VI Jornadas de Química Inorgánica

Prof. Aymonino

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL DE UNA NUEVA β-AMINOENONA

Eliana Jios [1], Manuela Bueno Quintas[1], Jorge L. Jios [2] y Sonia E. Ulic [1]

[1] CEQUINOR (CONICET-UNLP), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Bv. 120 Nº 1465, (1900) La Plata, República Argentina. [2]Laboratorio UPL (UNLP-CIC), Campus Tecnológico Gonnet (CIC-BA), Cno. Centenario e/505 y 508, (1897) Gonnet, Argentina.

elianajios@quimica.unlp.edu.ar

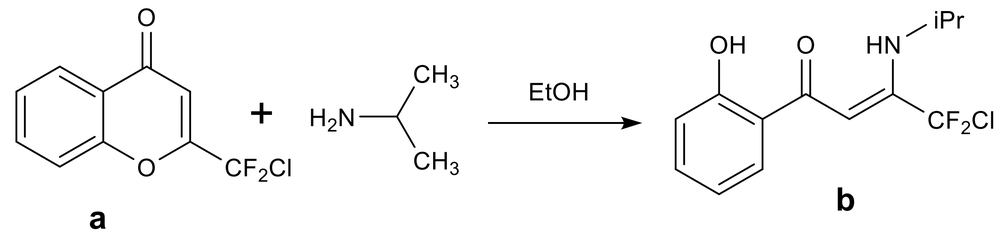
CEQUINOR CONICET U N L P

INTRODUCCIÓN

Las β-aminoenonas son compuestos orgánicos que se caracterizan por contener, en su esqueleto principal, tres grupos funcionales muy conocidos: amino, doble enlace y carbonilo con la estructura N−C=C−C=O. Estas moléculas se han utilizado para la síntesis de compuestos de coordinación con iones metálicos, debido a que pueden actuar como ligandos mono, bi e incluso tridentados[1]. Además, en los últimos años se han investigado como posibles agentes para aplicaciones en química medicinal[2].

METODOLOGÍA

En este trabajo se presenta una nueva β-aminoenona, (Z)-4-cloro-4,4-difluoro-1-(2-hidroxifenil)-3-(isopropilamino)-2-butenona (**b**). Esta se obtuvo a partir de la reacción de 2-(clorodifluorometil)cromona (**a**) e isopropilamina utilizando etanol como solvente, a temperatura ambiente por 2 horas.



RESULTADOS

IR-Raman. En la Figura 1 se presentan los espectros IR (rojo) y Raman (negro) en fase sólida y en la Tabla 1 las frecuencias experimentales y calculadas más representativas junto con la asignación tentativa.

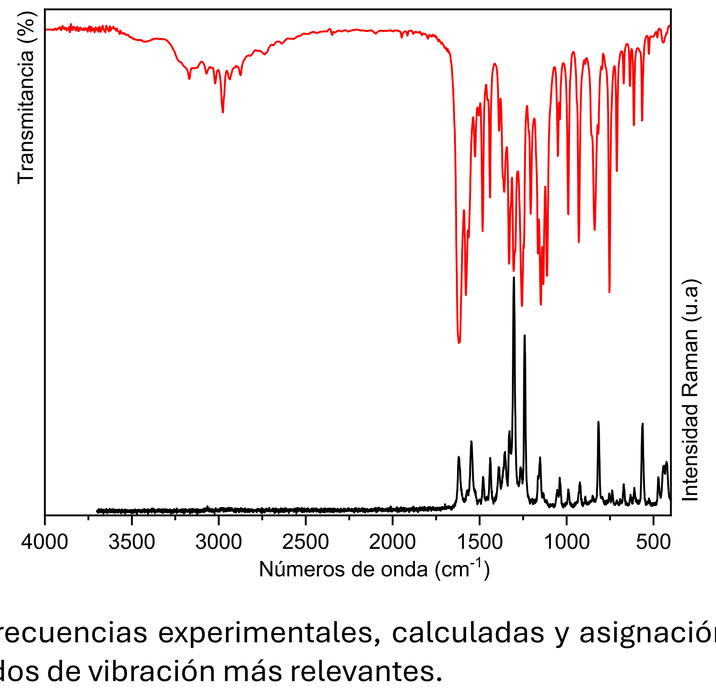


Tabla 1. Frecuencias experimentales, calculadas y asignación tentativa de los modos de vibración más relevantes.

