma la coordinación del metal por desaparición de la señal del H imidazólico de los ligandos, una vez formado el complejo.

Las técnicas XAFS corroboran, a partir del estudio de los bordes L2 y L3 del oro, la presencia de dicho metal y su estado de oxidación, como así también la naturaleza de sus primeros vecinos, determinando la formación del monocarbena, no detectado mediante las técnicas usuales de caracterización.

La presencia de grupos cromóforos y auxocromos permitió realizar estudios de espectroscopía UV-Visible. Se observa un desplazamiento en las bandas de absorción hacia mayores longitudes de onda al coordinarse el metal al ligando.

APLICACIONES

Los primeros ensayos catalíticos, anulación de arilaminas con alquinos terminales, [10] en agua indican que los complejos sintetizados presentan actividad en dicho medio. Hemos obtenido el producto esperado con el complejo **6**, el cual resultó ser activo al agregarle KPF_6 para solubilizarlo. Resultados similares se obtuvieron con el complejo **1**, aunque continuamos evaluando estas reacciones a fin de determinar los rendimientos de las mismas y estudiar el mecanismo del proceso catalítico.



CONCLUSIONES

Hemos sintetizado, con rendimientos entre el 73 y 97%, y caracterizado a través de técnicas complementarias, una serie de complejos NHC de oro(I), de estructuras simétricas y asimétricas (arílicas y alquílicas, con y sin grupos sulfonato), para estudiar su actividad catalítica y recuperación en agua.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subsidiado por CONICET, CIC, UNS y LNSL (Brasil).

REFERENCIAS

CIC

Φ CONICET

- [1] M. Beller, C. Bolm (eds.), *Transition Metals for Organic Synthesis: Building Blocks and Fine Chemicals*, 2^a ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [2] Li, C-J; Chan, T-H. *Comprehensive Organic Reactions in Aqueous Media*, 2^a ed, John Wiley & Sons, **2007**.
- [3] A. Almássy, C. Nagy, A. Bényei, F. Joo. *Organometallics*, **2010**, 29, 2484.
- [4] S. Gonell, M. Poyatos, J. Mata, y E. Peris. *Organometallics*, **2011**, 30, 5985.
- [5] a) H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics*, **2010**, 29, 2. b) M. Rao Kuram, M. Bharmchandra, A. Sahoo, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2247. c) M. Lein, M. Rudolph, S. Hashmi, P. Schwerdtfeger, *Organometallics* **2010**, 29, 2206.
- [6] a) L. Cui, G. Zhang, L. Zhang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, 19, 3884. b) J. Coetzee, S. Cronje, L. Dobrzanska, H. Raubenheimer, G. Jooné, M. Nell, H. Hoppe, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 1471.
- [7] Bunker, G. *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*, 1^o ed., Cambridge University Press, **2010**.
- [8] D. Koningsberger, R. Prins (eds.), *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, in *Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, **1988**.
- [9] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 85.
- [10] X-Y. Liu, P. Ding, J-S. Huang, C-M. Cheng. *Organic Letters*, **2007**, 9, 2645.