

## Complejos de paladio (II) con carbenos mesoiónicos (MICs) diversidad estructural y catálisis homogénea

Mendoza Espinosa Daniel<sup>1</sup>, Osornio Velázquez Cecilia<sup>1</sup>, González Olvera Rodrigo<sup>1</sup>  
Negrón Silva Guillermo Enrique<sup>1</sup>, Álvarez Hernández Alejandro<sup>2</sup>, Suarez Castillo Oscar R.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas  
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F., CP 02200.

<sup>2</sup>Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo  
Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, CP 42090.

danielme1982@gmail.com

Fecha de aceptación: 23 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

### RESUMEN

Una nueva serie de mono- y bis-1,2,3-triazol-5-ilidenos de paladio(ii) conteniendo(MICs) han sido sintetizados, aislados y caracterizados. La introducción de paladio a sales de 1,2,3-triazolio mediante su reacción con Pd(OAc)<sub>2</sub> generó complejos bimetálicos del tipo [Pd(MIC)I<sub>2</sub>]<sub>2</sub> con puentes del tipo (□<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>) y también complejos monometálicos con estructuras generales [PdMIC<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] como mezclas isoméricas cis y trans. Adicionalmente, se realizó la síntesis selectiva de complejos tipo-PEPPSI [MIC(PdI<sub>2</sub>)Py] mediante la reacción de las sales de triazolium con PdCl<sub>2</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en piridina. Todos los compuestos han sido caracterizados mediante RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, FT-IR y cristalografía de rayos-X de monocristal. Estudios catalíticos preliminares de los nuevos complejos en procesos de formación de enlaces C-C y C-N serán discutidos.

**Palabras clave:** carbenos mesoiónicos, paladio, estructuras cristalinas, catálisis.

### ABSTRACT

A new series of mono- and bis-1,2,3-triazol-5-ylidene (MIC) palladium(ii) complexes have been synthesized, isolated and characterized. Palladation of N3-methylated phenoxy derived 1,2,3-triazolium salts with Pd(OAc)<sub>2</sub>, afforded □<sub>2</sub>-I<sub>2</sub> bridged bimetallic [Pd(MIC)I<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and monometallic biscarbene complexes PdMIC<sub>2</sub>I<sub>2</sub> as a mixture of cis- and trans isomers. Efficient synthesis of PEPPSI-type complexes [Py(PdI<sub>2</sub>)MIC] was achieved by the treatment of the triazolium precursors with PdCl<sub>2</sub> in pyridine. All the complexes have been fully characterized by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, FT-IR and single crystal X-ray diffraction. Preliminary catalytic performances of the new complexes in C-C and C-N bond forming processes will be discussed.

**Key words:** mesoionic carbenes, palladium, crystal structures, catalysis.

## INTRODUCCIÓN

El enorme impacto de los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) como ligandos para metales de transición ha estimulado el interés en la investigación de su modificación estructural y electrónica con la finalidad de facilitar procesos sintéticos no accesibles mediante métodos catalíticos clásicos (Diez-González, et al, 2009). En especial, los carbenos heterocíclicos que son estabilizados únicamente por un heteroátomo (nitrógeno, azufre y oxígeno) han mostrado mayor capacidad donadora hacia los metales de transición, lo que permitela generación de compuestos organometálicos térmicamente más estables (Shuster, et al, 2009). Estos carbenos generalmente referidos como carbenos mesoiónicos (MICs), debido a que no presentan estructuras de resonancia sin cargas formales, han sido desarrollados principalmente por los grupos de Albrecht (Albrecht, et al, 2009) y Bertrand (Bertrand, et al, 2010) quienes demostraron que sales de 1,2,3-triazolio *N*-alquiladas son precursores eficientes de los MICs (Figura 1).

