

INFLUENCIA DE LAS INTERACCIONES INTRAMOLECULARES EN LA ESTABILIDAD CONFORMACIONAL EN EL AGENTE QUELANTE 1,3-TADAB

César A. Spedaletti^a, Esteban G. Vega-Hissi^{a,b}, Matias F. Andrada^a, Mario R. Estrada^a, Juan C. Garro Martinez^{a,b}

- a) Area de Qca-Fca, Facultad de Qca, Bioqca y Fcia, Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco 917, San Luis, 5700, Argentina.
- b) CCT-CONICET San Luis, Chacabuco 917, San Luis, 5700, Argentina.
Email: cspedale@unsl.edu.ar

Introducción

El compuesto 4-(2-tiazolilazo)-1,3-diaminobenceno, denominado 1,3-TADAB, es un conocido agente quelante. Este y otros azocompuestos orgánicos son usados en la determinación de metales de transición como Paladio, Platino, Cobalto y Rodio [1-5]. Estudios previos revelan que la configuración *cis* del enlace azo es imposible de encontrar por repulsión estérica entre los átomos y la única configuración posible para el grupo azo es la *trans* [2].

En este trabajo, se realizó un estudio *in silico* de la estructura electrónica molecular de *trans* 1,3-TADAB con el objetivo de contribuir al entendimiento del comportamiento químico-físico de este compuesto, particularmente en términos de su posible capacidad de quelación.

La optimización geométrica de este azocompuesto se llevó a cabo usando los niveles de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) y B3LYP/6-311++G(3df,2p)//B3LYP/6-311++G(d,p). Al mismo nivel de cálculo se analizó la influencia de las interacciones NBO donador-aceptor (uniones hidrógeno intramoleculares, interacciones anoméricas y deslocalizaciones hiperconjugativas) sobre la estabilidad de los diferentes conformeros del *trans*-1,3-TADAB. Todos los cálculos químico-computacionales se efectuaron utilizando el paquete de programas Gaussian 09 [6].

Resultados

El estudio realizado mediante una superficie de energía potencial (SEP) a nivel B3LYP/6-31+G(d) reveló la existencia de los cuatro conformeros mostrados en la **Figura 1**. Para llevar a cabo la SEP se definieron los siguientes diedros: $\theta_1=(C_5C_6-N_7N_8)$ y $\theta_2=(N_7N_8-C_9N_{10})$, los cuales fueron escaneados cada 15° realizando una libre optimización en cada uno de los 625 pasos.

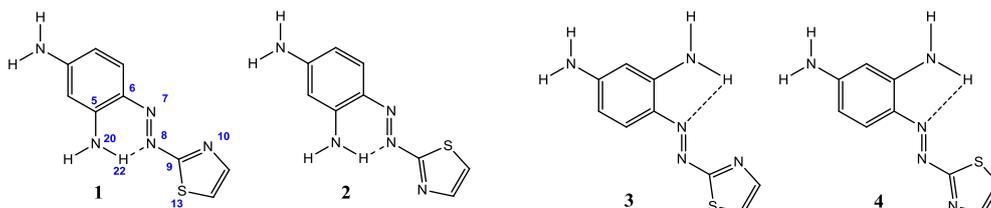


Figura 1: Conformeros estables de *trans* 1,3-TADAB.

Luego, cada uno de los conformeros fue optimizado con relajación completa de la geometría molecular. Los valores de los diedros (**Tabla 1**) indican que los cuatro conformeros presentan una estructura plana, dentro de la cual, debido a la extensión del sistema conjugado, están incluidos los sustituyentes -NH₂ del benceno.

En la **Tabla 1** se muestran también los valores efectivos de la energía de estabilización (ΔE^2) calculados a partir del estudio NBO. Las interacciones puente hidrógeno intramoleculares presentes en los conformeros **1** y **2**, permiten la formación de un anillo de seis miembros (a). Los valores de (ΔE^2) indican que esta interacción tiene más influencia sobre la estabilidad respecto de aquellas que favorecen la formación de un anillo de cinco miembros (b), como ocurre en los conformeros **3** y **4**, **Tabla 1**. Esto lleva a pensar que los conformeros **1** y **2** son más estables que los dos restantes. Sin embargo, el orden en la estabilidad conformacional a nivel B3LYP/6-311++G(3df,2p) es: **2** > **4** > **1** > **3** y el conformero 4 gana estabilidad con relación a 1.

