



## Síntesis y caracterización de nuevos complejos terpiridínicos de Ti, Cr, Fe y Co

Lissette N. Jiménez T.\*<sup>1</sup>, Arquimedes Karam<sup>1</sup>, Alberto Albornoz<sup>2</sup>

- 1) Centro de Química, Laboratorio de Polímeros, IVIC, Caracas, Venezuela.
- 2) Centro de Química, Laboratorio de caracterización de nuevos materiales, IVIC, Caracas, Venezuela.

(\*) [lcjimene@ivic.ve](mailto:lcjimene@ivic.ve)

Recibido: 28/05/2012

Revisado: 17/09/2012

Aceptado: 26/09/2012

### Resumen

El presente trabajomuestra la síntesis de complejos del tipo  $\text{TrpMCl}_x$  donde  $M = \text{Ti}; \text{Cr}; \text{Fe};$  o  $\text{Co}$ ;  $x = 2$  ó  $3$  y  $\text{Trp} =$  terpiridina. Los compuestos fueron caracterizados, siempre que ha sido posible, por análisis elemental, XPS, FAB masas, UV/visible y EPR, entre otras.

**Palabras clave:** Complejos paramagnéticos; terpiridina

### Abstract

This paper shows the synthesis of  $\text{TrpMCl}_x$  complexes, where  $M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Co}$  or  $\text{Fe}$ ,  $x = 2$  or  $3$ , and  $\text{Trp} =$  terpyridine. The compounds were characterized, provided that it has been possible, for elemental analysis, XPS, FAB mass, UV/visible and EPR, among others.

**Keywords:** Paramagnetic complexes; terpyridine.

### Introducción

La síntesis de catalizadores para polimerización de olefinas ha tenido un constante crecimiento a través de los años, principalmente al observar que los diferentes cambios dentro de la arquitectura del ligando podía proporcionar la formación de nuevos e inusuales materiales poliméricos<sup>1</sup>. Los ligandos tienen cuatro roles muy importantes que son: a) Controlar el número de coordinación del centro metálico (N. C.), b) controlar la geometría de coordinación del centro metálico, c) controlar el estado de oxidación formal del metal (EOF) y d) generar protección estérica al sitio activo e influenciar la estereoselectividad del polímero a obtener.

La estereoselectividad y la actividad catalítica están fuertemente influenciadas por la protección estérica que posee el centro metálico. Por ejemplo, se ha observado que el largo y la rigidez del puente entre los grupos amido en ligandos quelatos diamida, afectaba la actividad catalítica del sistema en la polimerización de etileno<sup>1</sup>, ya que influyen en la disposición del centro metálico a formar la especie activa y posteriormente ser atacado por la olefina.

La 2,2':6,2'' terpiridina (Trp), adopta una geometría planar ya que esta disposición espacial le permite la conjugación aromática de los tres anillos piridínicos<sup>1</sup>, al coordinarse a los centros metálicos la Trp prefiere la conformación *cis, cis*<sup>1</sup>. A pesar de la escasa información que se tiene empleando este

tipo de ligandos como precursores catalíticos, se ha reportado que complejos de rutenio (II) con una mezcla de ligandos entre los cuales se encuentra la Trp, son activos en la hidroxilación de alcanos<sup>1</sup>. En este caso, se reporta la síntesis de cuatro nuevos complejos, todos ellos utilizando Trp como ligando con la intención de usarlos en un posterior estudio como precursores catalíticos.

### Parte experimental

#### Métodos generales:

Todos los compuestos sensibles al aire o agua fueron manipulados utilizando las técnicas Schlenk<sup>1</sup> bajo nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) o argón (Ar), en una caja seca modelo HE 63P Pedatrol vacuum atmospher company. Los gases empleados ( $\text{N}_2$ , Ar, y Etileno,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 99,95%) fueron proporcionados por BOC Gases Industriales de Venezuela y fueron secados y purificados a través de dos columnas, una de tamiz molecular de 5Å y otra de Cu/C (BASF), ambos suministrados por la casa Aldrich. El análisis elemental se realizó en un equipo modelo Fisons EA 1108. La espectrometría de masas por bombardeo atómico rápido (FAB) fue realizado con un espectrómetro de masa modelo DEC 3000 Alpha Station. Los análisis de espectrometría fotoelectrónica de rayos-X (XPS) fueron realizados en un espectrómetro modelo XL 220I VG Scientif y se fijó como