Experimental[a]		Calculado[b]	Asignación[e]
IR[c]	Raman[d]		
1620 (mf)	1621 (24)	1653 (955)	ν C8=C9
1579 (f)	1571 (11)	1591 (50)	ν C=O
930 (f)	923 (14)	918 (192)	ν C-Cl

[a] En cm^{-1}. [b] B3LYP/6-311++G(d,p) e intensidades entre paréntesis (km mol^{-1}). [c] mf, muy fuerte; f, fuerte. [d] Intensidad relativa entre paréntesis. [e] ν corresponde al modo de estiramiento.

Espectros UV-Vis. El espectro UV-Vis del compuesto fue medido en solución, usando acetonitrilo como solvente (línea continua azul). La asignación de las bandas observadas (Tabla 2) se realizó a partir de las absorciones calculadas (PBEPBE/6-311++G(d,p)), considerando implícitamente la presencia del solvente.

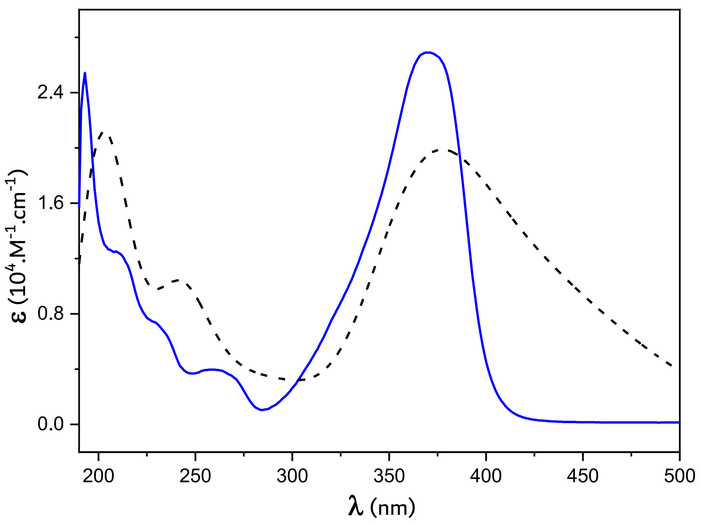
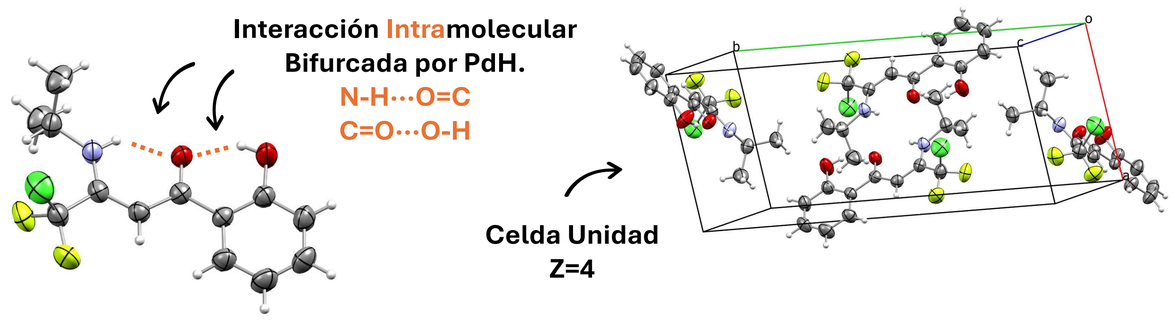


Tabla 2. Espectros electrónicos experimental (línea continua) y calculado (línea discontinua) con la asignación tentativa de las transiciones.

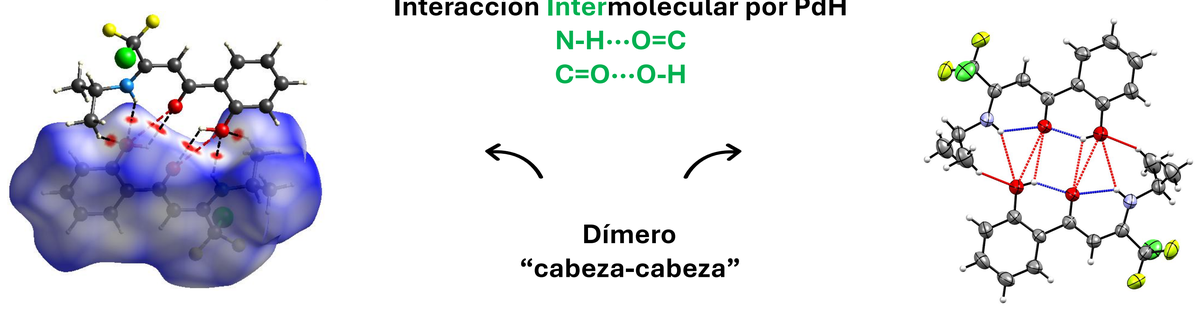
Experimental (Calculado)[a] en nm	*f* [b]	Asignación
193 (194)	0,09	HOMO-3 → LUMO+3
231 (244)	0,10	HOMO-1 → LUMO+3
370 (373)	0,45	HOMO-1 → LUMO

[a] Transiciones electrónicas calculadas PBEPBE/6-311++G(d,p) entre parentesis. [b] Fuerza del oscilador de las transiciones calculadas en unidades atómicas.

