

# OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTRUCTURA DE UNA BASE DE SCHIFF DERIVADA DE 2-AMINOTIOFENOL Y *o*-VANILLÍN CON PUENTE DISULFURO

<sup>1,2</sup>Verónica Ferraresi-Curotto, <sup>3</sup>Gustavo A. Echeverría, <sup>3</sup>Oscar E. Piro,  
<sup>1</sup>Reinaldo Pis-Diez, <sup>1\*</sup>Ana C. González-Baró

<sup>1</sup>CEQUINOR (CONICET, UNLP), CC 962, B1900AVV, La Plata, Argentina.

<sup>2</sup>Depto. de Química, FACEyN-UNCa, Av. Belgrano 300, K4700AAP Catamarca, Argentina.

<sup>3</sup>IFLP (CONICET, UNLP), CC 67, B1900AVV, La Plata, Argentina.

\*[agb@quimica.unlp.edu.ar](mailto:agb@quimica.unlp.edu.ar)

## Introducción

Un gran número de bases de Schiff que contienen grupos donores ONS, así como muchos de sus complejos metálicos, han sido estudiados por sus interesantes propiedades tales como su habilidad para unirse de manera reversible al oxígeno, su actividad catalítica en la hidrogenación de olefinas, la transferencia de un grupo amino y la capacidad de formar complejos estables con algunos metales tóxicos [1]. De acuerdo con Soliman y coautores, por condensación de 2-aminotiofenol y *o*-vanillín (3-metoxi-acetaldehído) se obtiene 3-metoxisaliciliden-2-aminotiofenol [1-3]. Los principales objetivos de este trabajo son la síntesis y caracterización del compuesto con el fin de utilizarlo como ligando polifuncional en compuestos de coordinación de metales de transición, en especial cobre y vanadio. La caracterización del mismo se llevó a cabo mediante la determinación de su estructura cristalina y el análisis de sus propiedades espectroscópicas mediante técnicas de infrarrojo, Raman y UV-visible, tanto de manera experimental como con herramientas de química computacional. Se pretende de esta manera lograr una mejor comprensión de los mecanismos de interacción con el centro metálico en complejos con potencial interés biológico y/o farmacológico.

## Metodología

Parte experimental.

A partir de la mezcla de soluciones en metanol absoluto (Merck) conteniendo cantidades equimolares de 2-aminotiofenol (Aldrich) y *o*-vanillín (Aldrich) se obtuvo una solución anaranjada que fue llevada a reflujo por 2 horas, en la cual se formaron los cristales color anaranjado de la base de Schiff, al suspender el calentamiento. Se determinó la estructura cristalina mediante difracción de rayos X y se registraron los espectros infrarrojo, Raman y UV-visible.

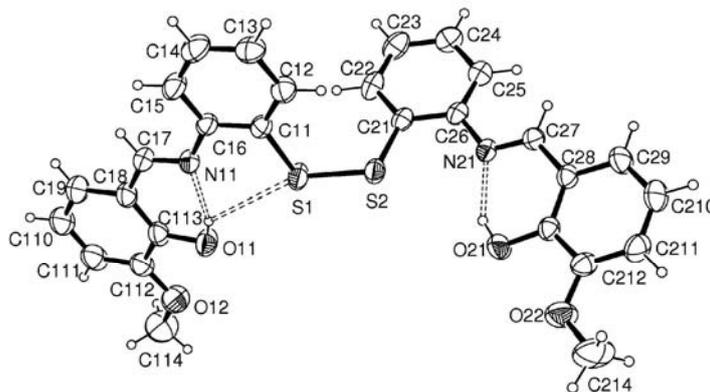
Métodos computacionales.

El espacio conformacional de la molécula fue investigado usando dinámica molecular en el ensamble NVT con el método semiempírico AM1 como campo de fuerzas [4]. Al finalizar la simulación resultaron una serie de geometrías que fueron optimizadas con el método AM1. Las geometrías obtenidas por el procedimiento anterior fueron luego reoptimizadas usando el funcional híbrido meta-GGA de intercambio y correlación M06-2X [5] con un conjunto de bases 6-311+G(d,p) [6]. Las frecuencias de los modos de vibración normales se obtuvieron con el mismo nivel de teoría. Las transiciones electrónicas fueron calculadas mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo e incorporando efecto solvente mediante un método implícito.

