

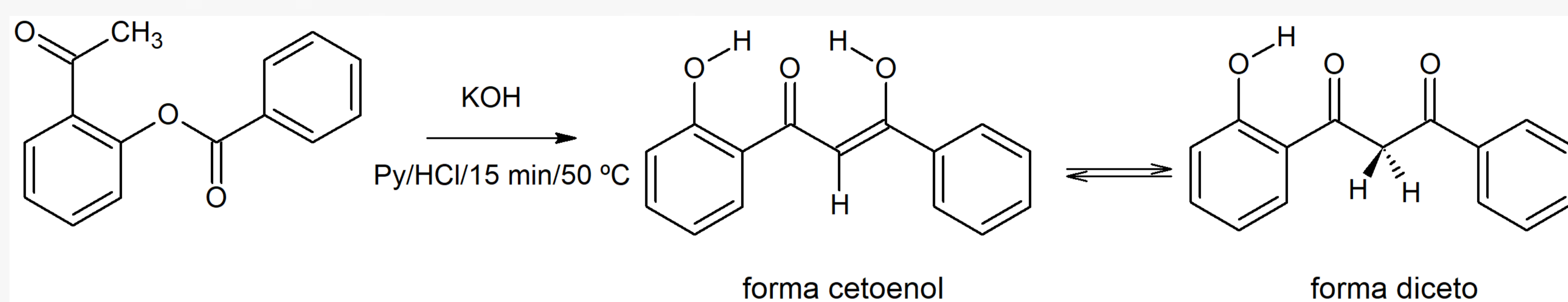
Salvador Vallejo Lorena E.<sup>1</sup>, Contreras Aguilar Elizabeth<sup>1</sup>, Jios Jorge L.<sup>2</sup> y Ulic Sonia E.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>CEQUINOR, Dpto. de Química, Fac. de Cs. Exactas, UNLP, La Plata, R. Argentina. <sup>2</sup>Laboratorio UPL (UNLP-CIC), Camino Centenario e/505 y 508, (1897) Gonnet, Argentina. <sup>3</sup>Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina.

## INTRODUCCIÓN

Las  $\beta$ -dicetonas constituyen un subgrupo de los compuestos  $\beta$ -dicarbonílicos, considerados reactivos de importancia para la química orgánica, inorgánica y físico-química y se usan como precursores para la síntesis de compuestos heterocíclicos.<sup>[1,2]</sup> Se presentan en solución en sus formas diceto y cetoenol. El característico equilibrio le confiere propiedades químicas distintivas siendo el tautómero ceto-enol el que usualmente predomina.<sup>[3]</sup>

## METODOLOGÍA



Esq. 1: Estrategia de síntesis utilizada para obtener 1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-1,3-propanodiona

