

## ESTUDIOS ESTRUCTURALES SOBRE UN NOVEDOSO POLIMERO OBTENIDO A PARTIR DE 4-HIDROXICUMARINA

Hugo Garro\*; Sebastián Larrégola; Elena Brusau; Carlos Pungitore y Carlos Tonn

INTEQUI-CONICET, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco y Pedernera, CP: 5700, San Luis, Argentina. Fax: +54 2652 422644. e-mail: [hugocanaya@yahoo.com.ar](mailto:hugocanaya@yahoo.com.ar)

### Introducción.

Cumarina (2H-1-benzopiran-2-ona) es un compuesto natural ampliamente difundido como metabolito secundario de plantas. Las cumarinas presentan un anillo aromático fusionado a un sistema  $\delta$ -lactona. La presencia de grupos funcionales oxigenados en el anillo aromático es muy frecuente y, en algunos casos, sobre C-4 en la porción  $\delta$ -lactona. Para este grupo de productos naturales se informan diferentes actividades biológicas, tales como acción antibacteriana, antifúngica, antiviral (anti-VIH) y en algunos casos, anticoagulante [1-5].

No hemos encontrado trabajos que se centren en la incorporación de fragmentos asociados a cumarinas en cadenas poliméricas. Para poder determinar la presencia de estos fragmentos, así como la composición completa de materiales poliméricos, se pueden emplear diversas técnicas como espectrometría de masas MALDI-ToF, RMN y espectroscopía infrarroja. Adicionalmente, el comportamiento térmico de una muestra puede determinarse mediante análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD) [6-10].

El *objetivo* de esta presentación es informar la estructura de un novedoso material consistente en cadenas oligoméricas con repeticiones de 40 unidades de masa que presentan un motivo de 4-hidroxycumarina en un extremo, sintetizado y estudiado mediante EM MALDI-ToF, IR y DRX. Finalmente, su estabilidad térmica fue evaluada mediante ATG y ATD. La síntesis de estos nuevos materiales se realizó empleando cumarinas comerciales como sustrato, y acetona como solvente. Las condiciones de reacción incluyeron reflujo durante 48hs ya sea en presencia de  $H_2SO_4$ , HCl o  $Me_2SO_4$  como se describe en un trabajo presentado en la siguiente referencia [11].

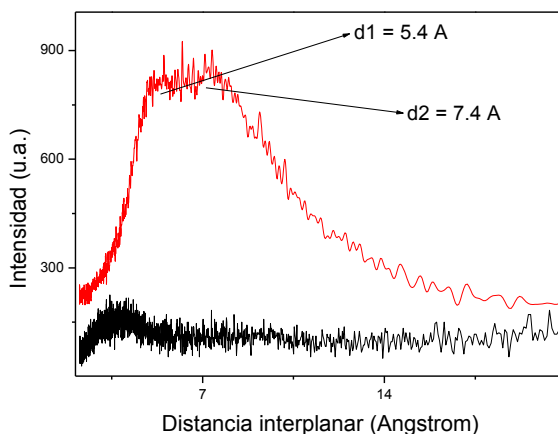
### Metodología.

Los estudios de difracción de rayos X fueron realizados empleando un difractómetro Rigaku D-Max-III C con radiación de  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) y filtro de níquel, en el rango angular de  $2^\circ < 2\theta < 40^\circ$ . Los espectros FT-IR fueron registrados con un espectrómetro Nicolet PROTÉGÉ 460 en el rango de  $4000 - 225 \text{ cm}^{-1}$ , con 64 barridos y una resolución espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , usando la técnica de la pastilla de KBr. Los datos de análisis térmicos fueron colectados en analizadores térmicos Shimadzu TGA-51 y DTA-50, con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde temperatura ambiente hasta  $900^\circ\text{C}$  con flujo de aire a  $50 \text{ mL}/\text{min}$ .

### Resultados y Discusión.

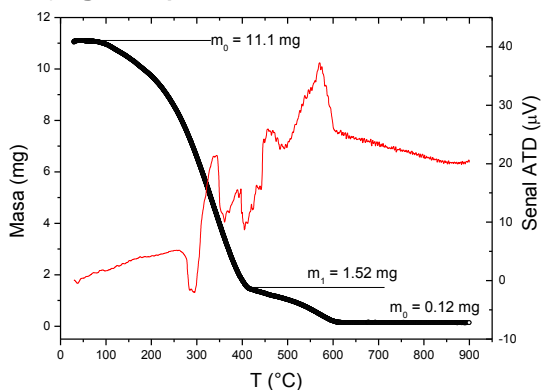
Para lograr una aproximación sobre la estructura macromolecular de este material se realizó un estudio de difracción de Rayos X, para lo cual se depositó el compuesto sobre el portamuestras y se mantuvo en posición horizontal durante dos horas para favorecer el posible ordenamiento del mismo. En la **figura 1** se muestra el patrón de difracción obtenido para el compuesto en cuestión (rojo), acompañado por un ensayo blanco del portamuestras (negro). Puede observarse la existencia de un pico ancho, con varios

