

Síntesis y caracterización de un complejo oligomérico de 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol y Cobalto(II)

Oscar Ninán ^{a,b} eninam@unmsm.edu.pe, Carla Galli ^b galli.carla@pucep.edu.pe,
Julio Santiago ^{a,c} jsantiago@ipen.gob.pe

^a Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1, Perú

^b Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria S/N, Lima 32, Perú

^c Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima 41, Perú

Resumen

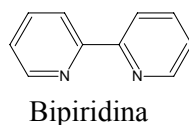
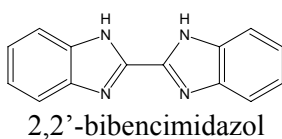
Se reporta la preparación de un complejo oligomérico obtenido a partir de la reacción del 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bencimidazol y CoCl_2 . Este oligómero ha sido caracterizado por espectroscopía UV-visible, FT-IR y ^1H -RMN. El análisis elemental no arroja una relación definida entre el cobalto y el ligando. El complejo oligomérico sufre descomposición frente al calentamiento según el análisis DSC.

Abstract

The preparation of an oligomeric complex obtained from the reaction of 1,1'-bis(octadecyl)-2,2'-benzimidazole and CoCl_2 is reported. This oligomer has been characterized by UV-visible spectroscopy, FT-IR and ^1H -RMN. Elemental analysis does not yield a definite relationship between the cobalt and the ligand. The oligomeric complex undergoes decomposition when heating according to DSC analysis.

1 Introducción

El 2,2'-bibencimidazol es una molécula muy interesante desde el punto de vista de sus propiedades electrónicas (electrones π ampliamente deslocalizados) y de sus posibilidades para ser utilizado como quelato. Su estructura presenta un centro que tiene cierta similitud con la bipyridina, que favorece la formación de complejos de coordinación con diferentes iones metálicos. Esta cualidad lo ha convertido en objeto de múltiples estudios.



Dependiendo del tipo de metal, los complejos de coordinación del 2,2'-bibencimidazol pueden tener diferentes propiedades fotofísicas [1], magnéticas [2,3] y electroquímicas [4]. Al igual que la bipyridina, el 2,2'-bibencimidazol puede coordinar a metales como molécula neutra ejerciendo el efecto quelato, como monoanión o dianión en donde además puede actuar como puente entre dos iones metálicos para formar un complejo multinuclear homogéneo o heterogéneo [5].

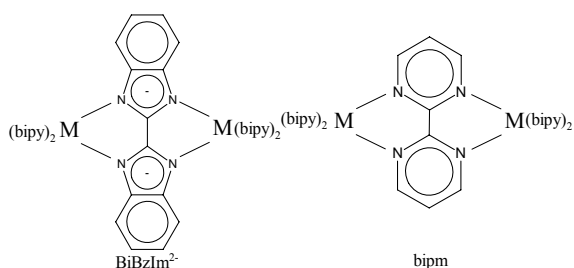
Entre los iones metálicos, con los que se prepararon complejos de 2,2'-bibencimidazol, tenemos al Ru(II) y Ru(III) [1,6-8], Os(II) y Os(III) [6,8], Co(II) [3,6], Ni(II) [6,9,10], Ti(III) [11], Zn(II) [1], Ag(I) [12], Rh(I) [13,14], Cu(II) [10,15], Fe(III) [16], Au(I) [14,17], Pd(II) [18,19], Ir, Mo y Mn [14,20].

Por otro lado, se han llevado a cabo estudios de propiedades magnéticas en complejos binucleares de algunos metales de transición (Cu, Ti, Ni), determinándose el intercambio antiferromagnético a partir de los datos de susceptibilidad magnética y de espectroscopía de resonancia de espín paramagnético (EPR) [11]. Pocos ligandos son capaces de interactuar de manera suficientemente fuerte con el metal en complejos di- o polinucleares, como para establecer interacciones magnéticas entre iones metálicos. Sin considerar los ligandos monoatómicos, los grupos más efectivos para el intercambio magnético son el cianuro, dicianuro, y oxalato. Los rasgos comunes entre estos ligandos son el bajo número de átomos, y la capacidad de ofrecer una vía π y una σ para las interacciones de superintercambio magnético.

Es frecuente el estudio electroquímico de complejos de valencia mixta en reacciones de transferencia interna de carga; este estudio se

ha llevado a cabo en complejos del 2,2'-bibencimidazolato, BiBzIm^{2-} , dianión que puede actuar como ligando puente doblemente bidentado.