Una de las características estructurales que presentan **2** y **4** es que el diedro N=N-C=N del sistema conjugado tiene valores próximos a 180° en ambos conformeros y en los conformeros menos estables **1** y **3** este valor es cercano a 0°. Esto indicaría que la isomería syn-anti de este sistema conjugado reducido del TADAB tiene una importante influencia en la estabilidad del compuesto.

Si analizamos las interacciones estudiadas (**Tabla 1**), podemos interpretar que la estabilidad que presentan **2** y **4** puede ser aportada por las interacciones $n_{N8} \rightarrow \sigma_{C9-S13}^*$ y $\pi_{C9-N10} \rightarrow \pi_{N7-N8}^*$, las cuales tienen un alto valor de (ΔE^2) para estos conformeros. Estos valores de (ΔE^2) sumados a la fuerte interacción puente hidrógeno $n_{N8} \rightarrow \sigma_{N20-H22}^*$ podrían ser las responsables de la mayor estabilidad de **2**.

La **Tabla 2** presenta el orden de estabilidad conformacional cuando la energía electrónica fue nuevamente calculada excluyendo la energía de algunas interacciones (usando la palabra clave *NBOdel*).

Tabla 1: Resultados de la optimización geométrica y del estudio NBO a nivel de teoría B3LYP/6-311++G(3df,2p).

Id.	θ_1	θ_2	ΔE (kcal.mol ⁻¹)	Interacciones (NBO) $\Delta E^{(2)}$ (kcal.mol ⁻¹)					
				(a) $n_{N8} \rightarrow \sigma_{N20-H22}^*$	(b) $n_{N7} \rightarrow \sigma_{N20-H22}^*$	$n_{N8} \rightarrow \sigma_{C9-N10}^*$	$n_{N8} \rightarrow \sigma_{C9-S13}^*$	$\pi_{N7-N8} \rightarrow \pi_{C9-N10}^*$	$\pi_{C9-N10} \rightarrow \pi_{N7-N8}^*$
1	-0,03	-0,45	4,80	9,44	-	10,12	1,28	16,38	8,84
2	0,04	180,0	0,00	9,13	-	1,61	13,4	16,62	12,23
3	178,8	-1,97	4,99	-	1,17	10,99	1,35	16,10	9,59
4	178,72	179,82	2,60	-	0,93	1,63	14,14	16,28	13,21

(a) anillo de 6 miembros; (b) anillo de 5 miembros

Tabla 2: Análisis de la energía (kcal.mol⁻¹) cuando algunas interacciones NBO donor-aceptor son excluidas.

conformero	Interacciones eliminadas		
	$n_{N8} \rightarrow s_{C9-N10}$ $n_{N8} \rightarrow s_{C9-S13}$	$n_{N8} \rightarrow s_{N20-H22}$ $n_{N7} \rightarrow s_{N20-H22}$	$\pi_{N7-N8} \rightarrow \pi_{C9-N10}$ $\pi_{N7-N8} \rightarrow \pi_{C9-N10}$
1	0,00	13,07	2,05
2	2,29	7,71	0,00
3	1,30	2,69	2,59
4	6,77	0,00	3,31

Conclusiones

En este trabajo se identificaron cuatro conformeros estables para *trans* 1,3-TADAB. Se encontró que la estabilidad de éstos es consecuencia de las interacciones intramoleculares presentes. Resulta interesante destacar que, si bien las uniones hidrógeno intramoleculares otorgan estabilidad a los conformeros **1** y **2**, el efecto estabilizante de la deslocalización de la densidad electrónica en el sistema conjugado juega un papel preponderante. Esto se observa en el cambio del orden de estabilidad de los conformeros al recalcular la energía excluyendo interacciones específicas.

El trabajo provee información que resulta útil en futuras investigaciones para el estudio de la estructura de complejos de este compuesto y metales de transición como Pt, Pd, Co, etc.

Referencias

- [1] Saavedra, R., Soto, C., Yañez, J., Toral, M.I. (2009) *J. Hazardous Materials*, 167 (1-3), pp. 970-975.
- [2] F. Garcia Montelongo, V. Gonzalez Diaz and C.R. Tallo Gonzalez, *Analisis*, 9 (1981) 353.
- [3] Veerachalee, N., Taweema, P., Songsasen, A. *Kasetsart Journal - Natural Science*, (2007) 41 (4), pp. 675-680.
- [4] Sharov, K.S., Ivanov, V.M. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, (2005) 50 (1), pp. 120-127.
- [5] Devia, A., De Sosa, G.Z., Estrada, M., Nemzoff, G. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, (1989) 188 (1-2), pp. 141-147.
- [6] Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.