

## LIGANDO POLIFUNCIONAL (SNO) DERIVADO DEL TIOFENO. ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCÓPICO.

María R. Rodríguez<sup>1</sup>, Julián Del Pla<sup>1</sup>, Gustavo A. Echeverría<sup>2</sup>, Oscar E. Piro<sup>2</sup>, Beatriz S. Parajón Costa<sup>1</sup>, Ana C. González Baró<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CEQUINOR-CONICET-CCT-La Plata-UNLP; <sup>2</sup> Dpto. de Física-FCE-UNLP e IFLP-CONICET-CCT-La Plata.

mariarosar@quimica.unlp.edu.ar, cc 962 (1900) La Plata.

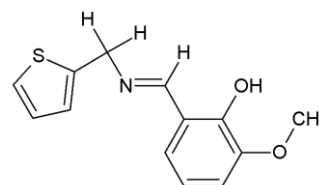
### INTRODUCCIÓN

Las aminas primarias y amino-derivados conteniendo grupos polifuncionales están ampliamente distribuidos entre los productos naturales y los compuestos sintéticos con actividad biológica. La condensación de aminas primarias con compuestos carbonílicos conduce a la síntesis de bases de Schiff por formación del grupo imina o azometina. Esta familia de compuestos presenta numerosos aspectos de interés. Se emplean como pigmentos, catalizadores, intermediarios en síntesis orgánica y estabilizantes de polímeros. Han demostrado gran variedad de propiedades biológicas (antifúngica, antibacteriana, antimalárica, antiproliferativa, antiviral y antipirética) en las que la presencia del grupo imina ha demostrado ser crítica [1].

Para el caso particular de bases de Schiff que incluyen derivados de heterociclos conteniendo azufre, se ha evaluado la capacidad bacteriostática obteniendo interesantes resultados [2]. En especial, las bases de Schiff derivadas de 2-hidroxialdehídos han sido caracterizadas como “molecular switches” debido a la tautomería ceto-enólica que presentan, tanto en solución como en estado sólido [3].

El interés de la química de coordinación de los metales de transición con este tipo de ligandos, radica en que puede inducir la quiralidad del sustrato, modificando la distribución electrónica sobre el metal y aumentando la solubilidad y estabilidad tanto para la catálisis homogénea como la heterogénea [4]. Así, los complejos metálicos han sido ampliamente estudiados debido a su aplicación en diversos campos incluyendo actividad biológica, magnetoquímica, óptica no-lineal, fotofísica, catálisis química de los materiales, etc [5].

En este trabajo se presenta la síntesis y el estudio estructural, espectroscópico y teórico del compuesto 2-methoxy-6-((E)-[(thiophen-2-ylmethyl)imino]methyl)phenol, una base de Schiff derivada de amina primaria conteniendo el heterociclo tiofeno.



### METODOLOGÍA

**Síntesis:** El compuesto se obtuvo a partir de soluciones en metanol de o-HVa (o-vanillín, 2-hidroxi,3-metoxibenzaldehído) y TPNH<sub>2</sub> (2-tiofenmetilamina), con agitación y calentamiento suave. Se purificó por recristalización en etanol, obteniéndose cristales anaranjados. Análisis químico calculado (obtenido) para. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S C 63,13% (62,66); H 5,30% (5,54); N 5,66% (5,97).

**Estructura cristalina:** Las medidas de difracción de rayos-X se realizaron con un difractómetro Oxford Xcalibur Gemini, Eos CCD (radiación CuK $\alpha$   $\lambda$ =1.54178 Å). La colección y reducción de datos fue realizada con CrysAlisPro [6]. La estructura fue

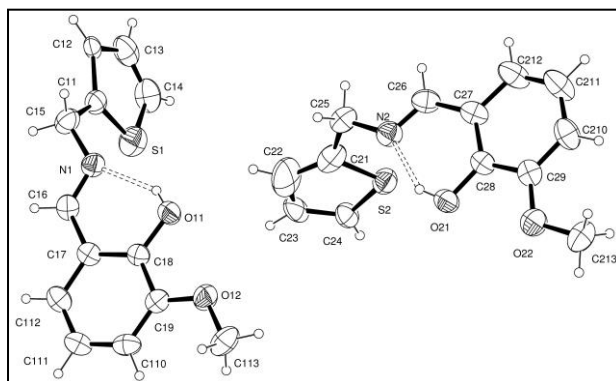
resuelta utilizando SHELXT [7] y refinada con y SHELXL del paquete de programas SHELX [8].

