



TESIS DOCTORAL

Estudios conformacionales en [alfa]-dicetonas

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Manuela Juárez Iglesias

Madrid, 2015

INSTITUTO DE PRODUCTOS LACTEOS
INSTITUTO DE OPTICA
C. S. I. C.
MADRID

T1
547
JUA



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326702142

ESTUDIOS CONFORMACIONALES EN α -DICETONAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro 29937

615987516
i 38067778

Memoria presentada por
MANUELA JUAREZ IGLESIAS
a la Universidad Complutense
para aspirar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Madrid, Junio 1974

I N D I C E

	<u>pág.</u>
1. INTRODUCCION.....	1
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	15
2.1. Espectros IR.....	15
2.1.1. Estudio de la región carbonilo a temperatura ambiente.....	15
2.1.1.1. Representación gráfica "indirecta"....	15
2.1.1.2. Espectros IR a temperatura variable.....	16
2.2. Síntesis de las 1,2-dicetonas estudiadas..	17
2.3. Materiales.....	22
2.3.1. Procedimientos generales.....	22
2.3.2. Diacetilo (3).....	23
2.3.3. Bencilo (14).....	24
2.3.4. Preparación de la 3,4-Hexanodiona (19), 4,5-octanodiona (20), 5,6-decanodiona (22), 6,7-dodecanodiona (25), 1,1,4,4-tetrametil 2,3-butanodiona (21) y 1,1,1,4,4-hexametil 2,3-butanodiona(24).....	24
2.3.4.1. Preparación de aciloínas.....	25
2.3.4.2. Preparación de dicetonas.....	26
a) 3,4-Hexanodiona (19).....	26
b) 4,5-Octanodiona (20).....	27
c) 5,6-Decanodiona (22).....	28
d) 6,7-Dodecanodiona (25).....	28
e) 1,1,4,4-Tetrametil 2,3-butanodiona (21)..	29
f) 1,1,1,4,4,4-Hexametil 2,3-butanodiona (24)	30

	<u>pág.</u>
2.3.5. Preparación de la 8,9-hexadecanodiona (26) y 10,11-eicosanodiona.....	30
2.3.5.1. Preparación de las aciloínas.....	31
2.3.5.2. Preparación de las dicetonas.....	31
a) 8,9-Hexadecanodiona (26).....	32
b) 10,11-Eicosanodiona (27).....	33
2.3.6. Preparación de 12,13-Tetracosanodiona (28), 14,15-Octacosanodiona (29) y 16,17-Dotriacontanodiona (30).....	33
2.3.6.1. Preparación de las aciloínas.....	33
2.3.6.2. Preparación de las dicetonas.....	34
a) 12,13-Tetracosanodiona (28).....	34
b) 14,15-Octacosanodiona (29).....	34
c) 16,17-Dotriacontanodiona (30).....	36
2.3.7. Preparación de 2,3-decanodiona (23).....	39
2.3.8. Preparación de 4,4'-dimetilbencilo (31), 4,4'-diclorobencilo (32) y 4,4'-dimetoxibencilo (33)	40
2.3.8.1. Preparación de las benzoinas.....	40
2.3.8.2. Preparación de las dicetonas.....	40
1º) Oxidación con aire en SO ₄ Cu-piridina.....	40
2º) Oxidación con ácido nítrico en ácido acético	41
a) 4,4'-Dimetilbencilo (31).....	41
b) 4,4'-Diclorobencilo (32).....	42
c) 4,4'-Dimetoxibencilo (33).....	42
2.3.9. Preparación de 3,3'-dinitrobencilo (35).....	43
2.3.10. Preparación de 4,4'-dinitrobencilo (34).....	44
a) Difenilglioalona (51).....	44
b) 4,4'-Dinitrobencilo (34).....	44

2.3.11. Preparación de 2,4,6-trimetilbencilo (36), 2,4,4',6-tetrametilbencilo (37) y 2,2',4, 4',6,6'-hexametilbencilo (38).....	45
2.3.11.1. Preparación de mesitilglioal (52).....	45
2.3.11.2. Preparación de las benzoinas.....	45
2.3.11.3. Preparación de las dicetonas.....	46
a) 2,4,6-Trimetilbencilo (36).....	46
b) 2,4,4',6-Tetrametilbencilo (37).....	47
c) 2,2',4,4',6,6'-Hexametilbencilo (38).....	48
 3. RESULTADOS.....	 49
3.1. Espectros UV.....	50
3.2. Espectros IR.....	54
3.2.1. Espectros IR a temperatura ambiente.....	56
3.2.1.1. Diacetilo (4).....	56
a) La región carbonilo.....	57
b) La región hidroxilo.....	62
3.2.1.2. 1,2-Dicetonas alifáticas.....	65
a) Forma de la banda carbonilo.....	65
b) Intensidad de la banda carbonilo.....	73
c) Bandas correspondientes a las vibraciones δCH_2 y ωCH_2	75
d) Vibración de balanceo en el plano de los gru pos metilo.....	75
e) Relación de intensidad CH_2/CH_3	76
f) Desdoblamiento de las bandas en los espectros en estado sólido.....	76
g) Vibraciones a 1680 y 3420 cm^{-1}	77
3.2.1.3. 1,2-Dicetonas aromáticas.....	78
a) La banda carbonilo.....	78
b) Modos de vibración del núcleo aromático.....	89

	<u>pág.</u>
3.2.2. Espectros IR a temperatura variable.....	94
3.2.2.1. Diacetilo (4).....	97
a) En fase líquida.....	100
b) En disolución de Cl_4C y C_2Cl_4	100
c) En disolución de nujol y decalina.....	100
d) En fase vapor.....	102
3.2.2.2. 1,2-Dicetonas alifáticas.....	103
a) La región carbonilo.....	114
b) La región hidroxilo.....	122
3.2.2.3. 1,2-Dicetonas aromáticas.....	131
a) Bencilo (14).....	131
b) 4,4'-Dimetilbencilo (31).....	138
c) 4,4'-Diclorobencilo (32).....	138
d) 4,4'-Dimetoxibencilo (33) y 4,4'-Dinitro- bencilo (34).....	138
e) 2,4,6-Trimetilbencilo (36) y 2,4,4',6-Tetra- metilbencilo (37).....	138
f) 2,2',4,4',6,6'-Hexametilbencilo.....	145
g) Diferencias de entalpía.....	145
4. DISCUSION.....	151
4.1. 1,2-Dicetonas alifáticas.....	154
4.2. 1,2-Dicetonas aromáticas.....	165
5. CONCLUSIONES.....	170
6. BIBLIOGRAFIA.....	176
7. APENDICE.....	I

I N T R O D U C C I O N

1. INTRODUCCION

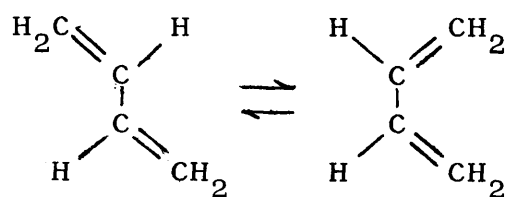
En esta tesis se hace un estudio de la conformación de 1,2-dicetonas (1) por espectroscopía IR a temperatura variable.



Las moléculas diinsaturadas conjugadas, como el 1,3-butadieno (2), la trans-3-pentén-2-ona (3) y la butano-2,3-diona (4), primer miembro de la serie de α -dicetonas estudiadas en este trabajo, pueden existir en dos conformaciones estables o metastables que se denominan s-trans y s-cis.^{1,2}

El prefijo s que antecede a cis y trans hace referencia a la naturaleza de enlace sencillo del enlace central, por giro alrededor del cual se alcanza cualquiera de las dos conformaciones.

En el estudio de equilibrios conformacionales de este tipo se han utilizado diferentes técnicas. Medidas de difracción de electrones³, espectroscopía IR⁴ y microondas⁵, cálculos teóricos a partir de propiedades termodinámicas⁶, cálculos mecánico-cuánticos⁷ y un argumento químico indirecto⁸, han permitido concluir que, en el 1,3-butadieno (2), la forma s-trans (2a) es más estable que la forma s-cis (2b) en, aproximadamente, 2 Kcal/mol.



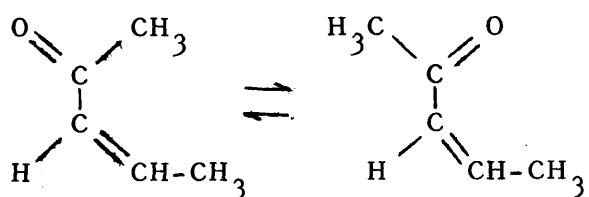
(2a)

(2b)

s-trans

s-cis

(2)



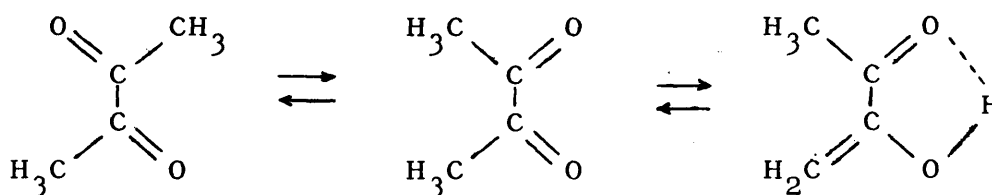
(3a)

(3b)

s-trans

s-cis

(3)



(4a)

(4b)

(4c)

s-trans

s-cis

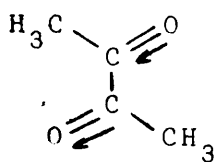
s-cis enol

(4)

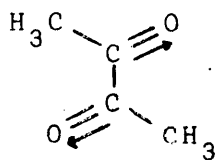
Sin embargo, en la trans-3-pentén-2-ona (3), parece deducirse, de estudios IR y Raman⁹, que la forma s-cis (3b) y la s-trans (3a), son igualmente estables.

En la butano-2,3-diona (diacetilo) (4), medidas por difracción de electrones¹⁰, parecen indicar la existencia casi exclusiva de la molécula en una conformación s-trans plana con simetría C_{2h} (4a) y los espectros IR y Raman de esta

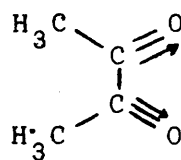
sustancia están. aparentemente, de acuerdo con esta conclusión. En efecto, de acuerdo con la bibliografía,^{14, 15} la región carbonilo del espectro IR del diacetilo (4) en solución, presenta una sola banda a 1718 cm^{-1} (fig. 1). Si la molécula tuviera una conformación s-trans plana (4a), solo la vibración de valencia antisimétrica (5) sería activa en infrarrojo, mientras la simétrica (6) resultaría inactiva; en una conformación transoide no plana o plana s-cis (4b), ambas vibraciones de valencia (7) y (8) serían activas. Es de esperar, por tanto, que las moléculas con una conformación s-trans plana (4a) presenten una sola banda en la región carbonilo y que las moléculas con una conformación s-trans no plana o s-cis (4b) den lugar a dos bandas.