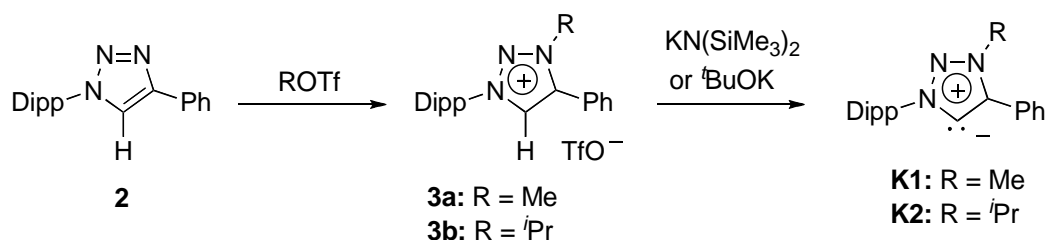
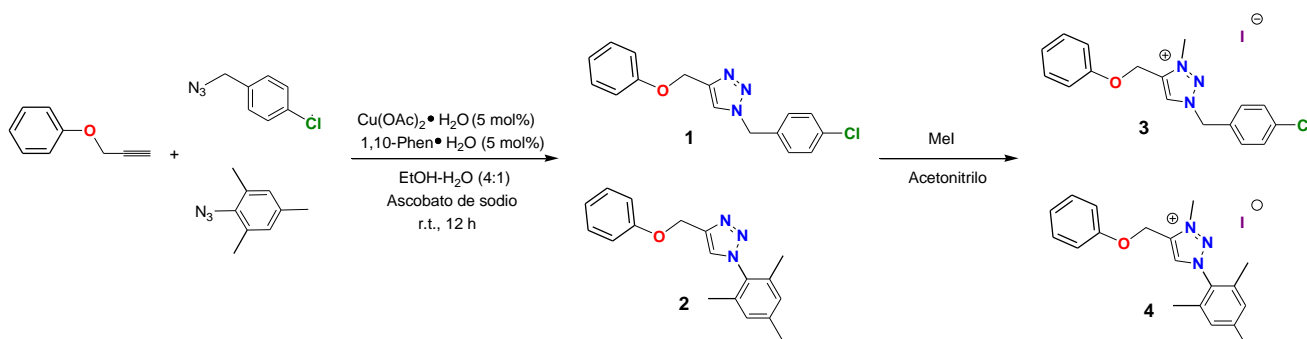


Figura 1. Síntesis general de MICs K1,2.

El fácil acceso a una amplia variedad de 1,2,3-triazoles mediante “química clic” catalizada por Cobre(I), ha permitido un desarrollo exponencial de los 1,2,3-triazol-5-ilidenos que son eficientes para diversas transformaciones catalíticas (Nakamura, et al, 2010). Particularmente, los complejos de paladio (II) con carbenos mesoiónicos [MIC-Pd], son de amplio interés debido a su gran potencial como catalizadores homogéneos, sin embargo su diversidad estructurales mucho menor que aquella reportada para carbenos clásicos NHCs (Poulain, et al, 2011). Nuestro grupo está interesado en el diseño y síntesis de complejos de paladio con carbenos mesoiónicos para su utilización en procesos sintéticos, especialmente aquellos relacionados con la formación de enlaces C-C y C-N. Nuestra expectativa principal es que al incrementarlas propiedades donadoras de estos ligandos (MICs), los complejos organometálicos resultantes presentarían mucha mayor estabilidad comparado con sistemas conteniendo NHC clásicos. En el presente trabajo reportamos una nueva serie de mono- y bis-1,2,3-triazol-5-ilidenos de paladio(II) conteniendo (MICs). La introducción de paladio a sales de 1,2,3-triazolio mediante su reacción con Pd(OAc)<sub>2</sub> generó complejos bimetalicos del tipo [Pd(MIC)I<sub>2</sub>]<sub>2</sub> y también complejos monometálicos con estructuras generales PdMIC<sub>2</sub> como mezclas isoméricas cis y trans. Adicionalmente, se realizó la síntesis selectiva y eficiente de complejos tipo-PEPPSI [MIC(PdI<sub>2</sub>)Py] mediante la reacción de las sales de triazolio con PdCl<sub>2</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en piridina. Todos los compuestos han sido caracterizados mediante RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, FT-IR y cristalografía de rayos-X de monocristal. Estudios catalíticos preliminares de los nuevos complejos en procesos de formación de enlaces C-C y C-N serán discutidos.

