



MECANOSÍNTESIS: SÍNTESIS EN ESTADO SÓLIDO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS NITROGENADOS DE TIPO IMINA

R. A. Vázquez^a, O. Coreño^a, Ma. A. Veloz^a, V. E. Reyes^a, M. Martínez,^b F. Zamora^a, L. A. Sánchez,^a G. Aviles,^a J. H. Cadena,^a Ma. I. Reyes.^a

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Materiales y Metalurgia. Carretera Tulancingo Km. 4.5. Col. Carboneras, C. P. 42184, Pachuca, Hgo., México.

e-mail: rosavg@uaeh.reduaeh.mx , ocoreno@yahoo.com

^bInstituto de Química, UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán C.P. 04510, México, D.F.

RESUMEN:

En el presente trabajo se reporta la síntesis de compuestos de tipo α -diiminas y α -cetoiminas quirales que han sido preparados por primera vez a través de la técnica de Mecanosíntesis. Para su obtención se ha empleado un molino Spex 8000D de alta energía, así como contenedores y bolas de acero de 8.5 g cada una. Las reacciones se llevaron a cabo en ausencia de catalizador y disolvente y se completaron después de 30 min. de molienda. Los compuestos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos de ¹H-RMN, FT-IR y EM-IE.

1. INTRODUCCIÓN:

Desde hace varios años los investigadores han dirigido su interés en la obtención de compuestos que se han empleado en áreas como la farmacología,¹ química,² óptica,³ ciencia de materiales,⁴ electroquímica⁵ etc., marcando una indudable utilidad en todos los ámbitos de estudio. Es por este motivo que se han efectuado estudios sobre nuevas rutas de síntesis que disminuyan tiempos y costos en la obtención de los productos. En este sentido durante los últimos años se han realizado estudios sobre reacciones que han sido denominadas en “fase sólida” debido a que se efectúan en ausencia de disolventes, estas reacciones generalmente se llevan a cabo por incremento de la temperatura de reacción. Este método sin embargo no ha sido muy exitoso debido a que, en la mayoría de las ocasiones, los productos de reacción no son únicos y dan lugar a productos de reacción indeseables que dificultan la separación de los compuestos de interés y disminuyen los rendimientos requeridos.⁶ Así mismo, en muchas ocasiones el aumento de la temperatura da lugar a la descomposición de los reactivos como de los mismos productos y se requieren grandes tiempos de reacción que aminoran las ventajas del método, recurriendo a técnicas de síntesis donde se emplea un disolvente. Existe un método de síntesis denominado por activación mecánica, mecanoquímica, mecanoquímica o molienda reactiva que ha sido ampliamente utilizado en química inorgánica.⁷ En contraste, la mecanoquímica se emplea raramente en la síntesis orgánica, y cuando se hace, el procesamiento mecánico de los compuestos orgánicos requiere un tratamiento adicional (usualmente calentamiento), o se efectúa en la presencia de solventes y catalizadores. En consecuencia, se conoce poco acerca de las reacciones químicas que tienen lugar durante la molienda mecánica de sólidos orgánicos. Hasta la fecha sólo se ha presentado evidencia indirecta que confirma unas pocas transformaciones químicas (realizadas fuera del país)⁸ de compuestos orgánicos sólidos como resultado de la molienda mecánica y con equipos costosos que requieren condiciones especiales para su mantenimiento.

