

SINTESIS DE BIS(METILAMINO) GLIOXINA, Y SU RESPECTIVO COMPUESTO DE COORDINACION CON NIQUEL (II)

R. Cueto, P. Martínez y A. Poveda*

Departamento de Química - Universidad Nacional de Colombia
A.A. 14490 BOGOTA

Keyword Index: Dioxime, Ni(II)Dioximato, One-dimensional.

RESUMEN

Se sintetizaron y caracterizaron la bis(metilamino)glioxima y el bis(bis(metilamino)glioximato)níquel(II), compuestos no reportados en la literatura; el complejo cristalizó formando agujas. Basados en el análisis elemental y en el estudio espectroscópico (IR y EM) se logró la identificación y caracterización de los compuestos mencionados anteriormente.

ABSTRACT

An organic substance, Bis(methylamine)glioxime and the new coordination compound, bis(bis(methylamine)glioximate) nickel(II) were prepared. Identification and characterization were carried out by elemental analysis, mass spectrometry and IR spectroscopy.

INTRODUCCION

Las diondioximas vecinas (*vic*-dioximas; α , β -diondioximas; α -dioximas) conocidas como glioximas, **1a**, cuya representante es la diacetildioxima (dimetilglioxima), **1b**, han sido ampliamente estudiadas en Química Analítica por su especificidad para la determinación y separación de iones metálicos.

El interés en las dioximas **1a** radica en que éstas, con algunos iones de transición, forman moléculas planares, las cuales a su vez, en ciertos casos, se superponen unas encima de las otras formando cristales con apariencia de agujas. El estudio estructural de estos sólidos ha mostrado que en varios de ellos existe una interacción directa de los iones metálicos, formando entre sí el eje de una columna de moléculas superpuestas, en lo que se podría llamar una estructura tipo "pincho". Las propiedades físicas altamente anisotrópicas, especialmente la conductividad eléctrica de este tipo de sólidos, ha despertado un especial interés por el diseño y síntesis de nuevas dioximas y de sus compuestos de coordinación (1, 2).

Las α -dioximas **1a** presentan las alternativas de poder sustituir los radicales R y R' por diversos grupos, lo que permite buscar y mejorar aquellas propiedades que se consideran de importancia. La diaminoglixoxima **2a**, presenta un comportamiento algo diferente a las dialquilglixoximas **1a**, (por ejemplo: forma complejos planares estables con Cobalto-II (**3**)).

La síntesis y caracterización de la diaminoglixoxima N,N'-metilsustituida **2b** del título y de su compuesto de coordinación con níquel(II) **3**, hacen parte de un estudio sistemático de algunos N,N'-derivados de la diaminoglixoxima **2a** (4). Otros grupos también vienen adelantando algunas síntesis de diaminoglixoximas N,N'-alquil o -aril sustituidas y de sus correspondientes compuestos de coordinación (5, 6).

DISCUSION DE RESULTADOS

En base a los resultados encontrados, se propone la estructura de la *anti*-BIS(METILAMINO)GLIOXIMA **2b**, porque: el espectro de masas, muestra la aparición de un ión molecular con m/z 146, que es idéntica al peso molecular predicho para esta sustancia. Además muestra un pico en m/z 129 resultado de la pérdida de 17 u.a.m. correspondiente a la salida de un OH, fracción ésta que también aparece en m/z 17. En m/z 18 aparece el H₂O⁺ y en m/z 28 y m/z 32 aparece la fracción H-N-CH₃ reordenada en $\text{N}=\text{CH}_2$ y **4**. El pico en m/z 57 puede corresponder a la pérdida del CH₃ y H del grupo **5**, para dar HO-N=C=N lo que concuerda con la estructura **2b**, propuesta. El análisis elemental complementa esta afirmación, resultando la fórmula molecular correspondiente: (C₄H₁₀N₄O₂).

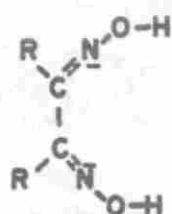
El espectro IR muestra claramente las vibraciones C=N (1640 cm⁻¹), -N-H (1470 cm⁻¹), N-O (920 cm⁻¹), para el O-H se nota la presencia de una banda fina a 3520 cm⁻¹, típica de los -OH libres de las dioximas, reforzando la estructura **2b**.