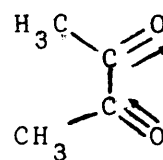
(5)



(6)



(7)



(8)

Así las 1,2-dicetonas cíclicas, en que ambos grupos carbonilo se ven forzados a adoptar una conformación s-cis, como la ciclohexano-1,2-diona (9), ciclopentano-1,2-diona (10) y la 2,3-difenil-ciclobuteno-1,2-diona (11) muestran dos bandas en la región carbonilo a 1730 y 1760 cm^{-1} , 1760 y 1775 cm^{-1} y 1776 y 1786 cm^{-1} , respectivamente.^{16, 17}

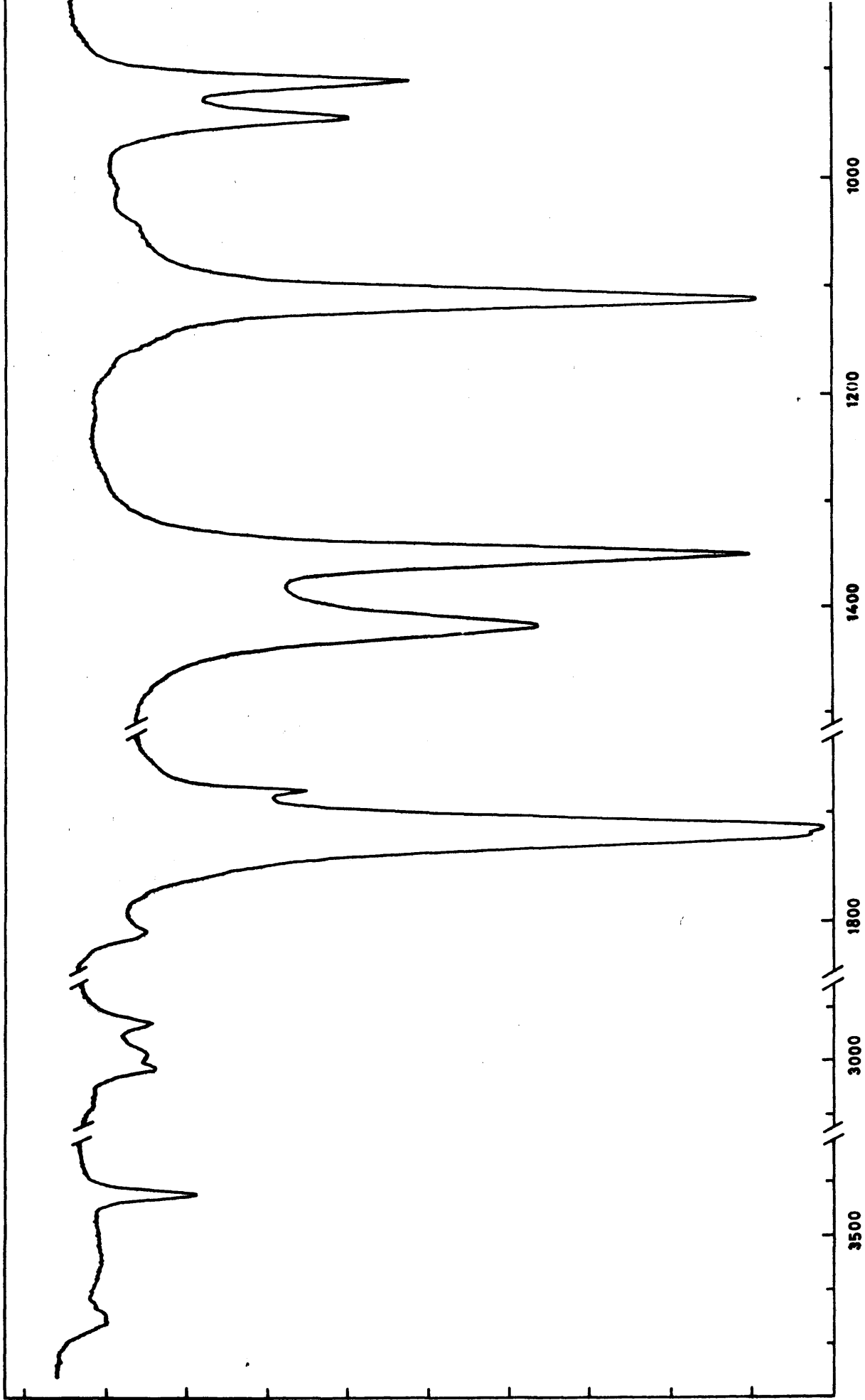
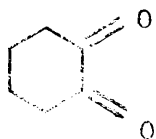
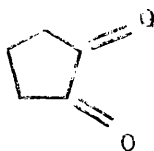


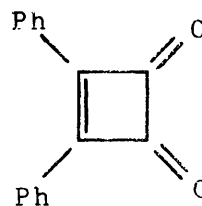
Fig. 1 - Espectro IR del Diacetilic (entre aldehidos)



(9)



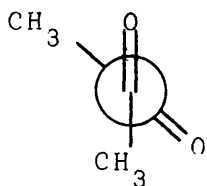
(10)



(11)

La presencia de una banda única en la región carbonilo en el espectro IR del diacetilo (4) y otras características del espectro¹⁴, parecen, pues, estar de acuerdo con una conformación s-trans plana (4a) con un centro de simetría (grupo C_{2h}) y excluir las estructuras C_2 o C_{2v} que resultarían si la molécula tuviera una conformación no plana o plana s-cis (4b)¹⁴.

Sin embargo, medidas de momentos dipolares, polarizabilidad y constantes molares de Kerr¹⁸, indican que la molécula del diacetilo (4) no es totalmente plana, sino que el ángulo diédrico entre los dos grupos carbonilo es de 160° aproximadamente (12). Si se adopta la designación s-trans para una conformación plana con ángulo intercarbonílico de 180° (13), puede decirse, más propiamente, que el diacetilo posee, de acuerdo con estos resultados¹⁸, una conformación cuasi-trans que puede representarse como (12) en la proyección de Newman.



(12)



(13)

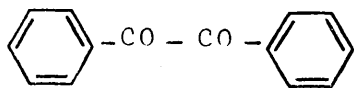
El hecho de que en ninguno de los estudios realizados hasta ahora haya podido detectarse la presencia de un conformero s-cis (4b) ha sido discutido^{11, 14} y se ha estimado que factores estéricos y eléctricos deben desestabilizar esta forma en 4,7 Kcal/mol con respecto a la forma s-trans (4a). Por otra parte, se ha anticipado¹⁴ que si existiese alguna forma s-cis (4b), la molécula se enolizaría con lo que la energía del enlace intramolecular de la forma enólica (4c), reduciría considerablemente la diferencia de energía que favorece a la forma s-trans (4a) respecto a la s-cis. La ausencia de bandas asignables a la forma enólica (4c) en el espectro IR del diacetilo apoya, por tanto, la existencia exclusiva de una conformación ~~transoide~~ trans en condiciones normales.

Aunque no existen estudios detallados sobre homólogos superiores del diacetilo (4), parece lógico suponer que en estas sustancias de fórmula general (1), donde R y R' representan grupos n-alquilo, la conformación efectiva debe coincidir, aproximadamente, con la de (4). La validez de esta suposición viene avalada por el estudio de los espectros UV de sustancias de este tipo. En general, los espectros UV-visible de 1,2-dicetonas exhiben máximos intensos debidos a transiciones $n \rightarrow \pi^*$, y máximos a mayor longitud de onda, debidos a transiciones $n \rightarrow \pi^*$. Estas últimas transiciones son de particular interés porque muestran una considerable dependencia con detalles estructurales. La interacción entre los dos grupos

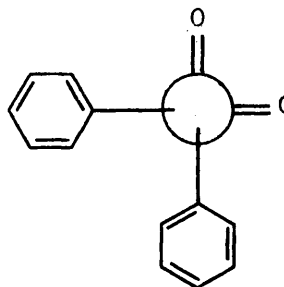
carbonilo adyacentes permite dos transiciones $n \rightarrow \pi^*$ que aparecen a 270-300 nm y 330-540 nm, respectivamente. El amplio margen de esta segunda transición se atribuye a efectos estéricos¹⁹; a medida que el ángulo diédrico entre los dos grupos carbonilo varía de 0° a 90° el máximo de esta transición se desplaza desde 500 nm a 340 nm, y para ángulos mayores, la longitud de onda del máximo vuelve a aumentar hasta llegar a 400-450 nm, en la conformación más próxima a la s-trans.

En general, las dicetonas de fórmula (1), donde R y R' son grupos n-alquilo, presentan máximos de absorción comprendidos entre 420 y 440 nm, en el mismo orden de longitudes de onda que el diacetilo (4).

En α -dicetonas aromáticas la situación es diferente. La conformación del bencilo (14), de acuerdo con resultados obtenidos por difracción de rayos X²⁰, medidas de momentos dipolares en solución^{18, 21, 22} y determinación del paracor²³, es la representada en (15), con cada grupo carbonilo situado en el mismo plano del fenilo adyacente y un ángulo diédrico de 90° entre los dos grupos carbonilo.



(14)



(15)

El espectro IR del bencilo (14) presenta una banda C=O a 1678 cm^{-1} aunque ésta aparece desdoblada (Fig. 2). Este desdoblamiento se ha interpretado como debido al ángulo formado por los dos grupos carbonilo²⁴: la molécula no es plana y las dos vibraciones de valencia de los grupos carbonilo son activas en IR dando lugar a las dos bandas observadas. Una situación similar se encuentra en bencilos p-sustituídos, y los espectros UV de éstos indican que el ángulo intercarbonilo es, en este caso, del mismo orden que en el bencilo²⁵⁻²⁷.

Lo anteriormente expuesto puede resumirse diciendo que, de acuerdo con la bibliografía, en el diacetilo la conformación preferida es s-trans, aunque según los resultados de IR y Raman¹⁴, la molécula es s-trans plana y según las medidas de momentos dipolares¹⁸ tal planaridad no existe; en homólogos superiores del diacetilo (R_1 y R_2 = n-alquilo), los espectros UV indican que la conformación preferida es muy similar a la de éste. En el bencilo y en bencilos sustituídos, la conformación preferida no es plana. Los ángulos diédricos intercarbonílicos dependen, en este último caso, de la naturaleza y la posición de los sustituyentes. (Ver resultados espectros UV pág. 50).

Una publicación reciente²⁸ ha puesto de manifiesto que los espectros IR del diacetilo (4), bencilo (14), α -furilo (16), α -piridilo (17) y fenilmetil-dicetona (18), a temperatura elevada, presentan nuevas bandas asignables a otras formas distintas de la s-trans.

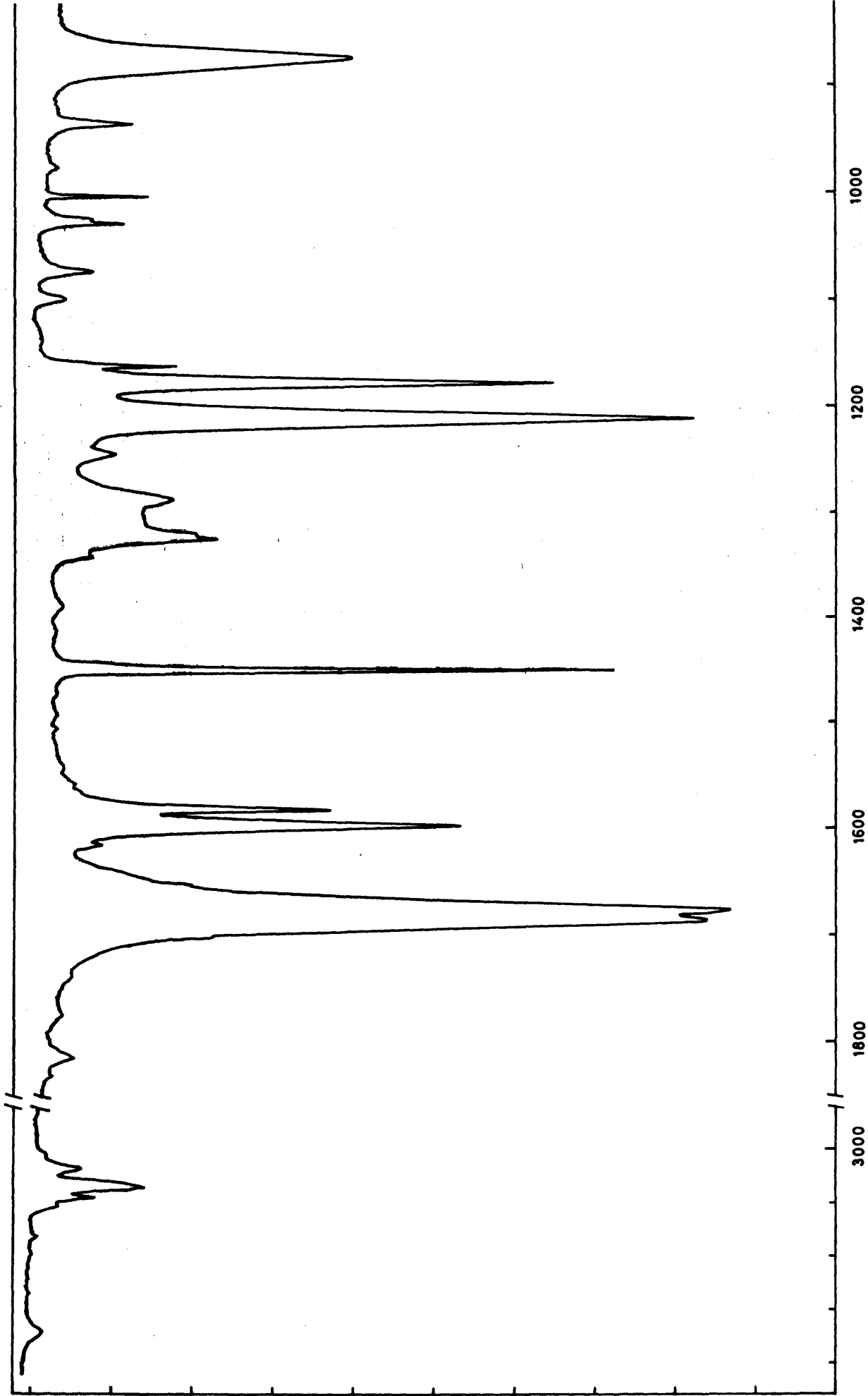
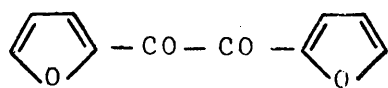
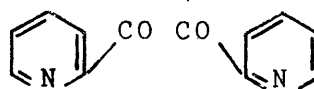


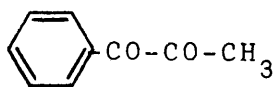
Fig. 2 - Espectro IR del Benzilo (c = 0.17 M, Cl₄C, e = 0.08 mm.)