## METODOLOGÍA

**Síntesis de sales de triazolio 3 y 4.** La síntesis de las sales de triazolio **1** y **2** se realizó mediante la técnica “click” multicomponente utilizando acetato de Cobre y ascorbato de sodio como el catalizador activo de acuerdo al Esquema 1. Las reacciones se realizaron en una mezcla 4:1 de agua/etanol y los productos se purificaron mediante columna cromatográfica utilizando como fase móvil la mezcla diclorometano/etanol (98:2). El subsecuente proceso de cuaternarización de **1** y **2** se llevó a cabo mediante su tratamiento con exceso de yoduro de metilo en acetonitrilo a 80 °C, generando las sales de triazolio **3** y **4** en buenos rendimientos. Estos productos fueron purificados mediante cristalización con acetonitrilo/dietil éter (1:3) y sus rendimientos oscilan entre los 70-85%.

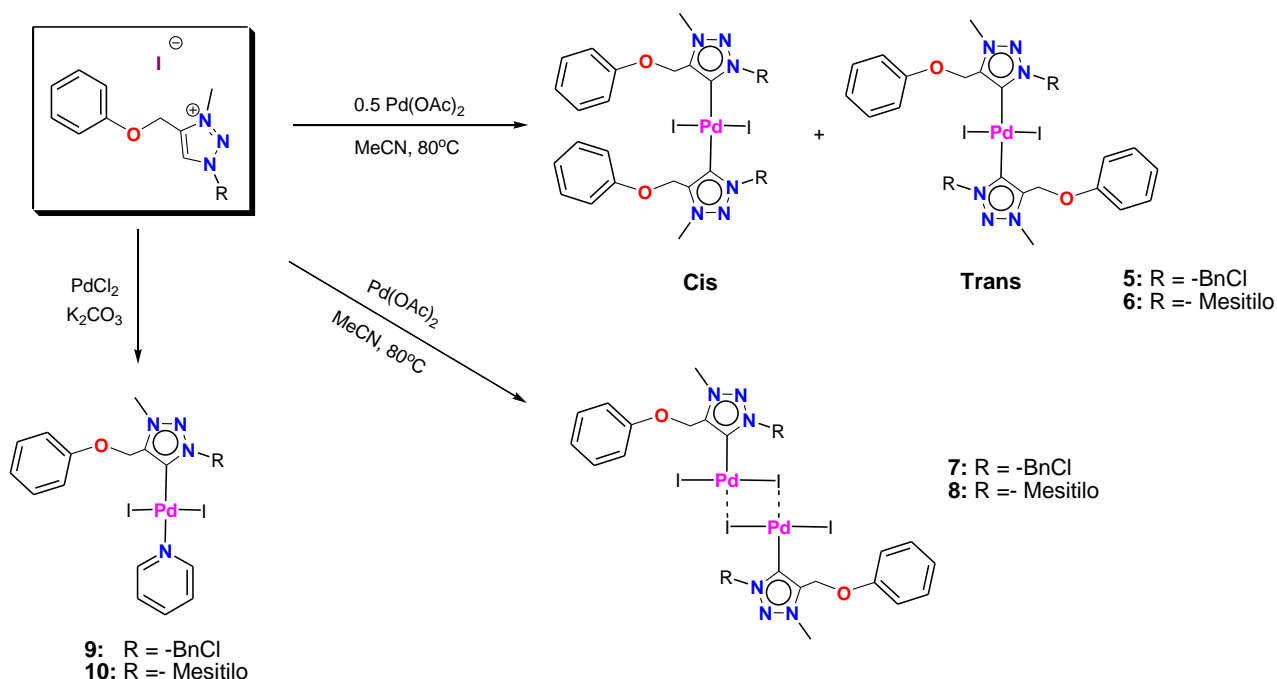


**Esquema 1.** Síntesis de triazolios **3** y **4**

**Síntesis de complejos de paladio 5 y 6.** Las sales de triazolio **3** o **4** (1 mmol) y acetato de paladio (1 mmol) fueron adicionados a un tubo de presión equipado con una barra magnética para agitación. Se adicionó acetonitrilo (10 mL) a la mezcla de reacción y se agitó por 12 h a 80°C. El solvente fue evaporado a vacío y el residuo fue purificado mediante columna cromatográfica en sílica gel utilizando cloroformo como fase móvil. Los compuestos **5** y **6** fueron aislados como sólidos cristalinos rojos brillantes en rendimientos del 83 y 94%, respectivamente (Esquema 2).

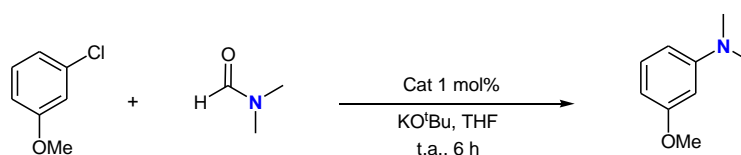