referencia la señal correspondiente al átomo de carbono (285,0eV.) y como patrones para los complejos, las siguientes sales:  $\text{TiCl}_3$  (459,1eV),  $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$  (576,8eV),  $\text{FeCl}_2$  (709,7eV) y  $\text{CoCl}_2$  (780,9eV). El RMN- $^1\text{H}$  de temperatura variable fue realizado empleando un espectrómetro Brüker Avance 300 y un Broker Avance 500 y la resonancia electrónica paramagnética (EPR) en un Brüker EMX. El espectrofotómetro empleado fue un HP 8453 de arreglo de diodos.

#### Materiales:

Los solventes orgánicos utilizados fueron secados mediante los procedimientos descritos en la literatura. El  $\text{TiCl}_3$  fue donado por el Dr. Agrifoglio (IVIC) y empleado sin tratamiento previo. La Trp y las sales de hierro, cobalto y cromo ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ) fueron obtenidos de Aldrich.

#### Complejo $\text{TrpTiCl}_3$ :

En un Schlenk de 50mL se agregó la sal de titanio ( $\text{TiCl}_3$ , 80mg; 5,2mmol) disuelta en  $\text{CH}_3\text{CN}$  seco (30mL), en atmósfera inerte. Esta mezcla fue agitada durante 30 minutos para formar el  $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$  "in situ". Posteriormente se añadió la 2,2':6'2''-terpiridina (Trp) lentamente, (133mg; 0,57mmol) disuelta en acetonitrilo (10mL.), estos pasos fueron realizados a temperatura ambiente. Después de 45 minutos en agitación la mezcla fue calentada hasta 50°C, alcanzando así una hora de reacción. El producto obtenido fue lavado con acetonitrilo (2 x 10mL) y luego con hexano (3 x 10mL). Después del tercer lavado con hexano, fue secado a presión reducida, obteniéndose un sólido de color verde oscuro (137mg, 69%). XPS (459,4eV  $\text{TiCl}_3$ , 459,2eV  $\text{TrpTiCl}_3$ ). MS (FAB+):  $m/z$  371. EPR  $g = 2,03$ . UV-Vis: 240 y 334nm ( $\lambda_{\text{max}}$ ). El análisis elemental calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Ti}(\text{OH})_3 \cdot 17/4\text{H}_2\text{O} \cdot 1/4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$  fue C 45,03; H 5,79; N 9,85 y el obtenido: C 45,16; H 6,34; N 10,30.

#### Complejo $\text{TrpCrCl}_3$ :

En la síntesis del  $\text{TrpCrCl}_3$ , se utilizó un Schlenk de 50mL donde se añadió el  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ <sup>6,7</sup> (150mg; 0,383mmol) disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco (30mL). Después de 15 minutos se agregó la Trp (90mg, 0,47mmol) disuelta en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10mL) con agitación constante y a temperatura ambiente. La reacción se dejó por 3 horas en constante agitación. Transcurrido este tiempo se eliminó la agitación, permitiendo la sedimentación del producto de la reacción. El solvente fue extraído por decantación y el sólido lavado tres veces con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 10mL). Se decantó nuevamente y el solvente restante se evaporó a presión reducida (111mg, 74%). MS (FAB+):  $m/z$  355 ( $\text{M}^+-\text{Cl}$ ), XPS:  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ , 576,5eV;  $\text{TrpCrCl}_3$ , 576,4eV. EPR  $g = 2,028$ . UV-Vis: 231 y 334nm para la señal del complejo ( $\lambda_{\text{max}}$ ). El análisis elemental calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{CrCl}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  fue C 44,97; H 3,02; N 10,49 y el obtenido: C 45,04; H 2,73; N 10,24.