(16)



(17)



(18)

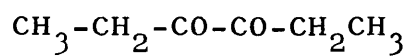
Así a temperaturas de 100-180 °C²⁸ estas dicetonas muestran una nueva banda de vibración de tensión C=O y una disminución en la intensidad de la banda ya existente. La nueva banda aparece entre 1770 y 1730 cm⁻¹, que es la posición esperada para 1,2-dicetonas en una conformación cuasi-cis, por lo que se puede suponer que estas sustancias existen en una forma de baja energía en condiciones normales y que al elevar la temperatura se favorecen formas de más alta energía que responden a una nueva disposición espacial de las moléculas.

De acuerdo con el mencionado trabajo²⁸, el espectro IR del diacetilo (4) en fase vapor, que a temperatura ambiente presenta una banda doble a 1727 cm⁻¹, a temperatura elevada muestra una banda a 1760 cm⁻¹ que aumenta a expensas de la banda a 1727 cm⁻¹ y que nunca llega a tener una intensidad superior al 10 % de ésta. Según el mismo autor²⁸, el efecto en el espectro del líquido es más acusado.

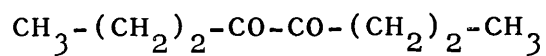
Del mismo modo, en el espectro IR de soluciones de bencilo (14) en nujol y decalina, que a temperatura ambiente presenta una banda doble a 1680 cm^{-1} , a temperaturas superiores se hace visible una nueva banda a 1720 cm^{-1} .

El tema de la presente tesis ha sido el estudio de sustancias de este tipo por espectroscopía IR a temperatura variable con objeto de aportar nuevos datos sobre su conformación. Para ello se han preparado las 1,2-dicetonas alifáticas acíclicas (4 y 19-30) y aromáticas (14 y 31-38); se han estudiado sus propiedades espectroscópicas (ultravioleta, masas, resonancia magnética nuclear e infrarrojo), en condiciones normales y se han analizado sus espectros infrarrojos en un amplio margen de temperaturas y una variedad de disolventes y concentraciones.

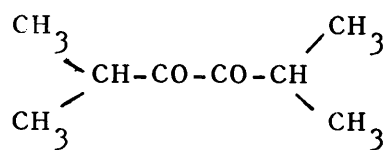
Los resultados obtenidos indican que a temperatura ambiente, en disolución, las 1,2-dicetonas alifáticas existen preferentemente en una conformación transoide no plana. A esta conclusión se llega fundamentalmente por la observación de la posición y la forma de la banda carbonilo. En la mayoría de las 1,2-dicetonas alifáticas, esta banda es asimétrica y la hipótesis de que tal banda envuelve las dos bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos carbonilo, ambas activas en IR, en una conformación no plana, se ha confirmado por la aplicación del programa de cálculo para ajuste de bandas a envolventes en IR de Pitha y Jones⁵⁷.



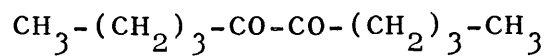
(19)



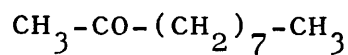
(20)



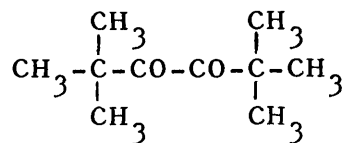
(21)



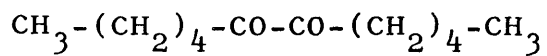
(22)



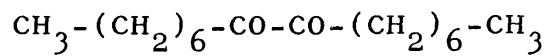
(23)



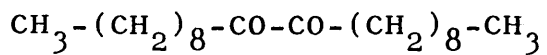
(24)



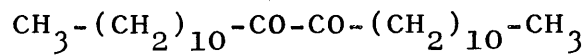
(25)



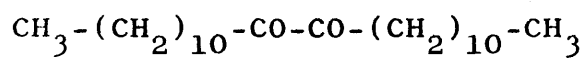
(26)



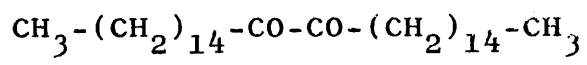
(27)



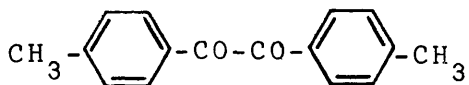
(28)



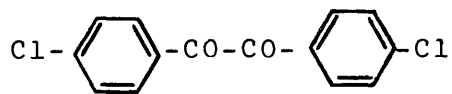
(29)



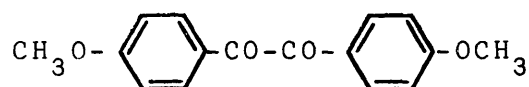
(30)



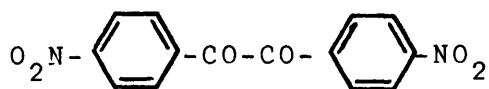
(31)



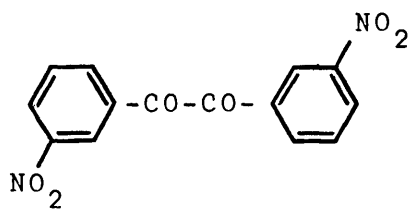
(32)



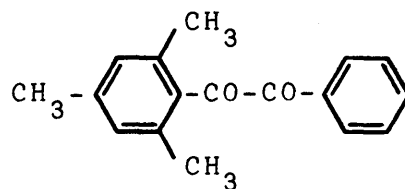
(33)



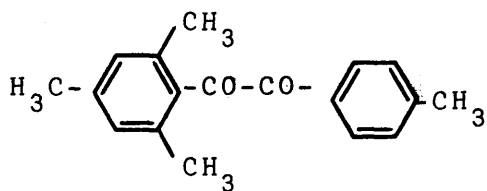
(34)



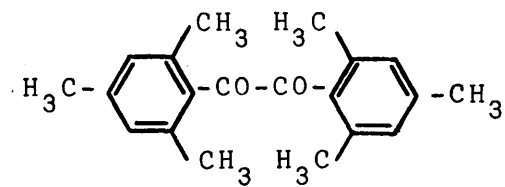
(35)



(36)



(37)



(38)

El estudio de los espectros IR de estos compuestos a temperatura variable indica que, a temperaturas superiores a la ambiente, las 1,2-dicetonas alifáticas (19-23, 25-30) existen como una mezcla de los conformeros cuasi-trans, cuasi-cis y s-cis en forma enólica.

Del mismo modo, en las 1,2-dicetonas aromáticas (14, 31-38) el estudio de la forma y posición de la banda carbonilo y la aplicación del citado programa⁵⁷, ha permitido la determinación de la conformación más probable en condiciones normales. Los espectros IR de estas sustancias a temperatura variable han puesto de manifiesto la existencia de varios isómeros rotacionales.

En ambas series, se ha calculado la diferencia de entalpía entre los diferentes conformeros, a partir de las intensidades de bandas asignables a cada uno de ellos, a diferentes temperaturas.

La Tesis se presenta dividida en cinco partes. En la parte 2 (PARTE EXPERIMENTAL) se detallan los métodos seguidos en el presente estudio y se describe la síntesis de las dicetonas estudiadas; la parte 3 (RESULTADOS), aparece dividida en dos secciones, que se dedican al estudio de sus espectros UV (3.1), y a los espectros IR de los mismos en una variedad de condiciones (3.2). Los resultados de RMN y masas no aportan suficiente información en relación con el estudio conformacional propuesto, por lo que los datos obtenidos a partir de ellos se incluyen únicamente en la parte experimental. La parte 4 constituye la DISCUSION y en la parte 5 se enumeran las CONCLUSIONES. Al final se incluye un apéndice que contiene la descripción del programa de cálculo, utilizado en el estudio de la banda carbonilo en los espectros IR a temperatura ambiente.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- Espectros IR

Los espectros IR se registraron con espectrofotómetros Perkin-Elmer 457 (con una anchura espectral de rendija de $2,5 \text{ cm}^{-1}$ en la región comprendida entre 4000 y 600 cm^{-1}), calibrado con indeno, poliestireno y bandas atmosféricas y Perkin-Elmer 225, con expansión de escala y calibrado con las bandas atmosféricas. En ambos casos se utilizaron células provistas de separadores de $0,1$ a 1 mm de teflón o metal y como compensación se usó una célula de espesor variable.

2.1.1.- Estudio de la región carbonilo a temperatura ambiente.

Para la determinación de la intensidad absoluta de la banda carbonilo, así como para el estudio de la forma de dicha banda, se utilizó el espectrofotómetro Perkin-Elmer 225. En todos los casos se estudiaron disoluciones en tetracloruro de carbono. Los espectros obtenidos han servido de base para fijar los parámetros de entrada, utilizados en el programa de descomposición de la banda carbonilo, que figura descrito en el apéndice.

2.1.1.1.- Representación gráfica "indirecta".

Para la obtención de las curvas continuas, componentes y envolvente que resultan del programa de ajuste de bandas antes citado⁵⁷, se ha utilizado el equipo Hewlett Packard Mode

lo 9,830 A que funciona mediante programa grabado en una cinta magnética y representa punto por punto, con intervalos variables a voluntad, las absorbancias correspondientes a cada banda componente, y la curva envolvente.

Mediante la introducción de los datos experimentales en transmitancia utilizados en el programa inicial⁵⁷, se representó finalmente la curva experimental.

2.1.2.- Espectros IR a temperatura variable.

Los espectros IR a temperatura variable en fase líquida se registraron en el espectrofotómetro Perkin-Elmer 457, con células RIIC (tipos 01FH para temperaturas superiores a la ambiente y VLT-2 para temperaturas inferiores). Se estudiaron disoluciones en nujo, decalina, cloroformo, bromoformo, tetracloruro de carbono, tetracloroetileno y ortodichlorobenceno.

El control de la temperatura en las células, se llevó a cabo con un potenciómetro Beckman 10" y termopares de hierro-constantán y cobre-constantán, calibrados. Las medidas con este sistema están afectadas aproximadamente de un error de ± 2 °C.

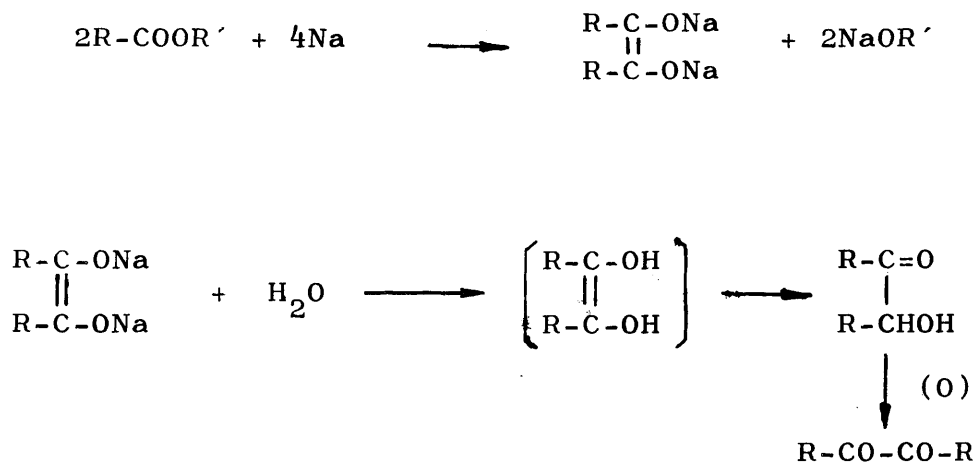
En las experiencias realizadas en fase de vapor, se utilizó un espectrofotómetro Perkin-Elmer 225, provisto de célula para gases, a la que se conectó un reostato, que permitió trabajar en el intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura ambiente y los 200 °C.

2.2.- Síntesis de las 1,2-dicetonas estudiadas.

Las 1,2-dicetonas estudiadas en esta Tesis se han preparado por métodos conocidos.

Las 1,2-dicetonas alifáticas simétricas (19-22, 24-30), se sintetizaron por condensación aciloínica³⁴, a partir de los esteres metílicos, etílicos o butílicos correspondientes, y posterior oxidación de las aciloínas resultantes (esquema 1).

