

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO TRIS-(2-TIOSALICILAMIDOETIL)AMINA Y SUS COMPLEJOS DE HIERRO E INDIO

Pedro Pablo Guerra-García¹, Grettel Valle Bourrouet^{2}*

1. Departamento de Química, Universidad Nacional Autónoma de Chiriquí, David, Panamá
2. Escuela de Química y Programa de Postgrado en Química, Universidad de Costa Rica, 2060, Costa Rica

Recibido: 21 de agosto, 2006; aceptado: 1 de diciembre, 2006

Abstract

The coordination chemistry of the hexadentate ligand, *tris*(2-thiosalicylamidoethyl)amine, (LH_3), was studied. The reaction of the ligand trianion with iron(II) and indium(III) yields monomeric hexacoordinate complexes, $LFe \cdot HCl$ and LIn . The complexes were characterized by spectroscopic, magnetic and electrochemical methods.

Keywords: sulfur, amidoligands, iron, indium, complex

Palabras clave: azufre, amidoligandos, hierro, indio, complejo

I. Introducción

En un artículo previo presentamos la química de coordinación del ligando *tris*-2-amidoetilamina, dentro del marco del estudio de ligandos trípode. [1] Se continúa con este estudio, presentando la síntesis del ligando *tris*-2-tiosalicilamidoetilamina. Este tipo de ligandos generan cavidades tridimensionales intrínsecas y establecen un arreglo espacial específico de los átomos donadores induciendo más eficientemente el efecto quelato. Los ligandos aminofenólicos tienen gran afinidad por iones metálicos trivalentes. [2] Se ha encontrado que las modalidades de coordinación de este tipo de ligandos dependen, tanto del tamaño del ion metálico como de la selectividad del átomo donador. La sustitución de átomos de oxígeno por átomos de azufre busca favorecer la coordinación de iones metálicos suaves. Además los átomos de azufre pueden actuar como ligandos puente, se ha encontrado que ligandos que poseen átomos de azufre como donadores confieren propiedades electroquímicas y magnéticas interesantes,

*email: grettel.valle@ucr.ac.cr

[3-8] sobre todo aquellos que forman compuestos polinucleares, encontrándose una interesante actividad redox, donde los procesos de oxidación no son centrados en el metal, sino se presenta una deslocalización sobre toda la molécula. [6-8] Aparte de las propiedades que confiere el átomo de azufre, se ha observado que los ligandos amídicos pueden ser desprotonados generando ligandos polianiónicos que estabilizan altos estados de oxidación. [9-10] En este trabajo hemos querido combinar ambas propiedades al sintetizar un ligando amídico con átomos de azufre donadores. Se presenta la síntesis del ligando, de los correspondientes complejos de hierro y de indio y su caracterización espectroscópica y por resonancia magnética protónica, de manera que se compare la influencia del ligando sobre un metal redox activo y uno inactivo.

II. Sección experimental

En todas las reacciones se utilizó, como material de partida, reactivos de calidad para análisis sin previa purificación. Los disolventes se secaron por métodos estándar y destilaron previo uso.

Las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron utilizando una balanza Johnson-Matthey, modelo MSB-1, los espectros Ultravioleta-Visible se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu, modelo U.V. 1600 PC; los espectros Infrarrojo se corrieron en un equipo Perkin-Elmer con transformada de Fourier, modelo Spectrum 1000, los espectros de Resonancia Magnética Nuclear en un espectrómetro Varian Mercury de 400 MHz, para la determinación de nitrógeno se empleó un analizador automático de nitrógeno Perkin-Elmer, modelo 2400, para el análisis de los iones metálicos se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo óptima 3000.

La voltamperometría cíclica se realizó en un potenciostato Autolab PGSTAT 10, utilizando un sistema de tres electrodos, velocidad de barrido 100 mV/s, electrolito soporte $(C_4H_9)_4NPF_6$ 0,1 M disuelto en DMF o DMSO. Electrodo de referencia: Ag/AgCl(LiCl, EtOH), electrodo de trabajo: carbono vidriado, electrodo auxiliar: electrodo de platino. Como estándar interno se utilizó ferroceno (Fc).