#### Complejo $\text{TrpFeCl}_2$ :

En un Schlenk de 50mL de capacidad se disolvió la sal de  $\text{FeCl}_2$  (90mg; 0,709mmol) en butanol seco (30mL). La Trp (165mg; 0,709mmol) fue disuelta en 15mL del mismo solvente y se añadió en constante agitación. Después de 2 horas de reacción, se detuvo la agitación y se observó la sedimentación de un precipitado de color fucsia. El producto obtenido fue lavado cuatro veces con hexano (4 x 10mL). El solvente sobrenadante se retiró por decantación y el resto se extrajo a presión reducida (209mg, 82%). Anal calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{FeCl}_2$ : C 49,98; H 3,05; N 11,66; Encontrado: C 50,19; H 3,38; N 11,92. XPS,  $\text{FeCl}_2$ , 709,07eV;  $\text{TrpFeCl}_2$ , 708,3eV. MS (FAB+):  $m/z$  324 ( $\text{M}^+-\text{Cl}$ ). EPR  $g = 2,57$ . UV-Vis: 320 y 552nm ( $\lambda_{\text{max}}$ ).

#### Complejo $\text{TrpCoCl}_2$ :

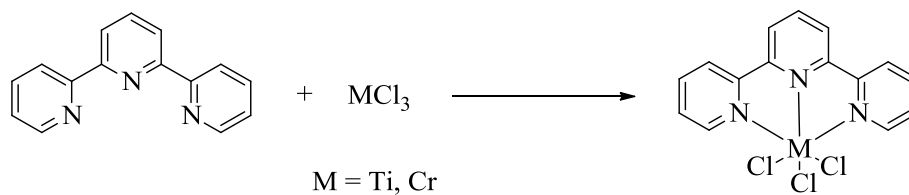
Siguiendo la metodología empleada en las síntesis anteriores, el complejo de cobalto se obtuvo disolviendo la sal correspondiente,  $\text{CoCl}_2$  (103mg; 0,793mmol) en butanol seco (30mL) en constante agitación y a temperatura ambiente. Seguidamente se añadió la Trp (222mg; 0,953mmol) disuelta en el mismo solvente (10mL). Luego de dos horas, se eliminó la agitación y se obtuvo un sólido de color verde claro. Este fue lavado con 5 fracciones de hexano seco (5 x 10mL). El solvente fue extraído por decantación y el resto secado a presión reducida (280mg, 97%). XPS,  $\text{CoCl}_2$ , 780,8eV;  $\text{trpCoCl}_2$ , 780,6eV. MS (FAB+):  $m/z$  327 ( $\text{M}^+-\text{Cl}$ ). EPR  $g = 2,57$ . UV-Vis: 230 y 328nm ( $\lambda_{\text{max}}$ ). El análisis elemental calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{CoCl}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$  fue C 48,81; H 3,19; N 11,38 y el obtenido: C 48,32; H 2,73; N 12,13.

## Resultados y discusión

Los complejos fueron sintetizados como se señala en la metodología (figura 1), manteniendo una estricta atmósfera inerte, obteniendo rendimientos entre 68–98%. La alta sensibilidad al aire y la humedad de los complejos obtenidos impidió en algunos casos que los análisis elementales fueran concluyentes y, debido a la naturaleza paramagnética de los complejos obtenidos, no permitió la caracterización a través de RMN- $^1\text{H}$ .

#### Complejo de titanio( $\text{TrpTiCl}_3$ ):

El FAB obtenido para el complejo de titanio de fórmula  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Ti}$  presentó un ión molecular en 371  $m/z$  que corresponde a la molécula esperada, menos un cloro, más una molécula de agua. En el espectro se observa la fragmentación total del complejo, observándose la presencia del ligando ( $m/z = 234$ ) y de la sal de titanio ( $m/z = 154$ ). También se observa una señal pequeña correspondiente al producto de descomposición,  $\text{TrpTi}(\text{OH})_3$  ( $m/z = 332$ ).