ESQUEMA 1



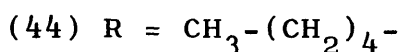
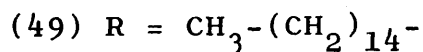
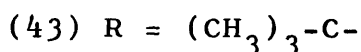
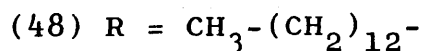
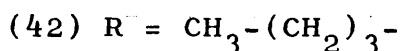
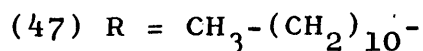
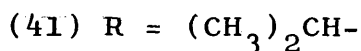
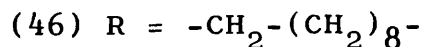
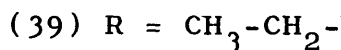
Las aciloínas 3-hidroxi-4-hexanona (39), 4-hidroxi-5-octanona (40), 2-hidroxi-1,1,4,4-tetrametil-3-butanona (41) y 2-hidroxi-1,1,1,4,4,4-hexametil-3-butanona (43), se prepararon, de acuerdo con este esquema, haciendo reaccionar los correspondientes esteres etílicos con sodio disperso en éter⁴¹. Siguiendo el mismo método se prepararon, también, la 5-hidroxi-6-decanona (42) y la 6-hidroxi-7-dodecanona (44).

Las aciloínas de peso molecular más elevado 8-hidroxi-9-hexadecanona (45), 10-hidroxi-11-eicosanona (46), 12-hidroxi-13-tetracosanona (47), 14-hidroxi-15-octacosanona (48) y 16-hidroxi-17-dotriacontanona (49) se sintetizaron del mismo modo (Esquema 1), pero por reacción de los esteres metílicos correspondientes con sodio disperso en xileno³⁰.

Las aciloínas 8-hidroxi-9-hexadecanona (45) y 10-hidroxi-11-eicosanona (46), se prepararon por este procedimiento a partir de los correspondientes esteres butílicos.

Los rendimientos de las reacciones de condensación y las características de las aciloínas obtenidas coincidieron con los descritos en la bibliografía, solo la 3-hidroxi-4-hexanona (39), se obtuvo con un rendimiento bastante inferior al publicado⁴¹.

R-CHOH-CO-R



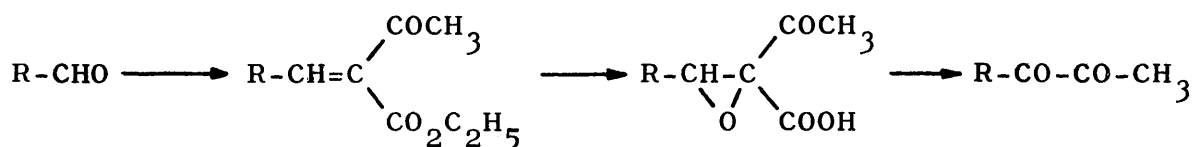
La oxidación de las aciloínas (39-49) a las correspondientes dicetonas (19-22, 24-30) se llevó a cabo con anhídrido crómico en medio acético¹⁹, en todos los casos con rendimientos prácticamente cuantitativos.

Las características de las 1,2-dicetonas alifáticas (23, 24 y 28) preparadas por nosotros y descritas anteriormente por otros autores, coincidieron con las citadas en la bibliografía.

Las dicetonas 3,4-hexanodiona (19), 4,5-octanodiona (20), 1,1,4,4-tetrametil-2,3-butanodiona (21), 5,6-decanodiona (22), 6,7-dodecanodiona (25), 8,9-hexadecanodiona (26), 10,11-eicosanodiona (27), 12,13-tetracosanodiona (28), 14,15-octacosanodiona (29) y 16,17-dotriacontanodiona (30), se describen por primera vez en esta Tesis. Sus espectros UV, IR, RMN y masas, están de acuerdo con las estructuras asignadas.

La 2,3-decanodiona (23) se preparó por un método descrito⁴⁰ a partir del heptanal (Esquema 2).

ESQUEMA 2



La secuencia indicada en el esquema constituye la reacción general de síntesis de 1,2-dicetonas⁴⁰, cetoamidas⁴² y cetoácidos⁴³ a partir de alquilidén acetoacetatos y alquilidén malonatos^{44, 45}.

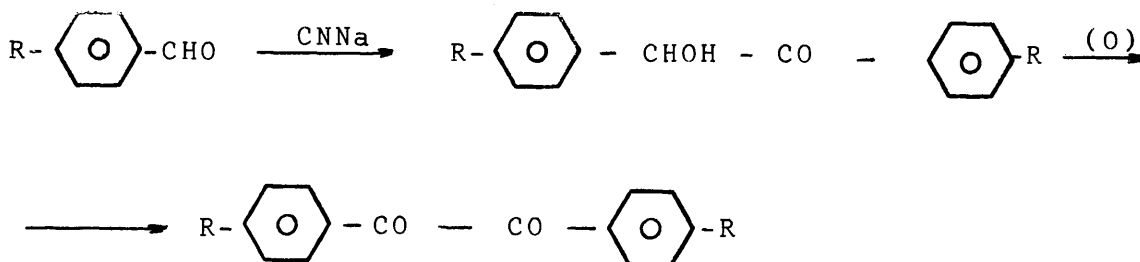
Las características de la 2,3-decanodiona (23), obtenida por nosotros, coinciden con las de la bibliografía⁴⁰. aunque, el ren

dimiento, en nuestro caso, fue inferior al descrito⁴⁰.

Las 1,2-dicetonas aromáticas (31-38) se han preparado por procedimientos diferentes. El 4,4'-dimetil-bencilo (31), 4,4'-diclorobencilo (32) y 4,4'-dimetoxibencilo (33) se sintetizaron por condensación benzoínica⁴⁶ y posterior oxidación (Esquema 3).

La condensación se llevó a cabo del mismo modo en los tres productos⁴⁷ y la oxidación se realizó con aire y sulfato de cobre-piridina⁴⁸ o con ácido nítrico en ácido acético^{49, 50}.

ESQUEMA 3



(31) R = -CH₃

(32) R = -Cl

(33) R = -OCH₃

El 3,3'-dinitrobencilo (35) se preparó por nitración del bencilo a 0 °C., con ácido nítrico fumante³⁷ y el 4,4'-dinitrobencilo por nitración y oxidación de 4,5-difenilglioxalona⁵¹ (51), obtenida a partir de benzoína (50) (Esquema 4).

2.3.- Materiales

Todas las 1,2-dicetonas estudiadas en esta tesis, a excepción del diacetilo (3) y bencilo (14), que fueron productos comerciales, se han preparado por síntesis.

Seguidamente se indican los procedimientos generales empleados en la preparación, purificación y análisis de los productos obtenidos, y a continuación se describen la síntesis y características de los mismos.

2.3.1.- Procedimientos generales

Las evaporaciones de disolventes se realizaron a presión reducida y temperaturas inferiores a 50 °C.

Las separaciones cromatográficas en columna se llevaron a cabo sobre gel de sílice, Merck (70-230 mallas) y alúmina según Brockman, Merck, grado de activación II - III.

La pureza de los productos obtenidos se comprobó por cromatografía en capa fina y cromatografía de gases.

En cromatografía sobre capa fina, se utilizó la técnica de elución vertical en placas de gel de sílice G, Merck, de 0,025 mm de espesor. Como reveladores se utilizaron p-diclorofluoresceína al 1 % en etanol y ácido sulfúrico al 5 % en metanol.

En cromatografía de gases se utilizaron los siguientes cromatógrafos:

1) Cromatógrafo Perkin-Elmer modelo F-20, equipado con columna capilar ($l = 25$ m; $d_i = 0,25$ mm), con dietilenglicol adipato (D.E.G.A.) como fase estacionaria y provisto de de-

tector de ionización de llama, con N_2 como gas portador, a un flujo exterior de 250 ml/min.

2) Cromatógrafo Perkin-Elmer modelo F-11, equipado con columnas de vidrio ($l = 2$ m; $di = 1/4''$) con silicona E-301 (SE-30) al 1-2 % sobre Cromosorb G (80-100 mallas) AW-DMCS, y detector de ionización de llama, con N_2 como gas portador a un flujo de 15-20 ml/min.

Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo R-12 a 60 Mhz. Se registraron soluciones de tetracloruro de carbono y en cloroformo y dimetilsulfóxido deuterados. Los valores de desplazamiento químico se dan en ppm referidos al tetrametilsilano utilizado como patrón interno.

Los espectros UV y visible se registraron en un espectrofotómetro Hitachi-Perkin-Elmer, modelo 124, en soluciones de etanol, ciclohexano y cloroformo.

Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo PE 270.

Los espectros IR para control de pureza se registraron en el espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 457; se estudiaron líquidos puros, dispersiones o soluciones en nujol, comprimidos en KBr y soluciones en los disolventes que se indican en cada caso.

2.3.2.- Diacetilo (3)

Se utilizó un producto comercial (Fluka "puriss"), que se purificó por repetidas rectificaciones p. e. 87 °C (lit.²⁹ 88°C) y se comprobó la pureza por cromatografía de gases (Columna SE-30, $T_c = 50$ °C., $T_i = 150$ °C.)

IR (líquido): $\nu_{C=O}$ 1715-1720 cm^{-1}

UV (etanol): λ_{max} 420 nm (ϵ , 10,1) y 280 nm (ϵ , 23,6);

(ciclohexano) λ_{max} 447 nm (ϵ , 21,9), 420 nm (ϵ , 22,4)

y 275 nm (ϵ , 18,3)

RMN (CDCl_3): singlete a 7,7 ppm ($\text{CH}_3\text{-CO-}$)

Masas: m/e 43 (100 %) y m/e 86 (14 %)

2.3.3.- Bencilo (14)

Se utilizó una muestra comercial (Ferosa "pura") que se sometió a purificación mediante sucesivas cristalizaciones en Cl_4C . Pf 95-97 $^{\circ}\text{C}$ (lit³². 95-96 $^{\circ}\text{C}$).

IR (BrK): $\nu_{C=O}$ 1660 y 1678 cm^{-1}

UV (CHCl_3): λ_{max} 260 nm (ϵ , $0,21 \times 10^5$) y 380 nm (ϵ , $0,71 \times 10^2$).

2.3.4.- Preparación de 3,4-hexanodiona (19), 4,5-octanodiona (20), 5,6-decanodiona (22), 6,7-dodecanodiona (25), 1,1,4,4-tetrametil 2,3-butanodiona (21) y 1,1,1,4,4,4-hexametil 2,3-butanodiona (23)

Estas dicetonas se prepararon por reacción del propionato de etilo, butirato de etilo, caproato de etilo, isobutirato de etilo y pivaloato de etilo, respectivamente, con sodio en éter, y posterior oxidación de las aciloinas resultantes de acuerdo con los siguientes métodos generales.

2.3.4.1.- Preparación de las aciloínas.

A una dispersión de 4 átomos-gramo de sodio (*) en 1,2 l de éter anhidro, contenida en un matraz de tres bocas, provisto de agitación, refrigerante de reflujo, embudo de decantación y entrada de nitrógeno, se añadieron lentamente, con fuerte agitación, 2 moles del correspondiente ester. La velocidad de la adición se reguló de forma que la mezcla de reacción se mantuvo a suave ebullición (1 1/2 a 2 horas). Después de la adición, la agitación se continuó calentando a ebullición, hasta que todo el sodio quedó convertido en un sólido blanco amarillento (aproximadamente una hora).

Finalizada la reacción el matraz se introdujo en un baño de hielo y se añadió, con fuerte agitación y lentamente, una solución fría de 210 g de SO_4H_2 (D = 1,84) en 350 ml de agua. Terminada la adición, la mezcla de reacción se decantó y el sólido residual se lavó con 100-200 ml de eter.

La solución etérea y el lavado se agitaron con 100 ml de solución de CO_3Na_2 al 20 % y se secaron sobre CO_3K_2 anhidro.

(*). La dispersión de Na en eter se preparó a partir de una dispersión comercial del 50 % de sodio en parafina (Fluka), por repetidos lavados con eter hasta desaparición del hidrocarburo. El volumen final de eter se ajustó y el contenido en sodio activo se valoró por Cromatografía de Gases³³ (Cromatógrafo Perkin-Elmer 116-E, provisto de detector de termoconductividad a termistores y válvula para la inyección de gases. Columna de 2 m x 0,25 in, rellena con tamiz molecular de 5 A. Temp. columna 50°. Gas portador N_2 Flujo 96 ml/min.), midiendo el volumen de hidrógeno producido al tratar con agua un volumen fijo de dispersión. Las dispersiones resultaron aproximadamente, del 85 % en peso de sodio activo.

Dada la volatilidad del eter etílico, las dispersiones se valoraron antes de cada reacción, y la cifra anterior no es fija para todas las condensaciones.

El éter y el alcohol formado se eliminaron por evaporación y el residuo se purificó por destilación.

2.3.4.2.- Preparación de las dicetonas.

A una solución de 0,12 moles de aciloína en 53 ml de ácido acético mantenida a aproximadamente 14 °C (enfriando en un baño de hielo) se añadió lentamente, con agitación una solución de 9,5 g de anhídrido crómico en 53 ml de ácido acético glacial y 6,5 ml de agua. Después de terminada la adición, la agitación se continuó durante una hora más. La mezcla de reacción se diluyó con 650 ml de agua y se extrajo con éter.

