

SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF A PARTIR DE 1, 10 FENANTROLINA Y 2,3-DIAMINONAFTALENO

Silvia Salazar Cerezo¹, Carmen M. Atzin^{1*}, José L. Garate^{1*}

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas, Avenida San Claudio y 18 sur, Edificio 105-H, Col San Manuel, CP 72540, Puebla, México. Tel: 2295500, Ext: 3775. Email: chivisrockmetal@gmail.com¹, atzinj@hotmai.com^{1*}, jose.garate@correo.buap.mx^{1*}

Resumen

Se realizó el análisis de reactividad de cinamaldehído, ferrocencarboxaldehído y 2-fluorencarboxialdehído con las aminas 1,10-fenantrolin-5-amina y 2,3-diaminonaftaleno para realizar la síntesis de Bases de Schiff. Los resultados a discutir se centran en la caracterización de las bases de schiff y la formación de una imidazolina, que se obtiene al trabajar con 2,3-diaminonaftaleno y fluorocarboxaldehído.

Introducción: Las bases de Schiff son bien conocidas por ser fácilmente sintetizadas a partir de materiales económicos, además, de que sus condiciones de reacción simples promueve la síntesis de una amplia variedad de compuestos con diferentes habilidades quelantes y de flexibilidad. [1] Es por esto que hoy día las bases de schiff (iminas) han probado tener excelentes aptitudes en el reconocimiento molecular, la catálisis e incluso como imanes moleculares. La mayoría de los estudios sobre bases de schiff se han centrado en su uso, para apoyar la formación de materiales magnéticos, moleculares y en la catálisis [2,3]. Las bases de Schiff; así denominadas por ser Hugo Schiff el primero que reportó su preparación en 1864 [4], están son ligantes formados por la condensación de aminas primarias con aldehídos y/o cetonas (Fig. 1) [5], y tienen la fórmula general $R_1R_2C=N-R_3$, donde R_3 es un grupo arilo o alquilo que hace que la base de Schiff sea una imina estable.

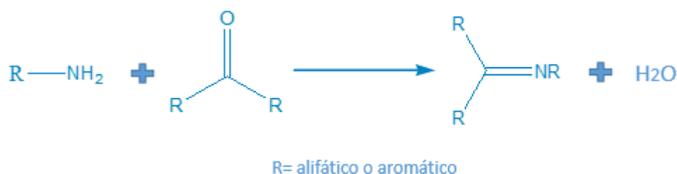


Fig. 1 Formación de Bases de Schiff

El desarrollo de numerosos métodos experimentales; condensación, microondas y adición [6], ha permitido el estudio específico de determinados aspectos relacionados con la formación de los complejos [7] La coordinación de ligantes tipo Schiff ha recibido considerable atención en los últimos años, como resultado, se ha establecido un gran número de estructuras metal-orgánicas únicas e interesantes, hay un sinnúmero de arquitecturas moleculares que pueden ser explorados e investigadas funcionalizando a las bases de Schiff [8].



Fig. 2 síntesis de bases de Schiff a partir de 1,10-fenantrolin-5-amina

Metodología: la reacción de síntesis de bases de Schiff [5] se desarrolló de la siguiente manera, a una solución de 1,10-fenantrolin-5-amina en etanol se adiciono el aldehído correspondiente* y se coloca a condiciones de reflujo por 2 horas, posteriormente se filtra sobre K₂CO₃ (Fig. 2), los productos de reacción 1a, 1b y 1c (Fig. 9), se purificaron por cromatografía de columna utilizando una mezcla 9:1 CH₂Cl₂:CH₃OH, se analizaron por espectroscopia Uv-Visible, FT-infrarrojo, MS y RMN ¹H. Se siguen la misma metodología para el caso de bases a partir de 2,3-diaminonaftaleno, los productos. 2a, 2b y 2c (Fig. 9).