Se puede afirmar que la configuración espacial, es la correspondiente al isómero *anti* (hacia afuera)-respecto a los hidróxidos de los grupos oximino- **2b**, en base a la formación de un compuesto de coordinación con Ni (II) **3**, en relación ligante: Metal, 2:1.

En conclusión, se propone para este compuesto la estructura molecular **2b** correspondiente a la *anti*-BIS(METILAMINO)GLIOXIMA.

BIS(BIS(METILAMINO)GLIOXAMATO Ni(II))

La caracterización de este compuesto **3** se facilitó, por cuanto para su preparación, se parte del ligante **2b**, caracterizado y una sal de Ni (II). El análisis elemental muestra claramente la relación ligante:Metal, 2:1. Comparando el espectro IR de **3**, con el del ligante **2b**, cabe anotar la desaparición del pico a 3520 cm⁻¹ correspondiente al OH, debido a la formación del enlace puente de hidrógeno intramolecular -O-H-O-, como se muestra en la estructura **3**, responsable de un

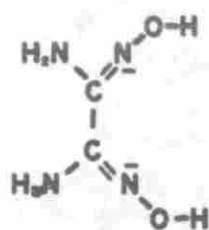


1a. R y R' Alquilo GLIOXIMAS (Genérico)

1b. R=R'=-CH₃ DIMETILGLIOXIMA

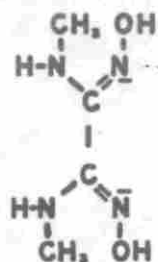
1c. R=R'=-H GLIOXIMA

1d. R=R'=-Cl DICLOROGLIOXIMA



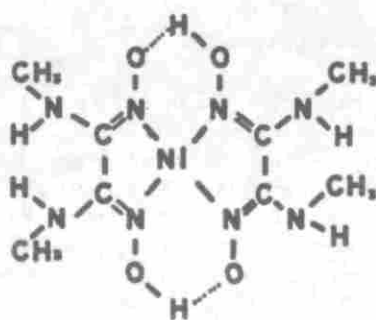
2a.

DIAMINOGLIOXIMA



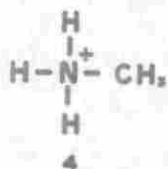
2b.

anti-BIS(METILAMINO)GLIOXIMA

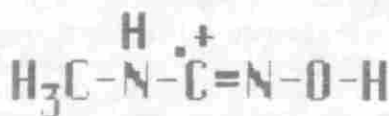


3

BIS(BIS(METILAMINO)GLIOXIMATO)NIQUEL(II)



4



5

ensanchamiento pronunciado de esta banda. También se observa el corrimiento de algunas bandas, debido a efectos causados por el Ni (II).

El espectro de EM es casi idéntico al del ligante **2b**, debido a que la alta energía (75 eV) rompe todo el complejo **3**, dando lugar a las mismas fracciones del ligante, a esta energía no aparece ninguna fracción con parte metálica, como sí aparece en otros complejos, cuando se corre el espectro a menor energía (4).

La estructura **3** que se propone para este compuesto corresponde al BIS (BIS (METILAMINO)GLIOXIMATO) NIQUEL (II). Para hacer una confirmación a fondo sería necesario hacer estudios de difracción de rayos X.

PARTE EXPERIMENTAL

SINTESIS

El método escogido para la síntesis de las diaminas, N,N'-alquil sustituidas fue adaptado de Coburn (7), utilizando la dicloroglioxima **1d** y las correspondientes aminas sustituidas. La síntesis se realiza partiendo desde el paraldehído. A partir de paraldehído se hizo la síntesis de poligloxal: $(C_2H_2O_2)_3$ de una manera similar a la descrita en el Beilstein (8), rendimiento 32.2% del teórico y por oximación de éste se llega a glioxima **1c**. La dicloroglioxima **1d**, se preparó a partir de glioxima (9); se obtienen rendimientos hasta del 84% reutilizando las aguas madres pf. 202-203°C.

Síntesis de Bis(metilamino) Glioxima (2b).

El método usado fue adaptación del descrito para la dianilino glioxima por Coburn (7). Se disuelven 7.85 g (0.05 moles) de dicloroglioxima **1d**, en 150 ml de éter etílico. La solución se mantiene fría en un baño de hielo-agua. Se agregan lentamente y con agitación 35 ml de solución acuosa de metilamina al 25% (0,25 moles de metilamina). Al cabo de 2 horas de agitación se deja decantar. La capa acuosa se deja evaporar a temperatura ambiente. Transcurridos 30 días, cristaliza el ligante. Recristalizado en etanol absoluto, se obtienen 1,15 g de cristales blancos, pf 223°C (rendimiento 15,8%).

