

REACCION DE CONDENSACION DE DI-2-PIRIDILMETANO CON COMPUESTOS CARBONILICOS EN PRESENCIA DE IONES METALICOS BIVALENTES DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICION

JORGE MANZUR, MARIA TERESA GARLAND, ANA MARIA ATRIA*,
MARCO VERA* Y EVGENIA SPODINE*.

Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de
Chile, Casilla 2777, Santiago, Chile.

*Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad
de Chile, Casilla 233, Santiago, Chile.

RESUMEN

Se estudió la reacción de condensación de di-2-piridilmetano con los compuestos carbonílicos: benzaldehído, 2-piridilcarboxaldehído, acetona y di-2-piridilcetona, catalizada por sales de los metales de la primera serie de transición: cobalto, níquel, cinc, cobre.

El producto de condensación, en todos los casos, corresponde a las especies $R_2CH-COHR'R''$, donde $R = Py$; $R' = H, CH_3, Py$; $R'' = CH_3, \text{fenil}, Py$. Los productos fueron aislados en la forma de los respectivos complejos con el ion bivalente del correspondiente metal de transición. La fórmula general es $[ML_2](ClO_4)_2(\text{solvente})_x$, en que L es el producto de condensación. En todos los casos se postula una estructura octaédrica. Se corrobora dicha estructura en el caso del complejo de cobre(II) con 1,1-di-(2-piridil)-2-hidroxi-2-metilpropano, mediante difracción de rayos-X.

ABSTRACT

The condensation reaction of di-2-pyridylmethane with carbonilic compounds as: benzaldehyde, 2-pyridylcarboxaldehyde, acetone, di-2-pyridylketone was studied. This reaction is catalized by metals of the first transition series: cobalt, nickel, zinc and copper.

The condensation product corresponds to species: $R_2CH-COHR'R''$, where $R = Py$, $R' = H, CH_3, Py$; $R'' = CH_3, \text{phenyl}, Py$. The products were isolated in the form of the corresponding complexes of the divalent ions of the transition metal. The general formula is $[ML_2](ClO_4)_2(\text{solvent})_x$. An octahedral geometry around the metal center is postulated in all cases. This structure is corroborated by X-ray diffraction in the 1,1-di-(2-pyridyl)-2-hydroxy-2-methylpropane copper (II) dichloride complex (15).

INTRODUCCION

Los iones metálicos están involucrados en un gran número de reacciones debido a su habilidad para coordinar a una especie donante. Es sabido que la coordinación de un ligante a un metal cargado positivamente produce una distorsión en la distribución electrónica de éste. En muchos casos el metal modifica el curso de una reacción, variando el mecanismo o la velocidad de ésta.

Entre los muchos ejemplos de reacciones de ligandos coordinados se puede mencionar, entre otros, la hidrólisis de ésteres de amino-ácidos, catalizada por iones metálicos (1), la decarboxilación de β -cetoácidos, catalizada por iones metálicos, complejos metálicos y metaloenzimas (2), y la formación de macrociclos, mediante reacciones de condensación de aminocomplejos con cetonas (3). Ya a comienzos de siglo se informaba el aumento de acidez de moléculas simples coordinadas a iones metálicos, tales como agua o amoníaco (4). La coordinación de ligandos orgánicos, tales como 2-(2-piridil) benzimidazol con iones divalentes, hace aumentar la acidez del hidrógeno imínico del grupo imidazol (5, 6). También se ha descrito la deprotonación del grupo metileno, que une los dos anillos piridínicos del ligando di-2-piridil metano, durante la reacción de oxidación por oxígeno molecular del ligando coordinado a cobre (7).

Durante el estudio de la síntesis y caracterización de los compuestos de coordinación del ligando di-2-piridilmetano, se observaron evidencias de reacciones de condensación de éste con acetona, proveniente de la descomposición del agente deshidratante usado, 2,2-dimetoxipropano (8).

Este tipo de reacción ocurre frecuentemente entre compuestos con grupos metilénos activos, como son los grupos $-\text{CH}_2$ unidos a grupos electro-aceptores, y compuestos carbonílicos como cetonas y aldehidos (9). En general, es necesaria la presencia, ya sea de un medio básico relativamente fuerte, dependiendo de la acidez de los protones metilénicos, o de un catalizador que puede ser una sal de un metal de transición, el que se coordina al compuesto metilénico aumentando por este mecanismo la acidez de los protones de dicho grupo, y así su reactividad.

