

# SÍNTESIS Y ESTUDIO ESTRUCTURAL, ESPECTROSCÓPICO Y TÉRMICO DE UN COMPLEJO TERNARIO DE COBALTO CON SULFOQUINOXALINA Y 2,2'-BIPIRIMIDINA COMO LIGANDOS.

G. Camí<sup>a</sup>, G.Echeverría<sup>b</sup>, M.E. Chacón Villalba<sup>c</sup>, J.Seco Botana<sup>d</sup> y D. B. Soria<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Área de Química General e Inorgánica, Departamento de Química, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco y Pedernera, 5700 - San Luis, Argentina.

<sup>b</sup>IFLP-LANADI, Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

<sup>c</sup>CEQUINOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 47 y 115 (1900) La Plata. e-mail: [soria@quimica.unlp.edu.ar](mailto:soria@quimica.unlp.edu.ar)

<sup>d</sup>Grupo de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Apartado 1072, 20080-San Sebastian, España

## INTRODUCCIÓN

Es conocido el hecho que la Química de coordinación de las sulfonamidas y sus derivados presenta considerable interés especialmente por su actividad farmacológica. Estas sustancias han demostrado poseer numerosas propiedades y tal vez una de las más importantes es la de comportarse como sustancias inhibitoras de la proliferación celular y por ello útiles en tratamientos tumorales<sup>1</sup>.

Por tal razón, resulta conveniente estudiar las propiedades fisicoquímicas, teóricas y biológicas, no sólo de las moléculas aisladas sino también de los complejos metálicos, para profundizar en los mecanismos de acción. Los complejos binarios de sulfoquinoxalina han sido sustancias poco estudiadas y los complejos ternarios lo han sido menos aún. Estos últimos complejos resultan atractivos de estudiar puesto que la entrada de un ligando auxiliar condiciona la conformación del ligando quelante por interacciones intra- y/o inter- moleculares. Esto se manifiesta especialmente en ligandos de tipo N-heterociclístico dador o análogo.

En el presente trabajo se presenta la síntesis de un complejo ternario de Co(II) con sulfoquinoxalina (SQX, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S) y 2,2'-bipirimidina (Bpym, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>) como ligandos y el estudio de sus propiedades espectroscópicas y estructurales en vista a su posterior evaluación biológica. El interés en utilizar la sustancia aromática, 2,2'-bipirimidina como ligando auxiliar, se debe a que éste puede actuar tanto como ligando bidentado coordinado a un solo átomo como ligando puente entre dos átomos metálicos diferentes.

## METODOLOGÍA

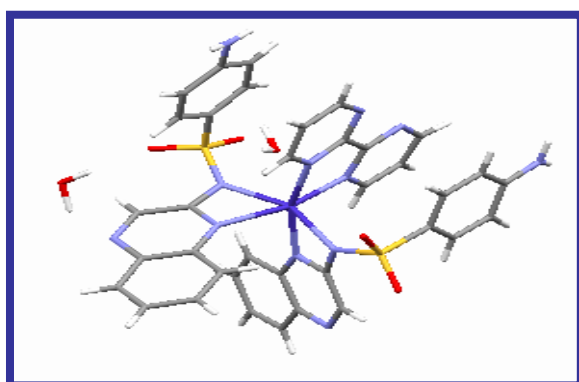
**Síntesis del complejo:** El complejo fue preparado a partir de una mezcla de soluciones etanólicas de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, sulfoquinoxalina de sodio y 2,2'-Bipirimidina en relación estequiométrica 1:1:1.

**Espectroscopía:** Los espectros FTIR de las muestras, se registraron en un espectrofotómetro FTIR Bruker EQUINOX 55. Los espectros Raman fueron medidos con el accesorio FRA 106 del equipo FTIR Bruker IF66 empleando la línea de excitación de 1064 nm del laser Nd:YAG. La estructura cristalina de la sustancia fue determinada con un difractómetro Enraf-Nonius CAD-4.

**Termogravimetría:** Los análisis térmicos TG-DT, se realizaron en un equipo Shimadzu TGA-50 y DTA-50H a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y una velocidad de flujo de 50 ml/min en atmósfera de nitrógeno.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La estructura cristalina del complejo resuelta por rayos X indica que la sustancia pertenece al sistema triclinico, grupos espacial  $P_{-1}$ , con un centro de inversión y con dos moléculas no equivalentes por unidad asimétrica, ubicadas en posiciones generales. Los parámetros de celdas son  $a=10.538 \text{ \AA}$ ,  $b=13.647 \text{ \AA}$   $c=13.841 \text{ \AA}$  y  $\alpha=95.058^\circ$ ,  $\beta=93.769^\circ$  y  $\gamma=93.750^\circ$ . La esfera de coordinación alrededor del Cobalto es un octaedro distorsionado formado por seis átomos de nitrógeno, provenientes de dos moléculas de sulfoquinoxalina y una de bipyrimidina. Los dos anillos sulfonamidos y la 2,2'-bipyrimidina presentan cada uno de ellos una conformación plana y se orientan en forma paralela con una corta distancia equidistante de  $3,4 \text{ \AA}$  entre ellos, dando lugar a interacciones  $\pi$ - $\pi$ . La Figura 1 muestra la estructura cristalina del complejo, en la que se puede apreciar la presencia de dos moléculas de agua de hidratación.