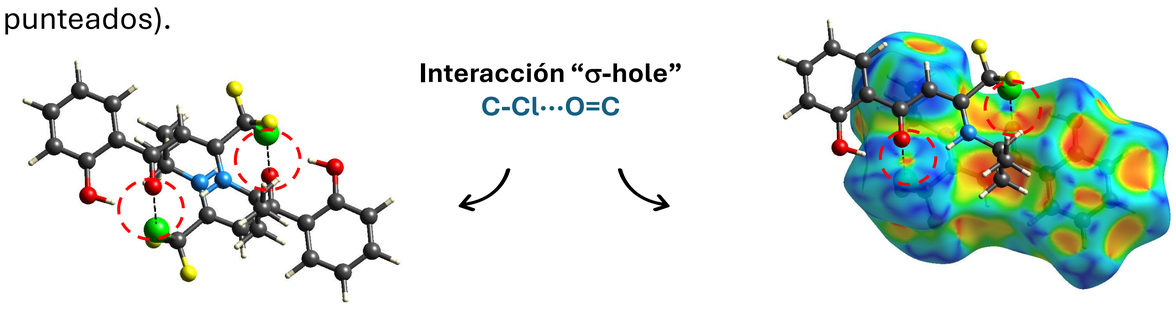
Analisis Estructural. Se determinó la estructura cristalina por DRX de monocristal. La celda unidad se compone de cuatro moléculas.



El analisis de las superficies de Hirshfeld con el descriptor d_{norm} muestra que el compuesto presenta una interacción dimérica "cabeza-cabeza" (característica de β-aminoenonas similares).



Se encontró una interacción atípica **C-Cl···O=C**, conocida como interacción "σ-hole". Esta interacción se puede observar en la superficie de Hirshfeld con el descriptor Shape Index, en donde se identifican los patrones complementarios rojo-azul (remarcados con círculos rojos punteados).



RMN. ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) *d* 12,78 (s, OH); 10,52 (s, NH); 7,66 (dd, H6, *J* = 8 y 2 Hz); 7,38 (ddd, H4, *J* = 8, 7 y 2 Hz); 6,95 (dd, H3, *J* = 8 y 1 Hz); 6,85 (ddd, H5, *J* = 8, 7 y 1 Hz); 6,10 (s, H8); 4,23 – 4,05 (m, C11) y 1,35 ppm (d, CH_3, *J* = 6 Hz). **^{13}C** (75 MHz, $CDCl_3$) *d* 193,6 (C=O); 162,4 (C2); 154,2 (t, C9, *J* = 26 Hz); 134,9 (C4); 128,1 (C6); 121,5 (t, CF_2Cl, *J* = 294 Hz); 120,5 (C1); 118,8 (C5); 118,6 (C3); 85,6 (t, C8, *J* =7 Hz); 47,5 (t, C11, *J* = 3 Hz) y 24,5 ppm (CH_3).

CONCLUSIONES

- El desplazamiento del estiramiento C=O hacia menores números de onda sugiere que el mismo está involucrado en enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares.
- Los valores de las señales de OH y NH observados en el RMN protónico muestran desplazamientos químicos más altos que los tabulados en bibliografía para las señales aisladas. Esto se condice con la presencia de interacciones intramoleculares por puente de hidrógeno.
- Se asignó completamente el espectro UV-Vis experimental en solución a partir del espectro calculado (PBEPBE/ 6-311++G(d,p)), observándose un buen grado de acuerdo entre ellos.

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

[1] Doherty, S.; Errington, R. J.; Housley, N.; Ridland, J.; Clegg, W.; Elsegood, M. R. J. Organometallics, 1999, 18(6), 1018. **[2]** Edafiogho, I.O.; Kombian, S.B.; Ananthalakshmi, K.V.; Salama, N.N.; Eddington, N.D.; Wilson, T.L.; Alexander, M.S.; Jackson, P.L.; Hanson, C.D. J. Pharm. Sci., 2007, 96, 2509–2531.