La síntesis de compuestos orgánicos es especialmente importante en la industria petrolera donde se requiere el diseño y síntesis de nuevos inhibidores de corrosión de tipo orgánico que aportan un buen

grado de inhibición de la corrosión del acero en medios amargos. De ellos, los productos más utilizados son los compuestos heterocíclicos que contienen uno o más átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre.⁹ Los compuestos que contienen nitrógeno están considerados en una clase importante dentro de los compuestos con características de inhibición a la corrosión, debido a que éstos forman fácilmente complejos o quelatos con metales de transición, estos complejos se adsorben fuertemente formando una delgada capa sobre la superficie metálica, previniendo de esta manera la corrosión. Una probable explicación de esto se debe a la interacción entre los electrones libres del nitrógeno con la carga positiva de la superficie metálica, promoviendo de esta manera la adsorción del compuesto sobre el metal. En este respecto en el presente trabajo de investigación se abordó la síntesis de una familia de compuestos de tipo α -diiminas y α -cetoiminas quirales obtenidas a través de la técnica de mecanosíntesis. Estudios preliminares sobre el comportamiento inhibitorio de los compuestos sintetizados, mostraron características potenciales de inhibición de la corrosión en medios ácidos amargos, lo cual será objeto de un estudio más profundo en trabajos posteriores.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL:

Los espectros de IR fueron registrados en un aparato Nicolet FT-IR Magna 700 en pastillas de KBr. Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se efectuaron en los espectrómetros Jeol 400 (400 MHz); los desplazamientos químicos se expresan en ppm hacia campos bajos tomando como referencia al tetrametilsilano ($\delta = 0.0$). Los espectros de masas mediante la técnica de impacto electrónico IE fueron registrados con un espectrómetro JEOL JMS-SX 102A operado en el modo ion positivo a 70 eV. Los puntos de fusión fueron medidos utilizando un aparato Melt-Temp II y no están corregidos.

Las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en placa fina, empleando cromatoplasmas analíticas de aluminio Fluka UV254 de 0.2 mm de espesor.

La separación de mezclas de reacción se efectuó mediante cromatografía en columna empacada con alúmina neutra (Al_2O_3) Merck (150 malla, 58 Å), eluyendo con cloruro de metileno previamente destilado.

MECANOSÍNTESIS

En un vial de acero grado herramienta se adicionan 1 equivalente de compuesto dicarbonílico (glioxal **1**, biacetilo **2**, bencilo **3**) y 2 equivalentes de la amina primaria quiral (*S*)-(-)- α -metilbencilamina **5**, y 1 equivalente del aldehído (2-piridincarboxaldehído **4**) con 1 equivalente de la amina **5**, se colocan 6 balines de acero (con una masa de bolas de 51g) y se efectúan moliendas con un intervalo de tiempo de 30 min. empleando un Molino SPEX 8000D de alta energía. Las reacciones son seguidas por cromatografía en capa fina CPF. Los productos son purificados por extracciones de cloruro metileno/agua y por cromatografía flash en columna empleando (Al_2O_3) como fase estacionaria y cloruro de metileno como fase móvil. Los compuestos fueron caracterizados por EM-IE, FT-IR y ^1H -RMN.

N1, N2-di[(*S*)-(-)-1-feniletil]etanodiimina **6**

Rdto: (94%) reportado (80%), aceite amarillo. Fórmula molecular $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$. I.E.(m/z) = 264 M^+ . IR (película): 1628 cm^{-1} . ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.02 (s, 2 H, H-C=N), 7.3-7.1 (m, 10H, Ar), 4.48 (c, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}$, $J=6.6$ Hz), 1.54 (d, 6H, $\text{H}_3\text{C-CH}$, $J=6.6$ Hz). FT-IR(película): 1627 cm^{-1} (C=N).

N1, N2-di[(*S*)-(-)-1-feniletil]-2,3-butanodiimina **7**

Rdto: (60%) reportado (66%) de un aceite amarillento el cual, disuelto en la mínima cantidad posible de hexano y a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, forma cristales amarillos con punto de fusión de $15\text{-}20\text{ }^\circ\text{C}$., Fórmula molecular $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2$. I.E. (m/z) = 292 M^+ , ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.4-7.2 (m, 10H, Ar), 4.8 (c, 2H, $\text{CH}_3\text{-CH}$, $J=6.6$ Hz), 2.18 (s, 6H, $\text{H}_3\text{C-C=N}$), 1.45 (d, 6H, $\text{H}_3\text{C-CH}$, $J=6.6$ Hz). FT-IR (película): 1637 cm^{-1} (C=N).