**Síntesis de complejos de paladio 7 y 8.** Las sales de triazolio **3** o **4** (1 mmol) y acetato de paladio (0.5mmol) fueron adicionados a un tubo de presión equipado con una barra magnética para agitación. Se adicionó acetonitrilo (10 mL) a la mezcla de reacción y se agitó por 12 h a 80°C. El solvente fue evaporado a vacío y el residuo fue purificado mediante columna cromatografica en sílica gel utilizando cloroformo/acetona (98:2) como fase móvil. Los compuestos **7** y **8** fueron aislados como sólidos cristalinos amarillos en rendimientos del 77 y 81%, respectivamente (Esquema 2).

**Síntesis de complejos de paladio 9 y 10.** Las sales de triazolio **3** o **4** (1 mmol), carbonato de potasio (2 mmol), y cloruro de paladio (II) (1.1 mmol) fueron adicionados a un tubo Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno. Piridina anhidra (3 mL) fue adicionada a la mezcla de reacción y la misma se agitó durante 2 h a -78°C y después 12 h a temperatura ambiente. El solvente fue evaporado bajo presión reducida y el residuo fue lavado dos veces con porciones de 5 ml de hexano y dietil éter. El material crudo fue purificado mediante columna cromatográfica en sílica gel utilizando cloroformo/etanol (97:3) como fase móvil. Los compuestos **9** y **10** fueron aislados como sólidos naranjas en rendimientos del 91 y 93%, respectivamente (Esquema 2).



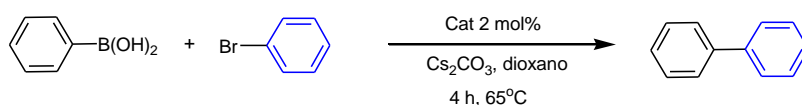
**Esquema 2.** Síntesis de complejos 5-10

**Pruebas catalíticas preliminares de aminación de bromuros de arilo y amidas.** Bajo atmósfera de nitrógeno, *tert*-butóxido de potasio (4 mmol), el catalizador (**9** o **10**, 1 mol%), THF anhidro (3 mL), cloruro de 3-metoxi-1-clorobenceno (0.8 mmol), y dimetilformamida (2 mmol) fueron adicionados a un tubo Schlenk. La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 6 h (Esquema 3). El solvente fue evaporado bajo vacío y el residuo fue purificado mediante columna cromatográfica en sílica gel utilizando una mezcla de éter de petróleo/acetato de etilo (15:1) como fase móvil.



