

## ESTUDIO ESTRUCTURAL, VIBRACIONAL Y ELECTRÓNICO DE 4-AMINOACETOFENONA

Alejandro Di Santo, Mariana Rocha, Diego M. Gil y Aída Ben Altabef

INQUINOA (CONICET-UNT). Instituto de Química Física. Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia. Universidad Nacional de Tucumán. San Lorenzo 456. T4000CAN. San Miguel de Tucumán. R. Argentina.

### Introducción:

Los compuestos derivados de la acetofenona están presentes naturalmente en numerosos alimentos tales como manzana, banana, quesos y coliflor.<sup>1,2</sup> Estos compuestos han adquirido mucho interés en los últimos años por sus interesantes propiedades fotoquímicas.<sup>1,2</sup> También son utilizados como precursores para la obtención de diversos compuestos orgánicos entre los que se encuentran las bases de Schiff.

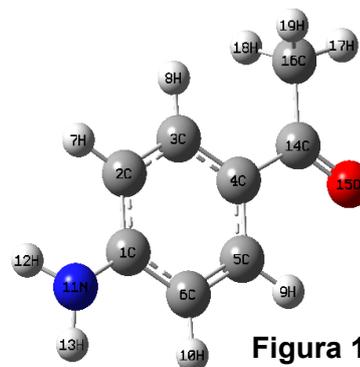
En este trabajo se reporta un estudio vibracional completo (IR y Raman) de la molécula en cuestión y un estudio detallado de sus espectros electrónicos. Estas medidas experimentales se complementaron con cálculos mecánico cuánticos. Se determinó la estructura molecular por cálculos DFT usando diferentes series de bases. Se calcularon parámetros estructurales, propiedades electrónicas y números de onda vibracionales de la geometría optimizada. La estabilidad de la molécula se determinó a través de las interacciones hiperconjugativas a partir de cálculos de orbitales naturales de enlace (NBO). Se evaluaron las superficies de Hirshfeld para este compuesto a partir de los datos de estructura cristalina previamente reportada. Este estudio se realizó con el objetivo de analizar detalladamente las interacciones intermoleculares presentes en el sólido.

### Resultados:

La estructura molecular obtenida luego de la optimización con el método B3LYP y diferentes set de bases indican que la estructura es completamente plana, consistente con los valores de ángulos diedros alrededor del grupo acetilo y del grupo amino. La estructura optimizada está completamente de acuerdo con la estructura reportada en estado sólido. No se observó variaciones en los parámetros geométricos calculados con la variación de los sustituyentes. La longitud de enlace C4-C14 (ver **Figura 1**) es más larga debido a la ausencia de delocalización entre los pares electrónicos no enlazantes del oxígeno del grupo carbonilo y el anillo bencénico. El análisis de NBO nos indica que los pares libres LP O(15) participan en interacciones hiperconjugativas del tipo LP O(15)  $\rightarrow$   $\sigma^*$ C(4)-C(14) and LP O(15)  $\rightarrow$   $\sigma^*$ C(14)-C(16), con valores de energía de 20,17 and 21,49 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Se observó una fuerte interacción entre los pares libres LP N(11) y el orbital  $\pi^*$ C(1)  $\rightarrow$  C(2) con una energía de 31,01 kcal mol<sup>-1</sup>.

Los mapas de potencial electrostático (MEP) para la molécula indican que la carga negativa se encuentra localizada en el C=O y la carga positiva alrededor de los hidrógenos del grupo amino.

