

# SINTESIS DE BIS (DIETILAMINO) GLIOXIMA Y SU COMPUESTO DE COORDINACION CON NIQUEL (II).

R. Cueto, P. Martínez y A. Poveda\*  
Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia  
A.A. 14490 Bogotá, Colombia.

**Keywords:** Dioxime, Ni(II)Dioximato, One-dimensional.

## RESUMEN

Se sintetizó y caracterizó el bis(bis(diethylamino)glioximato) níquel(II), compuesto no reportado en la literatura; el complejo cristalizó formando agujas.

Se sintetizó y caracterizó la bis(diethylamino)glioxima. La estructura propuesta por nosotros difiere de la propuesta por Walstra, Trompen y Hackman para el mismo compuesto.

Basados en el análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía IR y RMN-<sup>1</sup>H se logró la identificación y caracterización de los compuestos mencionados anteriormente.

## ABSTRACT

A new coordination compound, bis(bis(diethylamine)glioximato)nickel (II) was prepared. Identification and characterization was carried out by elemental analysis, mass spectrometry, IR, and H<sup>1</sup>NMR spectroscopies.

Bis(diethylamine)glioxime was also synthesized and completely characterized. The structure proposed by us does not agree with that reported by Walstra, Trompen and Hackman for the same compound.

## INTRODUCCION

Las *vic*-diodioximas, conocidas como glioximas, 1, han sido ampliamente estudiadas en Química Analítica por su especificidad para la determinación y separación de iones metálicos. Es de anotar que el impedimento de rotación del doble enlace C = N en las *vic*-Dioximas da origen a tres isómeros geométricos conocidos como *anti*, con los dos grupos -OH hacia afuera, 1; *anfi*, con los dos -OH hacia el mismo lado y *sin* con los -OH hacia adentro; se sabe también que el isómero *anfi* forma complejos con níquel (II) en relación metal: ligante 1:1 (1). El isómero *anti* es el "normal" en química analítica y el de interés para nosotros, por

formar quelatos planares simétricos muy estables, en relación metal:ligante 1:2. Cuando no se hace mención del tipo de isomería, se sobreentiende que se está haciendo referencia al isómero *anti*.

El interés en los compuestos de coordinación de las *vic*-dioximas, radica en que 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; la conductividad eléctrica altamente anisotrópica de este tipo de sólidos ha despertado un especial interés por el diseño y síntesis de nuevas dioximas y de sus compuestos de coordinación (2,3).

Varios trabajos se han publicado sobre la diaminoglixima y sus derivados N,N'-alquilo o N,N'-arilo, así como también sobre sus correspondientes compuestos de coordinación (4,5,6). La síntesis y caracterización de la diaminoglixima N,N'-dietil sustituida, 2, y la de su compuesto de coordinación con níquel, 3, corresponde a la segunda parte del estudio sistemático de algunos N,N'-alquil derivados de la diaminoglixima, emprendido por nosotros (7).

## DISCUSION DE RESULTADOS

### *trans*-BIS(DIETILAMINO)GLIOXIMA

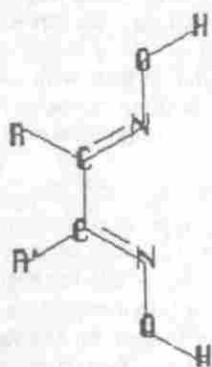
La BIS(DIETILAMINO)GLIOXIMA, se sintetiza siguiendo el método descrito por Coburn (8). Contrario a lo esperado, no fue posible aislar el isómero *anti*, sin embargo, si al recipiente de reacción se le agrega simultáneamente níquel (II), se puede observar la formación lenta de un precipitado rojo que corresponde al complejo. Del filtrado se aísla un isómero que no forma complejo con níquel (II), al cual se le asigna la estructura *trans*-BIS(DIETILAMINO)GLIOXIMA, 2, con base en el siguiente análisis:

El espectro de masas muestra el ion molecular a  $m/z$  230 que corresponde al peso molecular calculado. Los diferentes picos presentes en el espectro coinciden con el patrón de fragmentación esperado y confirman el diagnóstico estructural. Así la presencia del hidroxilo se pone de manifiesto con el pico  $m/z$  213 que proviene de la pérdida de 17 u.a.m. del ion molecular; finalmente el grupo etilo, por eliminación de un H, genera el pico en  $m/z$  28.

