

Síntesis de nuevos nitridocomplejos de manganeso(V) derivados de enaminas de alquilpirazolona y transferencia de nitrógeno a alquenos

Synthesis of new nitridomanganese(V) complexes based on enamines of alkylpyrazolone and nitrogen transfer to alkenes

*Fredy Pérez Azahuanche¹, Fernando Rodríguez Avalos², Julio Bemar Mellado³,
Yanko Moreno Navarro³, Luis Basáez Ramírez³*

RESUMEN

Se presenta la síntesis y caracterización de tres nuevos nitridocomplejos de manganeso(V) derivados de enaminas de alquilpirazolonas. Los espectros IR mostraron una frecuencia de tensión de 1043 cm⁻¹ del grupo Mn≡N. Los datos cristalográficos de uno de los complejos indicaron la existencia de una estructura monomérica, con forma geométrica pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada y longitud de enlace Mn≡N de 1,516 Å. La medida de la susceptibilidad magnética de estos complejos indicó que eran diamagnéticos y sus intermedios, clorocomplejos de Mn(III), paramagnéticos. El poder nitrogenante de los nitridocomplejos de Mn(V) se demostró al actuar sobre el estireno y formar un derivado aminoalcohol con alto rendimiento.

Palabras clave: Nitridocomplejos de manganeso(V), clorocomplejo de manganeso(III), enamina, alquilpirazolona.

-
- ¹ Doctor en Ciencias c/m en Química, Facultad de Ciencias de la Salud. Universidad Privada Antenor Orrego de Trujillo - Perú. fperez_a@yahoo.es
 - ² Ingeniero Químico. Master of Science. Profesor Principal de la Universidad Privada Antenor Orrego.
 - ³ Doctores en Ciencias c/m en Química, Facultad de Química. Universidad de Concepción - Concepción - Chile.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of three new nitridomanganese(V) complexes based enamines of alkylpyrazolones are reported. IR spectra showed a band at 1043 cm^{-1} on of $\text{Mn} \equiv \text{N}$ bond stretching. The crystallographic data for one of the complexes show monomeric structure with a geometric shape of a square base pyramid slightly distorted and bond length $\text{Mn} \equiv \text{N}$ of 1516 \AA . Magnetic susceptibility values obtained for these compounds were negative and chlorocomplexes of Mn(III) were positive. Styrene was used as a model alquene to test the nitrogen transfer ability of nitridomanganese(V) complexes and form a derivative aminoalcohol with high performance.

Key words: Nitridomanganese(V) complexes, manganese(III) chlorocomplexes, enamine, alkylpyrazolone.

INTRODUCCIÓN

La transferencia de heteroátomos a olefinas es un método de síntesis de particular importancia en la preparación de moléculas de aplicaciones farmacológicas. Al respecto, se ha desarrollado una amplia investigación en la epoxidación e hidroxilación de olefinas mediante transferencia de átomos de oxígeno, empleando nuevos reactivos y catalizadores de alta eficiencia y selectividad (Murahashi *et al.*, 1995; Jacobsen, 1993).

La aminación de olefinas mediante procesos de transferencia, análogos a la epoxidación, no se ha desarrollado tan ampliamente y sólo se ha logrado dicho objetivo con catalizadores metálicos y una fuente de nitrógeno, destacándose, entre otros, la obtención de aziridinas y aminoalcoholes (Nishikori y Katsuki, 1996).

Un método alternativo de síntesis de compuestos nitrogenados a partir de olefinas, mediante procesos de transferencia de átomos de nitrógeno o grupo nitrogenado, ha sido logrado usando nitridocomplejos de manganeso(V). Uno de los primeros procesos de transferencia de nitrógeno usando estos complejos fue realizado por Groves y Takahashi (1993), quienes consiguieron la aziridinación del *cis*-cicloocteno, empleando el nitrido (5,10,15,20-tetramesitilporfirinato) de manganeso(V), TMPMnN , en presencia del anhídrido trifluoroacético.

Posteriormente, con diferentes olefinas y el empleo de un adecuado nitrido complejo de manganeso(V) quiral o no quiral, se han obtenido una gran variedad de compuestos como: aziridinas (Ho *et al.*, 1999; Nishimura *et al.* 2000), sustancias presentes en productos naturales biológicamente activos, como las mitomicinas y azinomicinas; α -aminocetonas (Du Bois *et al.*, 1996), materia prima para obtener compuestos nitrogenados protegidos; 2-aminoazúcares (Du Bois *et al.*, 1997; Carreira *et al.*, 1998), componentes activos en productos naturales de

aplicación en la medicina humana; aminoalcoholes (Du Bois *et al.*, 1997); oxazolininas (Nishimura *et al.*, 2002); y sulfilimininas (Tomooka y Carreira, 2002), compuestos muy importantes, presentes en una variedad de productos naturales y sustancias biológicamente activas.

En los últimos años, el método de transferencia de un átomo de nitrógeno o grupo nitrogenado a olefinas se ha desarrollado, con el uso de una gran variedad de nuevos nitridocomplejos de manganeso(V) quirales y no quirales con ligandos no porfirínicos y no ftalocianínicos (Meyer *et al.*, 1998), destacando las iminas derivados del salicilaldehído como los ligandos más usados en estos procesos.

La intensa actividad en la síntesis de nuevos nitridocomplejos de manganeso(V), por sus variadas aplicaciones y el empleo de sólo ciertos ligandos bases, motivó una investigación que desarrolle nuevos nitridos, pero con nuevos ligandos, que usen reactivos comunes, no costosos y de fácil preparación.