2-[(*S*)-(-)-1-feniletilimino]-1,2-difenil-1-etanona **8**

Rdto: (92%) cristales translúcidos blancos. Fórmula molecular $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ON}$. p.f. = $104\text{ }^\circ\text{C}$. FT. IR (película): (cm^{-1}): 1663 v(C=O) , 1628 v(C=N) , I.E. (m/z)=313 M^+ , ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm)= 7.80-7.07 (m, 15H, Ar), 4.53 (c, 1H, CH , $J= 6.3$ Hz), 1.39 (d, 3H, CH_3 , $J= 6.3$ Hz).

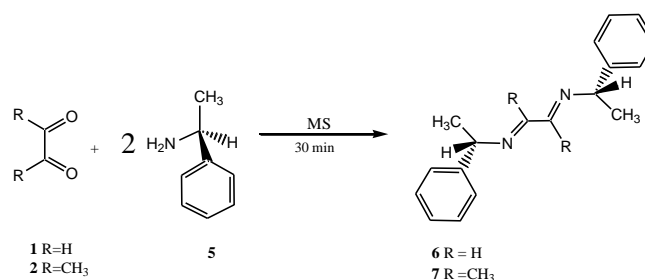


[(S)-(-)-1-feniletil]-2-piridilimina **9**

Rdto: (96%) aceite café oscuro. Fórmula molecular $C_{14}H_{14}N_2$. FT. IR (película): (cm^{-1}) : 1641 $\nu(C=N)$, 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.47 (m, 1H, $H-C=N$), 8.60-7.15 (m, 9H, Ar), 4.60 (c, 1H, CH , $J=6.96$ Hz), 1.59 (d, 3H, CH_3 , $J=6.96$ Hz).

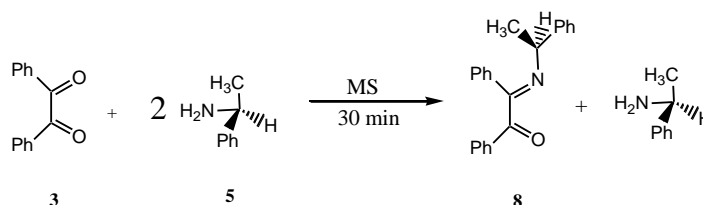
3. DISCUSION DE RESULTADOS:

La condensación de los compuestos dicarbonílicos etanodiona (glioxal) **1** y 2,3-butanodiona (biacetilo) **2**, y la amina primaria ópticamente pura (S)-(-)- α -metilbencilamina **5** para dar las correspondientes α -diiminas **6** y **7**, se efectuó a través de un nuevo método de síntesis denominado mecosíntesis de acuerdo con el esquema **1**.



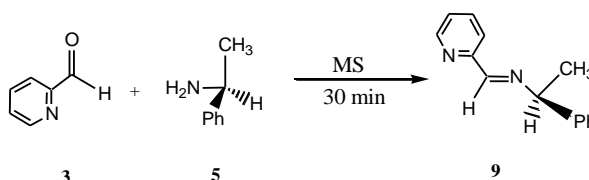
Esquema 1. Mecanosíntesis de las α -diiminas quirales **6** y **7**.

Cuando en la reacción se emplea bencilo **3** el compuesto que se obtiene es la α -cetoimina **8**, como se observa en el esquema **2**.



Esquema 2. Mecanosíntesis de la α -cetoimina quiral **8**.

La reacción para la formación de la base de Schiff **9** procede de acuerdo con el esquema **3**.



Esquema 3. Mecanosíntesis de la base de Schiff **9**.

