

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE 3-DIETILDITIOCARBAMATO DE 2-TRIFLUOROMETIL CROMONA

Ena G. Narváez,¹ Eliana Jios,¹ Lorena E. Salvador,¹ Sonia E. Ulic,¹ Jorge L. Jios²

¹CEQUINOR, Blvd. 120 1465, 1900, La Plata; ²Laboratorio UPL, Cno. Centenario e/505 y 508, 1897, Gonnet.

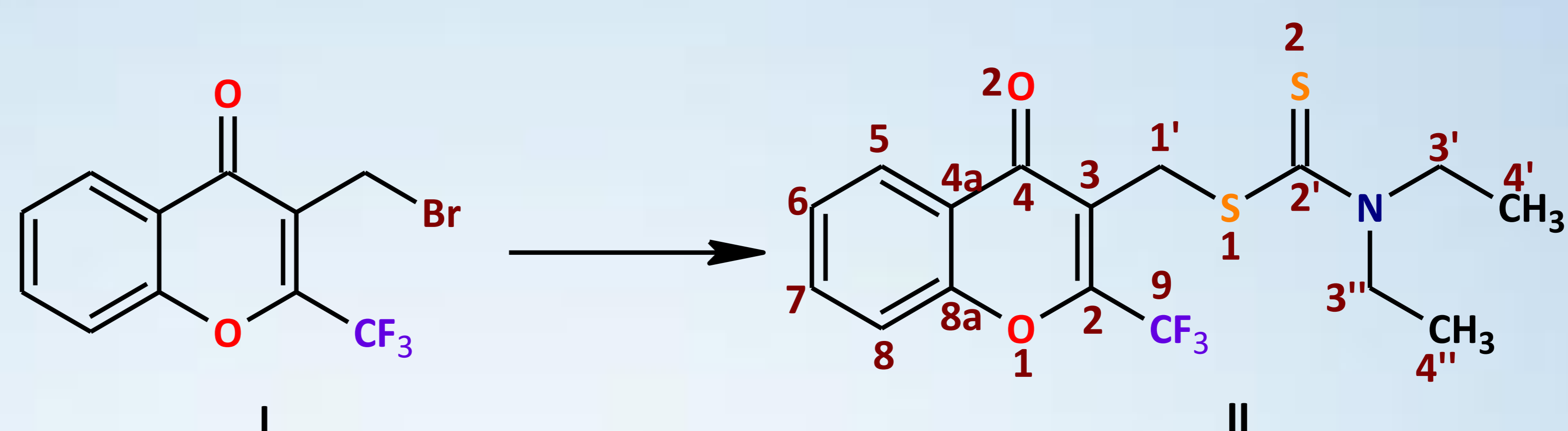
gabrielanarvaez@quimica.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las cromonas han estado asociadas a un número importante de actividades biológicas encontradas en su amplia gama de derivados [1-2]. Por otro lado, los ditiocarbamatos al ser compuestos órgano-sulfurados han sido usados generalmente como fungicidas, aditivos de cauchos, intermediarios orgánicos y complejantes en aguas contaminadas [3], ya que al poseer el grupo ditiocarbamato presentan una gran afinidad para interactuar con metales. Además, se intenta establecer cómo altera las propiedades estructurales y biológicas [4-5] la presencia de este grupo en el anillo de cromona.

METODOLOGÍA

Una de las formas más comunes de sintetizar estos compuestos es a través del uso de disulfuro de carbono y aminas secundarias. Dado que el CS₂ es un compuesto altamente contaminante, la síntesis de estos derivados de cromona se hizo mediante la sustitución nucleofílica de 3-brometil-2-trifluorometil cromona (I) con la sal N,N-dietilditiocarbamato de sodio (ver esquema 1).



Esquema 1

RESULTADOS

RMN: Los espectros de ¹H y ¹³C fueron medidos en un equipo de 500 MHz, en CDCl₃ (referencia interna: TMS). Multiplicidad: s: singlete; dd: doble doblete; ddd: doble doblete; dt: doble triplete; q: cuarteto. J en Hz.