La solución etérea se lavó varias veces con disolución de bicarbonato sódico y finalmente con agua, hasta eliminar la acidez. El éter se eliminó por evaporación y el residuo se purificó por destilación.

a).- 3,4-hexanodiona (19)

A partir de 16,8 g de propionato de etilo (Scharlau) purificado por destilación se obtuvieron 2,5 g. de propionoina p. e. 96-98 °C (lit.³⁴ 60-65°, 12 mm): IR (líquido) $\nu_{C=O}$ 1708 cm^{-1} , ν_{O-H} 3400-3500 cm^{-1} . Estos 2,5 g de propionoina se oxidaron y se obtuvo la dicetona con un rendimiento muy bajo, p. e. 55 °C (z 20 mm). Se comprobó la pureza del producto por cromatografía de gases (Columna SE-30, $T_c = 60$ °C $T_d = 150$ °C).

IR (líquido) $\nu_{C=O}$ 1710 cm^{-1}

RMN (CCl_3D): multiplete a 7,4 ppm (integral 4p, $-\text{CH}_2-\text{CO}$);
multiplete a 8,8 ppm (integral 6p, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}$)

b) 4,5-octanodiona (20)

Partiendo de 12,3 g de butirato de etilo (Scharlau), purificado por destilación hasta dar un solo pico por cromatografía de gases, se obtuvieron 2,6 g de aciloína p. e. 118-120 °C (lit.³⁴ 80-86°, 12 mm). IR (líquido) $\nu_{\text{C=O}}$ 1708 cm^{-1} , $\nu_{\text{O-H}}$ 3400-3500 cm^{-1} . La pureza del producto se comprobó por cromatografía en capa fina (éter de petróleo/benceno 4:6 v/v).

Estos 2,6 g de aciloína (0,018 moles) se oxidaron en 8 ml de ácido acético con 1,43 g de Cr_2O_3 , en 8 ml de ácido acético y 1 ml de agua. La dicetona obtenida se purificó por cromatografía en columna, con éter etílico como eluyente. P. e. 75 °C, y se comprobó la pureza por cromatografía de gases (columna SE-30, $T_c = 80$ °C, $T_i = 200$ °C).

IR (líquido): $\nu_{\text{C=O}}$ 1712 cm^{-1}

UV (etanol): λ_{max} 420 nm (ϵ , 12,6) y 270 nm (ϵ , 33,5)

(ciclohexano): λ_{max} 430 nm (ϵ , 15,8) y 270 nm (ϵ , 28,7)

RMN (CCl_3D): triplete a 7,3 ppm (integral 4p, $-\text{CH}_2-\text{CO}$);
multiplete a 8,4 ppm (integral 4p, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}$) y triplete a
9,1 ppm (integral 6p, CH_3-CH_2).

Masas: m/e 43 (100 %), m/e 71 (96 %), m/e 41 (22 %), y
m/e 142 (6 %).

c) 5,6-Decanodiona (22)

A partir de 12,2 g de valerianato de etilo (p. e. 50°, 20 mm) puro por cromatografía de gases, se obtuvieron 4,3 g de aciloina. El producto se contrastó por cromatografía en capa fina (éter petróleo/benceno 4:6 v/v). IR (líquido) ν_{CO} 1708 cm^{-1} , ν_{OH} 3400-3500 cm^{-1} .

La oxidación de 4,3 g de aciloina (0,025 moles) en 11 ml de ácido acético, dio lugar a la dicetona que se purificó por destilación (p. e. 48-50° a 0,2 mm). La pureza del producto se comprobó por cromatografía de gases (columna SE-30, $T_c = 115^\circ$, $T_i = 290^\circ \text{C}$)

IR (líquido): $\nu_{\text{C=O}}$ 1712 cm^{-1}

UV (etanol): λ_{max} 420 nm (ϵ , 12,3) y 265 nm (ϵ , 44,1)

(ciclohexano): λ_{max} 430 nm (ϵ , 15,5) y 270 nm (ϵ , 26,7)

RMN (CCl_3D): triplete a 7,3 ppm (integral 4p, $-\text{CH}_2-\text{CO}$), multiplete a 8,6 ppm (integral 8p, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$) y triplete a 9,1 ppm (integral 6p CH_3-CH_2).

Masas: m/e 85 (100 %), m/e 57 (88 %), m/e (27 %) y m/e 170 (4 %).

d) 6,7-Dodecanodiona (25)

Se obtuvieron 9,0 g de aciloina a partir de 23,9 g de caproato de etilo (p. e. 168 °C). El producto se controló por cromatografía en capa fina (éter petróleo/benceno 4:6 v/v). IR (líquido) ν_{CO} 1708 cm^{-1} , ν_{OH} 3400-3500 cm^{-1} .

Los 9 g de aciloina (0,045 moles) en 20 ml de ácido acético, se oxidaron con 3,6 g de Cr_2O_3 en 20 ml de ácido acéti-

co y 2,4 ml de agua. La dicetona se purificó por destilación, cromatografía en columna de sílice (éter de petróleo 30-50º/éter 6:4 v/v) y cristalización de metanol, con filtración a 0º, Pf. 33-34,5 ºC. La pureza del producto se comprobó por cromatografía de gases (columna SE-30, Tc = 150º, Ti = 250ºC).

IR (BrK): $\nu_{C=O}$ 1712 cm^{-1}

UV (etanol): λ_{max} 420 nm (ϵ , 16,0) y 265 nm (ϵ , 56,4)

(ciclohexano): λ_{max} 435 nm (ϵ , 23,6) y 275 nm (ϵ , 28,2)

RMN: (CCl_3D): triplete a 7,3 ppm (integral 4p, $-\text{CH}_2-\text{CO}$), multiplete a 8,6 ppm (integral 12p, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$ y triplete a 9,1 ppm (integral 6p, CH_3-CH_2-)

Masas: m/e 99 (100 %), m/e 71 (54 %), m/e 43 (79 %) y m/e 198 (3 %).

e) 1,1,4,4-tetrametil 2,3-butanodiona (21)

A partir de 24 g de isobutirato de etilo, preparado por reacción de ácido isobutírico y etanol en presencia de H_2SO_4 (p. e. 111 ºC) puro por cromatografía de gases, se obtuvieron 9,6 g de aciloína.

IR (líquido) ν_{CO} 1705 cm^{-1} , ν_{OH} 3400 cm^{-1}

La oxidación de 0,067 moles de aciloína en 30 ml de ácido acético, se realizó con 5,3 g de Cr_2O_3 en 30 ml de ácido acético y 3,6 ml de agua. La dicetona se purificó por cromatografía en columna (éter de petróleo/benceno 6:4 v/v). La pureza del producto se comprobó por cromatografía de gases (columna SE-30, Tc = 90º, Ti = 200 ºC).

IR (líquido): $\nu_{C=O}$ 1715 cm^{-1}

UV (ciclohexano): λ_{\max} 435 nm (ϵ , 2,1) y 285 nm (ϵ , 13,1)

RMN (CCl_3D): multiplete a 7,7 ppm (integral 2p, CH-CO)
y multiplete a 9,0 ppm (integral 12p, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-}$).

f) 1,1,1,4,4,4-hexametil 2,3-butanodiona (24)

A partir de 30 g de trimetilacetato de etilo (p. e. 118 °C) obtenido por esterificación de ácido trimetilacético con etanol en presencia de H_2SO_4 , se obtuvieron 7,0 g de aciloína. IR (líquido) ν_{CO} 1700 cm^{-1} , ν_{OH} 3400-3500 cm^{-1} .

Estos 7 g de aciloína (0,05 moles) se oxidaron en las condiciones usuales. La dicetona se purificó por cromatografía en columna de alúmina y finalmente por destilación. La pureza del producto se comprobó por cromatografía de gases (columna SE-30, $T_c = 90^\circ$, $T_i = 200^\circ \text{C}$), p. e. 95-98 °C (lit.¹⁹ 59-62°, 14 mm).

IR (nujol): $\nu_{\text{C=O}}$ 1702 cm^{-1}

UV (etanol): λ_{\max} 365 nm (ϵ , 14,6), 293 nm (ϵ , 364) y 285 nm (ϵ , 38,8)

RMN (CCl_3D): singlete a 8,8 ppm $(\text{CH}_3)_3\text{-CO}$

Masas: m/e 57 (100 %), m/e 41 (27 %), m/e 29 (16 %) y m/e 170 (2 %).

2,3.5.- Preparación de la 8,9-hexadecanodiona (26) y 10,11-eicosanodiona (27)

Estas dos dicetonas se prepararon también por condensación aciloínica y posterior oxidación siguiendo los siguientes métodos generales:

2.3.5.1.- Preparación de las aciloínas

A una dispersión de 4 átomos-gramo de sodio (*) en 1,2 litros de xileno, contenida en un matraz de tres bocas provisto de agitación, refrigerante de reflujo, embudo de decantación y entrada de nitrógeno, se añadieron lentamente con fuerte agitación, 2 moles del correspondiente ester a velocidad conveniente para mantener la mezcla de reacción a 105-110 °C (aproximadamente 1 hora). Una vez terminada la adición, se continuó la agitación durante 1/2 hora más y la mezcla se enfrió a aproximadamente 50°. A esta temperatura se adicionaron 1-2 moles de metanol y 0,5 a 1 litro de agua. Las dos capas formadas se separaron por decantación; la fase orgánica se neutralizó con ClH al 30 % y el exceso de ácido se eliminó con solución saturada de bicarbonato sódico. Finalmente se lavó con agua, se secó sobre SO_4Na_2 y se concentró hasta sequedad. Las aciloínas se purificaron por cristalización.

2.3.5.2.- Preparación de las dicetonas

Se siguió un procedimiento análogo al indicado en la página 26.

A una solución de 0,12 moles de aciloína en 53 ml de ácido acético mantenida a aproximadamente 14° C enfriando en un baño de hielo, se añadieron, lentamente con agitación, una solución de 9,5 g de anhídrido crómico en 53 ml de ácido acético glacial y 6,5 ml de agua.

Después de terminada la adición, la agitación se conti-

(*) La dispersión de sodio en xileno se preparó y valoró como se ha descrito para la dispersión de sodio en éter (pág. 25).

nuó durante una hora más. La mezcla de reacción se diluyó con 650 ml de agua y se separó por filtración la dicetona formada. Se lavó varias veces con agua para eliminar la acidez residual y finalmente se purificó por cristalización.

a) 8,9-Hexadecanodiona (26)

A partir de ácido caprílico (Fluka) se obtuvieron 21,2 g (0,11 moles) de caprilato de butilo.

La condensación aciloínica se llevó a cabo con esta cantidad de ester y 5,1 g de sodio. La aciloína se cristalizó de etanol. Rend. 4,4 g Pf. 40 °C (lit.³⁴ 39 °C).

La oxidación se realizó en 30 ml de ácido acético, con 1,34 g de Cr_2O_3 en 8 ml de ácido acético y 1 ml de agua. La dicetona se cristalizó de metanol. Se comprobó la pureza por cromatografía en capa fina (éter petróleo/benceno 6:4 v/v) y cromatografía de gases (columna SE-30, Tc = 230°, Ti = 300°C) Pf. 48-48,5 °C.

IR (BrK): $\nu_{\text{C=O}}$ 1710 y 1717 cm^{-1}

UV (ciclohexano): λ_{max} 435 nm (ϵ , 22,9) y 275 nm (ϵ , 29,1)

RMN (CCl_3D): triplete a 7,3 ppm (integral 4p, $-\text{CH}_2-\text{CO}$), singlete a 8,8 ppm (integral 20p, $-(\text{CH}_2)_5-$) y singlete a 9,1 ppm (integral 6p, CH_3-CH_2).

Masas: m/e 57 (100 %), m/e 43 (79 %), 41 (26 %), m/e 55 (25 %), m/e 71 (67 %) y m/e 85 (40 %).

b) 10,11-Eicosanodiona (27)

6,7 g. (0,029 moles) de caprato de metilo se adicionaron a 1,3 g de Na (0,058 átomos-gramo) en xileno. La aciloína cristalizó de etanol. Rend. 2,7 g. Pf. 50-51^o (lit.³⁵ 51-52).

Por oxidación en ácido acético con 0,69 g de Cr₂O₃ en 4 ml de ácido acético y 0,5 ml de agua, se obtuvo la dicetona cuya pureza se comprobó por cromatografía en capa fina (éter petróleo/benceno 6:4 v/v), después de dos cristalizaciones de metanol (Pf. 61-62 °C) y por cromatografía de gases (columna SE-30, Tc = 230^o, Ti = 235 °C).

IR (BrK): $\nu_{C=O}$ 1710 y 1718 cm⁻¹

UV (ciclohexano): λ_{max} 425 nm (ϵ , 22,4) y 275 nm (ϵ , 29,1)

RMN (CCl₃D): triplete a 7,3 ppm (integral 4p, -CH₂CO), singlete a 8,7 ppm (integral 28p, -(CH₂)₇-) y doblete a 9,1 ppm (integral 6p, CH₃-).