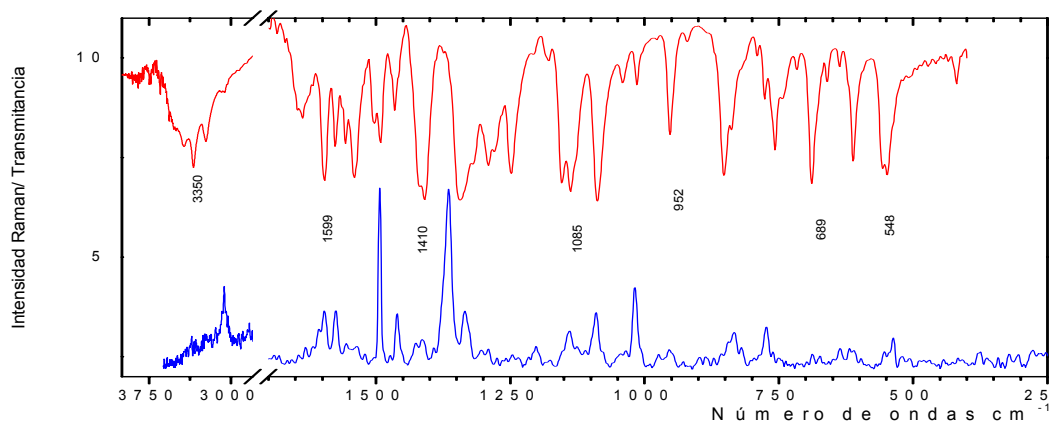


Distancias de enlace ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) más relevantes.

Co-N(Bpym)	2.104
Co-N(SQX)	2.171
S-N	1.604
S-O	1.439
N(Bpym)-Co-N(Bpym)	77.14
N(Bpym)-Co-N(SQX)	102.11
N(SQX1)-Co(1)-N(SQX2)	151.76

Figura1. Estructura cristalina del complejo.

Los espectros FTIR y Raman del complejo, se muestran en la Figura 2. La interpretación de los espectros y las asignaciones tentativas de las bandas se realizaron en base a datos obtenidos de la bibliografía y por comparación con aquellos obtenidos anteriormente<sup>2,3</sup>.



a) Espectro IR:  $\text{Co}(\text{sulfoquinoxalina})_2(2,2'\text{-bipyrimidina})$ .  
b) Espectro Raman:  $\text{Co}(\text{sulfoquinoxalina})_2(2,2'\text{-bipyrimidina})$ .

Figura 2. Espectros FTIR (rojo) y Raman del complejo (azul).

Las bandas correspondiente al estiramiento simétrico y antisimétrico del grupo  $\text{SO}_2$  en el ligando libre, se desplazan hacia número de ondas menores luego de la coordinación. Por otra parte, el estiramiento S-N, muestra un ligero desplazamiento,  $10 \text{ cm}^{-1}$ , hacia mayores frecuencias respecto al ligando libre indicando que el grupo

sulfonamido coordina al cobalto a través del nitrógeno. Cabe hacer notar que este desplazamiento de  $10\text{ cm}^{-1}$  no es tan marcado como en los complejos binarios estudiados previamente<sup>2,3</sup> ( $70\text{ cm}^{-1}$ ) debido posiblemente al mayor acortamiento del enlace S-N en estos últimos complejos ( $1.60$  vs  $1.44\text{ \AA}$ ). En la región de bajos números de ondas se observa una nueva banda a  $419\text{ cm}^{-1}$  de intensidad débil, la que puede ser asignada al modo de estiramiento Co-N.

En la Tabla 1, se presentan los números de ondas de los grupos más relevantes, tanto de la sulfoquinoxalina (SQX) como del complejo.

**Tabla 1. Números de ondas relevantes del ligando y complejo.**

Ligando SQX		Complejo		Asignación
FTIR	Raman	FTIR	Raman	
3510 s		3511 s		$\nu_a$ N-H
3472 s				$\nu_{as}$ N-H
3360 vs		3347 vs		$\nu_s$ N-H
1348 s	1381 vs	1344 vs	1335 m	$\nu_{as}$ SO <sub>2</sub>
1138 s		1126 s	1130 m	$\nu_s$ SO <sub>2</sub>
942 w		953 vs		$\nu$ S-N
559 s	556 w	556 vs	551 w	$\rho$ SO <sub>2</sub>
		419 w		Co-N

El comportamiento térmico del complejo mostró la inequivalencia de las dos moléculas de agua y que la descomposición se completa a los  $700\text{ }^\circ\text{C}$

## CONCLUSIONES

Se ha sintetizado un nuevo complejo ternario de Co(II) con sulfoquinoxalina y 2,2'-bipirimidina como ligandos. Mediante cristalografía de rayos X se determinó la estructura cristalina, permitiendo conocer la conformación que adoptan los dos ligandos. Los espectros FTIR y Raman han permitido confirmar la coordinación al metal a través de los nitrógenos de la sulfoquinoxalina y los nitrógenos del ligando 2,2'-bipirimidina.

## Referencias

1. Huang H., Pan X., Tan, N., Zeng, G., Ji, C. (2007) Eur. J. Med. Chem. 42, 365.
2. G. Camí, E. Chacón Villalba, Y. Di Santi, P. Colinas, G. Estiu, D.B. Soria, J. Mol. Struct. 995 (2011) 72.
3. G.E. Camí, P. Colinas, E. Chacón Villalba, G. Echeverria, G. Estiu and D.B. Soria: *en prensa*