Las pirazolonas forman un grupo importante de compuestos orgánicos (Wiley y Wiley, 1964), interesantes desde el punto de vista teórico y práctico (Kutznetsov *et al.*, 2001). Han sido estudiadas ampliamente por sus variadas aplicaciones (Venkataraman, 1952), en los campos agrícola, biológico, farmacéutico y en la química analítica. En este último, por ejemplo, los derivados de la pirazolona se usan como ligandos para formar quelatos con muchos metales (Petinari *et al.*, 2000). Estas consideraciones, unidas a la eficiente y sencilla preparación con reactivos accesibles y económicos, constituyen requisitos suficientes para considerar a las pirazolonas como fuente potencial para la síntesis de nuevos nitridocomplejos de manganeso(V). Además, la polaridad permanente del anillo heterociclo que posee, unido a cambios estructurales adecuados, podría mejorar las condiciones de transfe-

rencia de nitrógeno especialmente en procesos enantioselectivos.

Las bases de Schiff y enaminas derivadas de acilpirazolonas reportadas (Dey *et al.*, 1999), corresponden a N-1 arilsustituidas y podrían usarse como ligandos de partida para sintetizar nuevos complejos. Sin embargo, la baja solubilidad de estos compuestos en solventes comunes es una limitante importante para tal fin. Por tal motivo, la alternativa de usar sus homólogos enaminas N-1 alquil sustituidas, de buena solubilidad y fácil purificación (Belmar *et al.*, 1997), son una mejor alternativa.

En el presente trabajo de investigación, se incluye la síntesis y caracterización de los tres primeros nitridocomplejos de Mn(V) derivados de enaminas N-1 hexil sustituidas y sus compuestos intermedios clorocomplejos de Mn(III). Así mismo, se reporta los resultados del comportamiento magnético de dichos complejos, los datos cristalográficos de uno de los complejos y el poder nitro-genante de los nitridos frente al estireno.

MATERIAL Y MÉTODOS

Los reactivos químicos usados corresponden a las marcas Merck, Sigma, Aldrich y J. T. Baker, de calidad para síntesis y pro-análisis. Las enaminas **1** se sintetizaron de acuerdo a lo reportado (Belmar *et al.*, 2005).

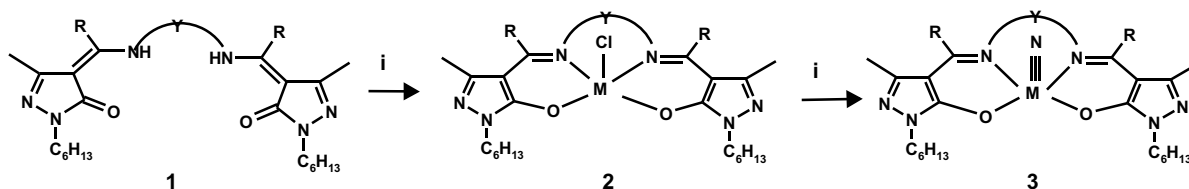
Los compuestos sintetizados se identificaron por análisis elemental (Fisons EA 1108) y métodos espectroscópicos: FTIR (Nicolet Magna 550-rango normal y NEXUS-rango lejano y medio), RMN de ^{13}C y de ^1H (Bruker AC 250P; 62.9, 250 MHz, respectivamente, usando

SiMe_4 , como estándar interno, temperatura de operación 28°C). También se obtuvieron los espectros de correlación ^{13}C - ^1H y DEPT 135 para completar la asignación de las señales. Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en el rango de temperatura de 6 - 300 K, bajo un campo magnético de 2 kOe (0.2 Tesla), usando un susceptómetro SHE-VTS 906 SQUID. Los puntos de fusión se midieron en un microscopio Kofler de platina calentable y no fueron corregidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La ruta de síntesis empleada se muestra en el Esquema 1. El ligando enamina (**1**), derivada de la 4-acil-1-hexil-3-metil-5-pirazolona, fue tratada con $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y LiCl para obtener el clorocomplejo de manganeso(III) (**2**), el cual con NH_4OH y NaOCl formó el nitridocomplejo de manganeso(V) (**3**).

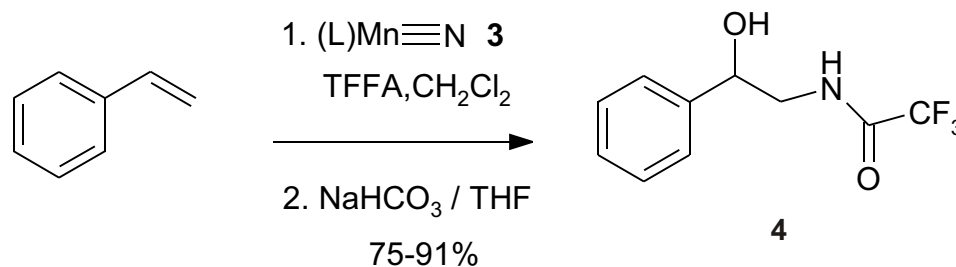
Los clorocomplejos de manganeso(III) (**2**), fueron sólidos de color verde. La medida de la susceptibilidad magnética (χ) de estos complejos fueron valores positivos, confirmando su carácter paramagnético. El momento magnético efectivo (μ_{eff}), de los complejos **2a**, **2b** y **2c**, se calculó a partir de la pendiente de la recta obtenida al relacionar la evolución térmica con la inversa de la susceptibilidad magnética (Figura 1, complejo **2a**). Las medidas de los momentos magnéticos fueron 4,4, 4,6 y 4,8 MB, respectivamente. Estos valores concordaron con una configuración electrónica d^4 con cuatro electrones desapareados, confirmando el estado de oxidación +3 del Mn en estos complejos. El espectro IR lejano (Figura 2) muestra una frecuencia de tensión



i : 1. $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - CH_3OH 2. LiCl ii : 1. NH_4OH - $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 2. NaOCl

compound	R	Y
1a, 2a, 3a	CH_3	CH_2CH_2
1b, 2b, 3b	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$
1c, 2c, 3c	CH_3CH_2	CH_2CH_2

Esquema 1. Síntesis de nitridocomplejos de manganeso(V) (3).