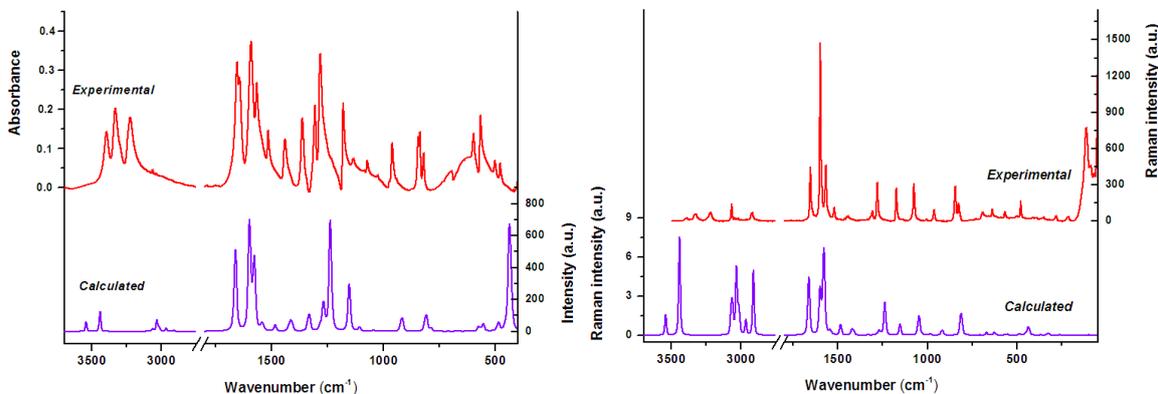
Para entender la naturaleza de las transiciones electrónicas en el compuesto, se analizaron los espectros UV-visible calculados en fase gas y en etanol como solvente.



**Figura 1**

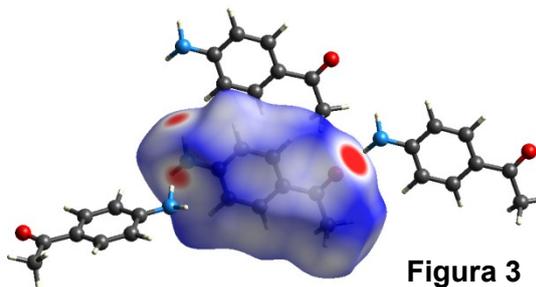
La absorción máxima observada en 320 nm en el espectro experimental se asigna a las transiciones entre los orbitales HOMO→LUMO. Esta transición es de naturaleza  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

**Figura 2:** Espectros IR y Raman calculados y experimentales de 4-aminoacetofenona



Se asignaron los modos fundamentales de vibración de la molécula y se compararon los resultados experimentales con los obtenidos mediante cálculos teóricos, encontrándose una muy buena concordancia (Ver **Figura 2**).

Al evaluar las superficies de Hirshfeld para el compuesto se puede concluir que las interacciones intermoleculares que más prevalecen son del tipo puente hidrógeno C-H...C (29,4%), N-H...N (4,9%) y N-H...O (17,6%). Las interacciones del tipo H...H son las que presentan una mayor contribución a la superficie de Hirshfeld (48,1%) y son las responsables del ensamblado supramolecular observado en este compuesto. Al evaluar las superficies con la propiedad *Shape Index* se determinó la presencia de interacciones del tipo  $\pi \cdots \pi$  entre los anillos bencénicos. Este tipo de empaquetamiento no es perfecto sino que los anillos se encuentran levemente desplazados (Ver **Figura 3**).



**Figura 3**

## Conclusiones:

Se realizó una completa asignación de los modos normales de vibración de la molécula. Los parámetros geométricos calculados fueron correlacionados con los datos de difracción de Rayos X reportados para la misma, mostrando un buen acuerdo entre ellos. Las medidas de DSC indicaron que la sustancia tiene un punto de fusión de 105°C y que se descompone a temperaturas mayores que 200°C. La evaluación de las superficies de Hirshfeld indican que en el sólido, las interacciones de enlace hidrógeno del tipo C-H...C, N-H...N y N-H...O son las responsables, junto con el empaquetamiento  $\pi \cdots \pi$ , del ensamblado supramolecular de la sustancia en estado sólido.

## Referencias:

- [1] R.N. Griffin, Photochem. Photobiol., 7 (1968)159.
- [2] L. Lindqvist, J. Phys. Chem., 76 (1972) 82.