**Esquema 3.** Aminación de bromuros de arilo con dimetilformamida

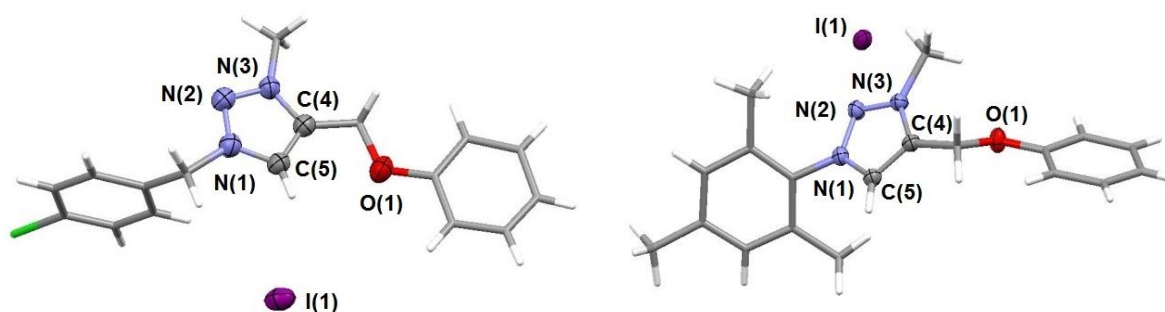
**Pruebas catalíticas preliminares de acoplamientos cruzados Suzuki-Miyaura.** En un vial equipado con barra de agitación y tapón de rosca, fueron adicionados secuencialmente carbonato de cesio (2 mmol) y ácido fenilborónico (1.3 mmol) y 5 mL de dioxano anhidro. La mezcla fue agitada por 15 minutos y posteriormente se adicionó en una sola porción bromobenceno (1 mmol). La mezcla de reacción fue agitada durante 4 h a 65°C (Esquema 4). Posteriormente se adicionó agua a la mezcla de reacción y la fase orgánica fue extraída con acetato de etilo, se secó con sulfato de sodio anhidro y el solvente fue evaporado a vacío. El residuo fue purificado mediante columna cromatográfica en sílica gel utilizando hexano/acetato de etilo (95:5) como fase móvil.



**Esquema 4.** Acoplamiento Susuki-Miyaura con catalizadores **5** y **6**

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

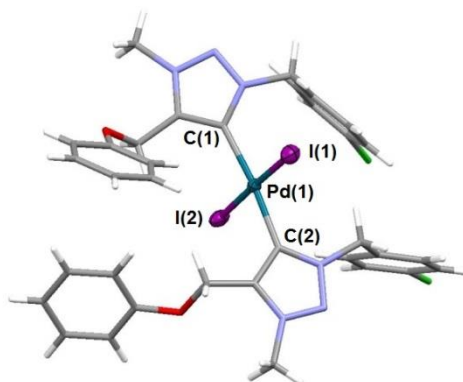
Las sales de 1,2,3-triazolio **3** y **4** fueron preparadas siguiendo la ruta descrita en el Esquema 1. El paso inicial incluye la síntesis de los triazoles **1** y **2** mediante la reacción multicomponente tipo “clic” del alquino derivado de fenol con la azida orgánica correspondiente, utilizando especies de Cobre(i) como catalizador activo. Los triazoles son fácilmente purificados mediante columna cromatográfica. La subsecuente *N*-alquilación de estos precursores con yoduro de metilo generó los 1,2,3-triazolios en buenos rendimientos (80-83%) después de su recristalización con acetonitrilo/dietil éter (1:3). Ambas sales fueron caracterizadas mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) donde señales características alrededor de 9 ppm para los grupos C-H<sup>+</sup> y a ~4 ppm para los grupos *N*-CH<sub>3</sub> corroboran la cuaternarización de la posición 3- del anillo de triazol. Las sales **3** y **4** también fueron caracterizadas en estado sólido mediante difracción de rayos-X de monocristal y sus estructuras moleculares se presentan en la Figura 1. La sal de triazolio **3** cristaliza en el sistema Monoclínico *Cc* mientras que la sal **4** presenta un sistema cristalino Triclinico *P-1*. Ambas sales presentan unidades monoméricas y conjugación del anillo de 1,2,3-triazol con los átomos de oxígeno derivados de fenol.