Síntesis de tiosalol (*o*-tiosalicilato de fenilo), $C_{13}H_{10}O_2S$

La síntesis del tiosalol se llevó a cabo mediante una adaptación del método descrito por Meyer. [11] Se funden 24,0 g (255 mmol) de fenol en un vaso químico de 250 mL, se agrega 39,0 g (255 mmol) de ácido tiosalicílico en porciones pequeñas, con agitación constante. La temperatura se eleva a 135 °C, posteriormente se le agrega lentamente 14,0 g (91,2 mmol) de oxiclورو de fósforo. La reacción desprende ácido clorhídrico, la temperatura disminuye y la mezcla de reacción toma un color rojo vino. Se deja enfriar a temperatura ambiente, se agrega agua, se agita, lo que conlleva a la

formación de una masa pastosa. Se decanta, la masa pastosa se lava con carbonato de sodio al 10 % se filtra y se seca al vacío. Se obtuvo 50,0 g del producto crudo, el cual se purificó por cromatografía en columna. Se eluyó con mezclas éter-hexano de 3:7 y 1:1 en volumen. Se obtuvo 23,6 g del producto (44,2% basado en el ácido tiosalicílico). El compuesto se preservó en atmósfera de nitrógeno.

IR(cm^{-1} , pastilla de KBr): 2544(a), 1715(f), 1591(m), 1564(m), 1544 (m), 1489(m), 1468(m), 1435(m), 1311(m), 1284(m), 1255(f), 1161(m), 1070(m), 1047(m), 756(d), 738(f), 711(f). ^1H RMN (CDCl_3), δ (ppm): 7,25(m), 7,45(m), 8,22(dd).

Síntesis del ligando, LH_3 , $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_3$

La síntesis del ligando se realizó mediante una adaptación del método descrito por Yamamura, et. al. [12] Se trabajó en atmósfera de nitrógeno. Se disolvió 22,0 g (95,6 mmol) de tiosalol en 100 mL de xileno seco y desoxigenado en un balón de 250 mL, se agregó 4,65 g (31,8 mmol) de *tris*(2-aminoetil)amina disueltos en 10 mL de xileno durante 90 minutos con agitación constante; la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 36 horas, en atmósfera de nitrógeno. Se formó un sólido amarillo el cual estaba adherido a las paredes del balón. El sólido se raspó, filtró y lavó con éter y secó al vacío. Se obtuvo 15,6 g del producto (88,6% de rendimiento). IR (cm^{-1} , en pastilla de KBr): 3280(a), 3053(d), 2928(d), 2542(d), 1634(f), 1589(m), 1531(m), 1466(m), 1433(m), 1363(d), 1309(m), 1263(m), 1163(m), 749(f), 690(d), 650(d), 472(d). ^1H RMN (CDCl_3), δ (ppm): 8,95(1H), 7,50(d)(1H), 7,36(d)(1H), 7,20(t), 7,02(t)(1H), 3,55(t)(2H), 2,75(t)(2H).

Síntesis LIn

A 0,5 g (0,9 mmol) de ligando y tres equivalentes de trietilamina en metanol se le agregó lentamente 0,26 g (0,9 mmol) de cloruro de indio. Se formó un sólido blanco. La suspensión se agitó por cuatro horas. El sólido se filtró, se lavó con éter y secó al vacío. Se obtuvo 0,40 g de un sólido blanco.

IR (cm^{-1} , pastilla de KBr): 3404 (a), 3269 (f), 3062 (d), 2931 (d), 1627(f), 1541 (f), 1043 (m), 746 (f).

^1H -RMN (DMSO), δ (ppm): 9,6 (d)(1H), 7,7 (1H)(dd), 7,6 (1H)(td), 7,4 (1H) (td), 6,9 (1H)(dd), 3,5 (2H)(t), 2,7 (1H)(t).

