

EFECTO DEL SUSTITUYENTE PARA EN LA SÍNTESIS DE DERIVADOS *CIS*-CINÁMICOS

Rodríguez R.B., Zapata R.L., Salum M.L., Erra-Balsells R.

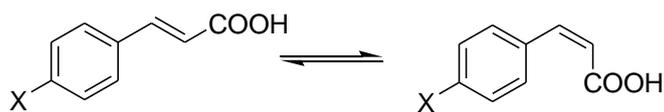
CIHIDECAR-CONICET, Dpto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 3º Piso, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina.
mlsalum@qo.fcen.uba.ar

El estudio de la familia de derivados del ácido cinámico suscita interés a lo largo del mundo y en diversas áreas debido a la presencia de estos compuestos en la naturaleza, y a sus múltiples aplicaciones medicinales, analíticas y tecnológicas. Actualmente, compuestos derivados del ácido cinámico son utilizadas como componentes de filtros solares, pantallas de cristales líquidos, en medicamentos, e incluso como matrices para MALDI. Diversos trabajos los han identificado como reguladores del crecimiento en plantas, e incluso como potenciales agentes antitumorales.

Debido al doble enlace presente en su estructura, el ácido cinámico y sus derivados pueden existir en sus formas geométricas *cis* y *trans*. Sin embargo, la forma *trans* es la única disponible comercialmente. Esta falta de disponibilidad de ácidos *cis* cinámicos ha provocado que la gran mayoría de los trabajos y estudios biológicos, térmicos y fotoquímicos existentes se hayan limitado al análisis de las formas *trans*, existiendo una cantidad muy escasa de información sobre la forma *cis*. Es de gran importancia, entonces, tanto el desarrollo de métodos eficientes para la obtención como la realización de estudios análogos para los ácidos *cis* cinámicos.

En el presente trabajo, en una primera etapa, se estudió la reacción de fotoisomerización de los derivados del ácido *trans* cinámico (**1.a-f**). Posteriormente, se procedió al aislamiento y la caracterización de los derivados *cis* cinámicos obtenidos (**2.a-f**).

La reacción de fotoisomerización se llevó a cabo irradiando en solución (MeCN), con λ : 310 nm, los ácidos *trans*-cinámicos (**1.a-f**) como líquidos iónicos (ácido correspondiente + amina), de acuerdo al método "one pot" optimizado en nuestro laboratorio. La separación de los isómeros fue realizada por precipitación o columna de fase reversa. La caracterización se realizó por RMN-¹H, RMN-¹³C, UV-visible, punto de fusión.



1

- (a) X=OH
- (b) X=CH₃
- (c) X=H
- (d) X=F
- (e) X=Cl
- (f) X=Br

2

Paralelamente, se estudió comparativamente el porcentaje de *cis* obtenido por reacción de fotoisomerización con y sin el agregado de amina al medio (ácido libre), observándose que el rendimiento de la forma *cis* varía de acuerdo al efecto donador/aceptor de electrones del sustituyente presente en posición *para* en el anillo aromático. Se observó además, que este porcentaje era mayor cuando se irradiaba en presencia de amina (líquido iónico). A modo de ejemplo se muestra en la Figura 1 el monitoreo por RMN-¹H de la formación (%) del ácido *cis*-4-metilcinámico (**2.b**), durante la fotoisomerización del ácido *trans*-4-metilcinámico (**1.b**) con y sin agregado de amina (butilamina) al medio.

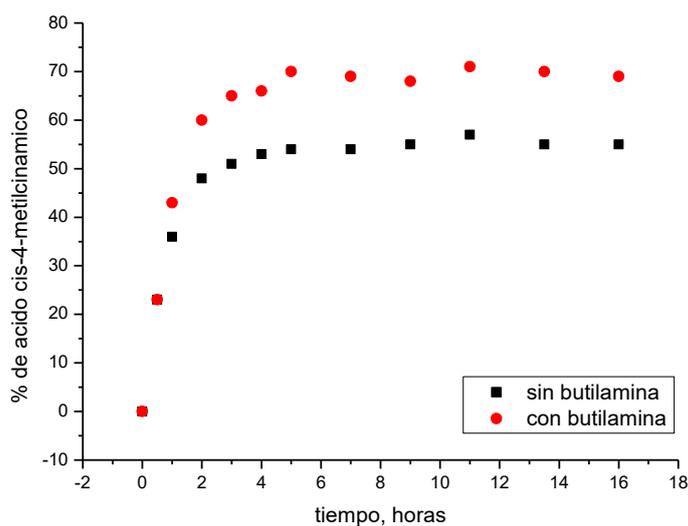


Figura 1: Fotoisomerización del ácido *trans*-4-metilcinámico. Monitoreo de la reacción por RMN-¹H. Solvente: DMSO-d₆.