## RESULTADOS

### Análisis Vibracional

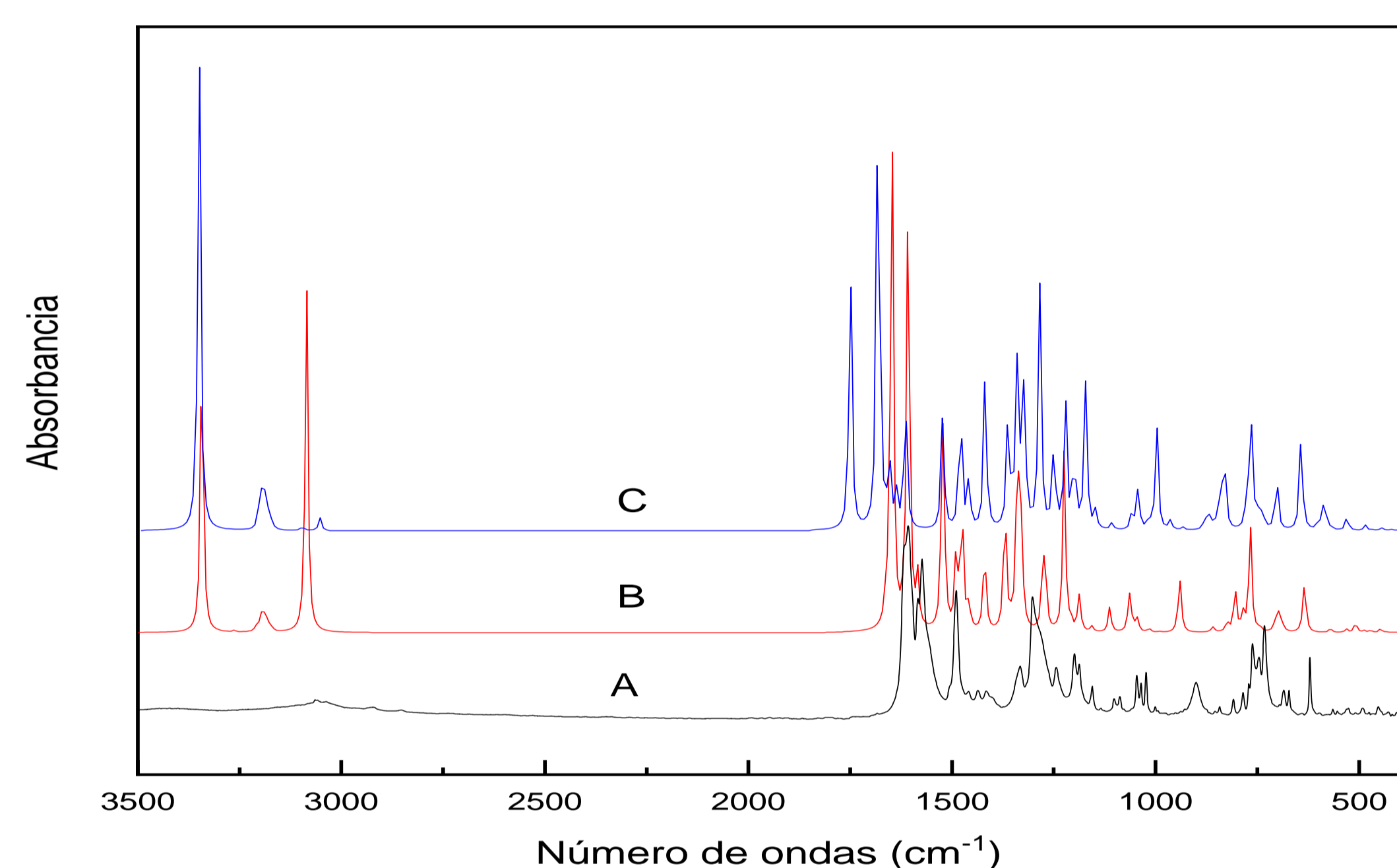


Fig. 1 Espectros vibracionales (A: experimental; B y C calculados, donde B corresponde al tautómero ceto-enol y C al tautómero diceto)

### Cálculos Teóricos

Se optimizaron las geometrías de ambos tautómeros de 1-(2-hidroxifenil)-3-fenil-1,3-propanodiona y sus estructuras de mínima energía se muestran en la Fig. 2. A partir de ellas se calcularon los espectros vibracionales y electrónicos de ambos tautómeros al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p).