Síntesis de LFe

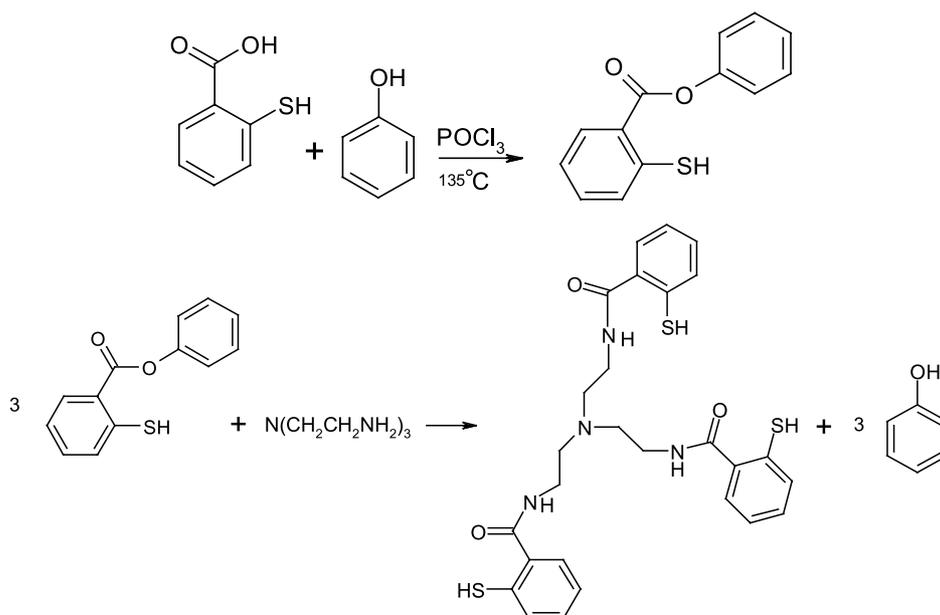
A 0,50 g (0,90 mmol) del ligando disueltos en acetonitrilo se le agregó 3 equivalentes de trietilamina y 0,14 g (0,90 mmol) de tricloruro de hierro. La mezcla se reflujo por 12 horas, se enfrió y filtró, el sólido se lavó con etanol y éter y secó al vacío. Se obtuvo 0,50

g de un sólido verde oscuro, soluble en DMSO y DMF. El compuesto es sensible al aire. Análisis elemental calculado para $C_{27}H_{28}N_4O_3S_3Fe \cdot HCl$: Fe: 8,6 %; encontrado: 8,1 % ; $\mu_{\text{eff}} = 3,8$ M.B. Espectro UV-Vis: 1013, 432, 349 nm. I.R. (cm^{-1} , Pastilla de KBr) : 3280 (a), 3061 (d), 2926 (d), 1634 (f), 1587 (m), 1539 (f), 1458 (m), 1313 (d), 1037 (m), 744 (f).

III. Resultados y discusión

Ligando

La síntesis del ligando se muestra en el esquema 1. La preparación del tiosalol se basó en el método propuesto por Meyer, [11] en el que se hace reaccionar ácido tiosalicílico con fenol en presencia de oxiclorigo de fósforo a una temperatura de 135 °C. El oxiclorigo de fósforo facilita los cloruros para la reacción de acilación con la correspondiente formación del clorigo de acilo, el cual es atacado *in situ* por el oxígeno del fenol, formando el éster correspondiente. La etapa crítica en esta síntesis, es el control estricto de la temperatura a 135 °C al agregar el oxiclorigo de fósforo, ya que a temperaturas superiores ocurre descomposición del producto y a temperaturas inferiores la reacción no se lleva a cabo. Se obtiene una masa pastosa color rojo al agregar agua al recipiente de reacción, ésta se lavó con carbonato de sodio al 10 % para eliminar cualquier resto de ácido en la reacción. El compuesto se purificó por cromatografía en columna, utilizando mezclas de éter-hexano, empezando con una proporción 3:7 posteriormente una mezcla 1:1. La migración del producto fue comprobada por cromatografía en capa fina. El disolvente de la mezcla se eliminó al vacío y el producto de la reacción, es un sólido de color blanco hueso, que se secó al



Esquema 2. Ruta sintética de LH₃

vacío, y almacenó en atmósfera de nitrógeno.

