



Síntesis de dos nuevos macroligandos tipo Oxaaza

PERLA ELIZONDO MARTÍNEZ*, BLANCA NÁJERA MARTÍNEZ*, NANCY PÉREZ RODRÍGUEZ*,
MANUEL A. ALEMÁN GARCÍA*, JUAN F. GÓNGORA GÓMEZ*

Actualmente se ha puesto un gran esfuerzo en el diseño y síntesis de nuevos ligandos, con la finalidad de realizar estudios de complejamiento y selectividad frente a diversos iones metálicos, para ser utilizados en diversas aplicaciones. Los macroligandos, obtenidos por condensación de base de Schiff, han mostrado ser buenos receptores para la extracción de metales pesados y preciosos, aun de grandes volúmenes de disolución.

Algunos complejos formados con ligandos de base de Schiff se han utilizado en la preparación de electrodos químicamente modificados (EQM), debido a su capacidad de modificar la superficie activa de electrodos tradicionales.¹⁴ La finalidad de esta aplicación se enfoca a la obtención de sensores electroquímicos de gran sensibilidad, selectividad, reproducibilidad y aplicabilidad a matrices variadas y complejas en la detección de contaminantes orgánicos e inorgánicos.^{5,8} Asimismo, ha cobrado importancia su uso como catalizadores, agentes fungicidas y bactericidas, entre otros.^{9,10}

Por otro lado, dichos ligandos son ampliamente utilizados como precursores para la formación de otros más complejos, tanto cíclicos como acíclicos.¹¹⁻¹⁴

Los estudios cristalográficos de ligandos de base de Schiff y de sus intermediarios han proporcionado

información acerca de los factores que controlan el curso de la reacción de síntesis, lo que ha permitido diseñar nuevos ligandos macrocíclicos, con diferentes átomos donantes y diferentes tamaños de cavidad para enlazar mayor diversidad de iones metálicos.¹⁵⁻¹⁸

Los estudios realizados anteriormente, sobre el N,N' -bis(2-nitrobencil)etilendiimina (L)^{18,19} y su forma reducida, permitieron proponer la síntesis de nuevos macroligandos modificando la cadena alquílica de la diamina utilizada para la reacción de condensación.

En este trabajo se presenta la síntesis de dos macroligandos de base de Schiff tipo oxaaza, el N,N' -bis(2-nitrobencil)propilendiimina (L_1) y el N,N',N'' -(2-nitrobencil)tris-(2-aminoetil)imina (L_2), y está basado en la metodología reportada para la síntesis de L ¹⁵ a partir del 2-nitrobenzaldehído y la etilendiimina. Para la obtención de L_1 y L_2 se modifica la cadena alquílica de la diamina, utilizando propilendiimina para L_1 y tris(2-aminoetil)amina (TREN) para L_2 .

* Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

Se espera que los compuestos aquí reportados presenten características estructurales, reactividad y aplicación similar o mejor a **L** (compuesto utilizado como referencia).

Experimental

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico, marca Aldrich Chemical Co., sin posterior purificación.

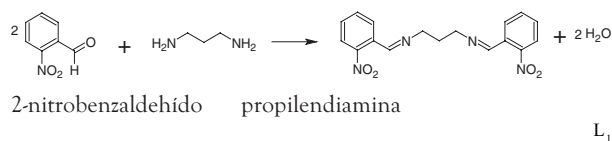
Equipos

- Espectrómetro de IR Nicolet 5PC
- Espectrómetro de RMN, Bruker ACF-250
- Electrothermal 9100
- Analizador Orgánico Elemental CHNS/O, Perkin Elmer Instruments Series II 2400.