Esquema 2. Síntesis del 2,2,2-trifluoro-*N*-(2-hidroxi-2-feniletíl)acetamida.

a 323 cm⁻¹ correspondiente al enlace Mn-Cl (Nakamoto, 1970).

Los nitridocomplejos de manganeso(V) (3) fueron sólidos de color azul-violeta, estables en aire y agua. La medida de la susceptibilidad magnética de estos complejos arrojó valores negativos y constantes en un rango de 100 a 300 K, lo cual indicó independencia respecto a la temperatura. Por lo que, se dedujo el carácter diamagnético de los nitridocomplejos de manganeso(V). Este comportamiento concuerda con los nitridocomplejos reportados, en los que el grupo Mn≡N tiene un Mn(V) de configuración electrónica d² con spin bajo y comportamiento diamagnético. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C del complejo 3c mostraron desplazamientos en los rangos consistentes con su estructura (Figuras 3-6). El espectro IR de 3a (Figura 7) mostró una frecuencia de tensión de 1043 cm⁻¹ correspondiente al grupo Mn≡N, muy similar a los reportados para especies análogas (~1050 cm⁻¹) (Buchler *et al.*, 1983). Estos datos espectroscópicos fueron similares para todos los complejos 3.

Se logró obtener monocristales para el nitrido 3c, mediante su evaporación lenta de una solución en CH₂Cl₂ - hexano, cuyos datos cristalográficos se muestran en el Cuadro 1. Los otros dos nitridos no formaron cristales.

El nitrido N,N'-Bis-{[1-(n-hexil)-3-metil-5-oxo-2-pirazolin-4-ilpropiliden]-1-il}etilenediaminomanganeso(V) (3c), es la primer nitridocomplejo de manganeso derivado de una alquilacilpirazolona caracterizado por difracción de Rayos X (Figura 8). Los datos cristalográficos obtenidos por difracción de rayos X corresponden a una estructura monomérica de forma geométrica piramidal de base cuadrada ligeramente distorsionada (Pérez *et al.*, 2005). La longitud de enlace Mn≡N es de 1,516 Å, lo cual es consistente con el triple enlace, el átomo de Mn se encuentra a 0,455 Å sobre el plano formado por los átomos de N y O coordinantes del ligando.

Las moléculas se agrupan de tal manera que las bases de la pirámide se contraponen y están separadas 3,562 Å; las cadenas alifáticas de cada molécula no son paralelas y están orientadas en la misma dirección que el ápice de la pirámide. Los dos anillos de pirazolona son planos con una desviación promedio de 0,0015 y 0,0096 Å. Ambos planos forman un ángulo de 6,1°. Los nitrógenos puente N3- C14- C15- N4 forman un ángulo diedro de 36,63°.

Las longitudes de enlace C10-O1 y C20-O2 son 1,293 y 1,285 Å, respectivamente, concuerdan con un enlace simple C - O en compuestos similares reportados (Wang *et al.*, 2003). Las longitudes de enlace C11-N3 y C16-N4 son 1,310 y 1,306 respectivamente y concuerdan con un doble enlace C=N similar a compuestos reportados (Wang *et al.*, 2003). El espectro IR para el nitridocomplejo 3c muestra una banda de absorción a 1585 cm⁻¹ confirmando la presencia de un grupo C=N. Todos estos datos permitieron afirmar que el ligando coordinado al manganeso se encontraba en forma de una imina.

Para demostrar el poder nitrogenante de los nuevos nitridos sintetizados 3, se usó estireno como alqueno representativo (Esquema 2). Se obtuvo el aminoalcohol: 2,2,2-trifluoro-*N*-(2-hidroxi-2-feniletíl)acetamida (4) con rendimiento de 75-91%, mayor que los reportados en un procedimiento análogo (Du Bois *et al.*, 1997).

EXPERIMENTAL

Síntesis de clorocomplejos de manganeso(III) (2). Método general

A una solución de ligando 1 (8,0 mmol) y CH₃OH (30 mL) se adicionó Mn(OAc)₃·2H₂O (2,41 g; 9,0 mmol) sólido en una sola porción. La mezcla resultante se calentó a reflujo por una hora. Luego se le agregó LiCl (1,15 g; 27,0 mmol) sólido y se calentó a reflujo por media hora más. La solución resultante se concentró a la mitad de su volumen inicial y se dejó en reposo durante toda la

Síntesis del nitrido-(N,N'-bis-{[1-(n-hexil)-3-metil-5-hidroxi-2-pirazolin-4-ilpro-pil]-1-il}etilendiimina) manganeso(V) (3c)

P. F. 105 °C Rend. 67%
 Análisis Elemental C₂₈H₄₆N₇O₂Mn
 Cal. 59,25% C; 8,17% H; 17,27% N;
 9,68% Mn
 Exp. 59,60% C; 8,20% H; 17,30% N;
 9,72% Mn
 IR (KBr) max (cm⁻¹) 1585 (C=N), 1043 (MnN),
 606 (Mn-N), 473 (Mn-O)

RMN de ¹H (CDCl₃) δ (ppm): 0,80 (t, 6H, J = 6,2 Hz, 2CH₃, 6'); 1,12 (t, 6H, J = 7,6 Hz, 2CH₃); 1,25 (m, 12 H, 2CH₂ 3', 2CH₂ 4' y 2CH₂ 5'); 1,69 (m, 4H, 2CH₂ 2'); 2,28 (s, 6 H, 2CH₃); 2,72 (q, 4H, J = 7,6 Hz, 2CH₂); 3,34 (m, 2H, CH₂); 3,61 (m, 2H, CH₂); 3,74 (t, 4H, J = 7,4 Hz, 2CH₂ 1').