El análisis elemental corrobora la fórmula molecular  $C_{10}H_{22}N_4O_2$ , esperada.

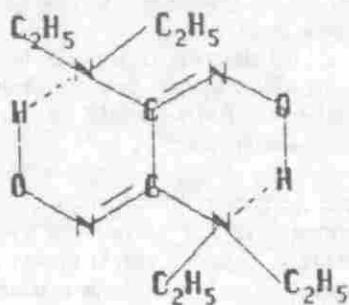
Por otro lado, el espectro IR indica la presencia de grupos  $C=N$  ( $1593\text{ cm}^{-1}$ ),  $N-O$  ( $965\text{ cm}^{-1}$ ) y de los grupos  $O-H$  ( $3460\text{ cm}^{-1}$ ) fuertemente asociados, tal y como se deduce también de los espectros de las soluciones en cloroformo a diferentes concentraciones, tomados con el fin de confirmar la presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares (9).

Estos datos se complementan además con el espectro RMN- $^1H$  que muestra claramente dos clases diferentes de hidrógeno con su correspondiente multiplicidad en  $\delta$  1.4 (t,  $J = 6,9\text{ Hz}$ , 12H,  $R-CH_3$ ) y en  $\delta$  3,6 (q,  $J = 6,9\text{ Hz}$ , 8H,  $R-CH_2-N$ ). La



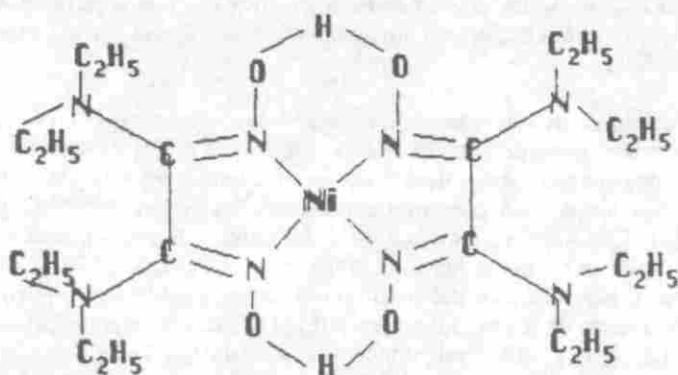
1

GLIOXIMA



2

trans -BIS(DIETILAMINO)GLIOXIMA



3

BIS(BIS(DIETILAMINO)GLIOXIMATO) NIQUEL(II)

señal correspondiente al -OH probablemente aparezca a campos menores que  $\delta$  10, debido a la gran desprotección causada por el oxígeno y el nitrógeno sobre el hidrógeno puente.

Walstra (10) describe la síntesis de la bis(dietilamino)glioxima, la cual reporta como un sólido blanco, con punto de fusión 107°C, dando datos concernientes a los espectros RMN-<sup>1</sup>H e IR, asignándole así mismo, una estructura correspondiente al isómero *anti*.

Aunque nuestros datos concuerdan con los de Walstra, diferimos en la asignación del isómero, ya que en nuestro trabajo pudimos comprobar que en la síntesis efectuada se obtienen por lo menos dos isómeros del ligante; así, al adicionar el ion níquel (II) a la mezcla de reacción se separa un complejo sólido que posiblemente es formado por el isómero *anti*. Además, del filtrado se aísla un sólido blanco que se rehusa a formar complejo con el ion metálico, posee características similares al reportado por Walstra, pero según nuestros estudios, éste correspondería a la forma *trans*, la cual le facilitaría formar un ciclo estable mediante puentes de hidrógeno fuertes, como se muestra en 2, lo que a su vez explicaría el fuerte impedimento para la formación de compuestos de coordinación con níquel (II), típicos de las *vic*-dioximas.

En conclusión, la estructura que se deduce correspondería al isómero *trans*, mostrada en 2, en forma similar a la propuesta para la diaminoglioxima (11,12).