El espectro infrarrojo del compuesto, concuerdan con la presencia del tiosalol, muestra una señal a 2545 cm^{-1} , que corresponde a la banda de grupo S-H; a 1715 cm^{-1} , la banda de estiramiento del grupo C=O del grupo éster, disminuida por el efecto de conjugación con el anillo aromático, [13] a 1255 y 1047 cm^{-1} , debido al alargamiento de enlace C-O y a 744 cm^{-1} , del enlace C-H del anillo aromático o-disustituido. Se observa a 3430 cm^{-1} , una banda muy débil, probablemente debido al estiramiento O-H de humedad contenida en la pastilla de KBr.

El espectro $^1\text{H-RMN}$ del tiosalol, disuelto en DMSO, muestra señales en la región entre 7,2 y 8,3 ppm, que corresponden a las del compuesto reportado.¹⁴

Para el siguiente paso, se intentó utilizar el método de Van Allan [15], donde se calientan la amina y el salol, y se destila el fenol y se obtiene la amida correspondiente, sin embargo el tiosalol se descompone. Como consecuencia de esto, se realiza entonces la reacción en disolución, la amina se adiciona muy lentamente al tiosalol disuelto en xileno, para asegurar la reacción de los tres átomos de nitrógeno de la amina y la formación de los correspondientes grupos amidas. Al terminar el proceso de reacción, se observó un material amarillo muy viscoso, adherido al balón, al lavarlo varias veces con éter, se obtiene un sólido amarillo. El análisis del espectro infrarrojo del ligando, muestra señales características del compuesto.[16] A 3275 y 3052 cm^{-1} , se observa dos bandas, asignadas al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace N-H; a 2924 cm^{-1} , la flexión de enlace C-H alifático; a 2546 cm^{-1} , la vibración de estiramiento de S-H; a 1632 cm^{-1} de la banda de estiramiento del grupo carbonilo amídico y a 1589 cm^{-1} a la flexión del doble enlace carbono-carbono.

El espectro de $^1\text{H-RMN}$ muestra señales que se pueden dividir en dos grupos, entre 7,6 y 6,6 ppm, que corresponden a protones aromáticos y entre 3,8 y 2,4 ppm, a protones alifáticos. El espectro de C-13 muestra señales a 54,0 y 38,1 ppm correspondientes a los carbonos alifáticos cuyo desplazamiento es similar a los carbonos de la amina *tris*(2-aminoetil)amina.. Los carbonos aromáticos presentan desplazamientos similares a los carbonos presentados por el espectro de C-13 del tiosalol.

La asignación de los protones de la molécula del ligando se realizó, con base en espectros bidimensionales $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ y de correlación $^1\text{H-}^{13}\text{C}$. [14, 16]

El espectro de excitación electrónica del ligando en DMSO, muestra bandas a 297, 274 y 266 nm, que corresponden a transiciones permitidas $\pi\rightarrow\pi^*$ del sistema tiofenolato.

En el voltamperograma cíclico del ligando en DMF se observa una oxidación irreversible a 1,62 V vs Ag/Ag⁺ que probablemente se deba a la oxidación del átomo de azufre. Este proceso ha sido observado en otros ligandos similares que contienen átomos de azufre. [3, 17].

Complejo de Indio, LIn

El complejo de indio se preparó agregando tricloruro de indio a la mezcla del ligando y trietilamina en metanol. La reacción cambió de color de amarillo claro a blanco, con la consiguiente precipitación de un compuesto, soluble en DMF y DMSO.

El espectro infrarrojo, muestra bandas de absorción similares a las del ligando, la vibración de estiramiento N-H se observa a 3263 cm^{-1} , a 1627 cm^{-1} la banda de estiramiento C=O, que corresponde a un leve corrimiento respecto a lo observado en el ligando, 1632 cm^{-1} , indicando que el oxígeno carbonílico no presenta interacción metal ligando, como ocurre en el caso del ligando oxigenado donde el átomo de oxígeno carbonílico esta coordinado, presenta un desplazamiento alrededor de 40 cm^{-1} .