En este trabajo se informa la reacción de di-2-piridilmetano con los compuestos carbonílicos: Benzaldehido, 2-piridilcarboxaldehido, acetona y di-2-piridilcetona, en presencia de iones bivalentes de cobalto, níquel, cinc y cobre.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de di-2-piridilmetano

El ligando di-2-piridilmetano fue sintetizado por la técnica de Leetle y Marion (10).

Síntesis de complejos: $[\text{ML}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{solvente})_x$

El método general para obtener los complejos consistió en disolver 2 mmoles de perclorato de metal bivalente en metanol. Después de agregar 2 mmoles de di-2-piridilmetano y 2 mmoles del compuesto carbonílico, se mantuvo la mezcla reaccionante a reflujo durante treinta a sesenta minutos. Al final de este tiempo de reacción precipitó el producto. Después de filtrar, lavar y secar el complejo, se recristalizó en metanol.

Todos los solventes usados fueron purificados y secados por métodos descritos en la literatura (11). El benzaldehido y 2-piridilcarboxaldehido fueron purificados por destilación a vacío.

Los espectros electrónicos se obtuvieron en un espectrofotómetro Carl Zeiss DMR 22 equipado con un accesorio ZR 21 para medidas de reflectancia a temperatura ambiente. Los espectros RMN se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian T 60 y los espectros IR en un aparato Perkin Elmer 421. Los datos magnéticos a temperatura ambiente se obtuvieron con una balanza de Gouy convencional, usando $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{SCN})_3$ (en = etilendiamina) como patrón y corrigiendo por el diamagnetismo de los ligandos a través de las constantes de Pascal. Las medidas de conductividad se hicieron en un conductímetro Wayne Kerr. El análisis elemental se realizó en un microanalizador Perkin Elmer. El análisis elemental de los metales se determinó por espectroscopía de Absorción Atómica.

RESULTADOS Y DISCUSION

El di-2-piridilmetano (L) reacciona con cantidades estequiométricas de benzaldehído (BA), 2-piridilcarboxaldehído (PCA) y acetona (AC), en presencia de perclorato de cinc (II), cobalto (II) y níquel (II), aislándose los correspondientes complejos con el ligante condensado. En el caso de la reacción con di-2-piridilcetona se obtienen complejos con ligantes mixtos, un ligante enlazado al ión metálico corresponde al di-2-piridilmetano sin reaccionar, mientras que el segundo es el ligante condensado. Además se comprobó que la acción del perclorato de cinc (II) es catalítica para esta reacción. Se pudo obtener el ligante libre al realizar la reacción de condensación en presencia de una pequeña cantidad de ion metálico.

El perclorato de cobre (II) sólo induce la reacción de di-2-piridilmetano con 2-piridilcarboxaldehído y di-2-piridilcetona. En el caso de la acetona sólo se logró obtener el complejo de cobre (II) con el ligante condensado 1,1-di-(2-piridil)-2-hidroxi-2-metilpropano, cuando se utilizó la cetona correspondiente, como solvente y en presencia de cloruro de cobre (II).

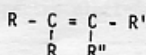
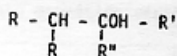
La Tabla 1 muestra los valores experimentales y calculados de los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y metal de los complejos aislados. Todos los datos corroboran lo anteriormente descrito.

TABLA 1. Análisis elemental

Complejos	%C	%H	%N	%M
[Co(LAC) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (teórico)	46,03 46,27	5,14 5,14	7,18 7,20	7,50 7,54
[Ni(LAC) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (teórico)	45,82 46,29	5,23 5,14	7,21 7,20	7,71 7,54
[Zn(LAC) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (teórico)	46,16 45,88	5,09 5,09	6,99 7,13	7,98 8,09
[Co(LBA) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (teórico)	51,12 52,29	4,93 5,04	6,36 6,42	6,64 6,75
[Ni(LBA) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (Teórico)	50,29 52,31	5,00 5,04	6,30 6,42	6,79 6,73
[Zn(LBA) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (teórico)	51,59 51,90	4,91 5,00	6,33 6,37	7,15 7,22
[Co(LPCA) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (teórico)	48,65 49,43	4,25 4,34	9,81 9,61	6,79 6,74
[Ni(LPCA) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (teórico)	49,32 49,55	4,18 4,34	9,54 9,61	6,53 6,71
[Zn(LPCA) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (teórico)	48,96 49,06	4,26 4,31	9,71 9,54	7,14 7,21
[Cu(LPCA) ₂](ClO ₄) ₂ (teórico)	48,65 49,97	3,59 3,70	9,96 10,29	7,88 7,78
[Co(L)(LDPC)](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (teórico)	51,07 50,13	3,78 3,96	10,55 10,32	7,09 7,24
[Ni(L)(LDPC)](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (teórico)	51,08 50,14	3,64 3,96	10,84 10,32	7,11 7,21
[Zn(L)(LDPC)](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (teórico)	51,03 49,74	3,82 3,93	10,63 10,24	7,87 7,97
[Cu(L)(LDPC)](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH (teórico)	50,08 49,86	3,69 3,94	10,86 10,27	7,56 7,76