**Figura 1.** Estructuras moleculares de las sales de triazolio **3** (izquierda) y **4** (derecha). Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad.

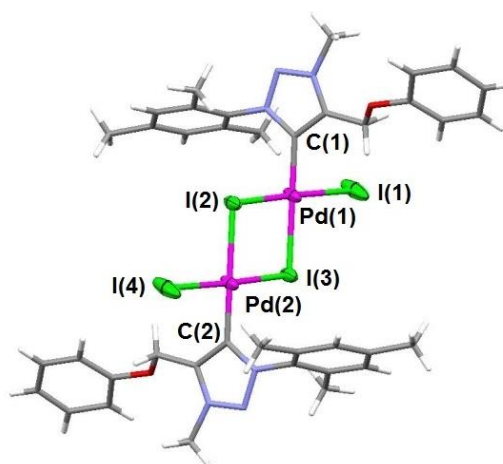
Como prueba inicial de inserción de paladio a sales **3-4** y la subsecuente formación de los carbenos mesoiónicos (MICs), se llevó a cabo la reacción de las sales de triazolio con medio equivalente de acetato de paladio en acetonitrilo (Esquema 2). El crudo de reacción de ambas reacciones mostraba mediante RMN dos complejos mayoritarios. La reacción con el precursor **3** generó a los carbenos del tipo **5** como mezclas de isómeros *cis* y *trans* en una relación de 50:50. La fórmula general de estos complejos [Pd(MIC)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] fue corroborada mediante RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C y también en estado sólido mediante difracción de rayos-X. La estructura molecular del complejo **7-cis** se muestra en la Figura 2. El complejo presenta una geometría cuadrado plana en el átomo de paladio con dos carbenos ligados al centro metálico y dos átomos de yodo que complementan la esfera de coordinación. En el caso de la reacción con la sal de triazolio **4**, los carbenos obtenidos del tipo **6** presentaron una mezcla de isómeros *cis* y

trans en proporción 70:30, respectivamente. Estos compuestos fueron caracterizados mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , presentando patrones análogos a los correspondientes complejos tipo **5**.



**Figura 2.** Estructuras moleculares del complejo **5-cis**. Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad.

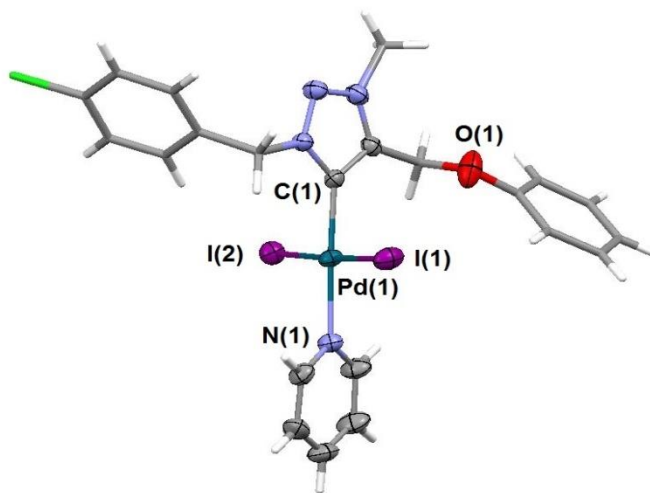
Cuando la reacción de los precursores **3** y **4** con acetato de paladio se realiza en cantidades estequiométricas utilizando acetonitrilo como solvente, el crudo de reacción muestra la generación de los carbenos **7** y **8** como productos principales, respectivamente (Esquema 2). Como era de esperarse la relación MIC/Pd es 1:1 teniendo yodo como halógeno, y los rendimientos oscilan entre el 77-81% después de la purificación por columna cromatográfica. Ambos compuestos organometálicos con fórmula general  $[\text{Pd}(\text{MIC})\text{I}_2]_2$  fueron caracterizados por espectroscopía de RMN y en el caso del complejo **8** por difracción de rayos X de monocristal (Figura 3). Como señales más características en solución se encuentra en  $^{13}\text{C}$  una señal en  $\sim 129$  ppm correspondiente al enlace C=Pd. Este desplazamiento químico es consistente con la formación del carbeno metálico y su simetría estructural. En estado sólido **8** cristaliza en el sistema Triclinico *P*-1 mostrando una estructura dimérica que contiene un puente del tipo (Pd<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>). Los ligandos MICs se encuentran en disposición trans y la molécula en general presume de un plano de simetría C<sub>2</sub> localizado a través de los dos átomos de paladio y los cuatro de átomos de yodo. Las distancias de enlace C-Pd son 1.989(3) Å, consistentes con enlaces del tipo MIC-Pd-MIC (Karthkeyan, et al, 2009).