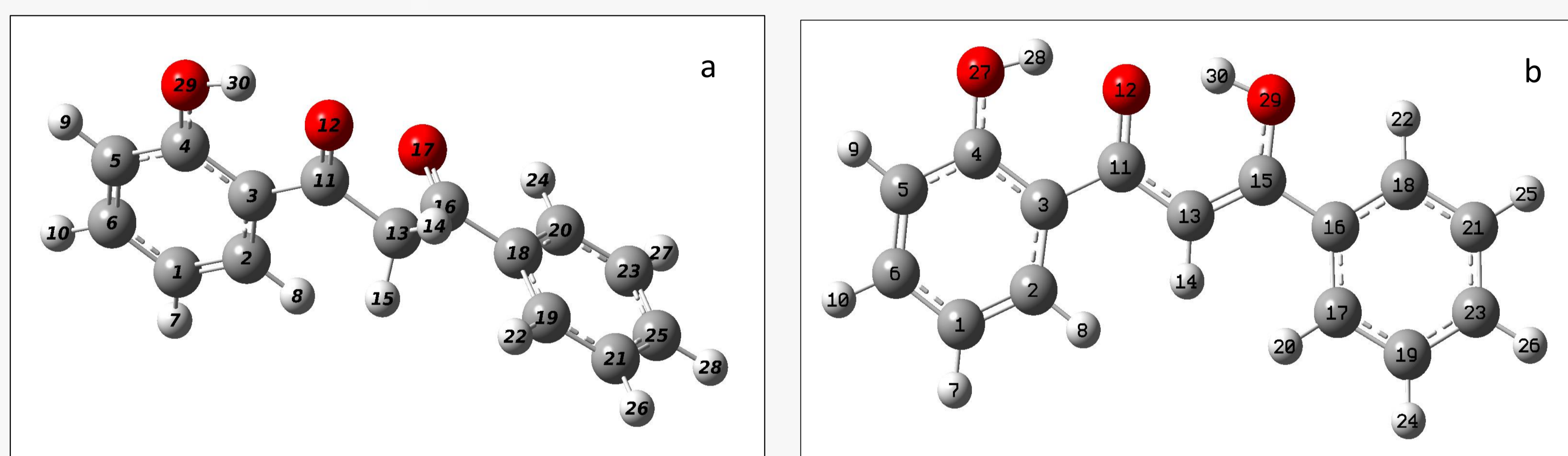


Fig. 2 Estructura optimizada de los tautómeros: a) diceto y b) ceto-enol

### Espectro Electrónico

Tabla 2. Asignación de algunas transiciones electrónicas

$\lambda$ (nm)	B3LYP 6-311++G(d,p)	$f^*$	Asignación	Tautómero
242	242	0,1377	HOMO-5→LUMO	DICETO
319 <sup>H</sup>	321	0,0988	HOMO→LUMO+1	
363	324	0,5162	HOMO-1→LUMO	CETO-ENOL
379 <sup>H</sup>	371	0,2904	HOMO→LUMO	

\* Fuerza del oscilador en unidades atómicas. <sup>H</sup> Hombro

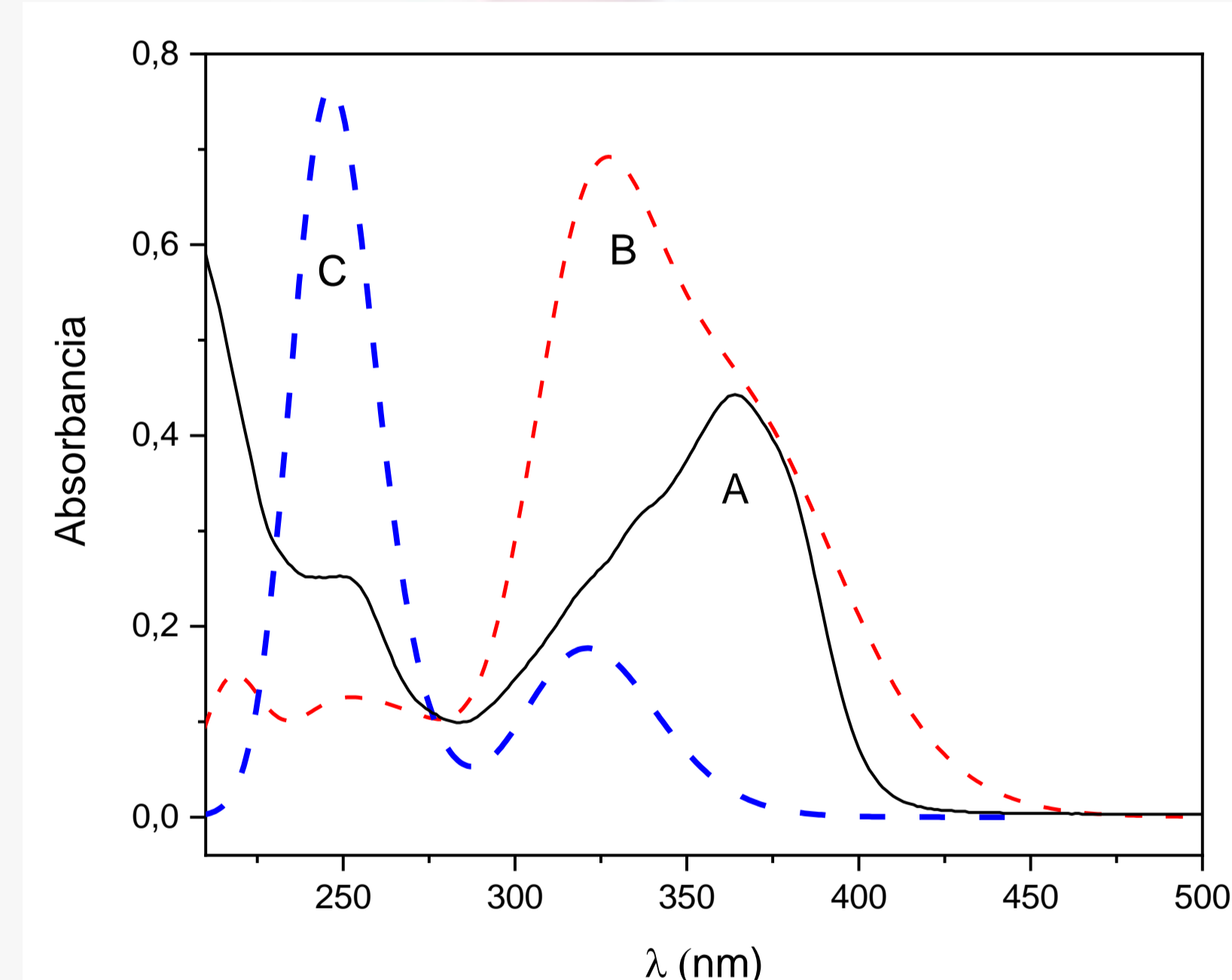


Fig. 3 Espectros electrónicos (UV-Vis) (A: experimental; B y C calculados, donde B corresponde al tautómero ceto-enol y C al tautómero diceto)