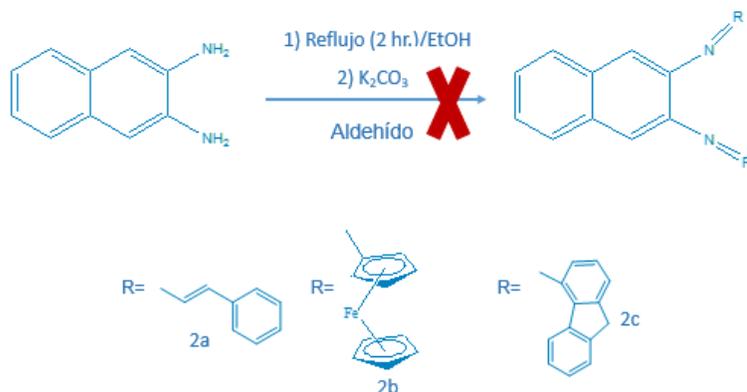


Fig. 3 síntesis de bases de Schiff a partir de 2,3-Diaminonaftaleno

*Nota: Cinnamaldehído, ferrocencarboxaldehído y 2-fluorencarboxaldehído

Discusión de Resultados: Se logró llevar a cabo la síntesis de bases de Schiff bajo las condiciones descritas en la literatura [5, 9] y se realizó el análisis espectroscópico.

Para fines prácticos solo se discutirá el resultado de uno de los productos, y el análisis de los compuestos restantes se realizara durante la presentación del trabajo.

La característica fundamental de los compuestos sintetizados es la formación del enlace C=N por lo que la técnica de infrarrojo permite observar la formación de los compuestos esperados. De manera general se observa la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de enlace N-H de las aminas (1,10-fenantrolin-5-amina y 2,3-diaminonaftaleno). Encontramos que la banda de vibración del enlace C=O de los aldehído desaparece, y se observa la banda de vibración del enlace C=N, relacionada con la formación de la base de Schiff (imina) que va de los 1680 cm^{-1} a 1630 cm^{-1} [10,11]

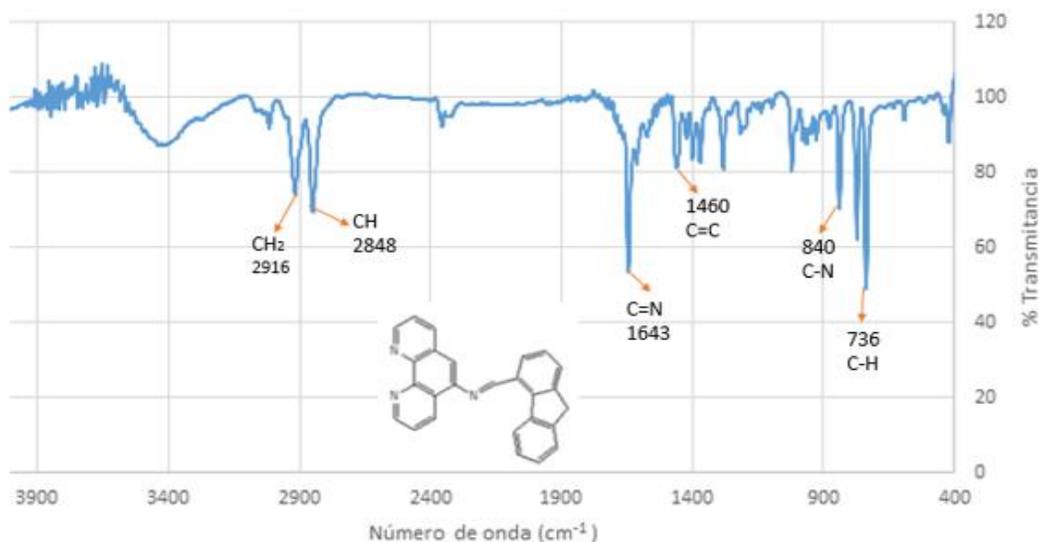


Fig. 4 Espectro FT-IR 1c

Las bases sintetizadas presentan bandas de transición $n\text{-}\pi^*$ y $\pi\text{-}\pi^*$ (200 a 700nm) de los pares de electrones del nitrógeno y de los pares de electrones π correspondientes a estos compuestos, el análisis de las bandas demostró la formación de nuevas especies. [12]

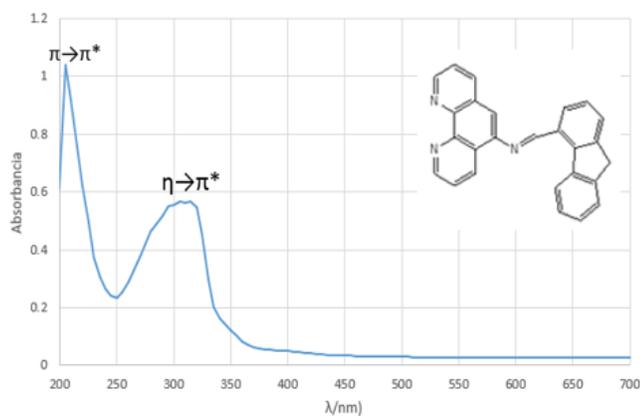


Fig. 5 Espectro Uv-Vis 1c

Los espectros-de masas arrojaron el pico ion molecular para cada una de las bases, y se propone el proceso de fragmentación para cada muestra.