Masas: m/e 57 (100 %), m/e 43 (79 %), m/e 41 (26 %), m/e 55 (25 %), m/e 76 (67 %) y m/e 85 (40 %).

2.3.6.-Preparación de 12-13-tetracosanodiona (28), 14,15-octacosanodiona (29) y 16,17-dotriacontanodiona (30)

Estas dicetonas se prepararon por condensación aciloínica de los correspondientes esteres metílicos, con sodio en xileno y posterior oxidación de las aciloínas resultantes, de acuerdo con los procedimientos siguientes:

2.3.6.1.- Preparación de las aciloínas

En un matraz provisto de agitación, embudo de decantación,

refrigerante de reflujo y entrada de nitrógeno, se calentó a 105 °C una mezcla de 5 átomos-gramo de sodio finamente dividido y 3 litros de xileno. Cuando la temperatura llegó a los 105 °C, se adicionaron lentamente 2,5 moles del correspondiente ester a velocidad conveniente para mantener la mezcla de reacción a 105° (aproximadamente 1 hora). Una vez terminada la adición, la agitación se continuó durante 1/2 hora más y la mezcla se enfrió a, aproximadamente, 50 °C. A esta temperatura se adicionaron 1-2 moles de metanol y de 0,5 a 1 litro de agua. Las dos capas formadas se separaron por decantación y la fase orgánica se neutralizó por agitación con ClH al 30%; el exceso de ácido se eliminó con solución saturada de bicarbonato sódico. Finalmente se lavó con agua, se secó sobre SO_4Na_2 y se concentró hasta sequedad. Las aciloínas resultantes se purificaron por cristalización.

2.3.6.2.- Preparación de las dicetonas

La oxidación de las aciloínas se llevó a cabo como se describe en el apartado 2.3.5.2 (pág. 31).

a) 13-Tetracosanodiona (28)

Por reacción de 7,2 g (0,034 moles) de laurato de metilo y 1,56 g (0,068 átomos-gramo) de sodio se obtuvieron 1,9 g. de aciloína, cristalizada dos veces de acetona, Pf. 57-58 °C (literat.³⁵ 61-62°).

La aciloína obtenida (0,0051 moles) se oxidó con 0,4 g de Cr_2O_3 en 3 ml de ácido acético y 0,3 ml de agua. Se obtuvieron 0,9 g de producto bruto, que después de dos cristalizaciones

nes en metanol, se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con éter de petróleo/benceno 8:2 v/v.

La dicetona resultante, Pf. 73-73,5 °C (lit.³⁵ 71-71,5°C) dio un solo pico por cromatografía de gases (columna SE-30, Tc = 250 °C, Ti = 325 °C).

IR (BrK): $\nu_{C=O}$ 1710 y 1717 cm^{-1}

UV (ciclohexano): λ_{max} 435 nm (ϵ , 20,0) y 275 nm (ϵ , 45,8)

RMN (CCl_3D): triplete a 7,3 ppm (integral 4p, $-\text{CH}_2-\text{CO}$), singlete a 8,8 ppm (integral 36p, $-(\text{CH}_2)_9-$) y multiplete a 9,2 ppm (integral 6p, CH_3-).

Masas: m/e 183 (100 %), m/e 81 (25 %), m/e 57 (59 %), m/e 43 (47 %) y m/e 41 (18 %).

b) 14,15-Octacosanodiona (29)

A partir de 8,8 g de miristato de metilo (0,036 moles), por reacción con 1,66 g (0,0072 átomos-gramo) de sodio en xileno se obtuvieron 3,0 g (0,007 moles) de miristoina, que se purificaron por cristalización de acetona. Pf. 61-64 °C. (lit.³⁵ 71-72°).

Este producto se oxidó con 0,55 g de Cr_2O_3 en 3 ml de ácido acético y 0,4 ml de agua, obteniéndose 1,4 g de dicetona. Se purificó por cristalización de etanol y se eluyó con éter de petróleo/benceno 8:2 v/v, en columna de gel de sílice. La pureza del producto se comprobó por cromatografía de gases (columna SE-30, Tc = 270°C, Ti = 350 °C).

IR (BrK): $\nu_{C=O}$ 1711 y 1719

UV (ciclohexano): λ_{\max} 435 nm (ϵ , 23,8) y 275 nm (ϵ , 33,5)

RMN (CCl_3D): triplete a 7,3 ppm (integral 4p, $-\text{CH}_2-\text{CO}$),
singlete a 8,8 ppm (integral 44p, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$) y doblete a
9,1 ppm (integral 6p, CH_2-).

Masas: m/e 57 (100 %), m/e 43 (70 %), m/e 41 (33 %), m/e
55 (31 %), m/e 71 (54 %), m/e 85 (32 %) y m/e 211 (56 %).

c) 16,17-Dotriacontanodiona (30)

Se hicieron reaccionar 15,6 g de palmitato de metilo (0,058 moles) con 2,67 g (0,116 átomos-gramo) de sodio. El producto final, después de cristalización de acetona se contrastó por cromatografía en capa fina (éter petróleo/benceno 8:2 v/v). Pf. 71-73 °C (lit.³⁵ 77-78 °C).

10,1 g (0,021 moles) de aciloína, se oxidaron con 1,66 g de Cr_2O_3 en 9 ml de ácido acético y 1,1 ml de agua; se obtuvieron 4,0 g de dicetona que se purificó por cromatografía en columna de sílice (éter petróleo/benceno 8:2 v/v) y posterior cristalización de etanol. El producto obtenido se comprobó por cromatografía de gases (columna SE-30, $T_c = 290^\circ$, $T_i = 350^\circ\text{C}$) Pf. 86-87 °C.

IR (BrK): $\nu_{\text{C=O}}$ 1710 y 1718 cm^{-1}

UV (ciclohexano): λ_{\max} 435 nm (ϵ , 20,7) y 265 nm (ϵ , 270)

RMN (CCl_3D): triplete a 7,3 ppm (integral 4p, $-\text{CH}_2-\text{CO}$),
singlete a 8,8 ppm (integral 52p, $-(\text{CH}_2)_{13}-$) y doblete a 9,1
ppm (integral 6p, CH_3-).

Masas: m/e 239 (100 %), m/e 85 (29 %), m/e 71 (47 %), m/e
57 (86 %), m/e 43 (64 %), m/e 41 (25 %).

2.3.7.- Preparación de 2,3-decanodiona (24)

Esta dicetona se preparó a partir de heptilidén aceto-acetato de etilo, por epoxidación, hidrólisis, del epoxiester y descarboxilación del correspondiente apoxiácido de acuerdo con el siguiente procedimiento.

2.3.7.1.- Preparación de heptilidén acetoacetato.

Una mezcla de 0,5 moles de acetoacetato de etilo (65 g) y 62,8 g (0,55 moles) de aldehído enántico (Ferosa), recientemente destilado, P. e. 150-152 °C, se enfriaron a -5 °C. Se agregaron lentamente y con agitación 0,5 g de piperidina en 1 g de etanol, de forma que la temperatura no se elevó por encima de 5 °C.

La mezcla de reacción se mantuvo a 0 °C durante 20-24 h. y al cabo de este tiempo se lavó, con tres porciones de 100 ml de agua que contenían unas gotas de acético. Los lavados se extrajeron con éter y la solución etérea se secó sobre SO_4Mg , se evaporó el éter y el residuo resultante se destiló a presión reducida. P. e. 100-105 °C (0,7 mm). Rend. 26,5 g.

La cromatografía de gases (columna SE-30, $T_c = 165$ °, $T_i = 250$ °C) mostró la presencia de dos picos. Por cromatografía en capa fina (benceno/acetato de etilo 15:1 v/v) se observaron dos productos.

IR (líquido): 1720 cm^{-1} ($-\text{COOC}_2\text{H}$), 1675 cm^{-1} ($-\text{CO}-\alpha,\beta$ insat.) 1240 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{O}$), 970 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 860 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$ fuera del plano) y 725 cm^{-1} ($-(\text{CH}_2)_n-$).

RMN (CCl_3D): singlete a 9,1 ppm (integral 3p, $\text{CH}_3-(\text{C})_n^-$); multiplete a 8,8 ppm (integral 11p, $\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}$, $-\text{CO}_2-\text{C}-\text{CH}_3$); singlete a 7,9 ppm (integral 3p, $-\text{CO}-\text{CH}_3$); multiplete a 7,8 ppm (integral 2p, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2$); hexaplete a 4,3 ppm y 3,1 ppm ($-\text{CH}=\text{C}$)

2.3.7.2.-Preparación de 2,3 epoxi-nonanoato de etilo

Se disolvieron 26,5 g de heptilidén acetoacetato en 150 ml de etanol y a la solución se agregó otra que contenía 7 g de wolfrato sódico en 150 ml de agua oxigenada al 30 %. La mezcla se calentó en baño de agua a 70-80° durante una hora. La solución etérea se secó sobre SO_4Mg y después de evaporar el éter el epóxido se destiló a presión reducida, P. e. 112-118 °C (1 mm); rend. 16 g.

En cromatografía de gases (columna SE-30, $T_c = 165$ °C, $T_i = 225$ °C) se observó un pico único, sin embargo por cromatografía en capa fina (benceno/acetato de etilo 1:1 v/v) se apreciaron dos manchas.

IR (líquido): 1745 cm^{-1} ($-\text{COOC}_2\text{H}_5$); 1720 cm^{-1} ($-\text{CO}-$); 1260 cm^{-1} (tensión simétrica del anillo); 920 cm^{-1} (tensión asimétrica del anillo) y 720 cm^{-1} ($-(\text{CH}_2)_n$).

RMN (CCl_3D): singlete a 9,1 ppm (integral 3p, $\text{CH}_3-(\text{C})_5$); multiplete a 8,6 ppm (integral 13p, $\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}_2-\text{C}-\text{CH}_3$); singlete a 7,7 ppm (integral 3p, $-\text{CO}-\text{CH}_3$); singlete a 6,7 ppm (integral 1p, $-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$) y cuadruplete a 5,7 ppm (integral 2p, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2$).

2.3.7.3.- Preparación de 2,3-decanodiona (24)

Una mezcla de 0,06 moles de 2-acetil 2,3-epoxi-nonanoato de etilo con 60 ml de NaOH (1N), se mantuvo a 10 °C con agitación durante 12-15 h. Al cabo de este tiempo la cromatografía en capa fina mostró que la reacción había sido completa. La mezcla de reacción se diluyó con éter y se aciduló a pH 2-3 con ClH diluido. La fase etérea se decantó y se secó sobre SO_4Mg . Después de evaporar el éter se obtuvo el epoxi-ácido como un aceite amarillo. El epoxi-ácido se calentó en baño de aceite a 180-200 °C y a presión atmosférica, hasta que cesó el desprendimiento de CO_2 .

La dicetona formada se destiló del matraz de reacción a presión reducida. P. e. 95-105 °C (0,7 mm). Rend. 2 g.

Por cromatografía en capa fina (benceno/acetato de etilo 15:1 v/v), de esta sustancia se observaron dos productos y la cromatografía de gases (columna SE-30, $T_c = 110$ °C y $T_i = 250$ °C), mostró la presencia de varios picos.

El producto se descompuso en parte cuando se intentó purificar por destilación. Eluyendo sobre columna de gel de sílice, con benceno, se obtuvo una sustancia cuya pureza se comprobó por cromatografía en capa fina y cromatografía de gases. Este producto se caracterizó por espectroscopía IR, UV y RMN como 2,3-decanodiona.

IR (Líquido): 1715 cm^{-1} (-CO-CO-); 1420 cm^{-1} (-CH₂-C=O); 1355 cm^{-1} (CO-CH₃) y 720 cm^{-1} (-CH₂)_n-).

UV (ciclohexano): λ_{max} 435 nm (ϵ , 21,7) y 265 nm (ϵ , 46,7)

RMN (CCl_3D): singlete a 9,1 ppm (integral 3p, $\text{CH}_3-(\text{C})_n-$); singlete a 8,7 ppm (integral 10p, $\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}$); singlete a 7,6 ppm (integral 3p, $-\text{CO}-\text{CH}_3$) y triplete a 7,2 ppm (integral 2p, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$).

2.3.8.- Preparación de 4,4'-dimetil bencilo (31), 4-4'-dicloro-bencilo (32) y 4,4'-dimetoxibencilo (33).

Estas dicetonas se prepararon por condensación benzoínica de los correspondientes aldehidos y oxidación posterior de la benzoina resultante. Las reacciones se llevaron a cabo según los siguientes métodos generales.