*L: di-2-piridilmetano: LAC, LBA, LPCA, LDPC: Ligantes condensados (ver texto)

Los productos posibles de la condensación pueden corresponder a compuestos del tipo A o B, es decir:



(A)

(B)

en que R = Py; R' = R'' = CH ₃	(LAC)
R' = H; R'' = C ₆ H ₅	(LBA)
R' = H; R'' = Py	(LPCA)
R' = R'' = Py	(LDPC)

Además de hacer uso de los datos de análisis elemental para concluir que el ligante presente en los complejos es (A), se obtuvieron los espectros de resonancia magnética nuclear de protones de los complejos de cinc y de los ligantes libres. Las bandas observadas y su asignación se dan en la Tabla 2. Para todos los complejos de cinc se observa una banda en 3,3 δ correspondiente al grupo -CH₃ del metanol de solvatación.

TABLA 2. Datos de espectros de resonancia magnética nuclear para los complejos de cinc y los ligantes libres di-2-piridilmetano (L) y 1,1,2,2-tetra-(2-piridil)etanol (LDPC).

Compuesto*	Solvente	Banda(Int., mult.)	Asignación
L	CDCl ₃	4,4 δ(2H, s) 7-8,5 δ(8H, m)	CH ₂ - Hidrógenos Piridínicos
L	D ₂ O-HCl	5,1 δ(2H, s) 8-9 δ(8H, m)	CH ₂ - Hidrógenos Piridínicos
LDPC	CDCl ₃	6,3 δ(1H, s) 7-9 δ(16H, m)	CH- Hidrógenos Piridínicos
[Zn(LAC) ₂] ²⁺	D ₂ O-HCl	1,33 δ(6H, s) 3,3 δ(6H, s) 5,0 δ(1H, s) 8-9 δ(8H, m)	(CH ₃) ₂ -C CH ₃ -O(2 grupos de CH ₃ OH) CH- Hidrógenos Piridínicos
[Zn(LBA) ₂] ²⁺	D ₂ O-HCl	3,3 δ(6H, s) 5,3 δ(1H, d) 5,8 δ(1H, d) 7,2 δ(5H, s) 8-9 δ(8H, m)	CH ₃ -O(2 grupos de CH ₃ OH) CH- CH- Hidrógeno grupo fenilo Hidrógeno Piridínico
[Zn(LPCA) ₂] ²⁺	D ₂ O-HCl	3,3 δ(6H, s) 5,6 δ(1H, d) 6,3 δ(1H, d) 8-9 δ(12H, m)	CH ₃ -O(2 grupos de CH ₃ OH) CH- CH- Hidrógenos Piridínicos
[Zn(L)(LDPC) ₂] ²⁺	DMSO D ₆	3,3 δ(3H, s) 4,5 δ(2H, s) 6,3 δ(1H, s) 7-9 δ(16H, m)	CH ₃ - (de CH ₃ OH) CH ₂ - (de L) CH- (de LDPC) Hidrógenos Piridínicos

* LAC, LBA, LPCA: ligantes condensados (ver texto).

Los espectros IR de los complejos de cinc muestran las bandas típicas del anillo piridínico coordinado (1600, 1570, 1444 cm⁻¹) además de algunas bandas que en cada caso sirven para confirmar la estructura del producto (12). Para el compuesto con acetona, las bandas en 1380 y 1368 cm⁻¹ son características

de un grupo gem dimetilo, $(CH_3)_2C$. Las bandas anchas entre 3500 y 2500 son debidos a los grupos $-OH$, tanto del metanol de solvatación, como de la especie A. Estas últimas bandas se observan también en los espectros IR del producto con el ligante formado por la condensación con benzaldehído y 2-piridilcarboxaldehído. Además se observan las bandas características de la sustitución en el anillo aromático del benzaldehído ($756, 7000\text{ cm}^{-1}$) y 2-piridilcarboxaldehído (764 cm^{-1}). En el espectro de este último aparece una banda en 1596 cm^{-1} , que puede atribuirse al grupo piridínico no coordinado. Todos los compuestos presentan una banda fuerte centrada en alrededor de 1100 cm^{-1} , ν_3 , debido a la presencia de perclorato iónico.