¹H: δ= 8,22 (dd, J= 8 y 2 Hz, 1H, H5); 7,76 (ddd, J= 9, 7 y 2 Hz, 1H, H7); 7,53 (dd, J= 9 y 1 Hz, 1H, H8); 7,48 (ddd, J= 8, 7 y 1 Hz, 1H); 4,61 (q, ⁵J_{H,F}= 2 Hz, 2H, C1'-H2); 4,03 (q, J= 7 Hz, 2H, C3'-H2); 3,68 (q, J= 7 Hz, 2H, C3''-H2); 1,26 (dt, J= 14 y 7 Hz, 6H, C4'-H3, C4''-H3). ¹³C: δ= 194,4 (C2'); 176,6 (C4); 155,0 (C8a); 150,3 (q, ²J_{C,F}= 37 Hz, C2); 135,2 (C7); 126,5 (C5); 126,4 (C6); 122,6 (C4a); 119,5 (q, ¹J_{C,F}= 277 Hz, CF₃); 119,4 (C3); 118,4 (C6); 49,6 (C3'); 46,9 (C3''); 30,8 (q, ⁴J_{C,F}= 3 Hz, C-1'); 12,6 (C4''); 11,69 (C4').

Análisis Estructural: La estructura cristalina (ver figura 1a) fue resuelta por DRX de monocristal y mediante cálculos químico-cuánticos se determinó la conformación de mínima energía del compuesto (ver figura 1a). Se determinó que el plano del grupo ditiocarbamato se encuentra desviado aproximadamente 80° con respecto al plano del anillo cromona.

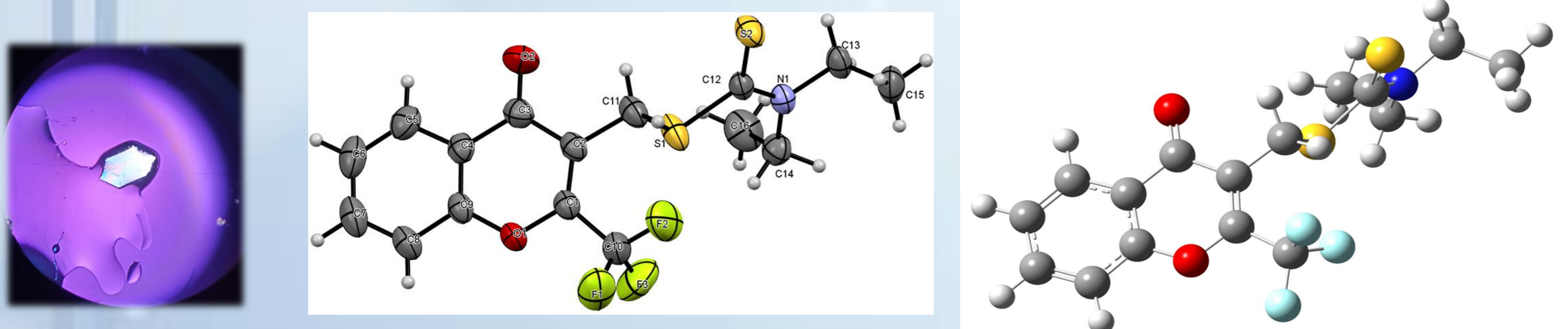


Figura 1a. Estructura cristalina (izquierda), estructura molecular determinada por DRX (centro) y estructura optimizada con el nivel de teoría B3LYP/6-311++G (d,p) (derecha).

