

Enseñanza de la Química

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN RMN 1D Y 2D DE DERIVADOS OXIGENADOS DE LA 1-FENIL-3-METIL-2-PIRAZOLÍN-5-ONA Y SU POTENCIAL CAPACIDAD LIGANTE

Sergio Zamorano^{a*}, Juan Camus^a

RESUMEN

En este trabajo se presenta el resultado de la síntesis del 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-hidroxi-4-butoxicarbonil (Pir-C4). Se caracterizan los productos obtenidos usando el microanálisis, la espectroscopía infrarroja, la espectroscopía RMN de H^1 y C^{13} y la RMN en dos dimensiones (COSY y HMBC) para determinar sus estructuras, y se estudia su potencial capacidad ligante en la formación de compuestos de coordinación con el uranilo (UO_2^{2+}).

Palabras clave: Derivados de la pirazolona, espectroscopía RMN 1D y 2D

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION RMN 1D AND 2D OF THE OXIGENATED DERIVATIVES OF THE 1-PHENYL-3-METHYL-2-PIRAZOLINE-5-ONA AND THEIR LIGAND POTENCIAL CAPACITY

ABSTRACT

In this work the result of the synthesis of the 1-phenyl-3-methyl-2-pyrazolin-5-hydroxy-4-butoxicarbonilene (Pir-C4) is presented and the products are characterized, using the microanalysis, the infrared spectroscopy, the spectroscopy NMR of H^1 and C^{13} and the NMR in two dimensions (COSY and HMBC) in order to determine their structures. In addition, the ligand potential capacity of these products are studied to produce coordination compounds with the uranyl (UO_2^{2+}).

Key words: Pirazoline derivatives, 1D and 2D NMR spectroscopy

INTRODUCCIÓN

En publicaciones anteriores presentamos la síntesis y caracterización de moléculas orgánicas y bases de Schiff utilizando la RMN 1D y 2D, para determinar la estructura de estos productos^{1,2}; también recalamos la importancia que está teniendo esta técnica en el campo de los compuestos de coordinación³. La RMN 1D y 2D ha resultado ser una herramienta muy útil en el estudio estructural de las pirazolonas; así por ejemplo, utilizando conjuntamente las técnicas homonucleares de RMN COSY y NOESY pudimos determinar los desplazamientos químicos de los protones y, para complementar, con los experimentos heteronucleares RMN

^a Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Playa Ancha, Carvallo N°270, Playa Ancha, Valparaíso, Chile

* szamoran@upla.cl

HMBC se obtiene la correlación a dos o tres enlaces de distancia entre núcleos distintos como H^1 y C^{13} , lo que permite verificar la estructura de diversos derivados de la pirazolona⁴⁻⁸. El 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona, posee tres tautómeros, CH, OH y NH.

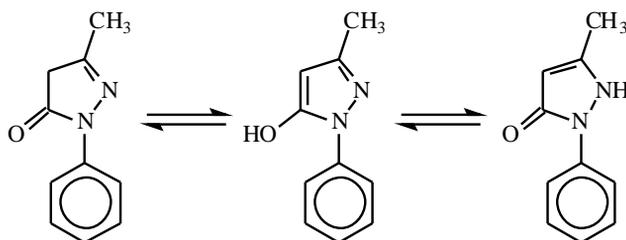


Figura 1. Tautómeros de 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona

Al hacer reaccionar la pirazolona con el cloroformato de butilo⁵ se obtiene el 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-hidroxi-4-butoxicarbonil (Pir-C4). La RMN 1D y 2D nos permitió elucidar las estructuras⁹⁻¹¹ de cada uno de los productos sintetizados. Por otro lado, se conoce que las bases de Schiff de los 4-acil-3-metil-1-fenil-2-pirazolín-5-ona, son muy eficientes extractantes de diversos iones metálicos en medio acuoso, y que el uranilo es un ácido fuerte de Lewis y tiene gran afinidad por grupos altamente donores por lo que exhibe buena estabilidad para formar complejos con varios ligandos que contengan átomos donores de oxígeno, azufre y/o nitrógeno¹², permitiendo la formación de una variedad de configuraciones estructurales, como la tetragonal, la pentagonal y la hexagonal bipiramidal.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Síntesis del Pir-C4.

En 50 ml de dioxano se disuelven 10 mmoles de 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona al que se le agregó 15 mmoles de $Ca(OH)_2$. Se calentó suavemente agitando continuamente durante 1 hora. Una vez enfriada la solución se agrega 11 mmoles de cloroformato de n-butilo, se deja en reflujo durante 2 horas hasta que tome color rosado. Se enfría mezclando hielo picado con 100 ml de HCl 3N. Se agita vigorosamente durante media hora. Se filtra el precipitado resultante, se seca y luego se recristaliza, disolviendo en alcohol etílico absoluto. Los cristales resultantes son de color café claro amarillento.