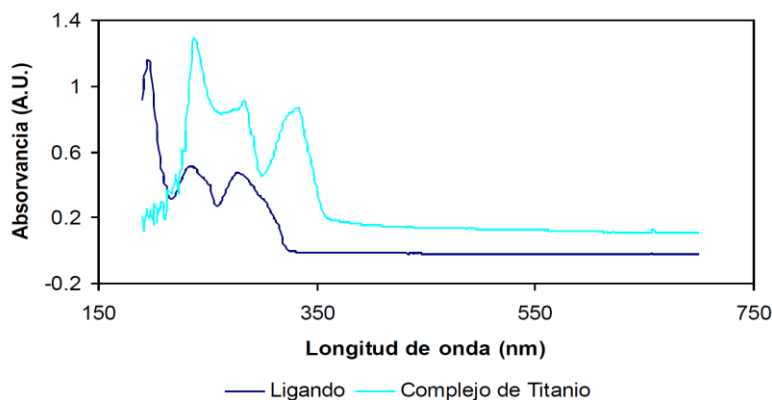
**Fig. 1:** Síntesis de los complejos de Titanio y Cromo.

El análisis elemental obtenido corresponde con la rápida descomposición que sufre el compuesto, presentando tres  $\text{OH}^-$  como contra ión 4,25 moléculas de agua y  $\frac{1}{4}$  de molécula de solvente (THF), esta descomposición también es evidenciada por un drástico cambio de color, donde el producto que era inicialmente verde oliva cambia a un color marrón pálido.

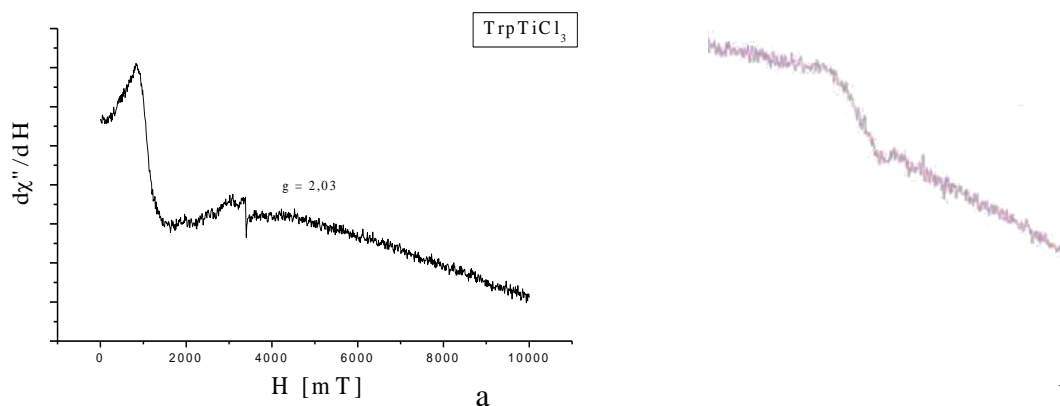
A través del análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, siglas en inglés) presentó una señal desdoblada entre 450 y 470eV, estos valores corresponden a un titanio con estado de oxidación +3, como se esperaba. A través de la espectroscopia de UV/visible se pudo comparar la señal del ligando libre obtenida (197nm) con la del complejo (240 y 334nm),

observándose un notorio corrimiento en el espectro de una con respecto a la otra (figura 2), sugiriendo que el ligando se encuentra coordinado al metal. Estos valores obtenidos fueron comparados con los presentados en la literatura<sup>2,8,9</sup> y se observa coincidencia con compuestos coordinados a través de tres nitrógenos<sup>10</sup>.

El espectro de EPR obtenido (figura 3) para el complejo de titanio muestra un claro comportamiento paramagnético, en el cual se puede observar una mayor influencia de las interacciones hiperfinas, es decir el electrón desapareado tiene un número equivalente de interacciones con el núcleo central y con otros átomos vecinos.



**Fig. 2:** Comparación de absorción de UV/visible entre el ligando y el complejo de titanio.



**Fig. 3:** Comparación de los EPR obtenidos. a) Complejo de titanio de color verde, b) complejo de titanio de color marrón.