**Figura 3.** Estructura molecular del complejo **8**. Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad.



Los estudios computacionales realizados por Rösh y colaboradores (Rösh, et al, 1998) han demostrado que un catalizador compuesto por un ligando tipo NHC y un segundo ligando tipo lábil (amino, fosfino, etc.) incrementan la estabilidad de los respectivos compuestos organometálicos, además de proveer sitios de coordinación vacantes cuando el proceso catalítico se lleva a cabo. Este concepto fue posteriormente demostrado de manera experimental por Herrmann y colaboradores (Herrmann, et al, 2005) mediante la síntesis de catalizadores heterolépticos conteniendo NHCs y fosfinas. Inspirados por estos resultados, nos dimos a la tarea de sintetizar complejos tipo PEPPSI (Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation) útiles en varios procesos de formación de enlaces C-C y C-N. El tratamiento de los precursores **3** y **4** con carbonato de potasio y cloruro de paladio en piridina generó los complejos **9** y **10** como únicos productos de reacción (Esquema 2). Ambos complejos son estables en aire y son purificados mediante columna cromatográfica con rendimientos del 91 y 93%, respectivamente. La formación de los complejos **9** y **10** esta corroborada por la señal en ~141 ppm en RMN de  $^{13}\text{C}$  consistente con la formación del enlace C=Pd, mientras que las señales del ligando piridina están localizadas en 117 y 121ppm con desplazamientos similares a complejos tipo PEPPSI con NHCs clásicos (Keske, et al, 2012). Cristales únicos del complejo **9** fueron obtenidos mediante difusión de vapor de hexano a una solución concentrada en cloroformo. Los cristales fueron analizados mediante difracción de rayos-X y la estructura molecular del complejo **9** se muestra en la Figura 4. En estado sólido el compuesto **9** presenta una estructura monomérica con el paladio coordinado a un MIC, una piridina y dos átomos de yodo en una geometría cuadrado plana. Las distancias de enlace Pd-C y Pd-N son 1.995(3) y 2.092(4) Å, respectivamente, y son similares a compuestos tipo PEPPSI reportados recientemente. Interesantemente, el átomo de oxígeno localizado en la posición 3- del anillo del 1,2,3- triazol no participa en la coordinación con el centro metálico.



**Figura 4.** Estructura molecular del complejo **9**. Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad.

Con el fin de utilizar los complejos de paladio obtenidos en el presente estudio como catalizadores homogéneos, decidimos estudiar preliminarmente dos procesos de formación de enlaces C-C y C-N. En primer lugar los catalizadores **7** y **8** fueron empleados en la formación de bifenilo mediante un acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura de acuerdo al Esquema 4. Los rendimientos del producto aislado son 92 y 96%, respectivamente. Posteriormente los complejos **9** y **10** fueron empleados en la aminación de 3-metoxi-1-clorobenceno con dimetilformamida siguiendo las condiciones de reacción del Esquema 3. El producto de reacción es aislado en rendimientos del 89 y 91%, respectivamente. Ambas series de

catalizadores muestran altos niveles de conversión a productos con condiciones de reacción relativamente suaves. La expansión del alcance de estos catalizadores en métodos de formación C-C y C-N sigue en proceso en nuestro laboratorio.