Las α -diiminas **6** y **7** fueron reportadas por Dieck y Dietrich¹⁰ en su método emplean cloruro de metileno como disolvente, Na_2SO_4 como agente secante, ácido fórmico como catalizador y el tiempo de reacción varía de 1.30 h a una semana. Por el método de mecosíntesis los productos se obtienen después de 30 min., para el caso donde se utiliza glioxal el rendimiento es mayor al reportado, cuando se utiliza biacetilo el rendimiento es menor al reportado, sin embargo la diferencia en el tiempo de reacción es muy grande, de manera que el problema del bajo rendimiento puede ser solucionado con un incremento en el tiempo



de molienda. Para el caso de la α -cetoimina **8** los datos estructurales corresponden con los reportados; es importante señalar que el alto impedimento estérico del compuesto dicarbonílico bencilo es grande y por tal motivo un incremento en los equivalentes de la amina no dirigen al producto de la doble adición, por tal motivo nuevas moliendas con un incremento en el tiempo de reacción, así como la variación en el tamaño de las bolas serán efectuadas posteriormente, con la finalidad de obtener el producto α -diimina que aún no ha sido reportado. De igual manera la base de Schiff **9** se obtiene en rendimientos mayores a los reportados. Para todos los casos la purificación de los productos es más simple cuando los productos se obtienen por el método de Mecanosíntesis, siendo más complicada por el método convencional de síntesis que involucra el empleo de catalizador, disolvente y agente secante. Estudios preliminares sobre el comportamiento inhibitorio de los compuestos sintetizados, mostraron características potenciales de inhibición de la corrosión en medios ácidos amargos, lo cual será objeto de un estudio más profundo en trabajos posteriores.

4. CONCLUSIONES:

La mecano-síntesis constituye un método alternativo y adecuado para la formación de compuestos de tipo Bases de Schiff, α -diiminas y α -cetoiminas, con la ventaja de no requerir de la presencia de disolventes y catalizadores y sólo depende del tiempo de reacción y de la relación masa/bola de los reactivos y balines empleados durante la molienda, los cuales resultan ser factores determinantes para la formación de los productos. Los productos son aislados en buenos rendimientos y su purificación es más simple que la requerida cuando los productos son obtenidos a través de los métodos de síntesis orgánica convencional reportados.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Conacyt (Proyectos 23889 y 52213-Y) y a L. Velasco, J. Pérez, R. Patiño, H. Ríos, N. Andrade y Marmolejo por su asistencia técnica.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. Gutiérrez, R. A. Vázquez, M. Martínez, Ma. T. Apan Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI), Exp. Pat. PA/a/2002.
2. A. García, M. Martínez., T. Klimova, E. Klimova, M. Gutierrez, R.A.Vazquez *Fullerene Science and Tech.* Vol. 12, 2004, pp. 175-179.
3. J. Bharathan, Y. Yang *Applied Physics Letters* Vol. 72, No. 21, 1998.
4. J. Rostalski, D. Meissner *Solar Energy Materials & Solar Cells* Vol. 61, 2000, pp. 87-95.
5. M. A. Veloz, I. González *Electrochimica Acta*, Vol. 48, Noviembre 2002, pp 135-144.
6. I. D. Méndez, T. Klimova, E. Klimova, M. Martínez. *J. Organomet. Chem.*, Vol. 679, **2003**, pp. 10-13.
7. O. Coreño, J. G. Cabañas, J. J. Cruz-Rivera, G. Flores-Díaz, A. De Ita, S. Quintana-Molina, C. Falcony, Vol 8, 2000, pp. 290-295.
8. Y. Murata, K. Noriyuki, K. Koichi *J. Org. Chem.*, Vol. 66, No. 22, **2001**, pp. 7235-7239.
9. D. Zbigniew *Naturaleza y propiedades de los materiales*, Segunda edición, Iberoamericana.
10. H. Tom Dieck, J. Dietrich, *Chem. Ber.*, Vol. 117, 1984, pp. 694.