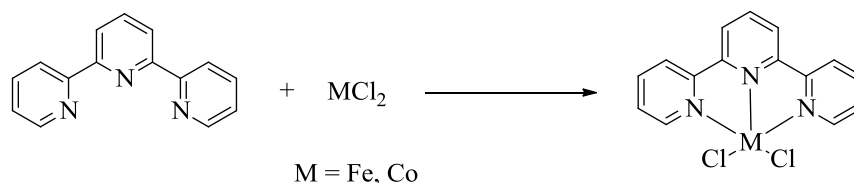
Las interacciones superhiperfinas no se observaron claramente. El valor de  $g = 2,03$  corroborando un estado de oxidación para el titanio igual a +3. Adicionalmente se realizó un EPR cuando el compuesto estaba de color marrón, evidenciando su descomposición.

#### Complejo de cromo, $\text{TrpCrCl}_3$ :

El FAB obtenido para el complejo de cromo, de fórmula  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{Cr}$  presentó ión molecular en  $355m/z$  correspondientes a la pérdida de un cloro. Posteriormente se observaron los valores correspondientes a la pérdida del segundo,  $[\text{TrpCrCl}] = 320m/z$ , tercer cloro  $[\text{TrpCr}] = 285m/z$  y la  $[\text{Trp}] = 234m/z$ . El análisis elemental obtenido corresponde con el calculado con una molécula de agua, lo cual indica su sensibilidad frente a la humedad. El XPS presenta una señal desdoblada entre 576,6 y 586,2eV lo cual corresponde a un estado de oxidación para el cromo en el complejo terpiridínico de +3, igual a la sal de partida de cromo.

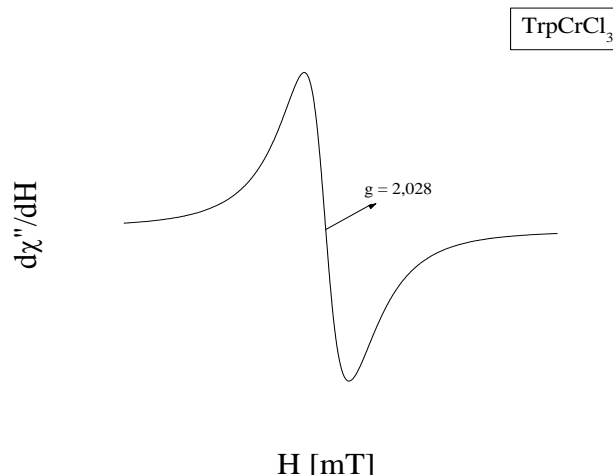
La espectroscopía de UV/visible muestra un notorio corrimiento con respecto al ligando libre (197nm). La señal del complejo de cromo (231 y 334nm) indica que el ligando se encuentra coordinado al metal, probablemente coordinado por los tres nitrógenos<sup>10</sup>.

El EPR obtenido (figura 4) muestra una señal amplia con un ancho de 412,8Gaus y una  $g$  igual a 2,028. Este valor descarta la presencia de especies de  $\text{Cr}^+$  o  $\text{Cr}^{+2}$ . Esto se debe a que predomina la interacción del electrón desapareado con el núcleo central donde se encuentra localizado<sup>11</sup>, y como consecuencia, en el espectro predomina la estructura o interacción hiperfina



**Fig. 5:** Síntesis de complejos con estado de oxidación +2.

El EPR obtenido para el complejo de hierro muestra las interacciones hiperfinas y superhiperfinas (figura 6). En las interacciones superhiperfinas se logran observar señales intensas y muy anchas alrededor de  $g$  igual a 2,57, valor que corresponde con átomos de  $\text{Fe}^{+2}$  en campos fuertes<sup>11</sup>. Cuando hay más de un electrón desapareado en un centro paramagnético sus espines se pueden acoplar de diferentes maneras, esta diferencia de acoplamiento produce una estructura denominada estructura hiperfina<sup>11</sup>. En el espectro obtenido para el complejo  $\text{TrpFeCl}_2$  se pueden diferenciar dos conjuntos de líneas, pertenecientes a la suma de las interacciones del electrón paramagnético con los núcleos