## CONCLUSIONES

Se sintetizaron una serie de mono- y bis-1,2,3-triazol-5-ilidenos (MICs) de paladio(II). La reacción de las sales de triazolío **3** y **4** con Pd(OAc)<sub>2</sub> generó complejos bimetálicos del tipo [Pd(MIC)I<sub>2</sub>]<sub>2</sub> y también complejos monometálicos con estructuras generales PdMIC<sub>2</sub>I<sub>2</sub> como mezclas isoméricas cis y trans. Adicionalmente se realizó la síntesis selectiva y eficiente de complejos tipo-PEPPSI [MIC(PdI<sub>2</sub>)Py] mediante la reacción de las sales de triazolío con PdCl<sub>2</sub> y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en piridina. Estudios catalíticos preliminares de los nuevos complejos en procesos de formación de enlaces C-C y C-N, demuestran el alto potencial de estos compuestos organometálicos en catálisis homogénea.

## REFERENCIAS

- Albert K., Gisdakis P., Rösh N. (1998). On C-C coupling by Carbene Stabilized Palladium Catalyst: a Density Functional Study of the Heck Reaction. *Organometallics*, 17: 1608-1616.
- Díez-González S., Marion N., Nolan S. P. (2009). N-HeterocyclicCarbenes in Late Transition Metals. *Chem. Rev.*, 109: 3612-3676.
- Frey G. D., Shutz J., Herdtweck E., Herrmann W. A. Synthesis and Characterization of N-heterocyclic CarbenePhosphapalladacycles and their Properties in Heck Catalysis. *Organometallics*, 24: 4416-4426.
- Guisado-Barrios G., Bouffard J., Donnadiou B., Bertrand G. (2010). Crystalline 1H-1,2,3-Triazol-5-ylidenes: New Stable MesoionicCarbenes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49: 4759-4762
- Karthykeyan, T., Sankararaman S. (2009). Palladium complexes with Abnormal Carbenes derived from 1,2,3-triazolium ions and their application in Suzuki Coupling. *Tetrahedron Lett.*, 50: 5834-5837.
- Keske E. C., Zenkina O. V., Wang R., Crudden C. M. (2012). Synthesis and Structure of Palladium 1,2,3-Triazol-5-ylidene MesoionicCarbene PEPPSI Complexes and their Catalytic Applications in the Mizoroki-Heck Reaction. *Organometallics*, 31: 6215-6221.
- Mathew P., Neels A., Albrecht M. (2009). 1,2,3-Triazolylidenes as Versatile Abnormal Carbene Ligands for Late Transition Metals. *J. Am. Chem. Soc.*, 130: 13534-13535.
- Nakamura T., Ogata K., Fukusawa S. (2010). Synthesis of Dichlorobis(1,4-dimesityl-1H-1,2,3-triazol-5-ylidene)palladium [PdCl<sub>2</sub>(TMes)<sub>2</sub>] and Its Application to Suzuki-Miyaura Coupling Reaction. *Chem. Lett.*, 39: 920-922.
- Poulain A., Canseco-González D.,Albrecht M. (2011). Synthesis and Tunability of Abnormal 1,2,3-Triazolylidene Palladium and Rhodium Complexes. *Organometallics*, 30: 1021-1029.
- Shuster O, Yang L, Raubenheimer H. G., Albrecht M. (2009). Beyond Conventional H-Heterocyclic Carbenes. Abnormal, Remote, and Other Classes of NHC Ligands with Reduced Heteroatom Stabilization. *Chem. Rev.*, 109: 3445-3478.