



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE (2Z)-3-AMINO-4,4,4-TRIFLUORO-1-(2-HIDROXIFENIL)BUT-2-EN-1-ONA

Jios Eliana,¹ Contreras Aguilar E.,¹ Ulic S. E.,^{1,2} Piro Oscar E.,³ Echeverría Gustavo A,³ Jios Jorge L.⁴

¹CEQUINOR, Dpto. de Química, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, La Plata, R. Argentina. ²Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina. ³Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP e Instituto IFLP (CONICET, CCT-La Plata), C.C. 67, 1900 La Plata. ⁴Unidad Laseisic-Plapimu (CICUNLP), Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Camino Centenario e/505 y 508, CP1897, Gonnet. elianaj96@hotmail.com

CEQUINOR
CONICET
U N L P

INTRODUCCIÓN

Las β -aminoenonas son compuestos orgánicos que se diferencian por contener, en su esqueleto principal tres grupos funcionales muy conocidos; amino, doble enlace y carbonilo con la estructura $N-C=C-O$. Esto explica, en parte, el hecho de que las β -aminoenonas muestren características químicas afines tanto a los grupos carbonilos α,β -insaturados como a las enaminas. Se presenta aquí un estudio teórico y experimental de (2Z)-3-amino-4,4,4-trifluoro-1-(2-hidroxifenil)but-2-en-1-ona. Esta clase de compuestos se obtienen al hacer reaccionar cromonas 2-trifluorometil sustituidas^[1] con aminas primarias nucleofílicas.

METODOLOGÍA

Síntesis: La nueva aminoenona se sintetizó adaptando un procedimiento de bibliografía,^[2] a partir de NH_3 , y 2-trifluorometilcromona.

El curso de la reacción fue monitoreado por CCD y el producto se aisló y recristalizó en hexano.

Caracterización: Se determinó el punto de fusión, y se midieron los espectros UV-visible, IR y Raman (sólido) y RMN (1H , ^{13}C y ^{19}F).

Cálculos químico-cuánticos: Fueron realizados con el programa GAUSSIAN 03,^[3] utilizando los métodos DFT (B3LYP) con el conjunto de funciones base 6-31G(d).

RESULTADOS

Análisis estructural: Mediante cálculos químico cuánticos se determinó que la forma de mínima energía para el compuesto es la que se presenta en la Figura 1. La molécula adopta una conformación planar, que incluye el o-hidroxifenilo y la porción aminoenona ($O=C-C=C-NH$).

