

SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS DE POTENCIAL IMPORTANCIA TECNOLÓGICA

Julyleth Paola Jiménez¹, José A. Caram¹, María V. Mirífico^{1,2}

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, CCT La Plata-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), calle 64 y Diag. 113 s/n, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

²Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), calles 1 y 47, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

julyleth@inifta.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: N-heterociclos, imidazol-2-tiona, síntesis orgánica

El proyecto considera la investigación de nuevos materiales orgánicos (*moléculas pequeñas*) con propiedades convenientes para la transferencia de electrones y con potencial aplicación en dispositivos electrónicos y electro-ópticos. Se pretende sintetizar compuestos estables al ambiente, que presenten perfiles de absorbancias elevadas en un intervalo amplio de longitudes de onda, con posibilidad de emitir luz en la zona visible del espectro electromagnético, que sean reversiblemente reducidos/oxidados en zonas de potenciales fácilmente accesibles, que generen iones-radicales estables frente al H₂O y al O₂, y que en estado sólido presenten un empaquetamiento adecuado para la movilidad de la carga o para que favorezca la emisión de luz. Los derivados de 2H-imidazol-2-tiona (**IM**, Fig. 1) desempeñan un rol importante en síntesis orgánica, se usan como drogas terapéuticas [1], como herbicidas y fungicidas [3], y presentan capacidad inhibitoria de la corrosión de metales [2]. Este trabajo se ha iniciado recientemente, y se han dado los primeros pasos hacia la síntesis de los nuevos compuestos (**IM 1-3**, Fig. 1).

IR, y CG-M. Para las reacciones en solución catalizadas por ácido mineral fuerte se siguieron los lineamientos de Wright [4]. El ensayo se llevó a cabo en pequeña escala, se empleó una relación molar R¹ = **TU**/**CD1** de 3/1 en solución de EtOH/H⁺ (pH=2). Después de 9 h de calentamiento a reflujo suave, y una vez alcanzada la t.a. se observó la formación de un sólido. El sólido separado por filtración, lavado (EtOH frío), y secado, está formado por un único compuesto (CCF), aún no identificado (**IM-1?**). Las reacciones entre **CD1** y **TU** sin solvente se realizaron en ausencia y en presencia del HPA (H₃PMo₁₂O₄₀ y H₄PMo₁₁VO₄₀) [5], en las siguientes condiciones experimentales: temperatura de reacción (25, 70, 100 y 150 °C), temperatura/tiempo del pretratamiento térmico del HPA (150 y 300 °C, 24h) y relaciones molares R¹=**TU**/**CD1** (1,5-10) y R²=**HPA**/**CD1** (0,0-0,2). En ausencia HPA, la condensación **CD1** con **TU** no ocurrió en el intervalo 25–100 °C. Para 150°C se observaron (CCF) productos de reacción, pero se atribuyen a la degradación térmica la **TU**. En presencia de HPAs, ocurrió reacción química para todas las temperaturas investigadas. Las reacciones fueron siempre incompletas y resultaron en una compleja mezcla de productos. Se proyecta ensayar catálisis básica en solución y en “solvent free reactions”.

REFERENCIAS.

- [1] A.H. Al-tamamy, M.E. Abdel Fattah, “Synthesis and antibacterial activity of some new imidazole, Imidazo[2,1-c]triazole and Imidazo[1,2-e]tetrazole derivatives”, *Orient. J. Chem.* 26, **2010**, 421-427.
- [2] M.J. Banera, J.A. Caram, C.A. Gervasi, M.V. Mirífico, “Corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid using a bicyclic thiadiazolidine”, *J. Appl. Electrochem.*, 44, **2014**, 1337–1344.
- [3] K. Acki, Y. Kanda, T. Shida, K. Satake, H. Shinkawa, Pat. DE 3246705 A11983074; *Chem.Abstr.*, 99: 139934 (**1983**).
- [4] J.B. Wright. “The Reaction of Sulfamide with α - and β -Diketones. The Preparation of 1,2,5-Thiadiazole 1,1-Dioxides and 1,2,6-Thiadiazine 1,1-Dioxides”, *J. Org. Chem.* 29, **1964**, 1905-1909.
- [5] Las muestras de HPAs fueron suministradas por los Dres. G.P. Romanelli y P.Vázquez, CINDECA Depto. Qca., Fac. Cs. Exactas, UNLP. CONICET-CCT LP.

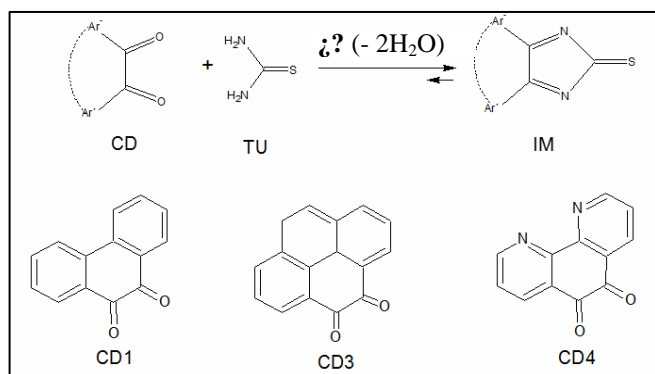


Figura 1. Reacción de condensación de CD con TU (*superior*). Compuestos 1,2 dicarbónicos seleccionados 9, 10-fenantrenoquinona (CD1), 4,5-pirenodiona (CD3) y 1,10-fenantrolina-5,6-diona (CD4) (*inferior*).

Los experimentos de síntesis se realizaron por condensación del compuesto 1,2-dicarbónico (**CD**) correspondiente con tiourea (**TU**) (**Fig. 1**). La reacción se llevó a cabo en solución y en ausencia de solvente, empleando como catalizadores un ácido mineral fuerte o heteropoliácidos (HPAs). El intervalo de temperaturas investigado fue 25-150 °C. Además, en el mismo intervalo de temperaturas se estudió la degradación térmica de tiourea. Las reacciones se siguieron por CCF, FT-