RMN de ¹³C (CDCl₃) δ (ppm): 11,81 (2C9); 13,94 (2C6'); 16,62 (2C7); 22,46 (2C5'); 23,34 (2C8); 26,31; 28,88; 31,28 (2C4', 2C2', 2C3'); 45,07 (2C1'); 54,24 (2C10); 102,18 (2C4); 144,38 (2C3); 162,49 (2C5); 173,83 (2C=N, C6).

Reacción de transferencia de nitrógeno al estireno

El nitrido **3** sólido (0,36 mmol) se adicionó en un solo paso a una solución de anhídrido trifluoroacético (0,05 mL; 0,36 mmol), estireno (0,05 mL; 0,4 mmol) y CH₂Cl₂ (15 mL). Se agitó a temperatura ambiente por 1 h. La mezcla de reacción se trató con una solución formada con 5 mL de NaHCO₃ saturado acuoso y 5 mL de THF. De la fase orgánica que contiene el producto nitrogenado y sub-productos, se extrajo con CH₂Cl₂ y se analizó por GC-MS. Los resultados se compararon con una muestra estandar de N-(2-hidroxi-2-feniletíl)-2,2,2-trifluoroacetamida (aminoalcohol N-trifluoroacetilado), sintetizada de acuerdo a la literatura, para confirmar la formación de producto nitrogenado así como también para deducir el rendimiento de la reacción.

Los rendimientos de acl, aminoalcohol N-trifluoroacetilado (**4**), fue de 91% con el nitrido complejo **3a**, 75% con **3b** y 77% con **3c**.

CONCLUSIONES

Este trabajo demostró que se puede sintetizar nuevos nitrido complejos de manganeso(V) a partir de enaminas de alquilpirazolonas y pueden actuar como eficientes reactivos de transferencia para la aminación directa de olefinas.

AGRADECIMIENTOS

Al laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad de Concepción-Chile, en la persona de la Srta. Silvia Fernández, por los espectros obtenidos. A los Doctores María Teresa Garland, Ricardo Baggio, por su apoyo en las medidas cristalográficas. Al Dr. Octavio Peña de la Universidad de Rennes-Francia, por la medidas magnéticas realizadas. Al Laboratorio de Recursos Renovables de la misma Universidad, por los análisis elementales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barjesteh, H., Chakrabarti, J., Charalambous, J. (1996) *Polyhedron*, 15, 1323.
 Belmar, J.; Alderete, J.; Leonardi, F.; Leon, G.; Parra, M.; Zúñiga, C. (1997) *Bol. Soc. Chil. Quím.* 42, 355.
 Belmar, J. Pérez, F. R., Alderete, J., Zúñiga, C. (2005) *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 79.
 Buchler, J.W., Dreher, C., Lay, K.-L., Lee, Y.J.A., Scheidt, W.R. (1983) *Inorg. Chem.* 22, 88.
 Carreira, E.M., Hong, J., Du Bois, J., Tomooka, C.S. (1998) *Pure & Appl. Chem.* 70, 1097.
 Dey, D.K., Saha, M.K., Das, M.K., Bhartiya, N., Bansal, R.K., Rosair, G., Mitra, S. (1999) *Polyhedron*, 18, 2687.
 Du Bois, J., Hong, J., Carreira, E.M., Day, M.W. (1996) *J. Am. Chem. Soc.* 118, 915.
 Du Bois, J., Tomooka, C.S., Hong, J., Carreira, E.M. (1997) *J. Am. Chem. Soc.* 119, 3179.
 Du Bois, J., Tomooka, C.S., Hong, J., Carreira, E.M., Day, M.W. (1997) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36, 1645.
 Groves, J.T., Takahashi, T. (1983) *J. Am. Chem. Soc.* 105, 2073.
 Ho, C.-M., Lau, T.-C., Kwong, H.-L. Wong, W.-T. (1999) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2411.
 Jacobsen, E.N. (1993) In *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Ojima, I, Ed. VCH, New York, p 159.
 Kutznetsov, M.L., Dement'ev, A.I., and Zhornik, V.V. (2001) *J. Mol. Struct. (Techoem)*, 571, 45.
 Meyer, K., Bendix, J., Metzler-Nolte, N., Weyhermüller, F., Wieghardt, K. (1998) *J. Am. Chem. Soc.* 120, 7260.
 Murahashi, S. I., Naota, T. (1995) In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, Eds. Pergamon, Oxford, U. K. Vol. 12, p 1177.
 Nakamoto, K. (1970) "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" Wiley-Interscience, New York, N. Y.
 Nishikori, H., Katsuki, T. (1996) *Tetrahedron Lett.* 37, 9245.
 Nishimura, M., Minakata, S., Thongchant, S., Ryu, I., Komatsu, M. (2000) *Tetrahedron Lett.* 7089.
 Nishimura, M., Minakata, S., Takahashi, T., Oderaotoshi, Y., Komatsu, M. (2002) *J. Org. Chem.* 67, 2101.
 Pérez, F. R., Belmar, J., Moreno, Y., Baggio, R. and Peña, O. (2005) *New J. Chem.*, 29, 283.
 Petinari, C., Marchetti, F., Cingolari, A., Leonesi, D., Troyanov, S. and Drozov, A. (2000) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 831.
 Tomooka, C.S., Carreira, E.M. (2002) *Helv. Chim. Acta*, 85, 3773.
 Venkataraman, K. (1952) *The Chemistry of Dyes*, Academic Press, New York, vol 1.
 Wang, J.-L, Ding, F., Miao, F.-M. (2003) *Acta Cryst.* E59, m128.
 Wiley, R.H, and Wiley, P. 1964 *Heterocyclic Compounds*, 20, Pág. Vii, Interscience Publishers, New York.