Al comparar los espectros IR de los complejos de cinc con aquellos de cobalto, níquel y cobre, se comprobó que eran prácticamente idénticos, con excepción del de cobre con 2-piridilcarboxaldehído. La ausencia de bandas entre 2800 y 2500 cm^{-1} sugieren la ausencia de metanol de solvatación. Esto último queda confirmado por análisis elemental.

Estos resultados permiten concluir que en los casos discutidos el complejo estaría formado por el ion metálico bivalente, unido a dos moléculas del ligante resultante de la condensación del di-2-piridilmetano, con el compuesto carbonílico (especie A). Todos los complejos tendrían metanol de solvatación, con excepción del complejo de cobre antes mencionado.

En la literatura aparecen mencionados ejemplos de condensación de ligantes con grupos CH activos, coordinados a iones metálicos, que experimentan reacciones de condensación con moléculas con grupos carbonílicos. Sin embargo, el alcohol inicialmente formado se deshidrata para dar origen a un compuesto con doble enlace (13). En el caso de los complejos estudiados el alcohol se estabiliza por coordinación del grupo $-OH$ al centro metálico.

En el caso de la reacción de di-2-piridilmetano con di-2-piridilcetona, el producto de condensación es del mismo tipo que en los casos anteriores. Sin embargo, el complejo formado es diferente. El espectro RMN en $DMSO-d_6$ indica que el complejo contiene tanto el ligante di-2-piridilmetano sin reaccionar, como el ligante condensado. El espectro muestra una banda en $6,3\delta$ correspondiente al hidrógeno del grupo metino y también la banda en $4,5\delta$, que corresponde a los hidrógenos del grupo metileno.

Se sabe de la literatura que para otros compuestos metilénicos los hidrógenos del grupo $-CH_2-$ son mil veces más ácidos en el caso del complejo de níquel (II) que para el cobre(II) (14). Aparentemente lo mismo sucede en el caso del complejo de cobre(II) con di-2-piridilmetano. Es así como el perclorato de cobre (II) sólo promueve la reacción de condensación de esta molécula con 2-piridilcarboxaldehído y con di-2-piridilcetona. Esto se debería al hecho que tanto el 2-piridilcarboxaldehído como la di-2-piridilcetona tienen grupos sustituyentes, aceptores de electrones, como es el grupo piridilo. Estos compuestos carbonílicos, serían más reactivos frente al grupo metileno poco ácido del complejo de cobre(II) con di-2-piridilmetano.

Es posible obtener la condensación de la acetona con di-2-piridilmetano en presencia del ion cúprico, si el compuesto carbonilo se usa en gran exceso como solvente. La obtención del complejo con 1,1-di-(2-piridil)-2-hidroxi-2-metilpropano y su caracterización por difracción por rayos-X (15) así lo confirman. El complejo cúprico, de color azul intenso, es una especie octaédrica. La primera esfera de coordinación está formada por cuatro nitrógenos de los cuatro grupos piridínicos, correspondientes a las dos moléculas de ligante. Las posiciones axiales están ocupadas por dos oxígenos del grupo $-OH$ sin deprotonar (Figura 1).

Los complejos restantes deben ser también especies octaédricas como lo indican sus momentos magnéticos efectivos y espectros electrónicos (Tabla 3) (16). La similitud de los espectros infra-rojo hace pensar en especies con una esfera de coordinación similar a la informada para el complejo de cobre(II) con 1,1-di-(2-piridil)-2-hidroxi-2-metilpropano.