Un ligando puente bidentado similar es la 2,2'-bipirimidina, bipm , la cual da complejos de rutenio con separación metal-metal similar al del BiBzIm^{2-} ; sin embargo, la carga del ligando es diferente, mientras el BiBzIm^{2-} es un dianión, la bipm es neutra. Los complejos binucleares de Ru(II)-(III) coordinados a la bipm no son estables mientras que los complejos con BiBzIm^{2-} si lo son debido a la capacidad de donar carga [6].



La formación de complejos poliméricos ha sido reportada previamente con derivados del bencimidazol [21] y del bibencimidazol [3]. Estos complejos tienen propiedades magnéticas interesantes debido a que estos ligandos pueden mediar en el mecanismo de superintercambio magnético entre los iones metálicos [2].

En un trabajo previo hemos reportado la síntesis y las propiedades térmicas del 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol [22]. En este trabajo presentamos el estudio de la reacción de este ligando con una sal de cobalto(II). El complejo obtenido es el primero que se reporta en la literatura con derivados del 2,2'-bibencimidazol. La evaluación del espectro visible de este complejo es importante para estimar su potencial aplicación en optoelectrónica.

2 Experimental

2.1 Generalidades

Todos los reactivos utilizados provienen de Fluka y fueron utilizados sin ninguna purificación adicional.

Los espectros UV-visible se realizaron en solución. Los espectros infrarrojo se obtuvieron utilizando discos de KBr. Los

espectros RMN fueron obtenidos utilizando CDCl_3 como solvente.

La determinación de contenido de Cobalto y cloro del complejo se realizó por activación neutrónica en el Instituto Peruano de Energía Nuclear.

El análisis por DSC se realizó en el CPE de Lyon, Francia, con un calorímetro Mettler DSC12E y las observaciones de las texturas desarrolladas fueron hechas con un microscopio Nacher equipado con una platina de calentamiento Mettler FP80 y controlador de temperatura Mettler FP82. Las imágenes fueron visualizadas y capturadas con una cámara video Sony CDD-IRIS.

2.2 Síntesis del 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol

Esta síntesis ya ha sido reportada [22]. En breve, se mezcló el bibencimidazol con KOH y el 1-bromooctadecano en DMF como solvente a temperatura ambiente durante 48 horas. Luego se vierte sobre hielo y se filtra el precipitado formado, el que es purificado por cromatografía de columna (silicagel, CHCl_3) y recristalizado en hexano. Punto de fusión 92°C .

2.3 Reacción del 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol con CoCl_2

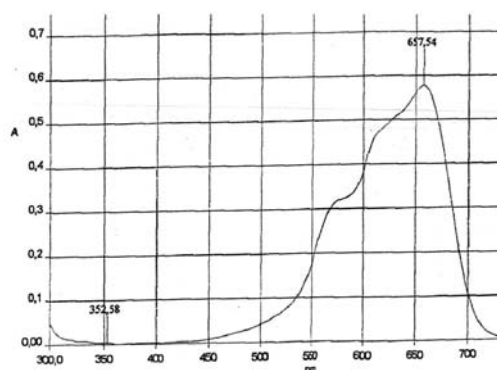
Se siguió el procedimiento de Goodgame modificado ligeramente [21]. A una mezcla de 0,02 g (0,065 mmol) de CoCl_2 en 5 mL de hexano se agregaron 0,1 g del 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol (0,065 mmol). La mezcla se calentó a 50°C . Inicialmente, al estar frío el solvente, no se solubilizan el ligando ni la sal de cobalto; sin embargo, al calentar el ligando se disuelve y empieza a formarse el complejo que imparte un característico color azul a la solución. Después de 4 horas, la mezcla se filtra en caliente y el solvente se evapora, obteniéndose un sólido blanquecino. Rendimiento: 59%, Punto de fusión: 97°C . IR (ν : cm^{-1}): 3411, 3049, 2923, 2854, 1466, 1406, 1346, 1273, 1149, 1089, 1012, 742. UV-Vis (λ : nm, ϵ : $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 586 (904), 622 (1469), 638(1526). $^1\text{H-RMN}$: no es definido ya que el complejo es paramagnético. Análisis elemental encontrado: Co (8,01%), Cl (10,10%).

3 Resultados y Discusión

El ligando y el producto de su reacción con el cloruro de cobalto(II) presentan puntos de fusión similares. El complejo formado es termocrómico. Pasa de casi blanco a azul a 56°C.