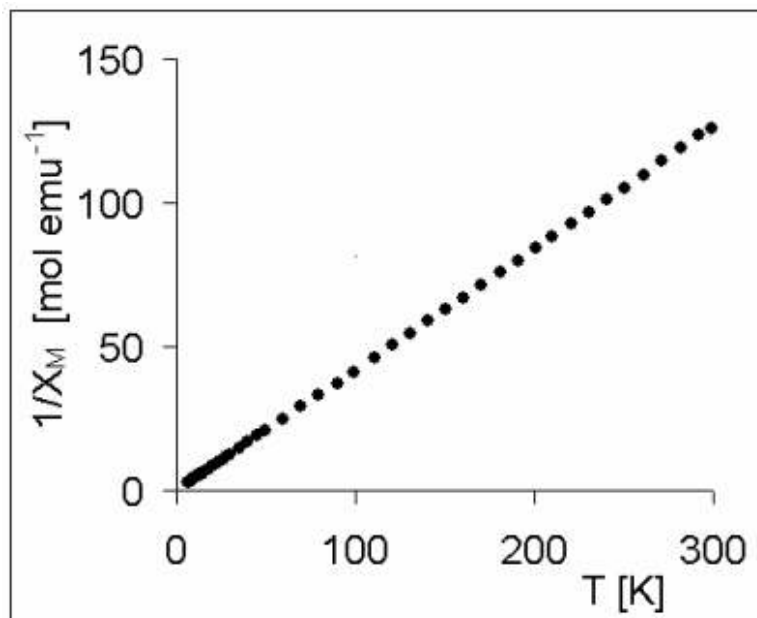


Figura 1. Relación entre la inversa de la susceptibilidad magnética molar ($1/\chi_M$) con la temperatura (K) 2a del complejo.

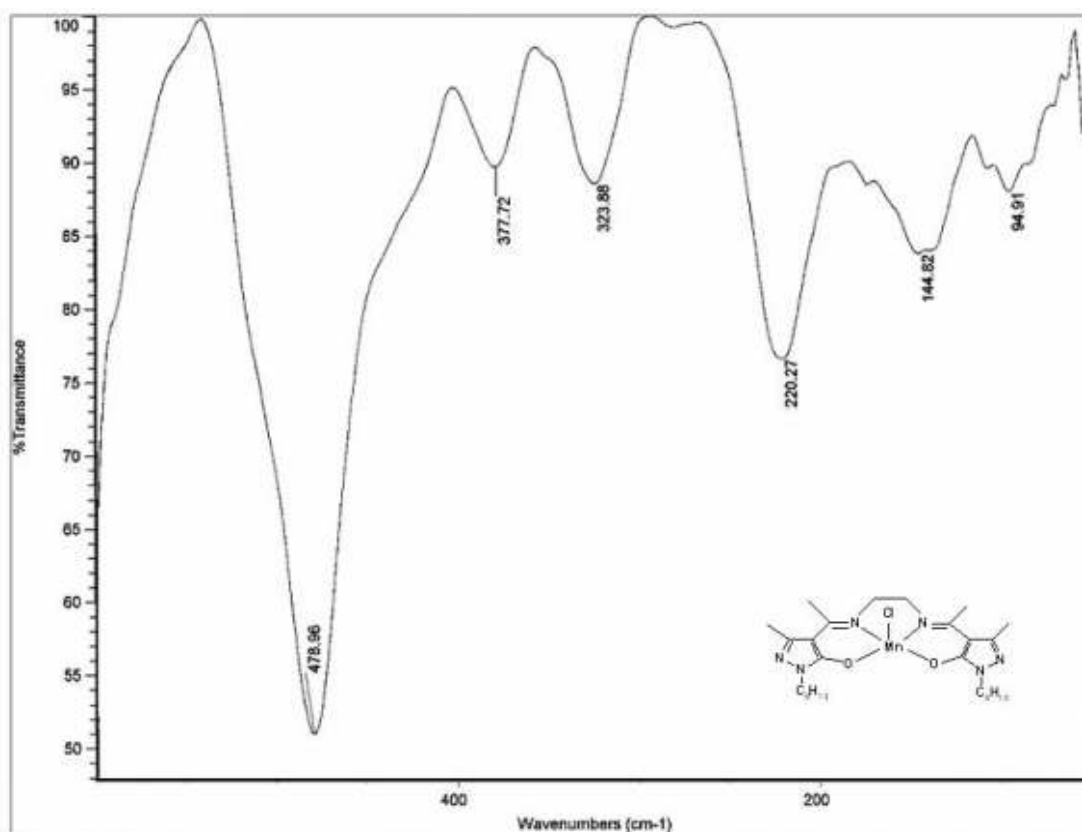


Figura 2. Espectro IR lejano del complejo 2a.