2.3.8.1.- Preparación de las benzoinas

En un matraz de 3 l provisto con un refrigerante de reflujo, se colocaron 625 ml de etanol de 95 %, 500 ml de agua, 4,7 moles de aldehido y 50 g de CNa . La mezcla se calentó a ebullición durante 2 h. Al cabo de este tiempo la solución se enfrió, se filtró y se lavó con un poco de agua. Las benzoinas crudas se cristalizaron de etanol.

2.3.8.2.- Preparación de las dicetonas

Las dicetonas se prepararon por oxidación de las benzoinas por cualquiera de los dos procedimientos siguientes:

1º Oxidación con aire en SO_4Cu -piridina

En matraz de 12 l provisto con agitador mecánico, condensador de reflujo y un tubo para introducción de aire, se colocó una mezcla de 4.100 g (16,4 moles) de sulfato de cobre cris

talizado, 4.000 g de piridina y 1.600 g de agua. La mezcla se calentó en baño de vapor, con agitación, hasta disolución total del sulfato de cobre. Se añadieron a continuación 8 moles de benzoina y se continuaron la agitación y el calentamiento durante 2 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar, la solución SO_4Cu -piridina se decantó y la dicetona se lavó con agua y se calentó con 3-4 l de ClH al 10 %. Después de enfriar, se filtró, se lavó con agua y se recristalizó de etanol o tetracloruro de carbono.

2º Oxidación con ácido nítrico en ácido acético.

Una mezcla de 0,05 moles de benzoina, 60 ml de ácido nítrico del 71 % y 120 ml de ácido acético, se calentó sobre un baño de vapor durante 2 h., pasadas las cuales se enfrió bajo el grifo, se trató con agua y se filtró. La dicetona cruda se purificó por cristalización.

a) 4,4'-dimetil_bencilo_(31)

Se hicieron reaccionar 20 g de 4-metilbenzaldehído (Merck) y 4 g de CNK, en 30 ml de etanol y 30 ml de agua. La benzoina resultante se cristalizó de etanol. Rend. 15 g.

La benzoina (15 g) se oxidó por aire en presencia de 40 g de SO_4Cu , 16 ml de agua y 40 g de piridina. La dicetona se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice, con benceno como eluyente y posterior cristalización de etanol. Pf. 103-105 °C (lit.³⁶ 103 °C).

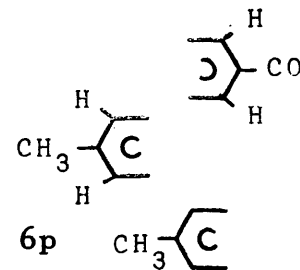
IR (BrK): $\nu_{\text{C=O}}$ 1660 cm^{-1}

UV (CHCl_3): λ_{max} 270 nm (ϵ , $0,35 \times 10^5$) y 375 nm (ϵ , $1,03 \times 10^2$).

RMN (CDCl₃): doblete a 2,1 ppm (integral 4p

doblete a 2,7 ppm (integral 4p

y singlete a 7,6 ppm (integral 6p



b) 4,4'-Diclorobencilo (32)

A partir de 20 g de p-clorobenzaldehido (Merck) y 4 g de CNK, en 30 ml de agua y 30 ml de etanol, se obtuvo un sirupo que se disolvió en benceno, se lavó varias veces con agua, con solución de bisulfito sódico al 20 % y finalmente con agua. Se secó sobre SO₄Mg y se concentró a sequedad. Rend. 17 g.

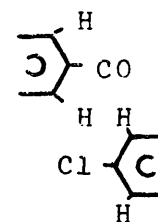
La dicetona se obtuvo haciendo reaccionar la benzoina con 71 ml de NO₃H (d = 1,38) en 142 ml de ácido acético. Se cristalizó de Cl₄C. Pf. 194-196 °C. (lit.³⁶ 195-196 °C).

IR (BrK): ν C=O 1660 cm⁻¹

UV (CHCl₃): λ_{max} 275 nm (ε, 0,2x10⁵) y 380 nm (ε, 0,73x10²)

RMN (CDCl₃): doblete a 2,1 ppm (integral 4p

y doblete a 2,5 ppm (integral 4p



c) 4,4'-Dimetoxibencilo

La benzoina se obtuvo por reacción de 20 g de anisaldehido (Carlo Erba) con 4 g de CNK en 30 ml de etanol y 30 ml de agua. Rend. 17 g (sirupo).

La benzoina cruda se oxidó con aire, en presencia de

SO₄Cu, 16 ml de agua y 40 g de piridina. La dicetona se purificó por cristalización de etanol. Pf. 131-132 °C (lit.³⁶ 133°)

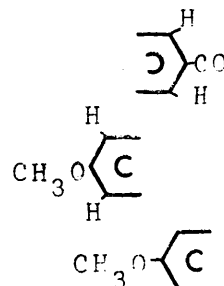
IR (BrK): $\nu_{C=O}$ 1670 cm⁻¹

UV (CHCl₃): λ_{max} 295 nm (ϵ , 0,28x10⁵) y 380 nm (ϵ , 0,97x10²)

RMN (CDCl₃): doblete a 3,0 ppm (integral 4p

doblete a 2,0 ppm (integral 4p

singlete a 6,1 ppm (integral 6p



2.3.9.- Preparación de 3,3'-dinitrobencilo (35)

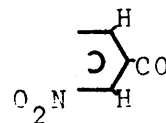
Esta dicetona se preparó por nitración del bencilo (Ferosa) según el siguiente procedimiento:

Se añadieron, a 0 °C, 16 ml de ácido nítrico fumante (d = 1,5) sobre 12 g de bencilo y la mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante 3 h., pasado este tiempo, la mezcla se vertió sobre agua-hielo. El aceite resultante se lavó varias veces con agua hirviendo. La masa cristalina formada se cristalizó de acetona. La dicetona se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice, utilizando benceno como eluyente y por repetidas cristalizaciones de Cl₄C. Pf. 132-134 °C. (lit.³⁶ 128-129 y lit.³⁷ 132 °C).

IR (BrK): $\nu_{C=O}$ 1675 cm⁻¹

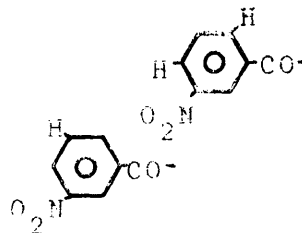
UV (CHCl₃): λ_{max} 255 nm (ϵ , 3,2x10⁴)

RMN (CDCl₃): triplete a 1,1 ppm (integral 2p



multiplete a 1,5 ppm (integral 4p

triplete a 2,2 ppm (integral 2p



2.3.10.- Preparación de 4,4'-dinitrobencilo (34)

Esta sustancia se preparó por tratamiento de la difenilglioxalona, sintetizada por reacción de la benzoina con urea, con ácido nítrico-ácido sulfúrico.

a) Difenilglioxalona

Se calentó a reflujo durante seis horas una mezcla de 50 g de benzoina (Ferosa, puro), 26 g de urea y 200 g de ácido acético. La glioxalona, que cristalizó al enfriar en forma de agujas incoloras, se filtró y se lavó con ácido acético.

b) 4,4'-dinitrobencilo (34)

Se disolvieron 27 g de difenilglioxalona en 315 g de ácido sulfúrico concentrado, enfriado a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, y a continuación se añadieron lentamente 90 g de ácido nítrico ($d = 1,5$). La temperatura se mantuvo por debajo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante la adición. La mezcla de reacción se dejó estar a temperatura ambiente durante tres días; al cabo de este tiempo se separó una masa amarilla. La mezcla se vertió sobre hielo; el sólido formado se hirvió con agua tres veces y se cristalizó repetidamente de ácido acético. Pf. $209-212\text{ }^{\circ}\text{C}$ (lit.³⁷ $213\text{ }^{\circ}\text{C}$).

IR (BrK): $\nu_{\text{C=O}}\ 1680\text{ cm}^{-1}$

UV ($\text{SO}(\text{CH}_3)_2$): $\lambda_{\text{max}}\ 275\text{ nm}$ (ϵ , $0,3 \times 10^5$) y 375 nm (ϵ , $3,0 \times 10^2$)

RMN ($\text{SO}(\text{CD}_3)_2$): cuadruplete a 1,6 ppm

2.3.11.- Preparación de 2,4,6-trimetilbencilo (36), 2,4,6-trimetil-4'-metil-bencilo (37) y 2,2',4,4',6,6'-hexametil-bencilo (38).

Estas dicetonas se prepararon por condensación de mesitil-glioxal con benceno, tolueno y mesitileno respectivamente, y posterior oxidación de las benzoinas resultantes con aire en presencia de sulfato de cobre-piridina.

2.3.11.1.- Preparación del mesitil-glioxal

Una solución de 72,9 g de dióxido de selenio, 10 ml de agua, 107,1 g de acetomesitileno (Fluka), en 600 ml de dioxano, se calentó a reflujo durante 5 horas con agitación. La solución se decantó y se evaporó. El residuo de mesitil-glioxal se purificó por destilación. P. e. 108-109 °C (3 mm) (lit.³⁸ 105-106 °C, 4 mm).

2.3.11.2.- Preparación de las benzoinas

En matraz de 200 ml equipado con refrigerante de reflujo, agitador y embudo de decantación, en ausencia de humedad, se colocaron 0,06 moles de cloruro de aluminio anhidro, 0,03 moles de hidrocarburo correspondiente y aproximadamente 70 ml de sulfuro de carbono. La mezcla se enfrió con baño de hielo y en un periodo comprendido entre 30 y 45 minutos se añadieron 0,03 moles de mesitil-glioxal, recién destilado, disueltos en aproximadamente 20 ml de sulfuro de carbono. La agitación se continuó a 0 °C, por un total de seis horas y a tempe

ratura ambiente, un tiempo variable según el producto.

Finalizado el tiempo de reacción, la mezcla se trató con hielo y ácido clorhídrico y la emulsión resultante se extrajo con éter dos veces. La solución etérea se lavó con clorhídrico diluido, con agua, se secó sobre SO_4Mg y se evaporó a sequedad. El residuo se cristalizó de éter de petróleo y de alcohol.

2.3.11.3.- Preparación de las dicetonas

Las dicetonas se obtuvieron oxidando las benzoinas por el método descrito en el apartado 2.3.8.2. 1º (pág. 40).

a) 2,4,6-Trimetilbencilo (36)

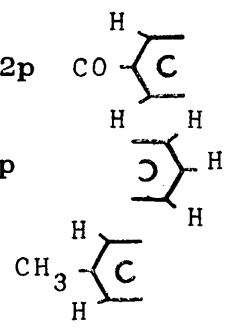
Se obtuvo por reacción de 3,8 g de mesitil-glioxal disueltos en 14 ml de sulfuro de carbono con 1,7 g de benceno, en presencia de 5,7 g de Cl_3Al y 50 ml de sulfuro de carbono. La agitación se mantuvo a temperatura ambiente durante veintidos horas.

El residuo, 4 g de aciloína cruda, se oxidó con 8,1 g de SO_4Cu cristalizado, 3,2 ml de agua y 8 g de piridina. La dicetona se cristalizó de etanol y se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con benceno. El producto puro se recrystalizó de etanol. Pf. 131-132 °C (lit.³⁸ 135-137 °C).

IR (BrK): $\nu_{\text{C=O}}$ 1665 y 1675 cm^{-1}

UV (CHCl_3): λ_{max} 265 nm (ϵ , $0,14 \times 10^5$) y 390 nm (ϵ , $0,69 \times 10^2$).

RMN (CDCl₃): cuadruplete a 1,9 ppm (integral 2p
 multiplete a 2,4 ppm (integral 3p
 singlete a 3,1 ppm (integral 2p
 singlete a 7,8 ppm (integral 9p, (CH₃)₃-



b) 2,4,6-trimetil-4'-metil-bencilo (37)

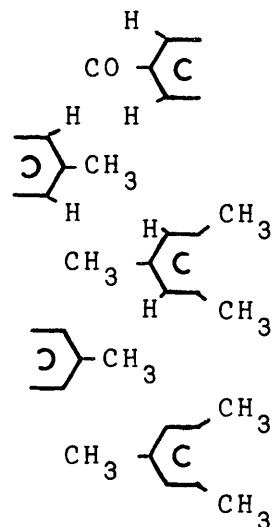
Se hicieron reaccionar 5,3 g de mesitil-glioxal (0,03 moles) en 20 ml de sulfuro de carbono, con una mezcla de 8,0 g de Cl₃Al, 2,8 g. de tolueno y 70 ml de S₂C. El tiempo de agitación a temperatura ambiente fue de 8 horas.

La aciloina cruda, 6,3 g de la misma se oxidaron con 12,8 g de SO₄Cu, 12 g de piridina y 5,0 ml de agua. El producto final se cristalizó dos veces de etanol. Pf. 101-102 °C (lit³⁹. 102,5-103).

IR (BrK): νC=O 1655 y 1665 cm⁻¹

UV (CHCl₃): λ_{max} 270 nm (ε, 0,14x10⁵) y 390 nm (ε, 0,77x10²).