El espectro UV-visible del complejo obtenido muestra la naturaleza del ambiente al que está sometido el ion Co(II); así el espectro de la figura 1a muestra 3 bandas de absorción, lo que es típico del Co(II) en configuración tetraédrica. Este mismo ambiente tetraédrico se conserva, según se observa en el espectro del complejo obtenido, figura 1b. Un primer hecho que salta a la vista es el desplazamiento del máximo de absorción, de 657nm a 638nm, lo que indica que las transiciones electrónicas han ganado energía. Esto es consistente con la mayor fuerza de enlace del ligando nitrogenado al Co(II) en b) con respecto al del solvente etanol en (a).

a)



b)

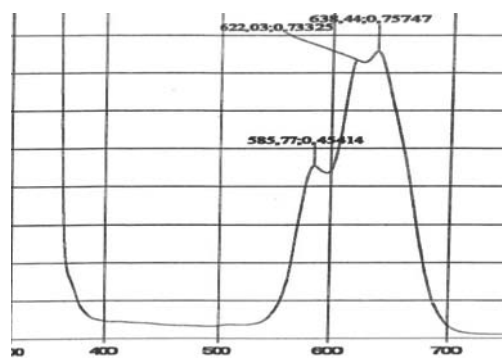


Figura 1. Espectros UV-visible de: (a) CoCl_2 anhidro en etanol ($7,7 \times 10^{-2} \text{M}$) y (b) complejo de cobalto(II) en cloroformo ($4,3 \times 10^{-3} \text{M}$).

La figura 2 muestra los espectros UV-visible del ligando y de su complejo con Co(II). Ambos espectros son muy similares excepto en la región visible, donde el ligando no absorbe nada entre 500 y 700nm.

La coordinación del ion metálico al ligando modifica levemente su espectro IR, figura 3. En particular, se nota un cambio en la zona de la huella digital por debajo de 1200 cm^{-1} como consecuencia de la interacción del ion metálico y los átomos de nitrógeno del ligando bidentado. Las absorciones correspondientes a los enlaces Co-N y los enlaces Co-Cl aparecen a frecuencias menores a 500 cm^{-1} y, debido a las limitaciones en el rango observable del espectrómetro, no se observaron.

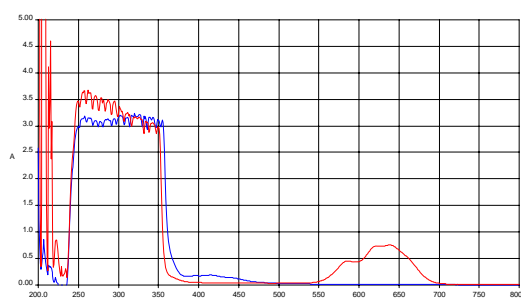


Figura 2. Espectros UV - visible del ligando (azul) y el complejo del 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol con Co(II) (rojo).

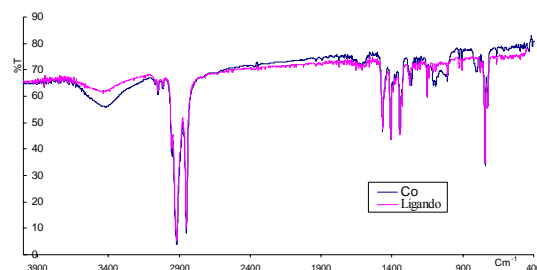


Figura 3. Comparación de los espectros IR del ligando (rojo) y el del complejo de 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibencimidazol con Co(II) (azul).

El espectro $^1\text{H-RMN}$, figura 4, no da mayores luces sobre la posible estructura del complejo. Sin embargo, aunque la presencia del ion paramagnético Co(II) hace que se pierda resolución, aparecen todos los picos característicos del ligando.

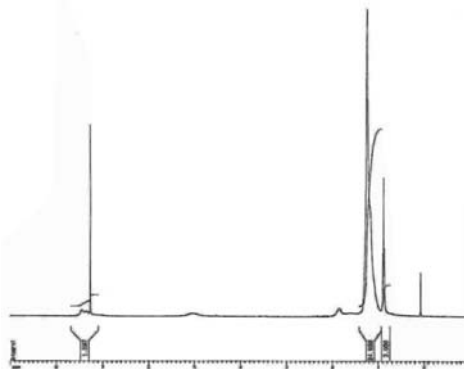


Figura 4. Espectro ^1H -RMN del complejo de 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibenzimidazol con Co(II) .