El espectro $^1\text{H-RMN}$ del complejo disuelto en DMSO, presenta señales anchas y traslapadas en el ámbito entre 10,0 y 6,8 ppm, y 4,0 y 2,0 ppm. El ensanchamiento de las señales se puede deber a un comportamiento dinámico de la molécula, el cual puede ser un comportamiento fluxional del ligando. Para corroborar esto se corrieron espectros a varias temperaturas, 50, 80 y $110\text{ }^\circ\text{C}$, encontrándose que a mayor temperatura las señales se van separando y se hacen más finas hasta que a $110\text{ }^\circ\text{C}$ se puede definir la multiplicidad de las mismas. Corridas a baja temperatura no se realizaron ya que el punto de congelamiento del disolvente es muy alto.

Se observa que tanto los protones aromáticos como los alifáticos sufren un cambio en el entorno, lo que indica que la molécula está en movimiento, dando una mejor definición. En complejos similares al aquí estudiado, se ha observado también un comportamiento dinámico, a temperatura variable. [18,19]

La voltamperometría cíclica muestra únicamente la oxidación irreversible que presenta el ligando.

Complejo de hierro(III), LFe

La síntesis del complejo de hierro(III), se realizó en una sola etapa. Se agregó lentamente cloruro de hierro(III), disuelto en acetonitrilo, a una mezcla de LH_3 y trietilamina contenidos en acetonitrilo. Inmediatamente la mezcla cambio de un color amarillo pálido a un verde musgo. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por doce horas, formándose un sólido de color verde, soluble en DMF y DMSO. El sólido es muy sensible al aire, como lo muestra el cambio de color de verde a gris, una vez expuesta al aire.

El espectro infrarrojo de LFe es muy similar al del compuesto de indio. Se observó, bandas características del estiramiento del grupo carbonilo y la flexión de C-H del anillo aromático *orto* disustituido, a frecuencias de 1630 y 741 cm^{-1} .

Se encontró un momento magnético intermedio de 3,8 M.B., el cual puede ser originado de dos formas:

a) estado de espín intermedio; b) transiciones de espín bajo a espín alto (equilibrio de espín).

El estado de espín intermedio se presenta por lo general en complejos piramidales cuadrados distorsionados, probablemente este no sea el caso, dado que lo más probable se presente una coordinación pseudo octaédrica, por las características del ligando. Es más plausible que se trate de un equilibrio de espín. Este se da, cuando la barrera de energía entre un estado de espín bajo y uno de espín alto, de ${}^2T_{2g}$ (t_{2g}^5) a ${}^6A_{1g}$ ($t_{2g}^3 e_g^2$) en el caso de hierro(III), no es muy grande. La condición para que esto suceda se define a menudo como $|\Delta-P| \approx kT$. [20] Con una variación en la temperatura se puede pasar de un estado a otro. La temperatura de transición depende de varios factores entre ellos el estado de subdivisión de la muestra e impedimentos estéricos del ligando.

Este fenómeno se observa en complejos de hierro(III) con esfera de coordinación S_6 o N_3S_6 . Los complejos S_6 más estudiados han sido los ditiocarbamatos, en los cuales se ha encontrado que la temperatura de transición varía según la estructura de los grupos sustituyentes del átomo de nitrógeno. [3,20]

Otro compuesto en el que se ha observado la transición de espín es en el L^1Fe . En este caso μ_{eff} a 298 K es 2,9 M.B. y aumenta a 4,36 M.B. a 500 K. [3] En el caso del complejo LFe al variar la naturaleza de los átomos de nitrógeno, para una esfera de coordinación N_3S_3 puede variar la temperatura de transición. [20,21]

Por la inestabilidad presentada por la disolución del complejo de hierro no pudo ser medido el espectro de excitación electrónica.