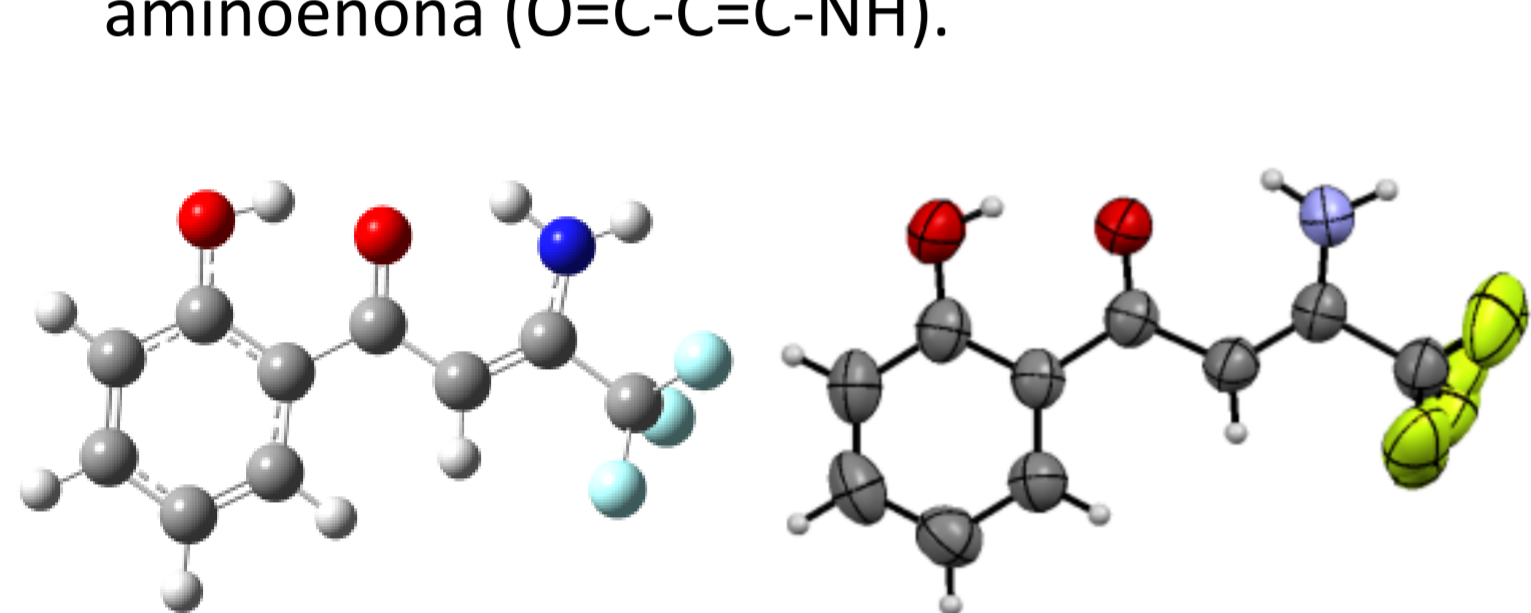


Figura 1. Estructura molecular determinada por DRX (izquierda) y estructura optimizada al nivel B3LYP/6-31G(d) (derecha).

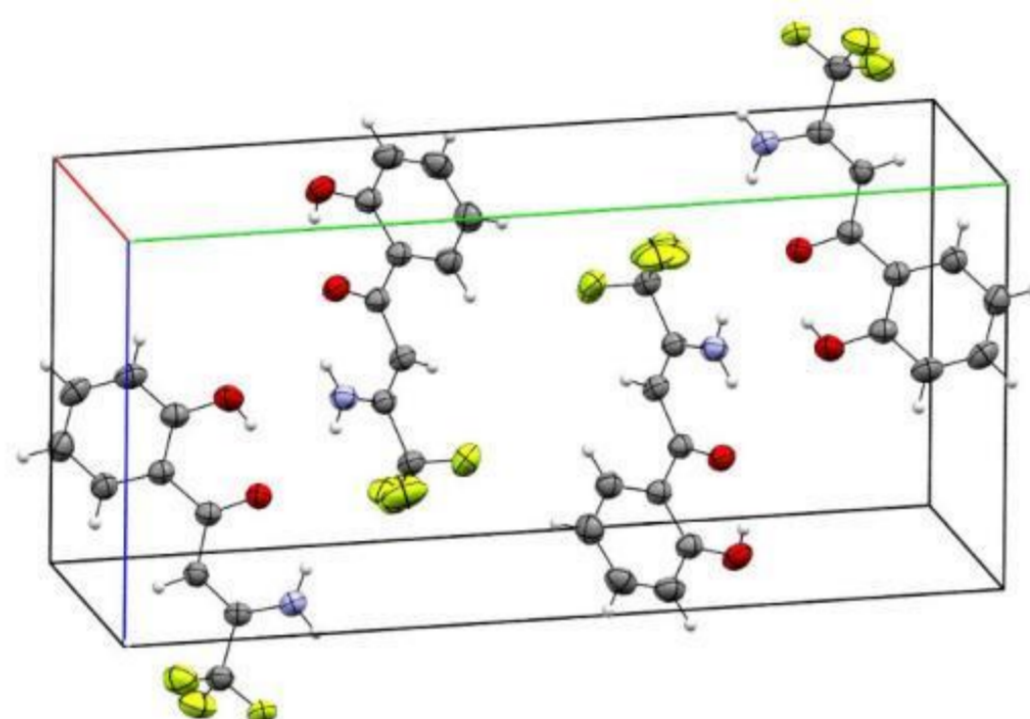


Figura 2. Esquema representativo de la celda unidad (Z=4).