El complejo se ha analizado mediante la técnica de activación neutrónica, con la cual se detectó la presencia de Co(II) en 8,01% y cloro en 10,01%. De acuerdo al análisis elemental se puede afirmar que la proporción del ligando y CoCl_2 es cercana a la proporción molar 4:5. En la tabla 1 se dan las posibles combinaciones de ligando y metal, y sus correspondientes composiciones en porcentaje en peso.

Tabla 1. Porcentaje en peso de ligando, cobalto (II) y cloro para distintas posibilidades de formación de complejos.

Complejo (Ligando : CoCl_2)	% Ligando	% Co	% Cl
1:1	85,06	6,78	8,16
1:2	74,00	11,80	14,20
2:3	79,15	9,46	11,39
3:4	81,02	8,61	10,36
4:5	81,99	8,17	9,83
5:6	82,59	7,90	9,51

Al analizar la posible forma de coordinación del ligando, se encuentra que existe una dificultad asociada a la estructura molecular. Según el un análisis DFT para el ligando, la geometría óptima para el ligando es la que se muestra en la figura 5a; los restos alquílicos y los pares de electrones libres se encuentran en extremos opuestos para minimizar las repulsiones electrónicas entre los pares libres de los átomos de nitrógeno con hibridación sp^2 y las estéricas de Van der Waals entre los grupos alquilo. La formación de un complejo 1:1 con el ligando bidentado coordinado a un ion metálico según el esquema 5b exige que un resto de benzimidazol gire 180° sobre el enlace C-C (2,2') que une los anillos, lo que introduciría una fuerte repulsión estérica entre los grupos alquilo.

La otra posibilidad de formar complejos es que la molécula del ligando permanezca en la configuración de la figura 5a, y que dos ligandos coordinen a un solo ion metálico, lo que podría eventualmente dar lugar a un complejo oligomérico. El análisis elemental concuerda mejor con una proporción de ligando y cobalto 4:5, como la del complejo mostrado en la figura 6, los iones cobalto (II) coordinan además a dos iones cloruro cada uno. Finalmente, la esfera de coordinación de los iones cobalto(II) de los extremos estaría completada con una molécula de agua dando una composición de 8,05 % para Co y 9,69 % para Cl.

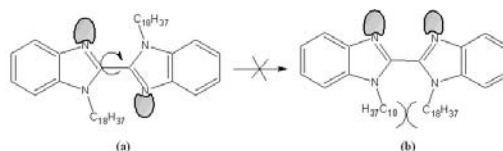


Figura 5. Conformaciones para el 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibenzimidazol: (a) anti, estable, (b) syn, prohibida.

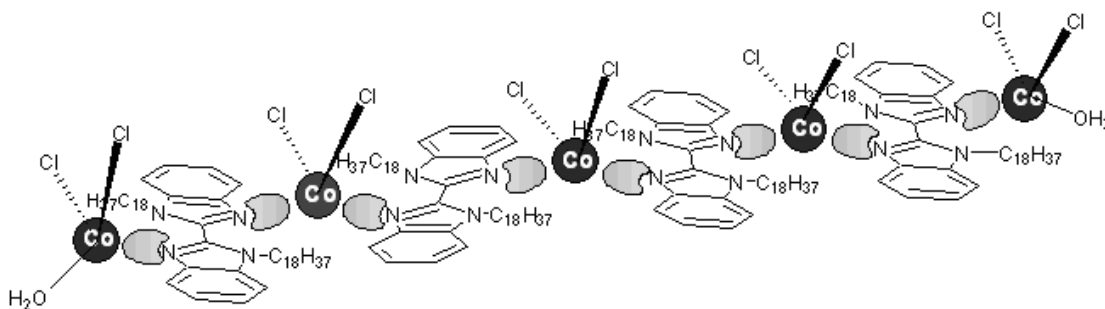


Figura 6. Formación del complejo oligomérico (4:5).

La poca estabilidad del complejo al ser recristalizado, así como a la exposición de sus soluciones a medios como la sílica gel en la cual el cobalto es liberado, son reflejo de la debilidad de la coordinación del cobalto en la molécula, aunque el sólido permanece inalterable al ser expuesto al aire.