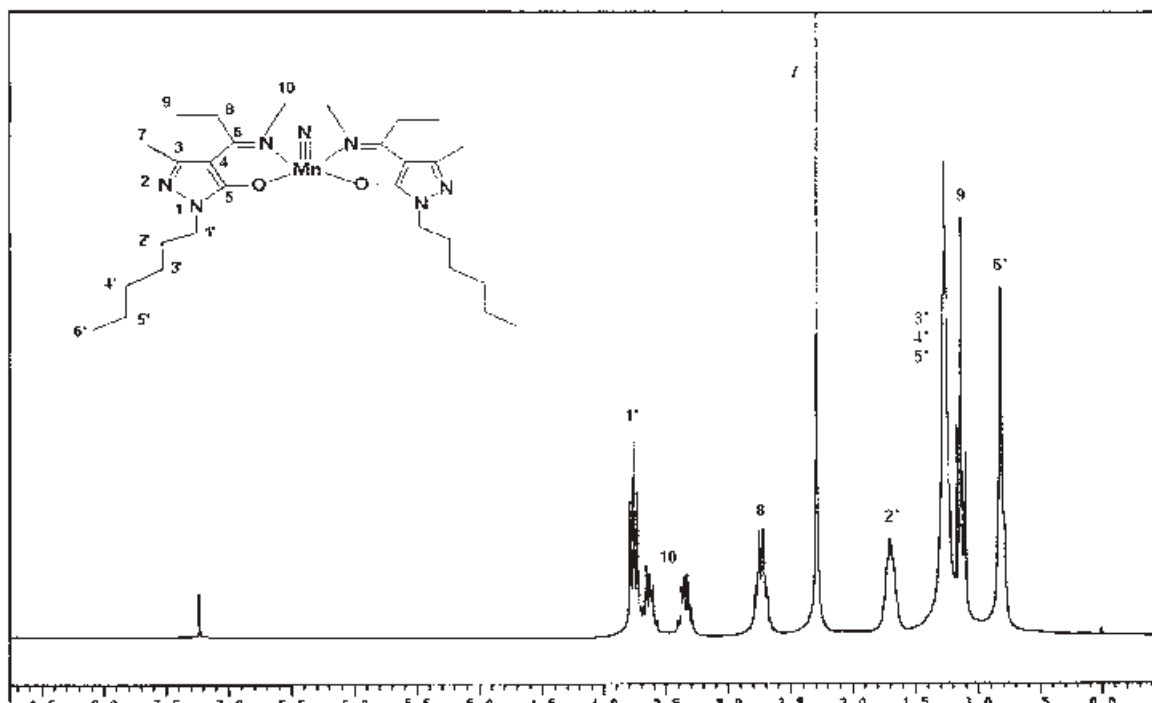


Figura 3. Espectro de RMN de ¹H del complejo 3c.

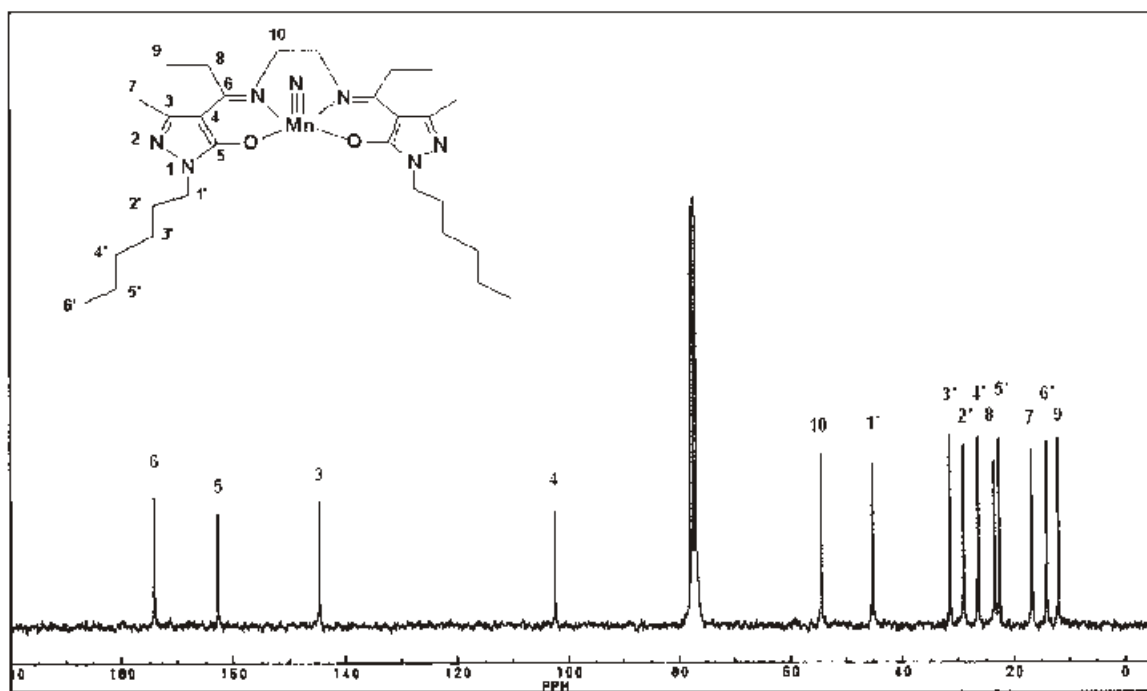


Figura 4. Espectro de RMN de ¹³C del complejo 3c.