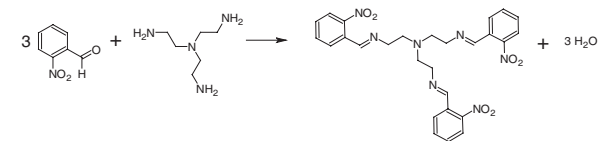
Metodología

La síntesis de **L**₁ y **L**₂ se llevó a cabo por condensación de base de Schiff, en metanol, entre el 2-nitrobenzaldehído y el 1,3-propilendiamina (para **L**₁), en una relación de 2:1 y con tris(2-aminoetil)amina (para **L**₂) en relación 3:1, tal y como se muestra en el esquema 1. Los compuestos obtenidos se purificaron por recrystalización en mezclas de etanol-agua

Esquema de reacción



Sólido amarillo claro
pf 70.1 °C; %Rend. 85%



Sólido amarillo intenso
pf 85.1 °C; %Rend. 50%

Esquema 1. Síntesis del N,N'-bis(2-nitrobenzil) propilendiimina (**L**₁) y el N,N',N''-(2-nitrobenzil) tris(2-aminoetil)imina (**L**₂).

La identificación y caracterización de **L**₁ y **L**₂ se realizó utilizando las técnicas espectroscópicas de infrarrojo, ¹H RMN, además de análisis elemental, punto de fusión y pruebas químicas para la identificación del grupo amino.

Resultados y discusión

Los ligandos **L**₁ y **L**₂ se obtuvieron como cristales amarillo claro y amarillo intenso con un rendimiento de 92 y 70%, respectivamente. El espectro de infrarrojo de **L**₁ muestra las bandas correspondientes al grupo imino a 1658 cm⁻¹ y nitro a 1360 cm⁻¹ y 1522 cm⁻¹. En el de **L**₂ se observan las bandas a 1630 cm⁻¹ para el imino y a 1347 cm⁻¹ y 1532 cm⁻¹ para el grupo nitro, así como la ausencia de señales características de los grupos carbonilo y amino en ambos espectros (figuras 1 y 2). Los resultados del análisis anterior indican que las reacciones de condensación de base de Schiff se realizaron con éxito.

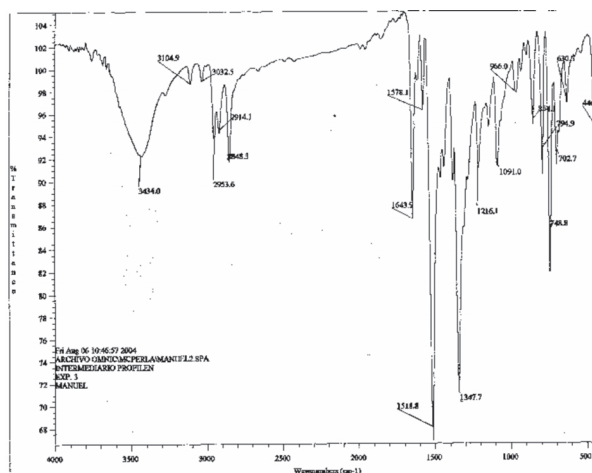


Fig. 1. Espectro de IR de **L**₁.

y 4) se aprecian las señales correspondientes al CH=N en el intervalo de 8.75-8.85 p.p.m. Esta señal es consistente con los resultados del IR y refleja la presencia de este grupo en las estructuras de los productos. Asimismo, los datos de resonancia muestran una integración correspondiente al número de protones presentes en ambas estructuras propues-

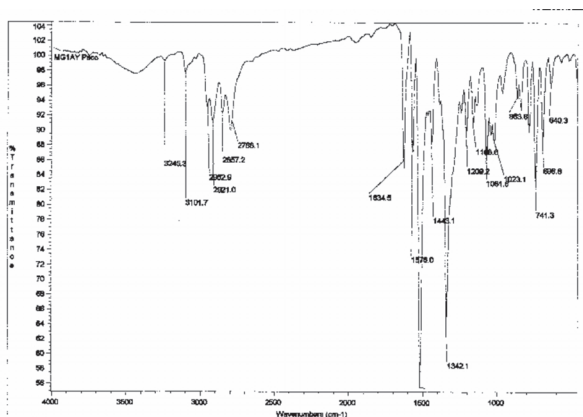


Fig. 2. Espectro de IR de L₂.

tas, 16 para L₁ y 27 para L₂ (tablas I y II).