En cuanto al análisis térmico, el termograma del primer calentamiento muestra claramente la presencia de tres endotermas, pero durante el segundo calentamiento prácticamente desaparecen dos de ellas, figura 7. Estas señales pueden corresponder a oligómeros de diferentes tamaños, los cuales sufrirían algún cambio de fase o descomposición durante el calentamiento. Pese a ello, la muestra conserva su característica de cambio de color, de blanco a azul y viceversa, frente a mucho más ciclos de calentamiento–enfriamiento.

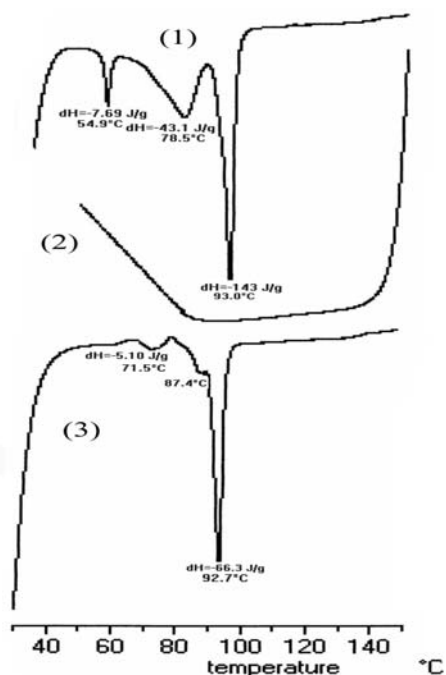


Figura 7. Análisis térmico del complejo 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibenzimidazol cobalto (II): (1) proceso de calentamiento, (2) proceso de enfriamiento, (3) segundo proceso de calentamiento.

4 Conclusiones

Las evidencias presentadas nos conducen a pensar en la formación de un complejo oligomérico entre el Co(II) y el 1,1'-bis(octadecil)-2,2'-bibenzimidazol. Este oligómero tendría una estructura en la que cada molécula de bibenzimidazol actúa como

ligando puente entre cada par de iones cobalto(II) y dichos iones completan su esfera de coordinación con dos ligandos cloruro en el caso de los internos; los de los extremos a parte del cloruro posiblemente completan su esfera de coordinación moléculas de agua.

5 Agradecimiento

Al Dr. Américo Cjuno de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el análisis DFT del ligando.

6 Referencias

- [1] Rau S, Bütner T, Temme C, Ruben M, Görls H, Walther D. A Bibenzimidazole-Containing Ruthenium(II) Complex Acting as a Cation-Driven Molecular Switch. *Inorg. Chem.* 2000; 39: 1621-1624.
- [2] Wen L., Li Y., Dang D., Tian Z., Ni A., Meng A. Syntheses, crystal structures and luminescent properties of two new 1D d^{10} coordination polymers constructed from 2,2'-bibenzimidazole and 1,4-benzenedicarboxylate. *J. Solid State Chem.* 2005; 178: 3336-3341.
- [3] Galán-Mascarós J, Dunbar K. A Self-Assembled 2D Molecule-Based Magnet: The Honeycomb Layered Material $\{Co_3Cl_4(H_2O)_2[Co(Hbbiz)_3]_2\}$. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 2003; 42: 2289-2293.
- [4] Haga M. Synthesis and protonation-deprotonation reactions of ruthenium(II) complexes containing 2, 2'-bibenzimidazole and related ligands. *Inorg. Chim. Acta.* 1983; 75: 29-35.
- [5] Haga M. Synthesis and electrochemical properties of mononuclear and binuclear ruthenium complexes containing 2,2'-bibenzimidazole. *Inorg. Chim. Acta.* 1980; 45: L183-L184.
- [6] Haga M, Matsumura-Inoue T, Yamabe S. Binuclear Complexes of Ruthenium and Osmium Bridged by 2,2'-Bibenzimidazolate: Preparation, Electrochemistry, and Formation of Mixed-Valence Complexes. *Inorg. Chem.* 1987; 26: 4148-4154.