Estudio Vibracional: Se asignaron los espectros IR y Raman del sólido (Figura 3), por comparación con moléculas relacionadas y con la asistencia de los resultados derivados de la química cuántica. Se pudo identificar la presencia de grupos funcionales como el -OH, -NH y -CO, entre otros. La posición de dichas bandas fue indicativa de la presencia de interacciones por puente de hidrógeno del tipo intra e intermoleculares.

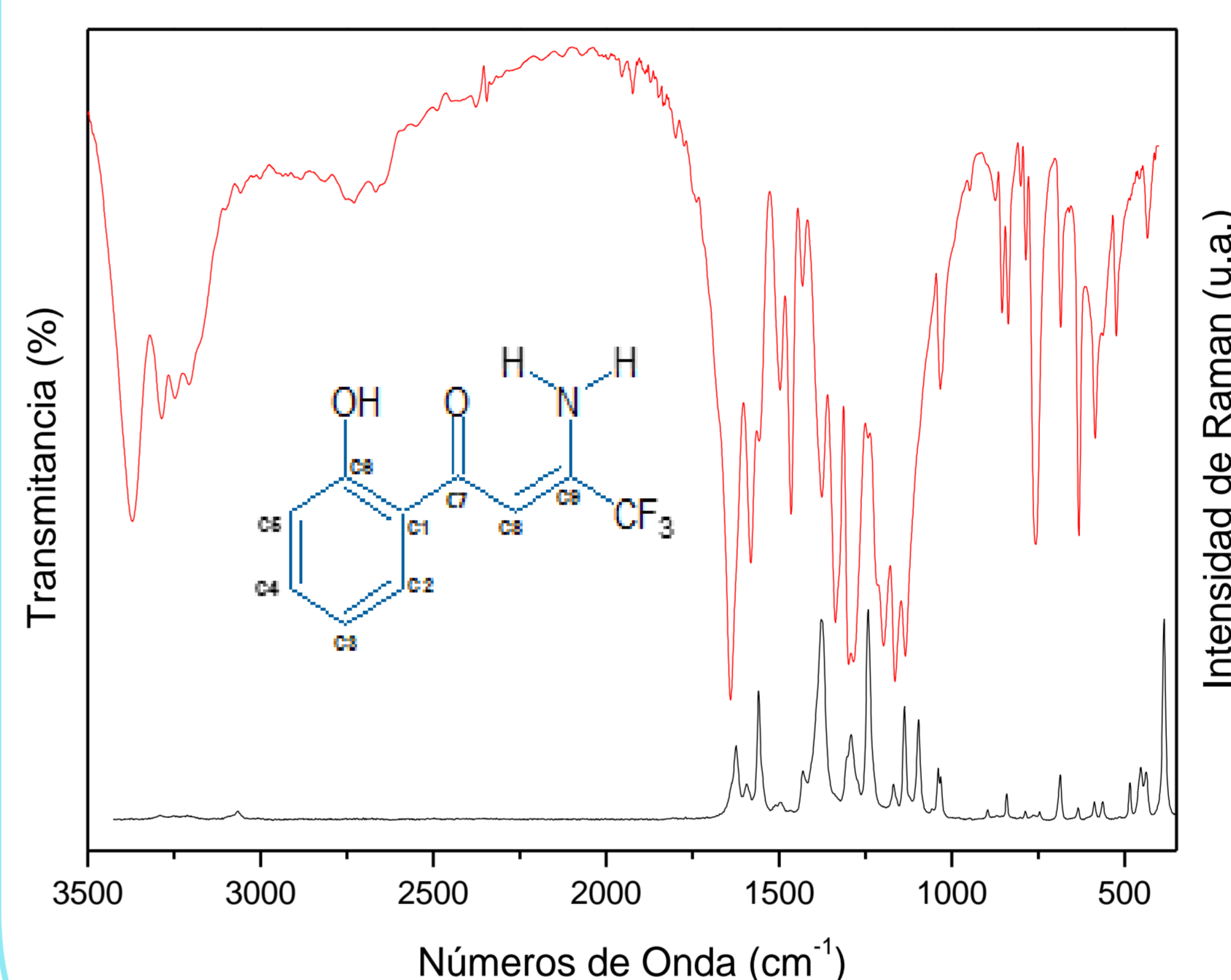


Figura 3. Espectros IR (trazo superior), Raman (trazo inferior).

