

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE UN COMPLEJO TERNARIO DE Co(II) CON SULFADIAZINA Y 2,2' BIPIRIDINA COMO LIGANDOS.

C. Villa-Pérez^a, G. Echeverría^b, L.S. Villata^c, M.C. González^c, D.B. Soria^a.

^aCEQUINOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 47 y 115 (1900) La Plata, Buenos Aires, Argentina. cvillapp@gmail.com

^bIPLP, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 49 y 115 (1900) La Plata, Buenos Aires, Argentina.

^cINIFTA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Dg 113 y 64 (1900) La Plata, Buenos Aires, Argentina.

INTRODUCCIÓN

Las sulfonamidas y sus complejos metálicos son muy utilizados en un amplio rango de antibióticos sintéticos. Algunos son medicamentos de venta libre y ampliamente utilizados en la cría de ganado, por lo que su eliminación puede impactar fuertemente en el ecosistema, alterando el normal desarrollo de los microorganismos y originando eventualmente, resistencia a antibióticos [1]. La sulfadiazina pertenece a un grupo de medicamentos que inhiben el crecimiento bacteriano al detener la producción de ácido fólico dentro de la célula, y se utiliza generalmente para tratar infecciones del tracto urinario y de la piel. Por otra parte, la absorción de luz en el UV (280-400 nm) por las sulfonamidas puede conducir a la generación de compuestos fototóxicos y/o a la pérdida de actividad farmacológica debido a su transformación fotoquímica y formación de especies reactivas del oxígeno (ROS) tales como el anión superóxido, radical hidroxilo y el oxígeno molecular singulete [2]. Estudios fotoquímicos con sulfametazina y sulfapiridina, con similitudes estructurales, demostraron que el comportamiento fotoquímico difiere significativamente entre ellas, sugiriendo que es necesario el estudio individual y en particular, cuando se encuentran coordinadas a metales. Es por ello, que en este trabajo se plantea la síntesis y caracterización de un complejo ternario de cobalto con sulfadiazina (SDZ) y 2,2' bipiridina (Bipy) como ligandos, en vista a su posterior evaluación fotoquímica y biológica.

METODOLOGÍA

Síntesis del complejo: El complejo se obtuvo a partir de soluciones etanólicas de Sulfadiazina de sodio, 2,2'-Bipiridina y CoCl_2 en relación estequiométrica 1:1:1. Por lenta evaporación de la solución, se obtuvieron monocristales adecuados para poder determinar su estructura por DRX. Los resultados del análisis elemental, C: 50.59%, H: 3.61%, N: 19.51% y S: 8.846%, concuerdan con la fórmula $(\text{CoC}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_2)$ (calculado C: 50.49%, H: 3.67%, N: 19.63% y S: 8.97%)

Caracterización: FTIR (Bruker EQUINOX 55), UV-Vis (Hewlett-Packard 8452-A), emisión (PerkinElmer LS 50B) y TG (Shimadzu TGA-50).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El complejo cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial P_{-1} con $a=10.2816(5)\text{\AA}$, $b=12.4014(6)\text{\AA}$, $c=12.8770(6)\text{\AA}$, $\alpha=75.501(4)^\circ$, $\beta=82.309(4)^\circ$, $\gamma=73.517(4)^\circ$, $V=1520\text{\AA}^3$ y $Z=2$ moléculas por celda unidad. El átomo de Co(II) está rodeado por 6 átomos de Nitrógeno (4 provenientes de 2 moléculas de SDZ y 2 que pertenecen a la Bipy), dando lugar a una geometría octaédrica altamente distorsionada.

La estructura presenta diferentes tipos de interacciones por puentes de hidrógeno, una de ellas, formada por los hidrógenos del grupo NH_2 y el nitrógeno del grupo piridilo (2.246\AA) y la otra, por el mismo grupo NH_2 y el oxígeno del grupo SO_2 (2.250\AA).

En la Figura 1 se presenta la estructura cristalina del complejo y en la Tabla 1 las distancias, enlaces y torsiones más significativas.

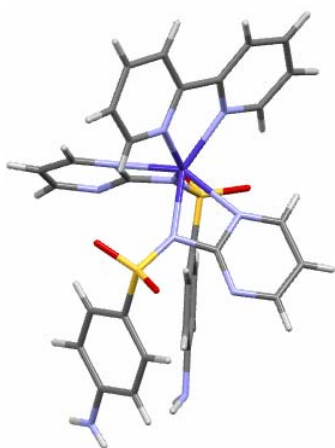


Figura 1. Estructura cristalina del complejo $\text{Co(SDZ)}_2\text{Bipy}$.

Tabla 1. Distancias y Ángulos de enlace.

Distancias	
$\text{Co-N}_{\text{sulf}}$	2.200\AA
$\text{Co-N}_{\text{piridilo}}$	2.150\AA
$\text{Co-N}_{\text{Bipy}}$	2.125\AA
S-N	1.598\AA
Ángulos	
$\text{N}_{\text{sulf}}\text{-Co-N}_{\text{piridilo}}$	61.24°
$\text{N}_{\text{Bipy}}\text{-Co-N}_{\text{Bipy}}$	76.33°
$\text{N}_{\text{sulf}}\text{-S-C}$	108.09°
Torsión	
$\text{N}_{\text{Bipy}}\text{-(C}_{\text{Bipy}})_2\text{-N}_{\text{Bipy}}$	15.32°

El espectro UV-Vis del complejo medido en DMSO, presenta una banda de absorción asociada con las transiciones d-d del metal centrada en 483nm , ausente en el espectro de los ligandos. Por otra parte, el espectro de emisión obtenido excitando con luz de 290nm , presenta una banda centrada en 419nm . Considerando que los ligandos libres SDZ y Bipy emiten a 418nm y 323nm , respectivamente, la emisión del complejo puede estar asociada a procesos de emisión intraligando de la SDZ.

En el espectro FTIR, se observa que la banda a 3425cm^{-1} asociada al estiramiento NH en el ligando libre, sufre un desdoblamiento al complejarse, lo que podría atribuirse a la formación de puentes de hidrógeno. Además se observan desdoblamientos en las bandas correspondientes a los modos vibracionales del grupo SO_2 , sugiriendo la presencia de grupos inequivalentes. El desplazamiento a mayor frecuencia de la vibración asociada al enlace S-N, respecto al ligando libre, sugiere además del acortamiento de este enlace, que el grupo sulfonamido coordina al metal a través del átomo de Nitrógeno. En el espectro del complejo, además de las bandas debidas a los ligandos, se observa la presencia de otras nuevas, en la zona de bajas frecuencias atribuidas a los modos de estiramiento Co-N.

El estudio termogravimétrico del complejo muestra su estabilidad hasta 280°C, completándose su descomposición alrededor de 600°C.

CONCLUSIONES

Se ha logrado obtener un complejo ternario de Co(II) con Sulfadiazina y 2,2' Bipyridina como ligandos. Los datos obtenidos con la ayuda de la espectroscopía UV-Vis y FTIR, están de acuerdo con la información obtenida mediante la difracción de rayos X. La estructura cristalina se estabiliza mediante interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrógeno.

REFERENCIAS

- [1] F. Vargas, V. Mendez, J. Rojas, J. Sequera, G. Raile, and M. Velasques, "Phototoxicity induced By 1O2 generation during the photodegradation of some diuretic drugs.No Title," *M. Toxic. Subst. Mech.*, vol. 18, 53, 1999.
- [2] X. Peng, Z. Wang, W. Kuang, J. Tan, and K. Li, "A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China.," *Sci. Total Environ.*, vol. 371, 314, 2006.