

**SECCIÓN: Química teórica y computacional**  
**ESTUDIO ESTRUCTURAL Y VIBRACIONAL DE 4-HIDROXI-3-(3-METIL-2-BUTENIL)**  
**ACETOFENONA**

Emilio Lizarraga<sup>1</sup>, Elida Romano<sup>2</sup>, Roxana Rudyk<sup>2</sup>, César A. N. Catalán<sup>1</sup>, Silvia A. Brandán<sup>2</sup>

<sup>1</sup>INQUINOA-CONICET. Instituto de Química Orgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán. Ayacucho 471, 4000, San Miguel de Tucumán, R. Argentina.

<sup>2</sup>Cátedra de Química General. Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, San Miguel de Tucumán, R. Argentina. E-mail: [sbrandan@fbqf.unt.edu.ar](mailto:sbrandan@fbqf.unt.edu.ar)

### Introducción

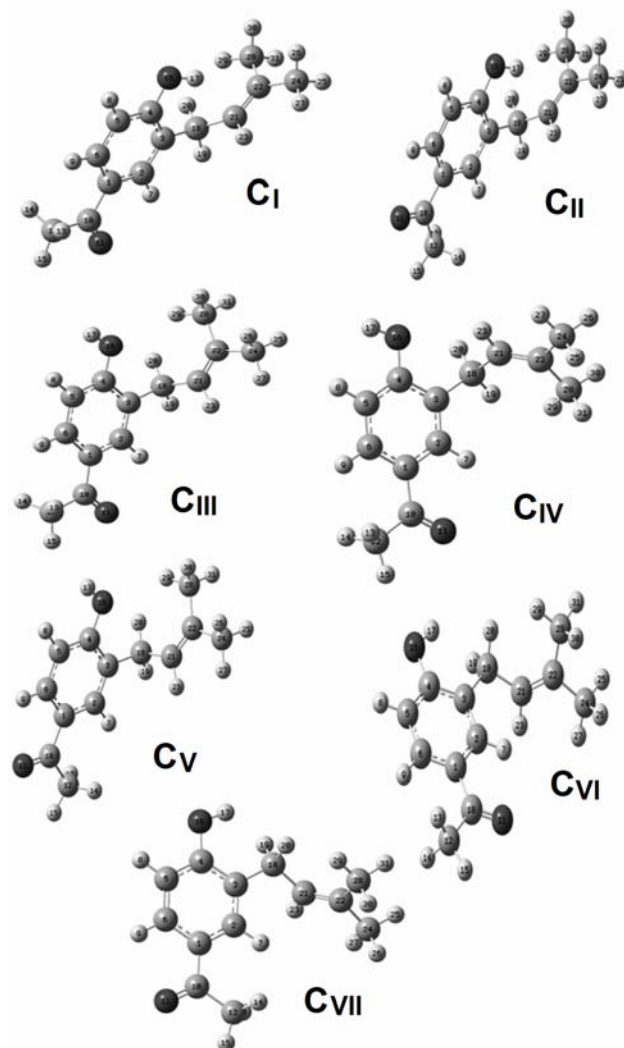
Compuestos que contienen diferentes anillos en sus estructuras, tales como furano [1-3], benceno [4-9], imidazol [1-4], oxadiazol [10] y lactona [11,12] son importantes para nuestras investigaciones debido a que mucho de ellos presentan importantes actividades biológicas.

**Objetivo.** Determinar las propiedades estructurales y vibracionales de 4-hidroxi-3-(3-metil-2-butenil) acetofenona. El compuesto fue identificado por primera vez por Bohlmann y col. [13] como constituyente de *Helianthella uniflora*, luego fue aislado en *Senecio graveolens* [14,15], *Helichrysum italicum* [16], *Xenophyllum poposum* [17] y *Xenophyllum incisum* [18]. El estudio de este compuesto es de gran importancia farmacológica porque actúa como agente antimicrobiano [16] y es el precursor biosintético de benzofuranos y benzocromenos. En este trabajo se informan sus espectros de infrarrojo y Raman en fase sólida y una completa asignación de todas las bandas observadas en los espectros.

### Resultados

#### Optimización de las estructuras

Las curvas de energía potencial del compuesto, usando los niveles de teoría B3LYP/6-31G\* y 6-311++G\*\* muestran siete conformaciones estables, denominadas C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub>, C<sub>III</sub>, C<sub>IV</sub>, C<sub>V</sub>, C<sub>VI</sub> y C<sub>VII</sub>, de acuerdo con las posiciones de los tres diferentes grupos sustituyentes unidos al anillo aromático. Las estructuras de todos los conformeros y las numeraciones de los átomos se observan en la Figura 1. La comparación de las energías totales muestran que las energías de los conformeros C<sub>I</sub> y C<sub>II</sub> son ligeramente menores que las correspondientes a los restantes conformeros y la diferencia de energía potencial entre ellos, usando los dos niveles de cálculos B3LYP/6-31G\* y B3LYP/6-311++G\*\* son respectivamente, 2.62 y 2.88 kJ/mol. Por otra parte, el mayor valor del momento dipolar calculado para el conformero C<sub>II</sub> podría explicar parcialmente su estabilidad, como fue observado en otras moléculas [7,19,20]. Los parámetros geométricos de todos los conformeros fueron comparados con los correspondientes a las dos formas experimentales determinadas para 4'-Hidroxi-acetofenona por Bernardes y col. [21] mediante difracción de rayos-X y métodos químicos computacionales. Los parámetros geométricos teóricos están en concordancia con los valores experimentales para la forma I y los mejores resultados fueron obtenidos para las longitudes de enlace. Los dos conformeros más estables muestran diferencias sólo en el ángulo diedro C6-C1-C10-C12. De esta forma, los cálculos de energía predicen que probablemente los conformeros más estables C<sub>I</sub> y C<sub>II</sub> estén presentes en el estado cristalino.