Tabla 1. Frecuencias experimentales y calculadas y asignación tentativa de algunos modos fundamentales de vibración.

Experimental		Calculado B3LYP/6-31g(d)	Asignación
IR	Raman		
3371 (mf)	-	3690 (150)	$\nu_{as} NH_2$
3286 (m)	-	3250 (400)	νOH
1640 (mf)	1624 (40)	1695 (569)	$\nu C8=C9$
1582 (f)	1559	1638 (181)	$\nu C=O$

RMN: Los espectros de 1H , ^{13}C y ^{19}F fueron medidos en un equipo de 500 MHz para 1H , en $CDCl_3$ (referencia interna: TMS). Multiplicidad: s: singlete; br.s: singlete ancho; dd: doble doblete; ddd: doble doblete. J en Hz.

1H : δ = 12,72 (s, OH); 9,1 (br.s, NH); 7,69 (dd, H2, J = 8 y 1 Hz); 7,43 (ddd, H4, J = 1, 7 y 8 Hz); 6,97 (dd, H5, J = 8 y 1 Hz); 6,88 (ddd, H3, J = 1, 7 y 8 Hz); 6,24 (s, H8); 5,6 ppm (br.s, Ha). ^{13}C : δ = 195,4 (C=O), 162,7 (C6), 149,3 (q, C9, J = 33 Hz), 135,7 (C4), 128,6 (C2), 120,4 (q, CF_3 , J = 276 Hz); 120,0 (C1), 119,0 (C3), 118,7 (C5), 89,3 (q, C8, J = 3,5 Hz). ^{19}F : δ = -71,46 ppm.

Espectros UV-Vis: El espectro UV-Vis del compuesto fue medido en solución usando CH_3OH como solvente. La asignación de las bandas observadas (Tabla 2) se realizó a partir de las absorciones calculadas (B3LYP/6-31g(d)). La banda de absorción localizada en 370 nm (HOMO \rightarrow LUMO) corresponde, mayoritariamente a transiciones de carácter $\pi \rightarrow \pi^*$ en el anillo aromático. Se observa un muy buen acuerdo entre los espectros calculado y experimental (Figura 4).