Síntesis de Bis(Bis(metilamino) glioximato) Ni(II) (3).

La técnica es en general, la usada en la preparación de bis (vic-dioxamatos) Ni-II (1). A una solución de 60 mg (0.41 milimoles) de bis(metilamino) glioxima **2b** en 50 ml de etanol al 96%, se agrega, con agitación, una solución de 60 mg (0.0206 milimoles) de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en 5 ml de agua. Luego se agrega solución de hidróxido de sodio al 5% en agua, hasta pH 7.5, precipitando un sólido rojo-violeta, el cual se separa por filtración, se lava con etanol y agua caliente repetidas veces. Se seca en estufa al vacío a 70°C durante 12 horas.

Rendimiento 90.0% de bis(bis(metilamino) glioxamato) Ni (II) pf mayor de 300°C.

ANALISIS

Las determinaciones analíticas se hicieron en los siguientes equipos:

- Punto de fusión: Fusiómetro Koffler.
- Análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno en un analizador Hewlett Packard Modelo 185.
- Análisis de Níquel: Fue realizado por absorción atómica, equipo Perkin Elmer 303.
- Espectroscopía de Masas: Espectrómetro de masas JEOL Modelo JMJ-01 SG-2.
- Espectroscopía infrarroja: Equipos Perkin Elmer Modelo 467 y Modelo 521.
- Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno: Equipo Perkin Elmer R-12B.(60 MHz).

SUSTANCIA 2b: pf 223°C (etanol), Anál: Calculado para $C_4H_{10}N_4O_2$: C 32.88; H 6.85; N 38.36, Encontrado: C 31.78; H 5.85; N 38.34. I.R. $\nu_{KBr, max}$ cm^{-1} : 3520 (O-H); 1640 (C=N); 1470 (flexión N-H); 902 (N-O) (10). EM (75 eV) m/z (int. rel.): 146 (18); 129 (37); 83 (43); 57 (100); 42 (60); 32 (100); 18 (100); 17 (70).

SUSTANCIA 3: pf >300°C, Anal: Calculado para $C_8H_{18}N_8O_4Ni$: C 27.53; H 5.16; N 32.12; Ni 16.83. Encontrado: C 27.75; H 4.73; N 32.56; Ni 16.33. I.R. $\nu_{KBr, max}$ cm^{-1} : 3250 (N-H); 1730 (O-H); 1580 (C=N); 1470 (flexión N-H); 975 (N-O). EM (75eV) m/z (int. rel.): 146 (20); 129 (50); 83 (75); 57 (100); 55 (80); 44 (90); 42 (100); 30 (100); 28 (100); 18 (100).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento de Química, al CINDEC de la Universidad Nacional de Colombia y a COLCIENCIAS por la financiación de este proyecto. A CENICAFE por la toma de los espectros EM y a INGEOMINAS por los análisis elementales.

BIBLIOGRAFIA

1. H. ENDRES, H.J. KELLER, R. LEHMANN, H. VAN DE SAND, DONG YU, A. POVEDA. *Z. Naturforsch* **32b**, 516 (1977).
2. M. MEGAMISI-BELOMBE. *Annals of the New York Academy of Science* **313**, 633 (1978).
3. BEKAROGLU O., SARISABAN S., KORAY A. R., ZIEGLER M. *Z. Naturforsch.* **32b**, 387-392 (1977).

4. R. CUETO, P. MARTINEZ, A. POVEDA. (en preparación).
5. OZCAN-EMINE, MIRZAOGLU-RAMAZAN. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **18**, 559-574 (1988).
6. ERTAS M., AHSEN V, GUL A., BEKAROGLU O. *J. Organomet. Chem.* **333**, 383 (1987).
7. M. D. COBURN, *J. Het. Chem.* **5**, 83 (1968).
8. BEILSTEINS. *Handbuch der Organischen Chemie*. EDWARDS BROTHERS Inc. Pub., Ann Arbor MICHIGAN, **1** 759 (1943).
9. G. PONZIO. *Gazz. Chim Ital.* **60**, 415 (1930).
10. W. BRUGEL. *An Introduction to Infrared Spectroscopy*, JOHN WILEY and SONS Inc. NEW YORK, (1962).