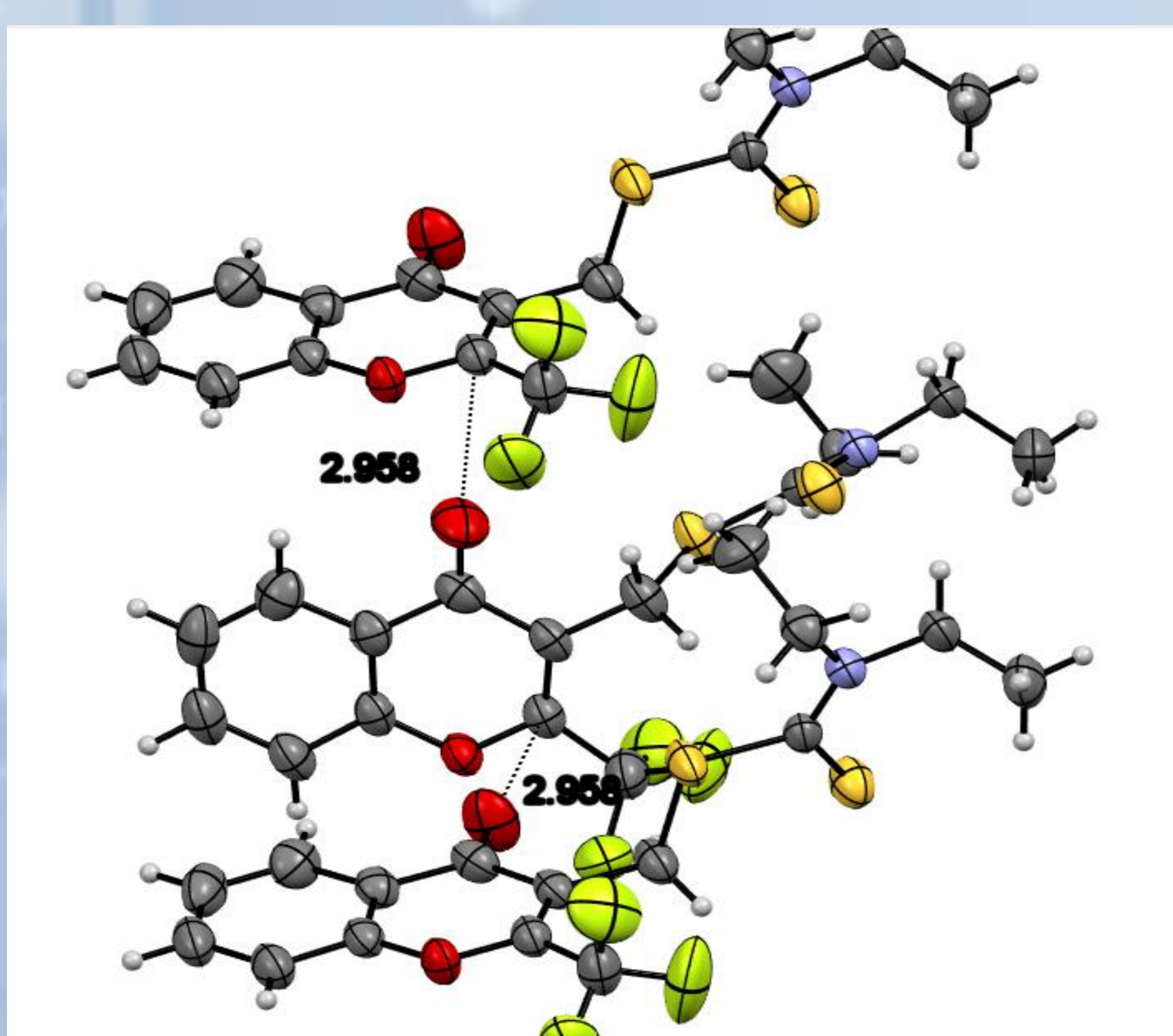


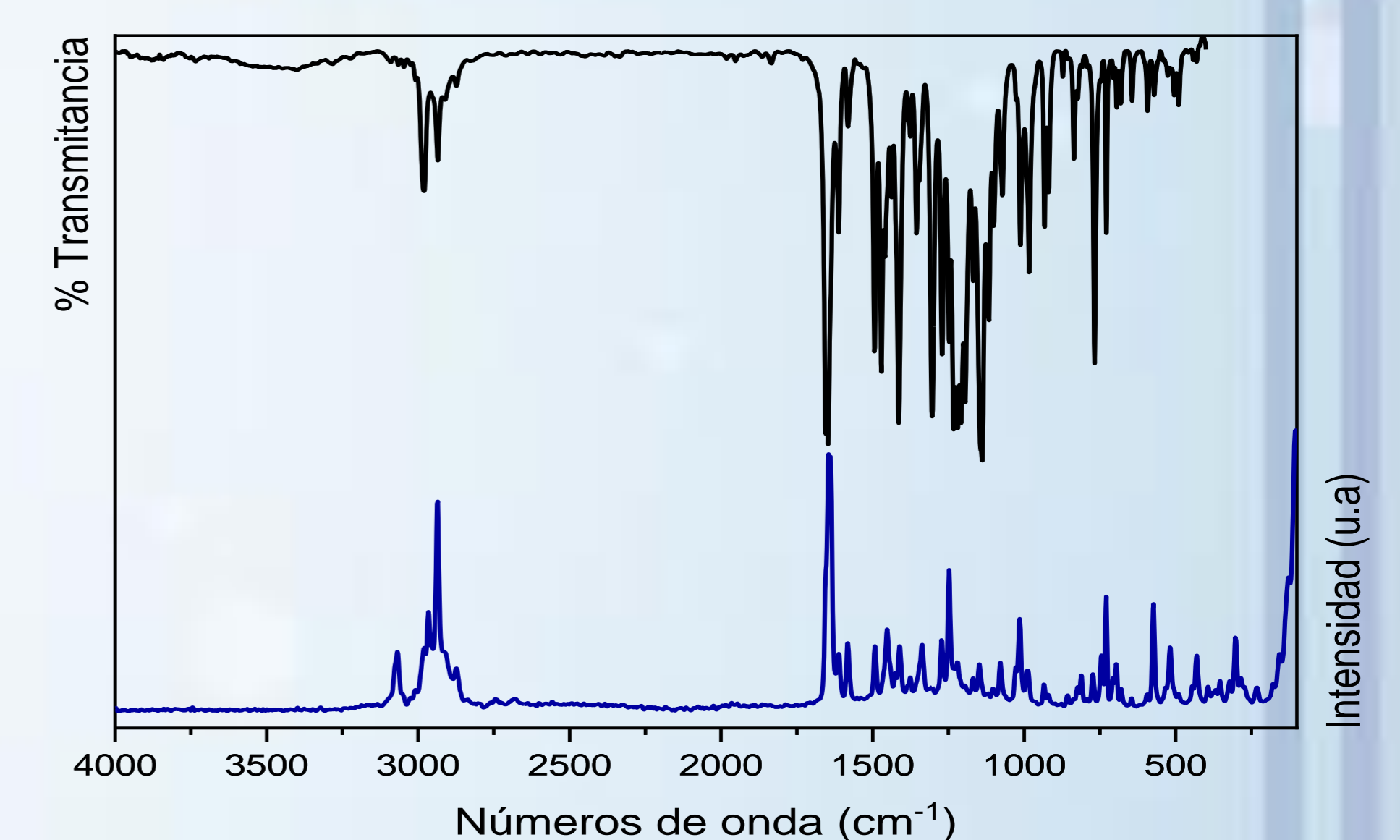
Figura 1b. Interacciones intermoleculares C=O...C2