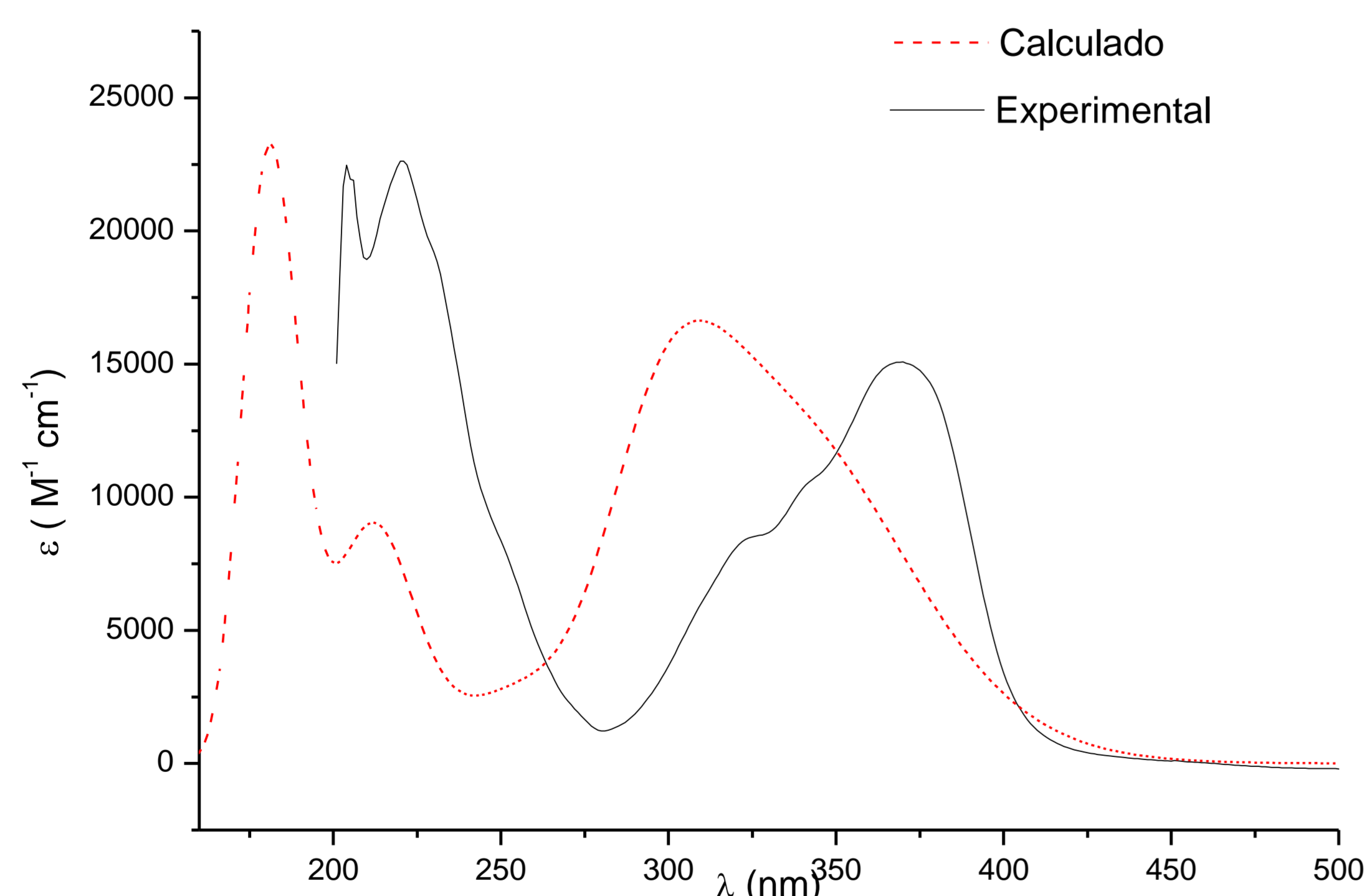


Figura 4. Espectros UV-Vis experimental y calculado de.

Tabla 2. Espectros electrónicos experimental y calculado y asignación tentativa de las absorciones.

Exp. ^a	Calc. ^b	f^c	Asignación	%
204	177	0,2448	HOMO-2 \rightarrow LUMO+2	53,2
220	184	0,3834	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1	62,2
324 ^H	216	0,1355	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	97,4
341 ^H	302	0,3430	HOMO-1 \rightarrow LUMO	84,0
370	349	0,2342	HOMO \rightarrow LUMO	96,9

^a En nm. ^b Transiciones electrónicas calculadas (B3LYP/6-31G(d)), en nm. ^c Fuerza del oscilador de las transiciones calculadas en unidades atómicas. ^H Hombro.