### BIS (BISDIETILAMINO)GLIOXIMATO) NIQUEL (II).

De acuerdo al análisis de los diferentes espectros, los resultados obtenidos indican evidentemente que la estructura molecular correspondiente a este compuesto es la mostrada en 3.

El espectro de masas de este complejo es muy interesante ya que en él es fácil reconocer las fracciones que contienen el ion níquel por dos picos separados uno del otro por dos u.a.m. cuyas intensidades se encuentran en relación 10:4, correspondientes a los dos isótopos más abundantes del níquel, <sup>58</sup>Ni (67.4%) y <sup>60</sup>Ni (26.7%). Con base en la estructura 3, las parejas de picos que contienen estos dos isótopos se pueden asignar de la siguiente manera: 516 (30) y 518, correspondientes al par isotópico del peso molecular; 428 (100) y 430 pueden deberse a la pérdida de 88 u.a.m. del grupo -N(Et)<sub>2</sub> (72 u.a.m.) más un CH<sub>4</sub> o un O (16 u.a.m.); 186 (66) y 188 pueden deberse a la pérdida de la cadena -C-N-O-, o sea 42 u.a.m. del núcleo complejo (es decir, el núcleo sin los grupos -N(Et)<sub>2</sub>); 173 (40) y 175 a una fracción que contiene la mitad del ligante unida al Ni, (Et)<sub>2</sub>N-C=N(OH)-Ni; 156 (35) y 158 pueden corresponder a la fracción del núcleo complejo 186 (66) al perder 30 u.a.m. de un grupo -N-O-. Los demás picos, al no poseer estos pares isotópicos, sólo pueden corresponder a partes del ligante, así: 71 (70) por pérdida de un H del grupo -N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 55 (85) se puede deber al grupo CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C- o a la fracción C-C=N-OH; 28 (100) por pérdida de un H de los grupos CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-; 18 (58) por adición de un H al grupo -OH.

El análisis elemental y el espectro infrarrojo concuerdan con la estructura propuesta.

Los estudios por difracción de rayos X (13) de los monocristales obtenidos por nosotros, muestran por una parte que la estructura molecular es la propuesta en este trabajo; sin embargo, la estructura cristalina esperada, con uniones -Ni-Ni-Ni no se produjo, aunque sí aparecen superpuestas las moléculas en forma de columnas. Esto se explica porque los grupos dietilamino poseen rotaciones libres y estereoquímicamente son demasiado grandes, lo que impide un buen acercamiento de las moléculas casi planas entre sí. En otro artículo se describe la síntesis de un complejo más planar, con una dioxima tipo diaminogloxima N,N'-sustituída, pero cuyos N y N' hacen parte de un anillo heterocíclico, con el fin de impedir la libre rotación de los grupos R y R' de 1 (14).

## PARTE EXPERIMENTAL

### Análisis

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: Equipo de absorción atómica Perkin Elmer 303.
- Espectrometría 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).

### Síntesis de Bis(dietilamino)gloxima.

El método escogido para la síntesis de las diaminas N, N'-dialquil sustituidas fue adaptado de Coburn (8), utilizando la diclorogloxima y la correspondiente amina sustituida. La síntesis de la diclorogloxima se realizó a partir de glioal (15), el cual a su vez se obtuvo de paraldehído (16).

Se disuelven 7,85 g (0,05 moles) de diclorogloxima en 150 ml de dioxano. La solución se mantiene fría en hielo-agua. Se agregan lentamente y con agitación 25 ml de dietilamina (0,24 moles). Luego de la adición se separa un precipitado blanco (8,2 g), que corresponde a clorhidrato de dietilamina. La solución se evapora con corriente de aire (aproximadamente 5 días), quedando unos cristales amarillos transparentes; éstos se disuelven en 100 ml de agua caliente, se agregan 2 ml de solución saturada de nitrato de níquel, y se ajusta el pH a 7,5 con solución de NaOH al 5%.

A los 10 minutos de ebullición se forma un sólido rojo, que se separa por filtra-

ción y que, una vez seco, pesa 50 mg y corresponde al bis(bis(dietilamino) glioximato) níquel(II).

Al enfriar el filtrado, se obtienen cristales transparentes (3,5 g), de pf 93°C. Al recristalizar en agua, se obtienen 2,9 g de un polvo blanco, pf 107.5°C, que corresponden a Bis(dietilamino)glioxima (rendimiento 25,2%).