El ciclovoltamperograma de LFe en DMF, medido entre 0,750 a -0,750 V, presenta un proceso de oxidación cuasireversible, [22], Fe^{3+}/Fe^{4+} , a 0,180V vs Ag/Ag^+ , con $\Delta E = 80$ mV y $I_{pa}/I_{pc} = 1.33$. El voltamperograma se reprodujo para LFe disuelto en DMSO modificando el ámbito del potencial de barrido de 1,000 a -0,750 V. Se observó el mismo comportamiento, una oxidación cuasireversible a 0,220V vs Ag/Ag^+ , con una diferencia de potencial de 160 mV y la relación de corriente I_{pa}/I_{pc} de 1,02. En los dos casos la relación de las corrientes anódica y catódica es cercana a uno. En ambos la diferencia de potencial encontrado es mayor al reportado para un proceso reversible de un electrón (59 mV), sin embargo este valor por lo general se encuentra en disoluciones no acuosas, debido a la caída óhmica. [22] En estos disolventes hemos encontrado valores comparables de ΔV , para el par Fc/Fc^+ , lo que no hace indicar que se trata de un proceso de un electrón.

Estos resultados muestran que la presencia de átomos de azufre modifica el comportamiento redox y magnético, del ion hierro(III), como se ha encontrado en otros ligandos similares. [3]

IV. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Escuela de Química y la Vicerrectoría de Investigación, UCR, (proyecto 115-96-254). Así mismo agradecemos la colaboración del CONICIT para una estadía en la Universidad de California, Berkeley y al DAAD por la beca otorgada a Pedro Pablo Guerra.

V. Bibliografía

1. Fernandez-Montalto, A. C.; Valle-Bourrouet, G. *Ing. Cienc. Quím.* **1997**, *17*, 48.
2. a. Cook, D.F.; Cummins, O.; McKenzie, E.D.; *J. Chem. Soc. Dalton*, **1976**, 1369.
b. Berg, D.J.; Rettig, S.J.; Orvig, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2528. c. Liu, S.; Wong, E.; Rettig, S. J.; Orvig, C. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5400.
3. Beissel, T.; Bürger, K.-S.; Voigt, G.; Wieghardt, K.; Butzlaff, A. X.; Trautwein, A. X. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 124. L¹= 1,4,7-tris-(2-tiol-4-tert-butillbencil)-1,4,7-triazaciclono-nano.
4. Beissel, T.; Glaser, T.; Kesting, F.; Wieghardt, K.; Nuber, B. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3936.
5. Beissel, T.; Birkelbach, F.; Bill, E.; Glaser, T.; Kesting, F.; Krebs, C.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K.; Butzlaff, C.; Trautwein, A. X. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12376.
6. Glaser, T.; Beissel, T.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Schünemann, V.; Meyer-Klaucke, W.; Trautwein, A. X.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2193.
7. Glaser, T.; Kesting, F.; Beissel, T.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Meyer-Klaucke, W.; Wieghardt, K.; *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 722.
8. Abela, B.; Hill, E.; Brosch, O.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 139.
9. Anson, F. C., Collins, T.J.; Coots, R. J.; Gipson, S. L.; Richmond, T. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5037.
10. a. Krüger, H. J.; Holm, R.H.; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3645. b. . Krüger, H. J.; Peng, G. H. J.; Holm, R.H.; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 734. c. Dutton, J. C. Fallon, G. D. Murria, K.S.; *Chem. Lett.* **1990**, 983.
11. Meyer, F. *Chem. Ber.* **1909**, *42*, 1132.
12. Yamamura, T.; Tadoko, M.; Nakamura, M.; Tanara, K.; Asakura, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 999.
13. Silverstein, R. N.; Bassler, G. N.; Moril, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5a. ed. Wiley: New York, 1991.

14. Friebolinn, H. P. *Basic One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy*, VCH: New York, 1991, p. 139.
15. Allen, C. F.; Van Allan, J. A. *J. Org. Synth.* **1946**, 190, 66.
16. Hesse, M.; Meir, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme: Stuttgart, 1991, p 186.
17. Tyler, L.A. Noveron, J.C. Olmtead, Mascharak, P. K. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 616.
18. Liu, S.; Rettig, S. J.; Orvic, C. J. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5400.
19. Cohen, S. M.; Meyer, M.; Raymond, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6277.
20. Kahn, O. *"Molecular Magnetism"*, VHC: New York, 1993. p.p. 71-74.
21. Figgis, B. M. *"Introduction to Field Ligands"*, Interscience: New York, 1966.
22. Heize, J. *Angew. Chem.* **1984**, 96 , 823.