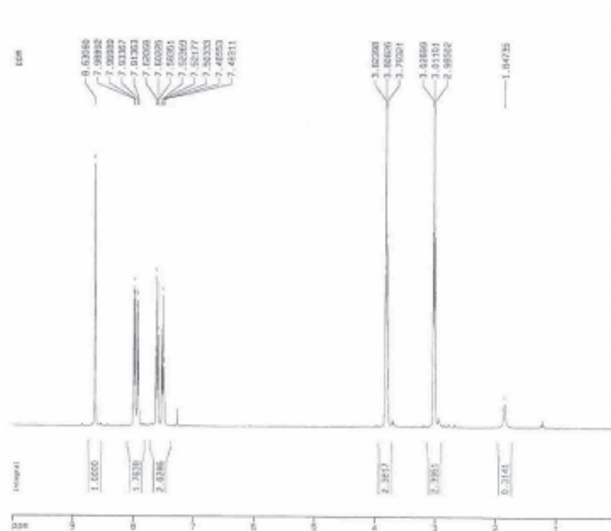
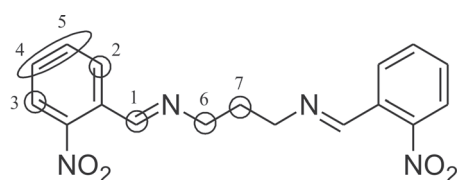


Fig. 3. Espectro de ¹H RMN de L₁.

tes resultados: experimental (teórico)%: 9.90 (60.01)% C, 4.91 (4.70)% H; 16.41 (16.43)% N y para L₂, 59.25 (60.12)% C; 4.14 (5.18)% H; 18.21 (18.81)% N, con lo que se corrobora la identidad

Tabla I. Datos de ¹H RMN para L₁.

Protón	¹ H RMN Desplazamiento δ (ppm, CDCl ₃)
1	8.70 (2H, s)
2	8.05 (2H, d)
3	7.99 (2H, d)
4	7.66 (2H, t)
5	7.55 (2H, t)
6	3.80 (4H, t)
7	2.20 (2H, m)

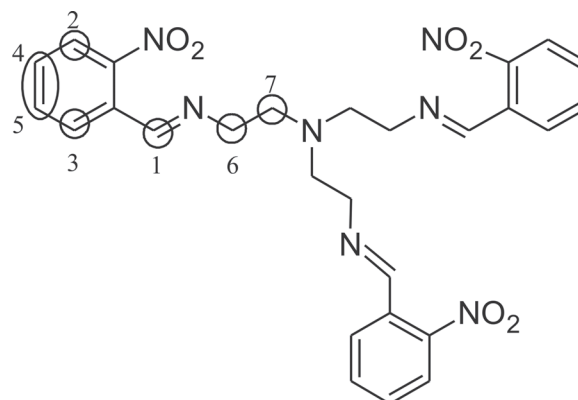


Fig. 4. Espectro de ¹H RMN de L₂.

Tabla II. Datos de ¹H RMN para L₂.

Protón	¹ H RMN Desplazamiento δ (ppm, CDCl ₃)
1	8.60 (3H, s)
2	7.97 (3H, d)
3	7.99 (3H, d)
4	7.60 (3H, t)
5	7.50 (3H, t)
6	3.80 (6H, t)
7	3.01 (6H, t)

de los compuestos.

Como prueba para la identificación de aminas, se llevó a cabo la reacción de cada muestra con disulfuro de carbono,²⁰ utilizando como testigos la propilendiamina para L_1 y el TREN para L_2 , la presencia de amina conduce a la formación del enlace S-N (ditiocarbamato) tal y como se esperaba. La prueba dio negativa para ambos ligandos y positiva para los testigos, con esto se corroboró que la condensación se llevó a cabo adecuadamente.

Estos resultados fueron muy interesantes particularmente para L_2 , ya que tomando en cuenta la estructura de la amina de partida (TREN), se esperaba que por el impedimento estérico y las características espaciales de la molécula sólo dos de los grupos amino primarios se condensarían, sin embargo, las evidencias sugieren que la condensación se dio en los tres grupos (figura 5).

Conclusiones

De acuerdo con los resultados anteriormente expuestos, la condensación de base de Schiff se lleva a cabo exitosamente para la síntesis de ambos compuestos L_1 y L_2 . Las estructuras propuestas para ambos ligandos son consistentes con lo obtenido de la identificación y caracterización espectrométrica y del análisis elemental.