máximos, en la región angular de  $3^\circ < 2\theta < 30^\circ$  con un ancho a media altura de aproximadamente  $6 \text{ \AA}$ , sugiriendo la presencia de un sistema con un bajo grado de ordenamiento. Específicamente, pueden observarse dos máximos centrados a distancias interplanares  $d_1 = 5.4 \text{ \AA}$  y  $d_2 = 7.4 \text{ \AA}$ , indicando la existencia de un ordenamiento parcial a largo alcance que podría estar relacionado al establecimiento de un arreglo entre los planos formados por las colas (o cadenas) terminales de la unidad monomérica. Sin embargo, se requerirá de experimentos adicionales para lograr establecer exactamente la causa de dicho comportamiento particular.

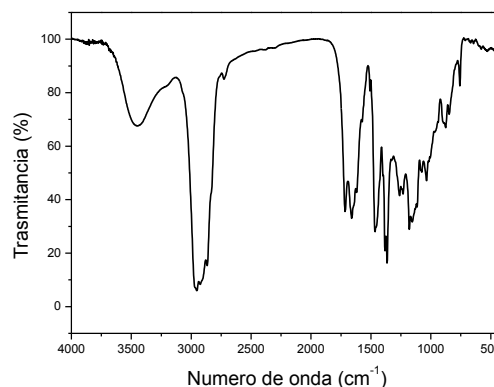


**Figura 1.** Patrón de difracción de rayos X.

El material es térmicamente estable hasta  $\sim 80^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual comienza su descomposición que se completa a los  $\sim 600^\circ\text{C}$  ( $\Delta m = 99.4\%$ ). La curva ATD presenta una sucesión compleja de eventos acompañando las respectivas pérdidas de masa. A  $\sim 290^\circ\text{C}$  se observa una señal endotérmica, típica de la ruptura de sistemas conjugados. (**Figura 2**)

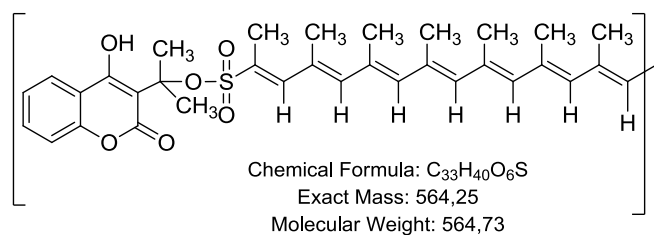


**Figura 2.** Curvas ATG (negro) y ATD (rojo)



**Figura 3.** Espectro IR

Finalmente, la espectroscopía IR permitió identificar la presencia de los grupos hidroxilo y carbonilo del sistema  $\delta$ - lactona- $\alpha,\beta$ -insaturado de 4-hidroximarina, como también las bandas asociadas al grupo sulfito y las cadenas poliméricas (**Figura 3**) del siguiente material (**Figura 4**):



**Figura 4.** Estructura propuesta para el polímero

## Referencias.

- [1] G. Feuer. Progress in Medicinal Chemistry, Ed. G.P. Ellis y G. B. West, Vol. 10 (1974) pp. 85-158. North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- [2] B. G. Lake. Assessment Review Food and Chemical Toxicology 37 (1999) 423-453.
- [3] S. Sardari, Y. Mori, K. Horita, R. G. Micetich, S. Nishibe y M. Daneshtalab. Bioorganic & Medicinal Chemistry 7 (1999) 1933-1940.
- [4] Y. Tadaa, Y. Shikishimaa, Y. Takaishia, H. Shibataa, T. Higutia, G. Hondab, M. Itob, Y. Takedac, O. K. Kodzhimatovd, O. Ashurmetovd, Y. Ohmotoe. Phytochemistry 59 (2002) 649-654.
- [5] N. Lubenow, T. E. Warkentin, A. Greinacher, A. Wessel, D. Sloane, E. L. Krahn, H. N. Magnani. Thrombosis Research (2006) 117, 507-515
- [6] G. Montaudo, F. Samperi, M. S. Montaudo. Prog. Polym. Sci. 31 (2006) 277-357.
- [7] W. Porzio, G. Scavia, L. Barba, G. Arrighetti y S. Milita. European Polymer Journal 47 (2011) 273-283.
- [8] M. Canetti, F. Bertini. European Polymer Journal 46 (2010) 270-276.
- [9] T. Chen y D.M. Oakley Thermochimica Acta 24X (1995) 229-244.
- [10] B. H. Stuart. Polymer Analysis, Ed. John Wiley & Sons, UK, 2002.
- [11] H. Garro *et al.* XVIII SIMPOSIO NACIONAL DE QUÍMICA ORGÁNICA XVIII SINAQO (2011).