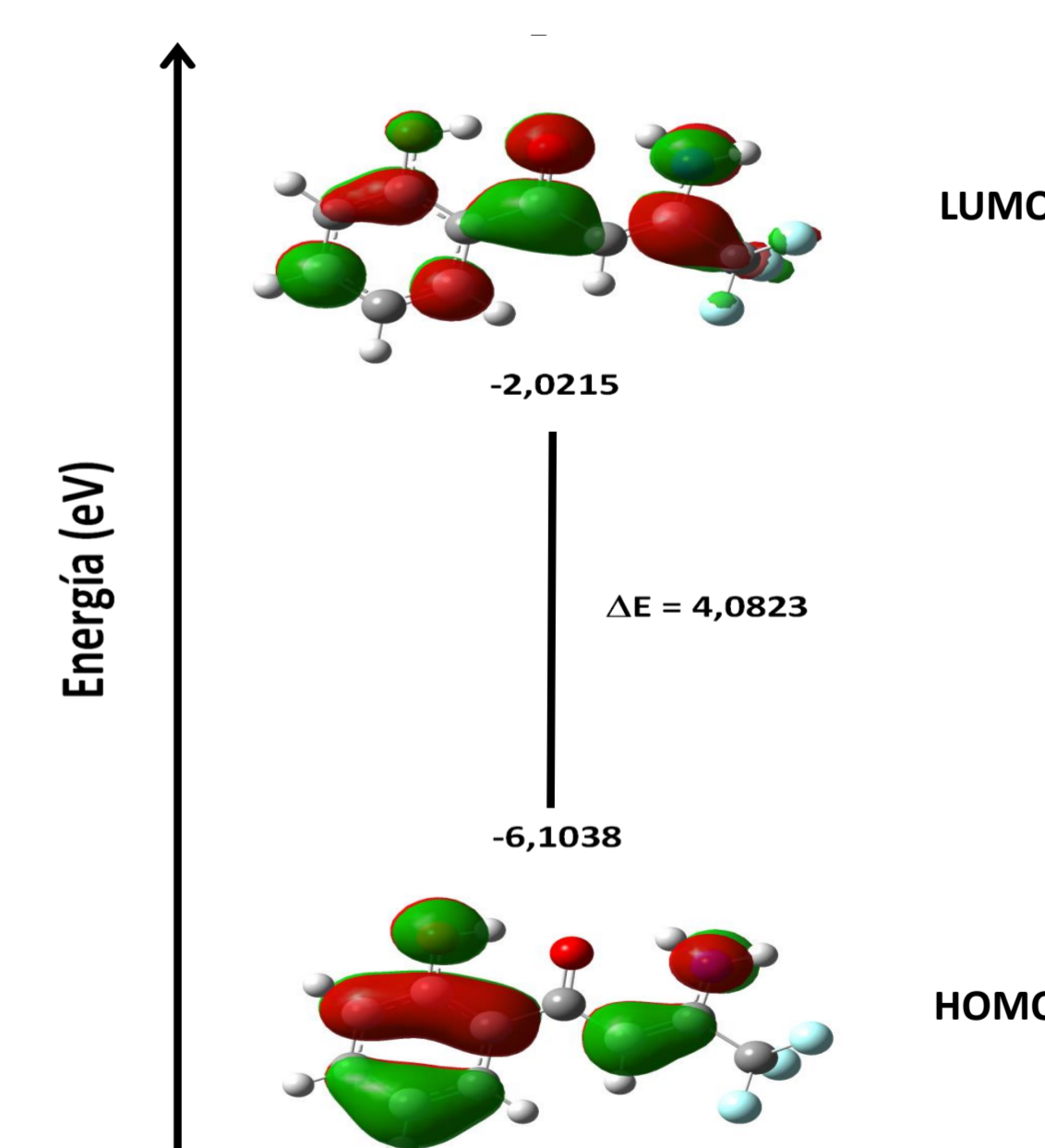


Figura 5. Energías (eV) y diferencia de energía ($\Delta HOMO-LUMO$) calculadas para los orbitales frontera.

CONCLUSIONES

- Se encontró un buen ajuste entre la estructura resuelta por DRX y la obtenida mediante cálculos teóricos.
- Se confirmó la participación de algunos grupos funcionales en interacciones intra e intermoleculares por la posición de las bandas involucradas en los espectros vibracionales (IR y Raman). El desplazamiento hacia menores números de ondas de los estiramientos de los grupos OH y NH y a mayores frecuencias para la deformación fuera del plano del grupo OH, dan cuenta de la existencia de estas interacciones. Esto está de acuerdo con las distancias de enlace observadas en la estructura resuelta por DRX.
- El valor de la diferencia de energía calculada, $\Delta HOMO-LUMO = 4,0823$ eV, indica una apreciable estabilidad del compuesto. Este valor es comparable con el calculado para aminoenonas similares.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICET, Departamento de Ciencias Básicas – UNLu, Facultad de Ciencias Exactas – UNLP.

REFERENCIA

- [1] Henao Castañeda, I.C.; Ulic, S.E.; Della Védova, C.O.; Metzler-Nolte, N.; Jios, J.L. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1436. [2] L. A. Hidalgo, et al., *J. Phys. Chem. A.* **2013**, *117*, 2169. [3] M.J. Fish, et al., *Gaussian 03* **2004**.