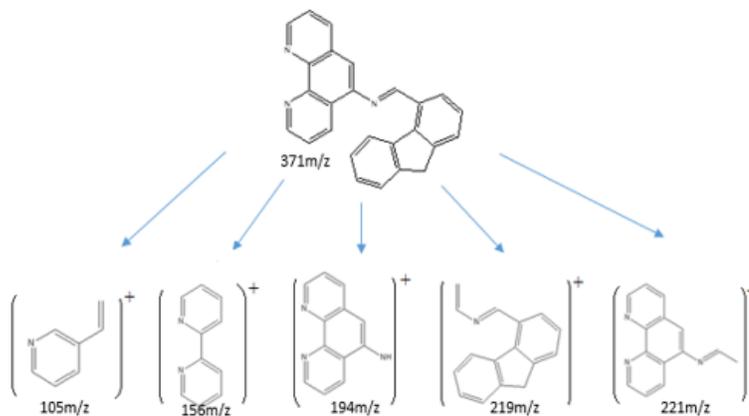


Fig. 7 Factor de fragmentación 1c

El análisis del espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción se confirmó que se obtuvo el producto, mostrando los protones de los enlaces $\text{N}=\text{C}-\text{H}$ que esperábamos resultado de la formación del enlace imínico alrededor de 8 a 8.5 ppm.

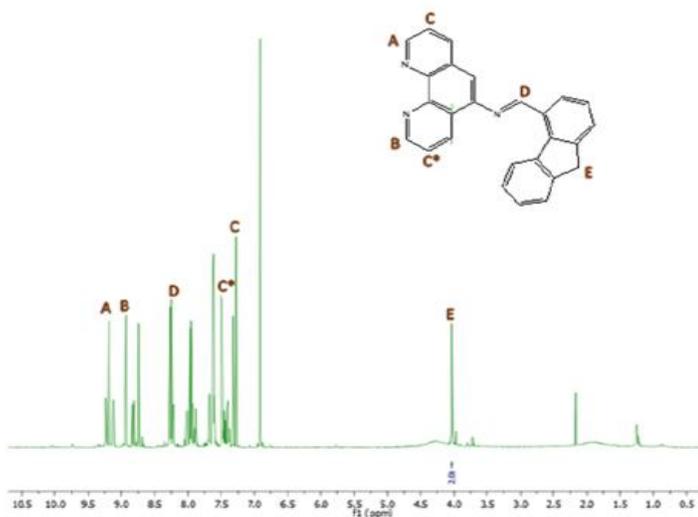
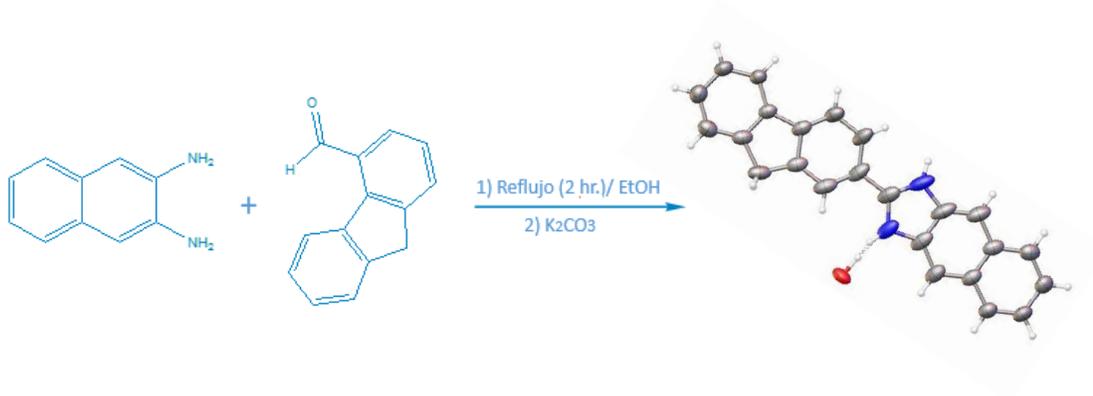


Fig. 8 Espectro RMN ^1H (500 MHz) del producto 1c

En la reacción a partir de 2,3-diaminonaftaleno con 2-fluorencarboxaldehído (2c, fig. 9) se favoreció la formación de una imidazolina.