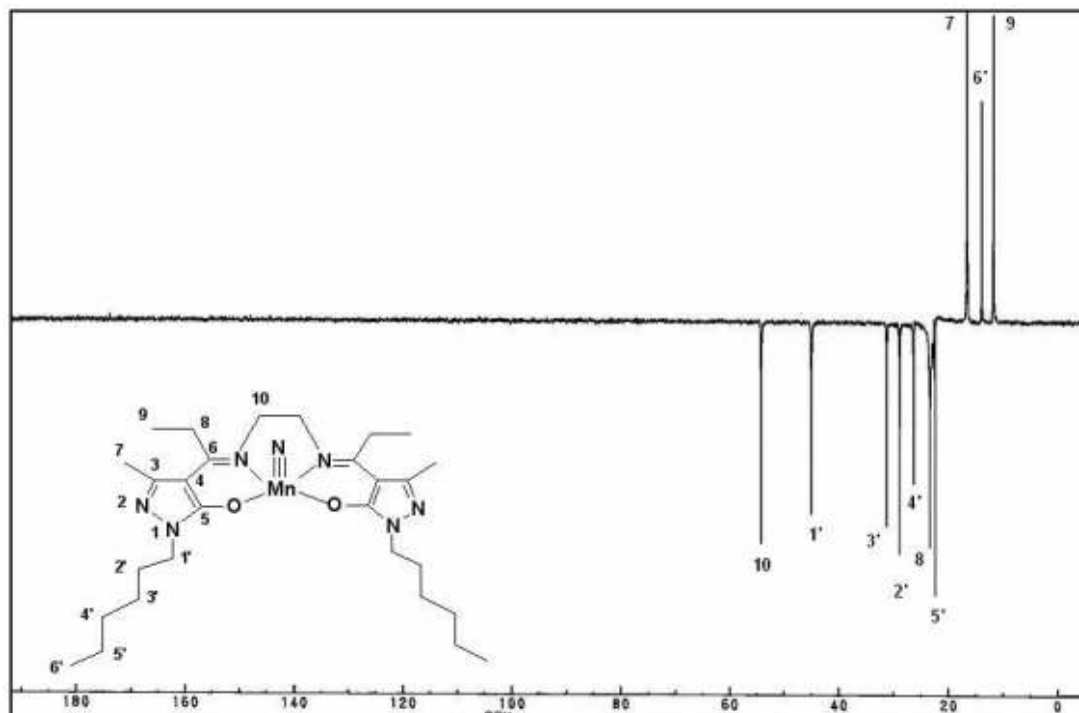


Figura 5. Espectro DEPT 135 del complejo 3c.

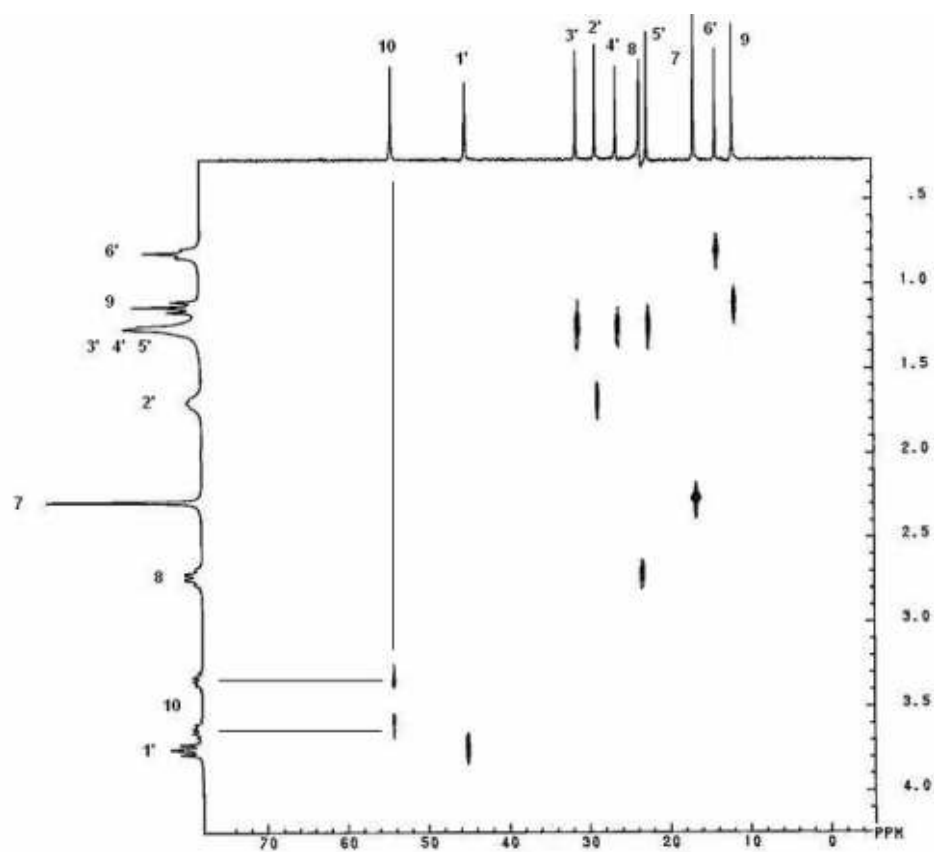


Figura 6. Espectro de correlación ^1H - ^{13}C del complejo 3c.