**Fig. 4:** EPR obtenido para el complejo de cromo.

#### Complejo de cromo, $\text{TrpFeCl}_2$ :

El FAB obtenido para el complejo de hierro (figura 5), fórmula  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Fe}$  con ión molecular en  $324m/z$  correspondientes a la pérdida de un cloro y luego el valor correspondiente a la pérdida del segundo cloro,  $[\text{TrpFe}] = 289m/z$ . El análisis elemental obtenido corresponde con el calculado.

El XPS presenta una señal desdoblada entre 708,7 y 724,6eV que corresponde a un estado de oxidación para el hierro en el complejo terpiridínico de +2, y se pudo observar la ausencia de las bandas satélites pertenecientes al  $\text{Fe} +3$ . La espectroscopía de UV/visible muestra en 320nm la señal de ligando coordinado de mayor absorción y la señal metal-ligando se observó en 552nm.

presentes, 6 corresponden a 3 nitrógenos de espín  $1/2$  y 8 corresponden a 2 cloros con espín  $3/2$ .

#### Complejo de cromo, $\text{TrpCoCl}_2$ :

El FAB obtenido para el complejo de cobalto (figura 5), fórmula  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Co}$  con ión molecular en  $327m/z$  correspondientes a la pérdida de un cloro y luego el valor correspondiente a la pérdida del segundo cloro,  $[\text{TrpCo}] = 292m/z$ .

El XPS presenta una señal desdoblada entre 780,6 y 796,2eV que corresponde a un estado de oxidación de +2 para el cobalto en el complejo terpiridínico, este es comparado con el

valor de 780,8eV de la sal de partida de  $\text{CoCl}_2$ . La espectroscopía de UV/visible muestra en 230 y 328nm la señal que corresponde a la coordinación de tres nitrógenos con un centro metálico con un estado de oxidación  $+2^{9,10}$ .

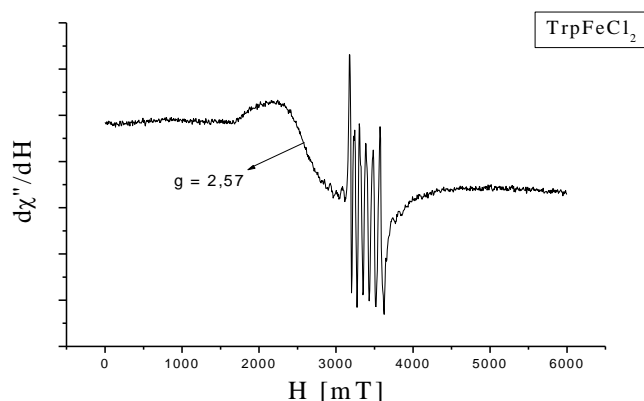


Fig. 6: EPR del complejo de hierro.

El EPR obtenido para el complejo (figura 7) muestra una sola señal fuerte y amplia, esto se debe, a que predomina la interacción del electrón desapareado con el núcleo central donde se encuentra localizado, con un valor de  $g = 2,206$ . A pesar de que el resto de los análisis señalan que el Co posee un estado de oxidación  $+2$ , y se encuentra coordinado a la Trp. El análisis elemental no es concluyente con respecto a la estequiometría y estructura del  $\text{TrpCoCl}_2$ , a pesar de haber tomado en cuenta factores como moléculas de agua y/o solvente. El porcentaje de nitrógeno calculado para el complejo de cobalto con  $1/3$  molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  es 11,38% y el experimental es de 12,13%, los porcentajes de carbono e hidrógeno si corresponden con lo esperado, se tiene previsto repetir el análisis elemental de este complejo