Se analizaron también las interacciones intermoleculares, resultando predominantes las establecidas entre el oxígeno carbonílico y el C2, (ver figura 1b), las cuales son responsables de que la molécula cristalice en el sistema monoclinico y en la tabla 1 se muestran algunos parámetros cristalinicos

Parámetros cristalinicos	
Sistema cristalinico	Monoclinico
Grupo especial	P2 ₁ /c
Z densidad (calc., Mg/m ³)	4, 1.451
Tamaño del cristal (mm ³)	0.515 × 0.403 × 0.093

Tabla 1: Datos cristalográficos de 3-dietilditiocarbamato de 2-trifluorometil cromona

Espectroscopia IR y Raman: Se asignaron los modos normales de vibración de los grupos característicos y los más relevantes se muestran en la tabla 2



MODO	IR Exp.	Raman Exp.	Freq. Calc.	Asignación
v ₁	3047 (d)	3011 (6)	3122 (15)	v _{as} (C4'-H ₂ ; C3'-H ₂)
v ₂	3008 (d)	----	3117 (26)	v _{as} (C4''-H ₂ ; C3''-H ₂)
v ₃	1651 (mf)	1642 (100)	1716 (256)	(C=O)
v ₄	1437 (d)	1493 (30)	1446 (131)	n(C2'-N)
v ₅	1139 (mf)	1119 (12)	1127 (242)	n(C-F)

Tabla 2: Asignación de algunos modos vibracionales de II

CONCLUSIONES

Se sintetizó y se realizó el estudio de 3-dietilditiocarbamato de 2-trifluorometil cromona por espectroscopia vibracional (FT-IR y Raman), RMN (¹H y ¹³C) y por difracción de rayos-X de monocristal. Asimismo, se utilizaron cálculos químico-cuánticos para asistir a la interpretación de los resultados experimentales, los que mostraron un buen grado de acuerdo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CEQUINOR, CONICET y Facultad de Ciencias Exactas – UNLP.

REFERENCIAS

- S. K Sharma, S. Kumar, K. Chand, A. Kathuria, A. Gupta and R. Jain, *Curr. Med. Chem.*, **2011**, 18, 3825–3852.
- A. Gaspar, M. J. Matos, J. Garrido, E. Uriarte and F. Borges, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 4960–4992.
- Malik, A. K., & Faubel, W., *Pestic. Sci.*, **1999**, 55, 965-970.
- A. T. Odularu and P. A. Ajibade, *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2019**, 1-15
- W. Huang, Y. Ding, Y. Miao, M. Z. Liu, Y. Li and G. F. Yang, *Eur. J. Med. Chem.*, **2009**, 44, 3687–3696.