Tabla 1. Asignación de algunos modos normales de vibración

IR exp.	Tautómero Ceto-enol		Tautómero Diceto	
	B3LYP 6-311++G(d,p)	Asignación	B3LYP 6-311++G(d,p)	Asignación
—	3342 (415)	$\nu$ O27—H28	3349 (337)	$\nu$ O29—H30
—	3085 (473)	$\nu$ O29—H30	1749 (183)	$\nu$ C16=O17
1608 (mf)	1648 (704)	$\nu$ C13—C15	1681 (350)	$\nu$ C11=O12
1573 (f)	1584 (68)	$\nu$ C11—O12	1419 (109)	$\delta$ C4—O29—H30
1436 (md)	1475 (170)	$\delta$ C15—O29—H30	1285 (165)	$\nu$ C4—O29
1416 (md)	1420 (118)	$\delta$ C4—O27—H28	1042 (29)	$\nu$ C11—C13
1333 (d)	1370 (175)	$\nu$ C15—O29	997 (69)	$\nu$ C13—C16
1302 (f)	1333 (221)	$\nu$ C4—O27	832 (66)	$\nu$ C4—O29—H30

Se realizó la asignación del espectro IR de esta dicetona (Fig. 1) por comparación con moléculas similares y con la asistencia de cálculos computacionales. Las bandas de estiramiento de los grupos OH no se observan en el espectro infrarrojo, mientras que las absorciones débiles en 1436 y 1416  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las deformaciones angulares de ambos grupos OH. La banda localizada en 1573  $\text{cm}^{-1}$  fue atribuida al estiramiento del grupo C=O (Tabla 1).

El espectro UV-Vis del compuesto fue medido en metanol (Fig. 3) y sus absorciones se asignaron por observación de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas, derivados de los cálculos teóricos (Tabla 2). La banda observada en 242 nm y el hombro en 319 nm se asignaron excitaciones electrónicas del tautómero diceto (Calc. 242 y 321 nm, respectivamente). Estas absorciones corresponden a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  fundamentalmente en ambos anillos aromáticos y  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el anillo fenólico, respectivamente. La banda localizada en 364 nm (Calc. 324 nm) se atribuyó al excitaciones electrónicas del tautómero ceto-enol, desde orbitales  $\pi$  a orbitales  $\pi^*$  de toda la molécula. El hombro observado en 379 nm (Calc. 371 nm) corresponde a transiciones entre los orbitales de frontera HOMO-LUMO del tautómero ceto-enol, desde orbitales  $\pi$  del anillo fenólico y orbitales no enlazantes de los átomos de oxígeno a orbitales  $\pi^*$  de todo el esqueleto molecular.

## CONCLUSIONES

La posición de las bandas asignadas al estiramiento carbonílico está marcada por el efecto decisivo del grupo o-hidroxi (fenol) sobre el C=O vecino, ya que éste participa de una doble interacción de puente de hidrógeno (grupos OH de fenol y de enol). Ambas interacciones se favorecen por la planaridad es ese fragmento, desplazando la banda a frecuencias menores (1573  $\text{cm}^{-1}$ ). El doble enlace C13—C15 (1607  $\text{cm}^{-1}$ ) está afectado por la tautomería y presenta una alta composición de forma enol. Por otro lado, en el espectro electrónico la absorción localizada en 363 nm se asigna a la transición HOMO→LUMO. Esta se origina fundamentalmente por excitaciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el anillo fenilo.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICET, Departamento de Ciencias Básicas-UNLu y Facultad de Ciencias Exactas-UNLP

## REFERENCIAS

- [1] J. Kljun, I. Turel, Eur. J. Inorg. Chem. 2017, 2017, 1655–1666.
- [2] J. L. Burdett, M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 2105–2109.
- [3] N. V. Belova, V. V. Sliznev, H. Oberhammer, G. V. Girichev, J. Mol. Struct. 2010, 978, 282–293