Todos los cálculos DFT fueron realizados con el programa GAMESS [7]

## Resultados

La estructura cristalina fue resuelta por métodos de difracción de rayos-X. La sustancia cristaliza en el grupo espacial triclinico P1 con  $a = 10.6819(6)$ ,  $b = 12.2977(5)$ ,  $c = 19.970(1)$  Å,  $\alpha = 86.436(4)^\circ$ ,  $\beta = 88.585(4)^\circ$ ,  $\gamma = 82.399(4)^\circ$ , y  $Z = 4$  moléculas por celda unidad. El sólido revela una especie dimérica, disulfuro de bis(3-metoxisaliciliden-2-aminothiofenil), que se diferencia de la base de Schiff 3-metoxisaliciliden-2-amino-tiofenol propuesta por Soliman y colaboradores.



Existen dos moléculas independientes (muy parecidas entre sí) por unidad asimétrica, resultantes de la dimerización de los monómeros 3-metoxisaliciliden-2-aminothiofenol mediante un enlace S-S.

Dentro de cada dímero, los monómeros unidos muestran diferencias significativas en sus conformaciones. La figura muestra la estructura molecular de uno de los dímeros y los puentes de hidrógeno  $\text{OH}\cdots\text{N}$  y  $\text{OH}\cdots\text{S}$  que lo estabiliza.

Se realizó un análisis completo y detallado de los espectros vibracionales (IR y Raman)

IR	Raman	Asignación
1610 f	1612 mf	$\nu\text{C}=\text{N}$
1276 m	1288 d	$\nu\text{C}-\text{N}$
	1272 d	
1252 mf	1253 md	$\nu\text{Ar}-\text{OCH}_3 + \delta\text{CH}$
1194 m	1196 m	$\delta\text{CH} + \rho_r\text{CH}_3$
969 m	977 d	$\delta\text{anillo} + \nu\text{C}-\text{O}(\text{O}-\text{CH}_3)$
856 d	863 md	$\gamma\text{OH}$
737 f	737 md	$\delta\text{anillo} + \delta\text{CH} + \delta(\text{Ar}-\text{OCH}_3)$
685 h	685 md	
547m-d	538 md	$\nu\text{SS}$
453 d	457 d	$\nu\text{CS}$

del sólido. Las asignaciones se realizaron en base a los datos espectroscópicos de o-vanillín y 2-aminothiofenol y con ayuda de las frecuencias calculadas mediante métodos de química cuántica.

Las bandas más significativas se detallan en la tabla, indicando el número de ondas en  $\text{cm}^{-1}$  y las intensidades con el código mf: muy fuerte f: fuerte, m: media, d: débil; md: muy débil; h: hombro.

El espectro electrónico obtenido en solución etanólica muestra una fuerte absorción en la zona comprendida entre 200 y 350 nm, con máximos bien definidos y de gran intensidad a 204 nm y 222 nm y una serie de bandas menos resueltas con máximos entre 268 y 344 nm. Los cálculos de las propiedades electrónicas de la molécula permitieron asignar las transiciones y determinar los OMs involucrados.

## Conclusiones

La condensación de o-vanillin (3-metoxiacetaldehído) y 2-aminothiofenol, en las presentes condiciones experimentales, conduce a la formación de una base de Schiff conteniendo un puente disulfuro.

La ausencia de la banda correspondiente al estiramiento S-H en el espectro IR está de acuerdo con la dimerización a través de dichos grupos de cada monómero para formar el enlace S-S.

La estructura experimental muestra la existencia de dos dímeros cristalográficamente independientes pero cercanamente relacionados entre sí, cada uno de los cuales está integrado por dos monómeros de conformaciones apreciablemente diferentes entre sí,

estabilizados por puentes de hidrógeno intramoleculares.

El compuesto muestra variedad de posibles sitios de coordinación para iones metálicos, resultando así un buen candidato como ligando polifuncional y como agente binucleante de tales iones.

### Referencias

- [1] A. A. Soliman , W. Linert, *Thermochimica Acta* 338 (1999) 67.
- [2] A. A. Soliman, *Spectrochimica Acta Part A* 53 (1997) 509.
- [3] A. A. Soliman , G. G. Mohamed, *Thermochimica Acta* 421 (2004) 151.
- [4] M. J. S. Dewar et al., *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [5] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215; Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 157.
- [6] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650; M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3265.
- [7] M. W. Schmidt et al., *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347; M. S. Gordon, M. W. Schmidt, en "Theory and Applications of Computational Chemistry, the first forty years", Elsevier, Amsterdam, 2005.