A continuación se presenta un esbozo de los productos obtenidos:

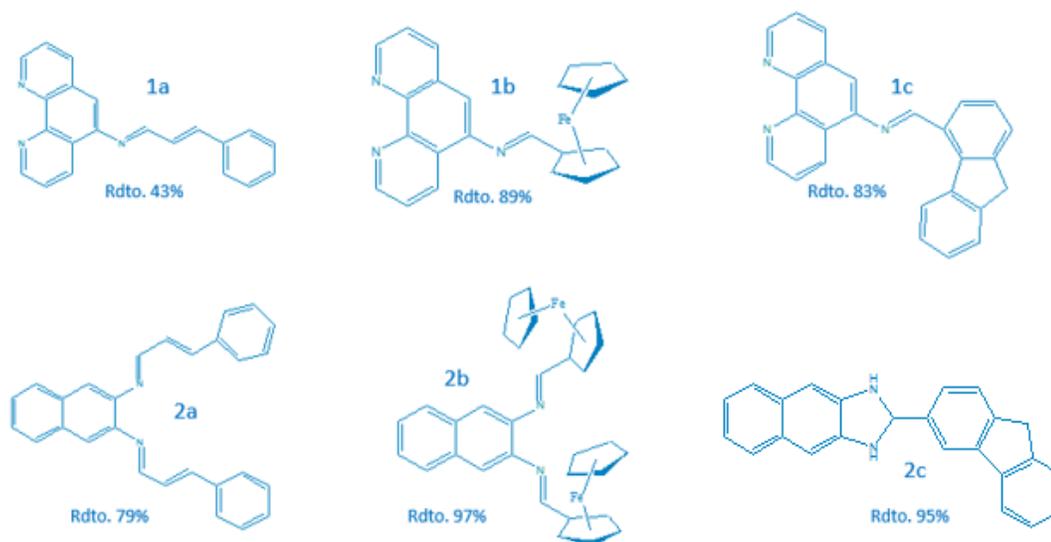


Fig. 9 Productos de reacción de síntesis de bases de Schiff

Conclusiones

Se fijaron condiciones óptimas para las síntesis de bases de Schiff sobre 1.10-fenantrolin-5-amina Asimismo se manifestó que bajo las mismas condiciones de reacción sobre 2,3-diaminonaftaleno y 2-fluorencarboxaldehído se favorece la formación de una imidazolina, debido a la estabilidad de la formación del anillo.

Referencias:

- [1] Lalehzari, A. Preparation of chiral acid-functionalized Schiff-base ligands and their complexation with divalent transition metals: the story of Helices and Cubanes. ProQuest. 2007
- [2] Keypour, H., Goudarziafshar, H., Brisdon, A. K., & Pritchard, R. G. *Inorganica chimica acta*; 2007, 360, 2298-2306.
- [3] Jiang, J., & MacLachlan, M. J. *Chemical Communications*; 2009, 5695-5697
- [4] Borisova, N. E., Reshetova, M. D., & Ustynyuk, Y. A. *Chemical reviews*; 2007, 107, 46-79.
- [5] Gupta, I. K., & Sutar, A. K. *Coordination Chemistry Reviews*; 2008, 252, 1420-1450.
- [6] D. M. Boghaei, M. Gharagozlou. *Spectrochimica Acta Part A* 67 (2007) 944–949
- [7] Burger, K. (1973). *Coordination Chemistry: Experimental Methods*.
- [8] Lalehzari, A. Preparation of chiral acid-functionalized Schiff-base ligands and their complexation with divalent transition metals: the story of Helices and Cubanes. ProQuest. 2007
- [9] Patil, R. D., & Adimurthy, S. (2013). *Catalytic Methods for Imine Synthesis. Asian Journal of Organic Chemistry*, 2(9), 726-744.
- [10] Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: table and charts*. 2001, Ltd WJS, 1-347.
- [11] Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D., & Bryce, D. L. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons. 2014.
- [12] Olsen, E. D. *Métodos ópticos de análisis*. Reverté. 1990