TABLA 3. Momento magnético efectivo y espectro electrónico para los productos

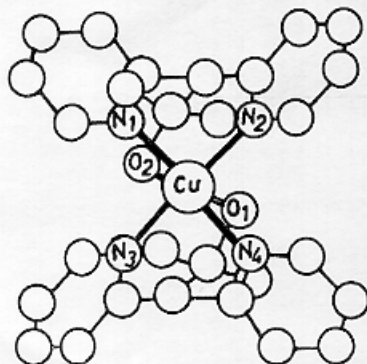
Compuesto ^a	$\mu_{\text{ef.}}$ (M.B.) ^b	Espectro Electrónico ^c $\sigma \text{ cm}^{-1}$ (max.mol ⁻¹ cm ⁻¹)
[Co(LAC) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH	4,51 (R)	22730(20), 11000(2,7) 22520, 11110
[Ni(LAC) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH	3,17 (R)	18900(4,8), 16700(h), 11700(5,2) 19410, 16530(h), 11760
[Zn(LAC) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH	--	----
[Co(LBA) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH	4,58 (R)	21880(25,8), 10309 (4,9) 22220, 10630
[Ni(LBA) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH	3,08 (R)	18975(4,9), 16600(h), 11765(4,6) 19410, 12120
[Zn(LBA) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH	--	----
[Co(LPCA) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH	4,54 (R)	21980(27,3), 16050(h), 10530(3,7) 22220, 11170
[Ni(LPCA) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH	3,02	18975(5,5), 16400(h), 11900(4,5)
[Zn(LPCA) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH	--	----
[Cu(LPCA) ₂](ClO ₄) ₂ ·2CH ₃ OH	1,90 (R)	17800(55,4), 12050(0,7) 18180
[Co(L)(LDPC)](ClO ₄) ₂ ·CH ₃ OH	4,57 (R)	21050(45), 10300(3) 21050, 10470
[Ni(L)(LDPC)]ClO ₄ ·2·CH ₃ OH	3,05 (R)	19000(5,2), 15230(4,8), 9470(4,6) 19230, 15740, 9520
[Zn(L)(LDPC)](ClO ₄) ₂ ·CH ₃ OH	--	----
[Cu(L)(LDPC)](ClO ₄) ₂ ·CH ₃ OH	1,82 (R)	17540(21) 17540

(a) Abreviaciones de los ligandos como en Tablas 1 y 2.

(b) Momento magnético efectivo a temperatura ambiente en magnetones de Bohr.

(c) Espectro electrónico en acetonitrilo.

(R) Espectro de reflectancia a temperatura ambiente.

FIG. 1. Diagrama del complejo Cu[1,1-di-(2-piridil)-2-hidroxi-2-metilpropano]₂Cl₂·2H₂O (15). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado en parte por el Departamento Técnico de Investigación (Universidad de Chile. Proyecto 2944) y CONICYT (Proyecto de Enlace 1988).

A.M. Atria agradece a Fundación Andes el financiamiento recibido.

BIBLIOGRAFIA

1. H. Kroll. *J. A. Chem. Soc.* 74, 2036 (1952).
2. R.W. Hay. "Metal Ions in Biological Systems" Ed. Helmut Sigel, Vol. 5, 1976, Marcel Dekker, Inc.
3. E.G. Jager. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 364, 177 (1969).
4. A. Werner. "New Ideas on Inorganic Chemistry" 201, 1911, Longmans & Green, New York.
5. T.R. Harkins, H. Freiser. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1143 (1976).
6. E. Spodine, A.M. Atria, P. Meza. *Trans. Met. Chem.* 11, 205 (1986).
7. F.L. Urbach, N. Knopp, A. Zuberbühler. *Helv. Chim. Acta* 61, 1097 (1978).
8. J. Manzur, Libro de Resúmenes "Primer Simposio de Química Inorgánica" 152 (1985).
9. R.T. Morrison, R.N. Boyd, "Química Orgánica", Fondo Educativo Interamericano (1976).
10. E. Leetle, L. Marion. *Can. J. Chem.* 30, 563 (1952).
11. A. Weissberger. "Techniques of Organic Chemistry". Interscience Publishers, 7 (1965).
12. K. Nakamoto, P.J. Mc Carthy, "Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds". Ed. Wiley, New York, N.Y. (1968).
13. A.F. Ghiron, R.K. Murmann, E.O. Schlemper. *Inorg. Chem.* 24, 3271 (1985).
14. J.G. Martin, S.C. Cummings. *Inorg. Chem.* 12, 1477 (1973).
15. M.T. Garland, J. Manzur, E. Spodine, A.M. Atria, M. Vera, L. Toupet, *Acta Cryst.* (enviado a publicación).
16. A.B.P. Lever. "Inorganic Electronic Spectroscopy". Elsevier, Amsterdam (1984).