Síntesis del complejo $[UO_2(Pir-C4)_2]$

Se disuelve 34,8 mg de Pir-C4 en 30 ml de alcohol metílico absoluto. A la solución resultante se agrega 26,9 mg de acetato de uranilo, disueltos en 30 ml de metanol. La solución resultante se somete a reflujo durante 1 hora. Se obtiene una solución anaranjada, que se deja reposar en el refrigerador a 5°C durante una semana. Se obtienen cristales de color naranja rojizo.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Para la determinación de la estructura del Pir-C4, los carbonos se marcan de manera correlativa con números del 1 al 15 y los hidrógenos se designan con letras minúsculas de la “a” a la “j”; esta numeración se muestra en la figura 2.

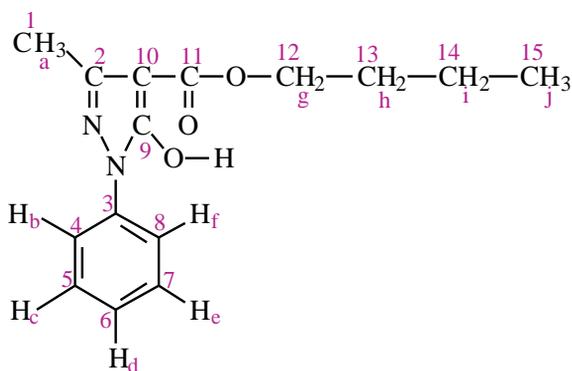


Figura 2. Estructura plana y numeración correlativa de carbonos en la Pir-C4

El análisis químico elemental se realizó utilizando un equipo Fisons EA-1108 (CHNS-O). En la molécula **Pir-C4** (C₁₅H₁₈N₂O₃), se tiene que los porcentajes de carbono, nitrógeno e hidrógeno, teórico/experimental son: 65,69/65,40; 10,21/ 10,21 y 6,57/6,65, respectivamente.

En el caso del complejo UO₂²⁺ con PirC4 se tiene que los porcentajes de carbono, nitrógeno e hidrógeno, teórico/ experimental son: 44,12/43,65; 6,86/6,35 y 4,16/4,23, respectivamente.

Los resultados de la espectroscopía IR, registrados en un espectrofotómetro IR-Brucker FT-IR con ventanas de KBr en rango 4000-200 cm⁻¹, son los siguientes: las bandas más importantes se encuentran agrupadas en el anillo del pirazol que aparecen a los 1529,6 cm⁻¹; la parte aromática aparece a los 3056,2 y 790,0 cm⁻¹. La banda del OH aparece a los 3435,3 cm⁻¹.

En el espectro RMN H¹, que se presenta en la figura 3, se observa claramente la existencia de tres tipos de protones: alifáticos, aromáticos y de tipo OH (cuando corresponde).

Los protones alifáticos se presentan en campo alto, los de tipo CH₃ aparecen en dos señales y los CH₂ en tres señales. Para el caso del Pir C4, se observa una señal a δ 0,987 y 2,409 ppm asignada a los protones H_j y H_a respectivamente. Los grupos metilo (-CH₂) aparecen como multipletes a δ 1,472; 1,747 y 4,328 ppm asignadas a los protones H_g, H_h y H_e, respectivamente.

En la zona aromática encontramos una señal multiplete a δ 7,266 ppm que integra al protón H_d y otros dos multipletes que integran dos protones cada uno asignados a H_c, H_e y el otro a H_b, y H_f.

A partir de los espectros de RMN C^{13} y DEPT 135 y de RMN 2D se asignaron todos los carbonos del Pir-C4. Encontramos dos señales a campo alto a 13,680 y 14,609 ppm correspondiendo a los grupos $-CH_3$ asignada a los carbonos C_{15} y C_1 . Las señales de los grupos $-CH_2$ aparecen a δ 19,262 ; 30,790 y 64,403 ppm asignada a los carbonos C_{14} , C_{13} y C_{12} , respectivamente.

La zona aromática muestra dos señales con carbonos equivalente a 121,377 ppm asignada a los carbonos C_4 y C_8 y la otra a 129,276 ppm; correspondiente a los carbonos C_5 y C_7 . Las señales 126,908 y 137,798 ppm se asignan a los carbonos C_6 y C_3 respectivamente.

Los carbonos del anillo pirazol presentan las señales a δ 93,946 ; 148,644 y 157,723 ppm y se asignan a C_{10} , C_2 y C_9 , respectivamente.