Análisis: pf 107.5°C. Anal: Calculado para  $C_{10}H_{22}N_4O_2$ : C 52.17%, H 9.56%, N 24.35%. Experimental: C 50.18%, H 9.08%, N 23.46%. IR  $\nu_{KBr}^{max}$   $cm^{-1}$ : 3460 (O-H), 1593 (C=N), 965 (N-O). RMN- $^1H$  ( $Me_2CO-d_6$ ,  $\delta$ , TMS): 1.4 (t, J = 6,9 Hz, 12H, R-CH $_3$ ), 3,6 (q, J = 6,9 Hz, 8H, R-CH $_2$ -N). EM (75eV) m/z (int. rel.): 230 (70), 142 (50), 111 (45), 72 (100), 56 (42), 28 (100), 18 (36).

#### Síntesis de bis(bis(dietilamino)glioximato) níquel(II)

Como se describió anteriormente, éste se obtiene en el proceso de separación de los dos isómeros que se producen en la síntesis de la bis(dietilamino)glioxima. Por cristalización en etanol se obtienen cristales rojos en forma de agujas.

Análisis: pf  $>300^\circ C$ . Anal: Calculado para  $C_{20}H_{42}N_8O_4Ni$ : C 46.45%, H 8.13%, N 21.68%, Ni 11.36%. Experimental: C 45.33%, H 8.40%, N 21.97%, Ni 11.33%. IR  $\nu_{KBr}^{max}$   $cm^{-1}$ : 3440 (O-H) ancha, 1540 (C=N), 965 (N-O). EM (30 eV) m/z (int. rel.): 516 (30) y 518, 428 (100) y 430, 186 (66) y 188, 173 (40) y 175, 156 (35) y 158, 71 (70), 55 (85), 28 (100), 18 (58).

### 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 de masas y a INGEOMINAS por los análisis elementales.

### BIBLIOGRAFIA

1. ATCK F. W., *J. Chem. Soc.*, 1913, **103**, 1317.
2. ENDRES H., KELLER H.J., LEHMANN R., VAN DE SAND H., DONG YU, POVEDA A., *Z. Naturforsch.*, 1977, **32b**, 516.
3. MEGNAMISI-BELOMBE M., *Anal. N Y Acad. Sci.*, 1978, **313**, 633.
4. BEKAROGLU O., SARISABAN S., KORAY A.R., ZIEGLER M., *Z. Naturforsch.*, 1977, **32b**, 387-392.
5. OZCAN-EMINE, MIRZAOGLU-RAMAZAN, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 1988, **18**, 559-574.
6. ERTAS M., AHSEN V., GUL A., BEKAROGLU O., *J. Organomet. Chem.*, 1987, **333**, 383.

7. CUETO R., MARTINEZ P., POVEDA A., *Rev. Col. Quim.* 1989, **18**, 11.
8. COBURN M.D., *J. Het. Chem.* 1968, **5**, 83.
9. CROSS A.D., SONES R.A., *An Introduction to Practical Infrared Spectroscopy*, London Butter Worths, LONDON, 43-44, 1969.
10. WALSTRA P., TROMPEN W.P., HACKMANN J.T., *Res. Trans. Chim. Pays Bas.* 1968, **87** (5), 452.
11. UNGNADE H.E., KISSINGER L.W., NARATH A. and BARHAM D.C., *J. Org. Chem.* 1963, **28**, 134-136.
12. ENDRES H., JANNACK T., PRICKNER B., *Acta Cryst.* 1980, **B36**, 2230-2333.
13. NUVAN A., BRIANSO J.L., SOLANS X. FONT-ALTABA, MATHEUS de M., *Acta Cryst.*, 1983, **C39**, 211-213.
14. FERNANDEZ V., GUERRERO J., POVEDA A., (En preparación).
15. PONZIO G., *Gazz. Chim. Ital.* 1930, **60**, 415.
16. BEILSTEIN., *Handbuch der Organischen Chemie*, EDWARS BROTHERS Inc. Pub., Ann Arbor MICHIGAN, **1**, 759, 1943.