**Espectroscopía:** Los espectros de IR de los sólidos (pastillas de KBr) se registraron en un espectrofotómetro FTIR Bruker EQUINOX 55. Los espectros de absorción electrónica en etanol, metanol y dimetilsulfóxido se registraron con un espectrofotómetro Termo-Nicolet 6700, utilizando celdas de cuarzo de 10 mm de camino óptico. Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , en solución de  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , fueron medidos en un espectrofotómetro Bruker Advance II 500 MHz.

**Cálculos:** La optimización de la geometría, partiendo de la estructura resuelta por difracción de rayos-X, y el cálculo del espectro IR se realizaron por DFT al nivel B3LYP/def2-TZVPP de teoría. El espectro de absorción UV-visible se calculó agregando funciones difusas a los átomos pesados. Se empleó el paquete de programas ORCA [9].

## RESULTADOS

El estudio por difracción de rayos-X indica que el compuesto cristaliza en el grupo espacial  $P2_1/n$ , del sistema monoclinico, con ocho moléculas por celda unidad. La estructura muestra dos moléculas por unidad asimétrica, una de las cuales presenta desorden rotacional en el heterociclo. En la figura se muestra un dibujo ORTEP [10] del compuesto, indicando los puentes de hidrógeno intramoleculares en línea de puntos.



El espectro FTIR del compuesto *o*-VaTPNH<sub>2</sub> fue analizado en comparación con los correspondientes espectros de los precursores, *o*-HVa y TPNH<sub>2</sub> y asignado con la ayuda de los cálculos computacionales. Los modos característicos de los grupos funcionales del compuesto fueron identificados en las regiones esperadas. La banda intensa en el espectro de *o*-HVa a 1645 cm<sup>-1</sup> correspondiente a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del aldehído desaparece, dando lugar a otra a 1630 cm<sup>-1</sup>, asignada a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  característico de la formación de la imina. Asimismo, desaparecen las señales asignadas a los modos del grupo  $-\text{NH}_2$  de TPNH<sub>2</sub>.

Los espectros de RMN ( $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ ) muestran las señales esperadas para el anillo bencénico y el heterociclo. Pudieron asignarse las señales de  $^{13}\text{C}$  características de los grupos  $\text{C}=\text{N}$  ( $\delta$ :167,25) y  $\text{O}-\text{CH}_3$  ( $\delta$ :56,71). En el espectro de  $^1\text{H}$  se identificaron las señales de los diferentes grupos funcionales a valores de  $\delta$  concordantes con datos reportados.

Los espectros electrónicos se analizaron en comparación con los correspondientes a los precursores. Los resultados en MeOH y EtOH son semejantes y muestran algunas diferencias con el obtenido en solución de DMSO, que pueden atribuirse al efecto del

solvente sobre el equilibrio de tautomerización. En todos los casos se observa un máximo de absorción en 265 nm y otro menos intenso en 330 nm, aproximadamente. La banda de mayor intensidad a 222 nm, visible sólo en las soluciones alcohólicas, queda ubicada dentro de la región de absorción del solvente para DMSO.

## CONCLUSIONES

La condensación de TPNH<sub>2</sub> con *o*-HVa conduce a la formación de una base de Schiff estable y con buen rendimiento de síntesis.

El análisis espectroscópico permite individualizar las señales propias de los diferentes anillos y grupos funcionales.

El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, con ciertas peculiaridades estructurales, presentando interacciones de puente de hidrógeno intra- e inter-moleculares.

La presencia del grupo donador NSO hace de este compuesto un ligando polifuncional de gran versatilidad en la formación de complejos metálicos, como lo han demostrado ensayos preliminares en nuestro laboratorio.

## REFERENCIAS:

- [1] C.M.da Silva et al. J.Adv.Res. 2 (2011) 1.
- [2] P.Vicini et al. Bioorg.Med.Chem. 11 (2003) 4785.
- [3] S.Hisaindee et al. J.Chem. 8 (2015) 828.
- [4] A.Golcu et al. Inorg.Chim.Acta 358 (2005) 1785.
- [5] G.Grivani et al. Inorg.Chem.Comm. 18 (2012) 15.
- [6] CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd. version 1.171.33.48 (release 15-09-2009 CrysAlis171.NET).
- [7] G.M.Sheldrick, Acta Crystallogr. A71 (2015) 3.
- [8] G.M.Sheldrick, Acta Crystallogr. A64 (2008) 112.
- [9] F.Neese, WIREs Comput Mol Sci. 2 (2012) 73.
- [10] C K.Johnson, ORTEP. Report ORNL-5138, Oak Ridge, TN, 1976.