Finalmente el carbono del grupo $-COO$ presenta la señal a campo bajo 167,569 ppm y corresponde al C_{11} .

Mediante el experimento de RMN bidimensional correspondiente a HMBC, que se presenta en la figura 5; se puede conocer la correlación que presenta un hidrógeno determinado a dos, tres y hasta cuatro enlaces de distancia con diferentes átomos de carbono, lo que permite elucidar el esqueleto del compuesto y por ello, la asignación de todos los carbonos. Como se observa, la señal singlete del protón H_a se acopla con el C_1 y se correlaciona con C_{10} a tres enlaces. También este protón se correlaciona con el C_2 a dos enlaces. La señal triplete del protón H_j se acopla con el C_{15} y se correlaciona con C_{13} y C_{14} a 3 y 2 enlaces, respectivamente.

El protón H_g , del grupo $-CH_2-$ se acopla con el C_{12} y se correlaciona con el C_{14} , C_{13} y C_{11} a tres, dos y dos enlaces, respectivamente.

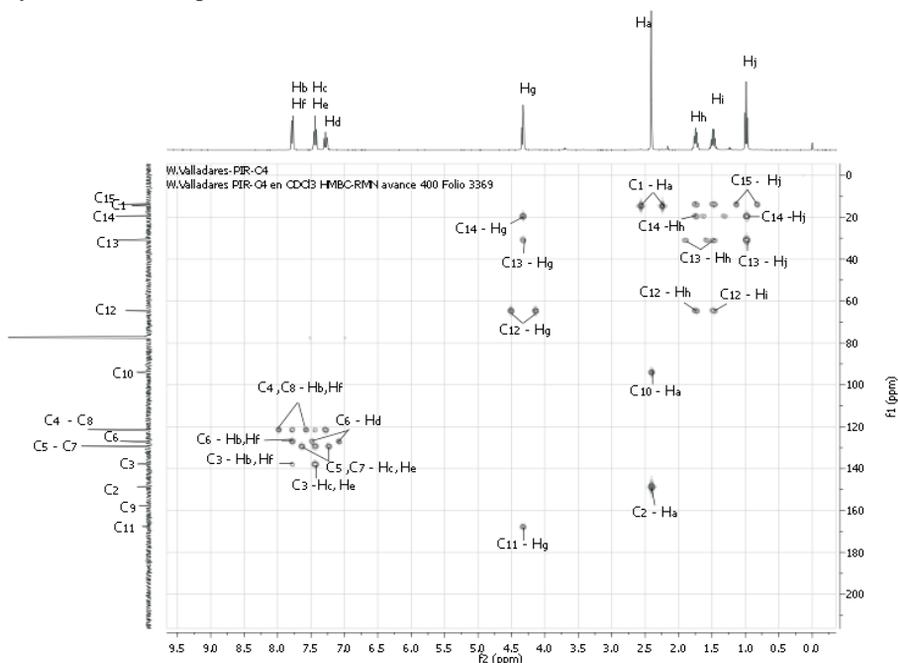


Figura 5. Mapa de contorno correspondiente al experimento HMBC para el Pir-C4, con la interpretación de picos sobre él.

Ampliando la zona de los protones de H_b hasta H_d presentada en la figura 6, se observa que en la zona aromática el duplete correspondiente a los protones H_b y H_f se acoplan a los carbonos C_4 y C_8 ; además, se correlaciona a tres enlaces con el C_6 y a dos enlaces con el carbono C_3 . Los protones H_c y H_e se acoplan a los C_5 y C_7 y se correlaciona a los carbonos C_4 y C_8 a dos enlaces al C_6 y a tres enlaces con el C_3 . Finalmente, el protón H_d se acopla con C_6 y se correlaciona con el C_4 y C_8 a tres enlaces.