La aplicación inmediata de estos compuestos será

en la obtención de nuevos macrociclos y sus complejos

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de dos macroligandos acíclicos de base de Schiff: el N,N'-bis(2-nitrobenzil)propilendiimino (L_1) y el N,N',N''-(2-nitrobenzil)tris-(2-aminoetil)imino (L_2), tomando como referencia el N,N'-bis(2-nitrobenzil)etilendiimino (L). Las reacciones se llevaron a cabo utilizando el 2-nitrobenzaldehído con propilendiamina para obtener L_1 y con tris-(2-aminoetil)amina para obtener L_2 . Los ligandos se caracterizaron utilizando las técnicas espectroscópicas de IR y ¹H RMN, además de análisis elemental, aportando información acerca de la estructura de los compuestos sintetizados. Este proyecto sentará las bases para el empleo posterior de dichos compuestos, en la preparación de nuevos macroligandos, con propiedades que favorezcan la formación de complejos más estables y que, además, presenten mayor selectividad hacia diversos iones metálicos, características que permitirán su uso en aplicaciones específicas de la química analítica ambiental, como agentes de extracción de metales pesados, así como en la modificación de electrodos, con posibilidad de electrocatalizar la degradación de contaminantes orgánicos entre otras.

Palabras clave: Macroligandos Oxaaza de base de Schiff.

Abstract

The results reported here represent the bases of future synthesis of new macroligands that will form more stable and selective metallic complexes. These properties will enable extraction of heavy metals and electrode modification for electrocatalytic degradation of organic compounds, both important applications in Environmental Analytical Chemistry. We report the syntheses of two acyclic Schiff base macroligands, N,N'-bis(2-nitrobenzil)propylendiimine (L_1) and N,N',N''-(2-nitrobenzil)tris-(2-aminoethyl)imine (L_2). L_1 was synthesized from the reaction of 2-

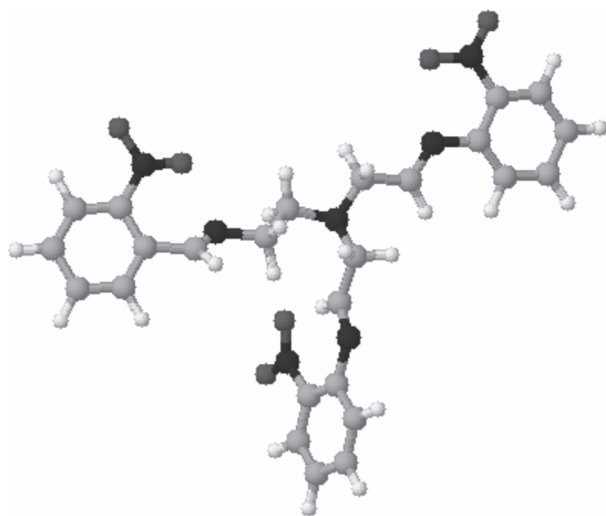


Fig. 5. N,N',N''-(2-nitrobenzil)tris-(2-aminoetil)imina (L_2).

nitrobenzaldehyde with propylenediamine, while L_2 employed 2-nitrobenzaldehyde and tris-(2-aminoethyl)amine. Yields >70% were obtained in both cases. The ligands were characterized by IR, ^1H NMR and elemental analysis.

Key words: Schiff base macroligands Oxaaza.