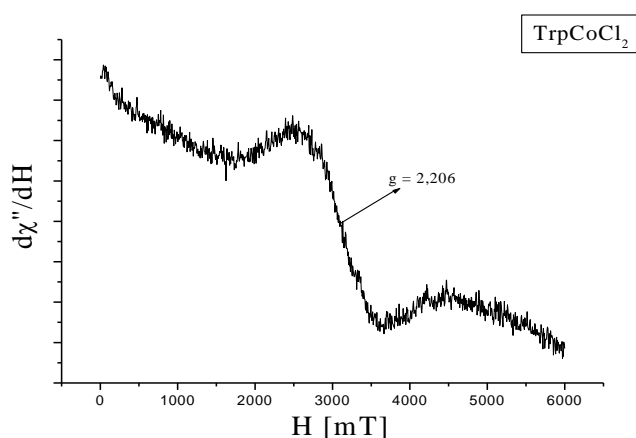


Fig. 7: EPR del complejo de Co.

## Conclusiones

Finalmente podemos concluir que se sintetizó una nueva serie de complejos terpiridínicos. El complejo  $\text{TrpTiCl}_3$  es muy sensible al aire y la humedad, descomponiéndose

rápido, pasando de color verde a marrón. Los complejos  $\text{TrpCrCl}_3$  y  $\text{TrpFeCl}_2$ , son más estables al aire y la humedad. Los datos obtenidos para el complejo  $\text{TrpCoCl}_2$  indican que es  $\text{Co} +2$  pero su análisis elemental no es concluyente para determinar la estequiometría y estructura del complejo.

## Agradecimientos

Este trabajo fue llevado a cabo bajo el proyecto N° F-2000001365 del FONACYT. Un especial agradecimiento al Dr. Pedro Silva cuya valiosa colaboración permitió la caracterización efectiva de los complejos

## Referencias

1. V Gibson, S Spitzmesser. Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis. **Chemical Reviews**, **103**, 283-315 (2003).
2. R Thummel, Y Jahng. Polyaza cavity shaped molecules. 4. Annelated derivatives of 2,2':6',2''-terpyridine. **Journal of Organic Chemistry**, **50**, 2407-2412 (1985).
3. E Constable. The coordination chemistry of 2,2':6',2''-terpyridine and higher oligopyridines. **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**, **30**, 69-109 (1986)
4. M Yamaguchi, T Lida, T Yamagishi. Syntheses of mixed-ligand ruthenium(II) complexes with a terpyridine or a tris (pyrazolyl) methane and a bidentate ligand: their application for catalytic hydroxylation of alkanes. **Inorganic Chemistry Communications**, **1**, 299-301 (1998).
5. D Perryn, W Armarego. Purification of laboratory chemicals, 3° edition. Pergamon Pree (1989).
6. W Herwig, H Zeiss. Chromium Trichloride Tetrahydrofuranate. **Journal of Organic Chemistry**, **23**, 1404-1404 (1958).
7. J Collman, E Kittleman. Tris(4-p-Toluidino-3-penten-2-onato)-Chromium(III). **Inorganic Syntheses**, **8**, 149-151 (1966).
8. E Contable, A Cargill, J Cherryman, T Liddiment. 2,2':6',4''-Terpyridine: a cyclometallating analogue of 2,2':6',2''-terpyridine for metallosupramolecular chemistry. **Inorganica Chimica Acta**, **235**, 165-171 (1995).
9. U Schubert, C Eschbaumer, P Andres, H Hofmeier, C Wedl, E Herdweck, E Dulkeith, A Morteani, N Hecker, J Feldmann. 2,2':6', 2-Terpyridine metal complexes as building blocks for extended functional metallo-supramolecular assemblies and polymers. **Synthetic Metals**, **121**, 1249-1252 (2001).
10. R Schmitt, P Das, M Welch, R Knudsen. N,N,N-Tridentate iron(II) and vanadium(III) complexes: Part III. UV-vis spectroscopic studies of reactions of ethene-oligomerization and polymerization catalysts with methyl aluminoxane cocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis**, **A222**, 27-45 (2004).
11. J McMillan. Monografía 14: Paramagnetismo Electrónico. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Departamento de Asuntos Científicos, Secretaría General de la OEA, pags. 38-39 (1975).