**Figura 1.** Estructuras moleculares de los siete conformeros de 4-hidroxi-3-(3-metil-2-butenil) acetofenona y numeración de los átomos.

Las estabildades de  $C_I$  y  $C_{II}$ , en relación a los restantes conformeros, fueron estudiadas mediante estudios de orbitales naturales de enlace (NBO) [22], potenciales electrostáticos y análisis de las propiedades topológicas [23]. Los resultados NBO revelan la hiperconjugación entre los grupos donantes de electrones y el anillo de benceno pero no explica las diferentes energías observadas entre los distintos conformeros. Por otra parte, el estudio de las propiedades topológicas mediante el programa AIM2000 [24] muestra importantes diferencias en las propiedades topológicas de todos los conformeros. En todos ellos se observan enlaces de hidrógenos intramoleculares siendo menores las distancias entre los átomos en los conformeros  $C_I$  y  $C_{II}$ , justificando de esta forma sus menores estabildades.

#### **Estudio vibracional**

Al ser los más estables,  $C_I$  y  $C_{II}$ , fueron considerados en este estudio, presentan 87 modos normales de vibración y todos los modos son activos en los espectros de infrarrojo y Raman. Las asignaciones vibracionales de las bandas experimentales a los modos normales de vibración se realizaron por comparaciones con moléculas que contienen grupos similares y con los resultados de los cálculos teóricos obtenidos usando el método B3LYP/6-31G\*. Este nivel de cálculo fue considerado debido a que los factores de escala usados están definidos para este método.

### Constantes de fuerza

Las constantes de fuerza para los confórmeros  $C_I$  y  $C_{II}$  fueron calculadas a partir de los correspondientes campos de fuerza escalados usando el programa MOLVIB [25] y la metodología del campo de fuerza mecánico cuántico escalado (SQM) [26]. Los valores calculados para ambos confórmeros son aproximadamente similares usando los dos conjuntos de funciones base.

### Conclusiones

4-hidroxi-3-(3-metil-2-butenil) acetofenona fue caracterizado mediante los espectros de infrarrojo y Raman en fase sólida. Se encontraron siete estructuras estables en fase gas usando los métodos B3LYP/6-31G\* y B3LYP/6-311++G\*\*. La presencia de dos confórmeros más estables  $C_I$  y  $C_{II}$  se detectaron en ambos espectros, y una asignación completa de los modos normales de vibración fue reportada. Se obtuvieron los campos de fuerza para los dos confórmeros más estables del compuesto. Las estabilidades de ambos fueron justificadas por medio de los potenciales electrostáticos y de los análisis NBO y AIM.

**Agradecimientos.** CIUNT, CONICET y ANPCYT PICT 0394.

### Referencias

- [1] A. E. Ledesma y col. *J. Mol. Struct.* 322 (2009) 924-926.
- [2] A. E. Ledesma y col. *J. Raman Spect.* 40(8) (2009) 1004-1010.
- [3] C. D. Contreras y col. *J. Raman Spect.* 42(1) (2011) 108-116.
- [4] C. D. Contreras y col. *Vibrat. Spect.* 57 (2011) 108-115
- [5] P. Leyton y col. *Spectrochim. Acta Part A* 88 (2012) 162- 170.
- [6] C. D. Contreras y col. *Spectrochim. Acta Part A* 79 (2011) 1710- 1714.
- [7] E. Romano y col. *Spectrochim. Acta Part A* 84 (2011) 111-116.
- [8] A E. Ledesma y col. *J. Mol. Struct.* 967 (2010) 159-165.
- [9] S. A. Brandán y col. *Spectrochim. Acta Part A* 75 (2010) 1422-1434.
- [10] E. Romano y col. *J. Mol. Simulation* (2012) 1-6.
- [11] L. C. Bichara y col. *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 4997-5004.
- [12] L. C. Bichara y col. *J. Chem. Chem. Eng.* 5 (2011) 936-945.
- [13] F. Bohlmann y M. Grenz. *Chem. Berichte* 103, 1970, 90-6
- [14] L. A. Loyola y col.. *Phytochem.* 24 (7), 1985, 1600-1602.
- [15] S. Dupré y col. *Phytochem.* 30 (4), 1991, 1211-1220.
- [16] F. Tomás-Barberán y col. *Phytochem.* 29, (1990) 1093-1095.
- [17] M. A. Ponce y col. *An. Asoc. Quim. Argent* 79 (5), 1991, 197-200.
- [18] M. J. A. Marchese y col. *Biochem. System. Ecology*, 35 (2007) 169-175.
- [19] J. R. Sambrano y col. *Chem. Phys.* 264 (2001) 333.
- [20] S. A. Brandán y col. *Vib. Spectrosc.* 46 (2008) 89-99.
- [21] C. E. S. Bernardes y col. *Crystal Growth & Design*, 8(7) 2008, 2419-2430.
- [22] A. E. Reed y col. *Chem. Rev.* 88 (6) (1988) 899-926.
- [23] R. F.W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990, ISBN: 0198558651.
- [24] F. Biegler-Köning y col. *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 545.
- [25] T. Sundius, *J. Mol. Struct.* 218 (1990) 321-326.
- [26] P. Pulay y col. *J. Am. Chem. Soc.* 101(10) (1979) 2550.