Referencias

- Colilla M., Mendiola A., Procopio J.R., Sevilla M.T. (2005). Application of a Carbon Paste Electrode Modified with a Schiff Base Ligand to Mercury Speciation in Water.; *Electroanalysis*. 17, 11, 933-940.
- Ferrer S. J., Gutiérrez S., Bedioui F., Alatorre A. (2003). Amperometric detection of urea in aqueous solution by poly(Ni-cyclam) film-modified glassy carbon electrode. *Electroanal.* 15, 70.
- Holmstrom S.D., Cox J.A., (2000). Electrocatalysis at a Conducting Composite Electrode Doped with a Ruthenium(II) Metallo dendrimer. *Anal. Chem.* 72, 3191-3195.
- Mafatle T., Nyokong T. (1997). Use of cobalt(II) phthalocyanine to improve the sensitivity and stability of glassy carbon electrodes for the detection of cresols, chlorophenols and phenol *Anal Chim. Acta.* 354, 307.
- Prasad R.N. (2003). Copper(II), cobalt(II) and zinc(II) complexes of Schiff Base derived from benzil-2,4-dinitrophenylhydrazone with aniline. *J. Serb.Chem.Soc.*; 68, 455-461.
- Correa W.H., Scott J.L. (2004). Synthesis and characterisation of Macrocyclic diamino chiral crown ethers. *Molecules*. 9, 513.
- Raman N. (2004). Template synthesis of Mn(II) complexes of tetraazamacrocycles derived of diaminoalkanes and 3,4-hexanodione or benzil. *J.Chem.Sci.*; 116, 215-219.
- Azioune A., Slimane A.B., Hamou L.A., Pleuvy A., Chehimi M.M., Perruchot C., Armes S.P. (2004). Synthesis and characterisation of active ester-functionalized polypyrrol-silica nanoparticles: application to the covalent attachment of proteins. *Langmuir.*; 20, 3350.
- Keire D.A., Hee Y., Li L., Dasgupta S., Goddard W., Shively J. (2001). Chelators for Radioimmunotherapy: I. NMR and Ab Initio Calculation Studies on 1,4,7,10-Tetra(carboxyethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (DO4Pr) and 1,4,7-Tris(carboxymethyl)-10-(carboxyethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (DO3A1Pr). *Inorg. Chem.*; 40, 17, 4310-4318.
- Chartroux C., Wichmann K., Goretzki G., Rambusch T., Gloe K., Mu U., Mu W., Fritz V. (2000). Preorganized Complexing Agents as a Tool for Selective Solvent Extraction Processes *Ind. Eng. Chem. Re.* 39, 3616-3624.
- Anacona J.R., Da Silva G. (2005). Synthesis and antibacterial activity of cefotaxime metal complexes. *J. Chil. Chem. Soc.*; 50, 2, 447-450.
- Fenton E.D., Nájera B. (2001). A new Expanded Schiff-Base Cryptand. *J. Coordination Chemistry.* 54, 3-4, 239-246.
- Sönmez M., Sekerci M. (2002). Synthesis and Characterization of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) Schiff Base Complexes from 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one with Salicylaldehyde. *Polish J. Chem.*; 76, 907-914.
- Adams H., Nájera B.A. (2003). The Interaction of Ag^+ , Zn^{II} and Pb^{II} with a pyridinyl-derived N_5 -macrocycle. *J. Coord. Chem.*; 56, 14, 1215-1222.
- Obregón E., Rodríguez C., Elizondo P., Nájera B. (2001). Estudio cristalográfico de los intermediarios del N,N'-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetano. *Ciencia UANL.*; 4, 35-440.
- Elizondo P., Nájera B., Pérez N. (2006). A Schiff Base Nickel Complex. A new material as Modifier for Selective Electrodes. *Adv. In Tech. of Mat. and Mat.*; 8,1, 41-48.
- Adams H., Bailey N.A., Fenton D.E., Kitchen S.J., Nájera B. (1997). The interaction of Cu^{II} and Ni^{II} with a pyridinyl-derived N_5 -macrocycle. *Anales de Química.*; 93, 3-6.
- Nájera B. (1998). Schiff base Macrocyclic Ligands and their Complexes, University of Sheffield, thesis for the Degree of the Doctor of Philosophy.
- Ordaz A.A., Manríquez J., Acevedo F.J., Gutiérrez S., Bedioui F. (2000). Electrocatalysis os

the reduction of Organic halide derivative at modified electrodes coated by cobalt and iron macrocyclic complexed-based films: Application to the electrochemical

determination of pollutants. *Analisis*. 28, 238-244.
20. Feigh F. (1972). *Spot Tests in Organic Analysis*, 244.

Recibido: 11 de mayo de 2006

Aceptado: 1 de febrero de 2007