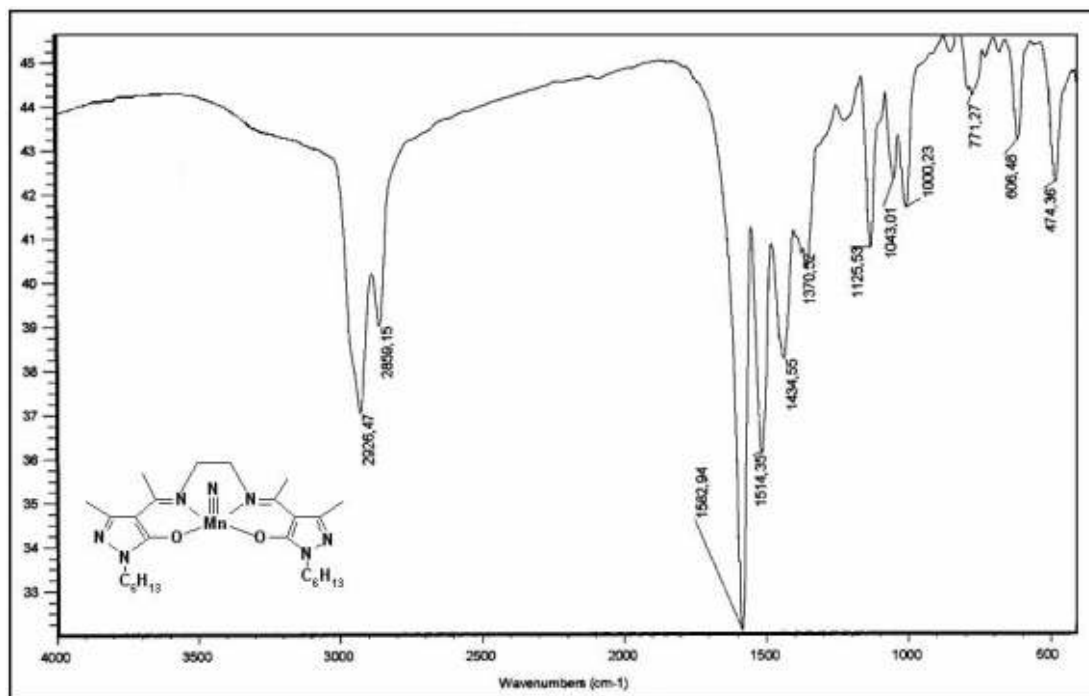


Figura 7. Espectro IR del complejo 3a.

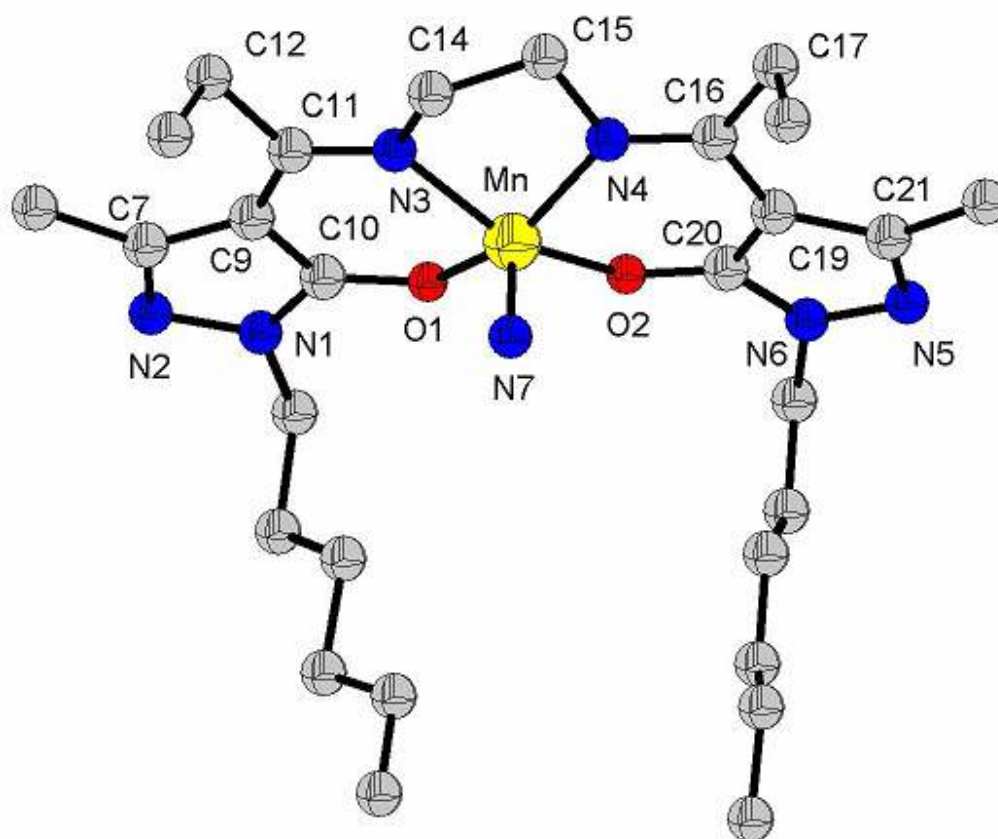


Figura 8. Estructura molecular de 3c con algunos átomos enumerados.

Cuadro 1
DATOS CRISTALOGRAFICOS DEL COMPUESTO 3c

Fórmula empírica	C ₂₈ H ₄₈ MnN ₇ O ₂
Peso fórmula	569.67
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclinico, P-1
Z	2
Temperatura (K)	297(2)
Longitud de onda (Å)	0,71073
a (Å)	9,2780(11)
b (Å)	13,5310(16)
c (Å)	13,9489(17)
α(°)	113,953(3)
β(°)	90,227(2)
γ(°)	102,320(2)
Volumen (Å ³)	1555,4(3)
Densidad calculada (g/cm ³)	1,216
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	0,460
F(000)	612
Tamaño del cristal (mm ³)	0,25 x 0,24 x 0,13
Rango de (°)	1,78 a 27,99
Rango de los índices	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 16, 10 ≤ l ≤ 18
Reflecciones realizadas	9221, 338
Reflecciones independientes	6483 [R _{int} = 0,062]
Corrección de absorción	Multi_scan (SADABS)
Trasmisión max. y min.	0,92; 0,90
Datos, parámetros	6483, 338
Método de refinamiento	Full-matrix mínimos-cuadrados F ²
R final índices [I > 2σ(I)]	^a R1 = 0,0672, ^b wR2 = 0,1564
R índices (todos los datos)	^a R1 = 0,1384, ^b wR2 = 0,1961
Calidad del ajuste en F ²	^c S = 1,029
Max./ mín. Δρ finales (e.Å ⁻³)	0,287 y -0,223

^aR1: $F_o - F_c / F_o$, ^bwR2: $[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [w(F_o^2)^2]^{1/2}$; ^cS = $[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$