- [7] Fuchs Y, Lofters S, Dieter T, Shi W, Morgan R, Streckas T, Gafney H, Baker A. Spectroscopic and electrochemical properties of dimeric Ruthenium(II) diimine complexes and determination of their excited state redox properties. *J. Am. Chem. Soc.* 1987; 109: 2691-2697.
- [8] Bond A, Haga M. Spectrophotometric and voltammetric characterization of complexes of bis(2,2'-bipyridine)(2,2'-bibenzimidazole)ruthenium and -osmium in oxidation states II, III, and IV in acetonitrile/water mixtures. *Inorg. Chem.* 1986; 25: 4507-4514.
- [9] Dash A, Acharya A, Sahoo R. Steric effects on complex formation between nickel(II) and (2-imidazoleazo) benzene, 2,2'-biimidazole and 2,2'-bibenzimidazole. *Transition Met. Chem.* 1996; 21:337-344.
- [10] Haddad M, Hendrickson D. Magnetic exchange interactions in binuclear transition-metal complexes bridged by imidazolate, benzimidazolate, biimidazolate, and bibenzimidazolate ions. *Inorg. Chem.* 1978; 17: 2622-2630.
- [11] Fieselman B, Hendrickson D, Stucky G. Molecular structure of μ -pyrazole-bis(ϵ 5-cyclopentadienyl)titanium(III), a dimeric titanium(III) compound with a bridging organic group. *Inorg. Chem.* 1978; 17: 2074-2077.
- [12] De Souza S, Bessler A, Schulz E. Darstellung und Kristallstrukturen von Silber(I)-Gemischligandkomplexen mit Bibenzimidazol und Triphenylphosphan: $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2(\text{bbimH}_2)](\text{COOCH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $[\{\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\}_2(\text{H}^+\text{bbim})].4\text{CH}_2\text{Cl}_2$. *Z. Anorg. All. Chem.* 1998; 624: 30-34.
- [13] Carmona D, Ferrer J, Mendoza A, Lahoz F, Oro L, Viguri F, Reyes J. Hetero- and Heterotetranuclear RuRh and RuIr Complexes with 2,2'-Biimidazolate and 2,2'-Bibenzimidazolate Anions as Bridging Ligands. *Organometallics.* 1995; 14: 2066-2080.
- [14] Usón R, Oro L, Gimeno J. 2,2'-Bibenzimidazolate anions as bridging ligands in cationic heteronuclear gold(I)-rhodium(I) complexes. Crystal structure of $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}_2(\mu\text{-bbzim})\text{Rh}(\text{COD})][\text{ClO}_4]\text{CHCl}_3$. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983; 323-330.
- [15] Bae J, Tadokoro M, Sato K. Crystal structure and magnetic characterization of a building block for quasi one-dimensional heterobimetallic polymeric complexes bridged by 2,2'-bibenzimidazolate ligands. *Synt. Metals.* 1977; 85: 1741-1742.
- [16] Boinnard D, Cassoux P, Petrouleas V, Savariault J, Tuchagues J. Iron(II) complexes of 2,2'-biimidazole and 2,2'-bibenzimidazole as models of the photosynthetic mononuclear non-heme ferrous sites. Synthesis, molecular and crystal structure, and Mössbauer and magnetic studies. *Inorg. Chem.* 1990; 29: 4114-4122.
- [17] Vicente J, Chicote M. The 'acac method' for the synthesis of coordination and organometallic compounds: synthesis of gold Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 1999; 193-195: 1143-1161.
- [18] Usón R, Oro L, Gimeno J, Ciriano M, Cabeza J. Bi-imidazole (H_2bim) and bibenzimidazole η^3 -allylic complexes of palladium(II). Mono- and tetra-nuclear palladium(II) and heteronuclear palladium(II)-rhodium(I) complexes. Crystal structure of $[\text{Pd}_4(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4(\mu\text{-bim})_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1983; 1729-1738.
- [19] Usón R, Gimeno J, Oro L, Aznar M, Cabeza J. New biimidazole and bibenzimidazole derivatives: mono and binuclear palladium(II) or platinum(II) complexes and heterobinuclear palladium(II)-rhodium(I) or platinum(II)-rhodium(I) complexes. *Polyhedron.* 1983; 2: 163-166.
- [20] Gamasa M, García E, Gimeno J. Mononuclear carbonyl manganese(I) and molybdenum(II) complexes with chelating biimidazole, bibenzimidazole or tetramethylbiimidazole ligando. *J. Organomet. Chem.* 1986; 307: 39-47.
- [21] Goodgame M, Cotton F. Preparation and magnetic and spectral studies of some Cobalt(II) complexes of benzimidazole. *J. Am. Chem. Soc.* 1962; 84: 1543-1548.
- [22] Ninán O, Chareyron R, Figueiredo O, Santiago J. Derivados de bencimidazol cristales líquido. *Rev. Soc. Quím. Peru.* 2006; 72: 178-186.