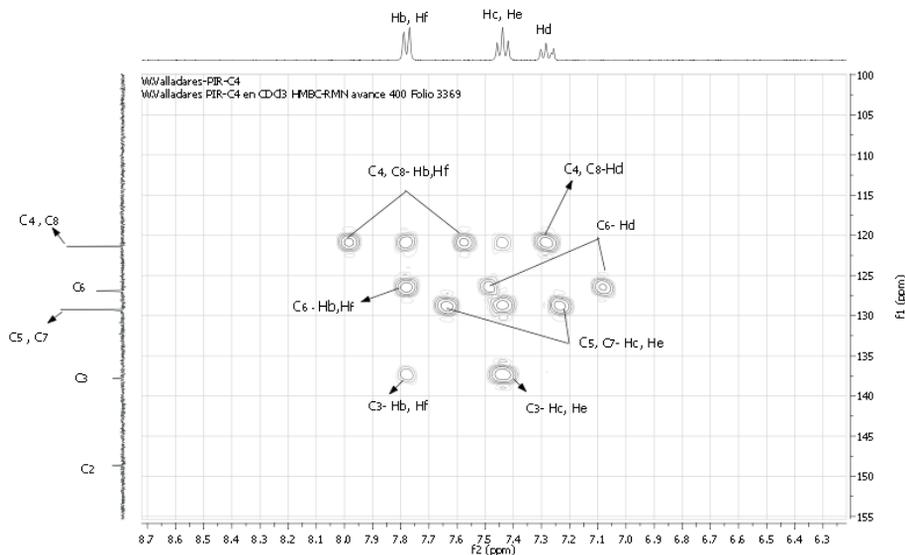


Figura 6. Mapa de contorno correspondiente a una ampliación parcial del experimento HMBC para el Pir-C4, con la interpretación de picos sobre él.

Postulamos la formación de un compuesto de coordinación de tipo $[UO_2(\text{Pir-C4})_2]$ cuya estructura podría esquematizarse de acuerdo con la figura 7.

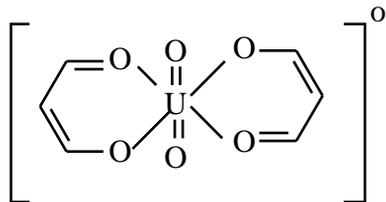


Figura 7. Modelo del compuesto complejo Uranilo-Pir-C4

El análisis químico elemental sugiere esta probable estructura, afianzada, además, por la espectroscopía IR donde se observa que en el espectro del $UO_2(\text{Pir-C4})_2$ aparece un pico débil correspondiente a la elongación simétrica y un pico fuerte

correspondiente a la elongación asimétrica del U=O, a los 832,9 cm⁻¹ y a los 931,4 cm⁻¹, respectivamente.

No se pudo realizar los espectros de RMN de H¹ ni de C¹³ por la baja solubilidad del complejo en los solventes disponibles.

CONCLUSIONES

Se sintetizó un derivado oxigenado de la 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona, el que fue caracterizado mediante el análisis químico elemental, los espectros IR y de RMN mono y bidimensionales. Combinando los experimentos 1D y 2D para facilitar los procesos de asignación y determinación de las estructuras moleculares de los compuestos estudiados. Se sintetizó además un compuesto de coordinación al que se propuso una estructura tipo quelato, el que pudiera participar en reacciones con transferencia de electrones, por su especial configuración de tipo [UO₂-O₄]⁰

BIBLIOGRAFIA

1. S. Zamorano, J. Camus, A. Orellana, M. Osorio. Caracterización de bases de Schiff derivadas de 2-aminofenol, usando RMN 1D y 2D. *Rev. Soc. Quím. Perú.* (2010); 76 (2): 187-193.
2. S. Zamorano, J. Camus. Determinación de la Estructura de Bases de Schiff derivadas 2-aminofenol nitro y fluor sustituidas, utilizando la RMN 1D y 2D. *Rev. Soc. Quím. Perú.* (2011); 77 (1): 27-34.
3. E. Gaggelli, N. Gaggelli y G. Valensin. 2D NMR Methods for Structural Delineation of Copper(II) Complexes of Penicillin and Pilocarpine. *Metal-Based Drugs. Volume 1* (1994), Issue 2-3, Pages 279-287 doi:10.1155/MBD.1994.
4. V. Berrueta, J. Cáceres y L. Cerda. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Universidad de Playa Ancha; 2009. Valparaíso, Chile
5. P. González. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Universidad de Playa Ancha; 2009. Valparaíso, Chile
6. C. Soto. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Universidad de Playa Ancha; 2010. Valparaíso, Chile
7. A. Osorio. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Universidad de Playa Ancha; 2009. Valparaíso, Chile
8. H. Friebolin "Basic one-and two-dimensional NMR spectroscopy" Wiley-VCH, 1998
9. H. Dudderck, W. Dietrich y G. Toth "Elucidación Estructural por RMN" Ed. Springer. 3ra.ed. 2000.
10. A. Castillo, X. Muñoz. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Universidad de Playa Ancha; 1996. Valparaíso, Chile
11. J. Acuña, O. Vega. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Universidad de Playa Ancha; 1993. Valparaíso, Chile
12. R.C. Maurya *et. al.* Coordination chemistry of pyrazolone based Schiff bases relevant to uranyl sequestering agent: Synthesis, characterization and 3D molecular modeling of some octa-coordinate mono- and binuclear-dioxouranium(VI) complexes. *Arabian Journal of Chemistry*. Disponible online 5 February 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbr.2011.03.031>