RMN (CDCl₃): doblete a 1,9 ppm (integral 2p
 doblete a 2,7 ppm (integral 2p
 singlete a 3,1 ppm (integral 2p
 singlete a 7,6 ppm (integral 3p
 singlete a 7,8 ppm (integral 9p



c) 2,4,6,2',4',6'-hexametilbencilo (38)

Se preparó a partir de 5,3 g de mesitil-glioxal en 20 ml de S_2C y 8,0 g de Cl_3Al y 3,6 g de mesitileno (Fluka), en 70 ml de S_2C . Se mantienen a 0 °C durante una hora y media.

La aciloina se cristalizó de éter de petróleo y se oxidó en las mismas condiciones que las dos anteriores. Se obtuvo la dicetona que se recrystalizó de etanol. Pf. 121-124 °C (lit.³⁹ 122 °C).

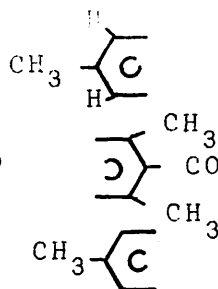
IR (BrK): $\nu_{C=O}$ 1708 cm^{-1}

UV ($CHCl_3$): λ_{max} 250 nm (ϵ , $0,4 \times 10^4$), 465 nm (ϵ , $0,28 \times 10^2$), y 495 nm (ϵ , $0,26 \times 10^2$).

RMN ($CDCl_3$): singlete a 3,2 ppm (integral 4p

triplete a 7,8 ppm (integral 12p

singlete a 8,2 ppm (integral 6p



3. RESULTADOS

Los resultados obtenidos en el estudio realizado se exponen en este capítulo dividido en varias secciones:

Los resultados de UV (sección 3.1) han dado valores concordantes con los esperados considerando que las 1,2-dicetonas alifáticas tienen, en solución, una conformación cuasitrans muy favorecida y que las aromáticas se encuentran en una conformación no plana con un ángulo azimutal próximo a los 90°. Los resultados de RMN y masas no se han incluido por no aportar información sobre la conformación de estas sustancias, y aparecen solo reseñados en la PARTE EXPERIMENTAL.

Los resultados IR se dan en la sección 3.2 y aparecen divididos en dos apartados que se refieren a los espectros IR a temperatura ambiente (3.2.1) y a temperatura variable (3.2.2.), respectivamente. Ambos métodos han sido los más informativos en relación con el estudio conformacional realizado.

3.1.- Espetros UV

Las tablas 1 y 2, recogen los máximos de absorción en las regiones UV y visible en las dos series de 1,2-dicetonas estudiadas.

Según se ha indicado en la Introducción de esta Tesis (pág. 6) las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ en 1,2-dicetonas muestran cierta dependencia con detalles estructurales. En las 1,2-dicetonas son posibles dos transiciones $n \rightarrow \pi^*$, y de ambas, la que aparece a longitud de onda más alta, asociada con el sistema dicarbonílico, varía en un amplio intervalo 330-350 nm y está de acuerdo con la bibliografía^{19,25}, estrechamente relacionada con el ángulo diédrico entre los dos grupos carbonilo.

Todas las 1,2-dicetonas alifáticas, salvo la 1,1,1,4,4,4-hexametil-2,3-butanodiona (24) presentaron el máximo mencionado en el intervalo comprendido entre 420 y 435 nm; esto parece indicar que la conformación efectiva de estas sustancias en los disolventes señalados, es cuasi-trans, con un ángulo entre los dos grupos carbonilo próximo a 180°. En la 1,1,1,4,4,4-hexametil-2,3-butanodiona (24), el máximo apareció a 365 nm, lo que puede interpretarse en términos de una disminución del ángulo diédrico intercarbonílico.

Los resultados obtenidos en el estudio de los espectros UV-visible de las 1,2-dicetonas aromáticas estudiadas en esta tesis están de acuerdo con trabajos anteriores²⁵⁻²⁷, sobre sustancias de este tipo.

En el bencilo (14) y en sus derivados 3,3' y 4,4'-disus-

tituidos (31-34) el máximo de mayor longitud de onda apareció a 375-380 nm. En bencilos con sustituciones en posición orto al grupo carbonilo, este máximo se desplazó hacia longitudes de onda mayores; en los compuestos 2,6-disustituídos apareció a 390 nm y en los 2,2',6,6'-tetrasustituídos a 465 y 495 nm.

Considerando que en el bencilo (max 380 nm), el ángulo entre los grupos carbonilo es de 90° aproximadamente^{18,20-23}, puede atribuirse que los bencilos 4,4' y 3,3'-disustituídos (31-34) (max 375-380 nm) tienen una conformación similar. El desplazamiento hacia mayores longitudes de onda observado en el caso de sustitución en orto respecto al grupo carbonilo, puede interpretarse como debido a una variación del ángulo diédrico intercarbonílico, probablemente hacia valores superiores a 90° .

TABLA 1

ESPECTROS UV DE 1,2-DICETONAS ALIFATICAS

COMPUESTO	DISOLVENTE	Máximos en el ultravioleta			
		λ nm	(ϵ)	λ nm	(ϵ)
Diacetilo (3)	etanol	420	(10,1)	280	(23,6)
	ciclohexano	447	(21,9)	275	(18,3)
		420	(22,7)		
4,5-Octanodiona (20)	etanol	420	(12,6)	270	(33,5)
	ciclohexano	430	(15,8)	270	(28,7)
1,1,4,4-Tetrametil- -2,3-butanodiona (21)	ciclohexano	435	(2,1)	285	(13,1)
5,6-Decanodiona (22)	etanol	420	(12,3)	265	(44,1)
	ciclohexano	430	(15,8)	270	(28,7)
1,1,1,4,4,4-Hexametil- -2,3-butanodiona	etanol	365	(14,6)	270	(55,3)
2,3-Decanodiona (23)	CHCl ₃	435	(21,7)	265	(46,7)
6,7-Dodecanodiona (25)	etanol	420	(16,0)	265	(56,4)
	ciclohexano	435	(23,6)	275	(28,2)
8,9-Hexadecanodiona (26)	etanol	420	(17,4)	270	(65,0)
	ciclohexano	435	(22,4)	275	(27,1)
10,11-Eicosanodiona (27)	ciclohexano	435	(22,9)	275	(29,1)
12,13-Tetracosanodio- na (28)	ciclohexano	435	(20,0)	275	(45,8)
14,15-Octacosanodio- na (29)	ciclohexano	435	(23,8)	275	(33,5)
16,17-Dotriacontano- diona (30)	ciclohexano	435	(20,7)	265	(270)

TABLA 2

ESPECTROS UV DE 1,2-DICETONAS AROMATICAS

Compuesto	Disolvente	λ nm	(ϵ)	λ nm	(ϵ)
Bencilo (14)	CHCl ₃	260	(0,21x10 ⁵)	380	(0,71x10 ²)
4,4'-Dimetilbencilo (31)	"	270	(0,31x10 ⁵)	375	(1,03x10 ²)
4,4'-Diclorobencilo (32)	"	275	(0,2 x10 ⁵)	380	(0,73x10 ²)
4,4'-Dimetoxibencilo (33)	"	295	(0,28x10 ⁵)	380	(0,97x10 ²)
3,3'-Dinitrobencilo (35)	"	255	(0,32x10 ⁵)	380	
4,4'-Dinitrobencilo (34)	SO(CH ₃) ₂	275	(0,3x10 ⁵)	375	(3,0x10 ²)
2,4,6-Trimetilbencilo (36)	CHCl ₃	265	(0,14x10 ⁵)	390	(0,69x10 ²)
2,4,4',6Tetrametilbencilo (37)	"	270	(0,14x10 ⁵)	390	(0,77x10 ²)
2,2',4,4',6,6'-Hexametilbencilo (38)	"	250	(0,4x10 ⁴)	465	(0,28x10 ²)
				495	(0,16x10 ²)

3.2.- Espectros IR

Los espectros IR de las 1,2-dicetonas estudiadas en esta tesis se han determinado en diversos disolventes a varias concentraciones y en un amplio margen de temperaturas.

Mientras a temperatura ambiente no se observaron, en muchos casos, bandas que pudieran interpretarse de forma inequívoca como indicativas de la existencia de un equilibrio conformacional del tipo s-cis \rightleftharpoons s-trans, a temperaturas elevadas, los espectros mostraron cambios apreciables que se han interpretado como debidos a la presencia de varios conformeros.

A temperatura ambiente, el estudio de la región C=O, parece sugerir la existencia de las 1,2-dicetonas alifáticas (4, 19-30) en una conformación s-trans no plana; esta deducción contradice publicaciones anteriores sobre el espectro IR del diacetilo (4)¹⁴, pero concuerda con los resultados obtenidos en el estudio de sustancias de este tipo por otros métodos físicos¹⁸. Nuestra conclusión se basa, en la asimetría observada en la banda carbonilo de toda la serie (4, 19-30) y en la excelente concordancia encontrada entre la forma de la banda C=O experimental y la calculada aplicando el programa de cálculo de Pitha y Jones⁵⁷, modificado⁵⁸, de métodos de optimización de ajuste de curvas a envolventes en infrarrojo, considerando que la banda experimental asimétrica envuelve las dos bandas correspondientes a las vibraciones de valencia de ambos grupos carbonilo, ambas teóricamente activas en IR en 1,2-dicetonas en conformación no plana.

El mismo método, aplicado a la serie aromática (31-38)

ha conducido igualmente a la separación de las dos bandas.

Por otra parte, la aparición de nuevas bandas y su posición en los espectros IR a temperatura variable, ha permitido deducir la presencia de otros conformeros y asignar, tentativamente, las estructuras de los mismos y calcular, aproximadamente la diferencia de entalpía entre ellos a partir de las intensidades relativas de pares de bandas atribuibles a cada isómero rotacional.

Los resultados obtenidos en el estudio de los espectros IR de las dos series de 1,2-dicetonas (4, 19-30) y (31-38) se exponen a continuación divididos en dos apartados: en el primero (3.2.1) se estudian los espectros IR a temperatura ambiente y en el segundo (3.2.2) se describen los resultados obtenidos en el estudio de los espectros a diferentes temperaturas.

3.2.1.- Espectros IR a temperatura ambiente

3.2.1.1. Diacetilo (4)

El espectro IR del diacetilo ha sido estudiado previamente¹¹⁻¹⁴. Las características del espectro, según la literatura, pueden resumirse del modo siguiente:

1º.- La región carbonilo muestra una banda única a 1715 cm^{-1} en fase líquida y un doblete a 1722-1733 cm^{-1} en fase vapor. Algunos autores¹², han mencionado también un desdoblamiento aparente de la banda carbonilo en el espectro IR del diacetilo (4) en fase líquida, pero no en el diacetilo- d_6 en las mismas condiciones.

Tan solo en una publicación²⁸ se ha indicado que, tanto en estado vapor como en fase líquida a concentración elevada, el espectro IR del diacetilo (4) presenta además, una banda débil a 1760 cm^{-1} que ha sido atribuida a la presencia de un conformero cuasi-cis (4b).

2º.- Las vibraciones de tensión C-H son extremadamente débiles¹⁴, de acuerdo con lo esperado para tales vibraciones en grupos metilo adyacentes a carbonilo⁵⁹.

3º.- Las vibraciones de deformación C-H son muy intensas y aparecen a 1420 y 1350 cm^{-1} . Este desplazamiento de frecuencias con respecto a la posición normal de hidrocarburos es típico, también, de grupos metilo adyacentes a carbonilo⁶⁰.

4º.- La vibración de balanceo a 1112 cm^{-1} es muy intensa.

5º.- Según algunos autores¹⁴, los espectros IR y Raman muestran alternancia (ver Discusión pág. 157) y las bandas débiles del espectro IR se han asignado a combinaciones de una vibración

Raman y una vibración IR fundamental. De estas bandas débiles son de interés por su posición o intensidad, las que aparecen a 3541 cm^{-1} [538 (R) + 3000 (IR)] , 3420 cm^{-1} [1719 (R) + 1718 (IR)] , 1810 cm^{-1} [1274 (R) + 534 (IR)] y 1683 cm^{-1} [369 (R) + 1353 (IR)] .

6º.- El espectro no presenta en la región de la vibración de tensión O-H bandas asignables a la presencia de un conformero s-cis en forma enólica (4c), ni en las regiones C=O y C=C bandas que pudieran atribuirse a esta especie molecular.

El estudio del espectro IR del diacetilo (4) realizado por nosotros se ha centrado, fundamentalmente en dos regiones: las de las vibraciones de tensión C=O y O-H que se han estimado más informativas para el estudio conformacional propuesto. Los resultados obtenidos se indican a continuación:

a) La región carbonilo. Los espectros del diacetilo (4) líquido y en disolución en distintos disolventes mostraron, de acuerdo con la bibliografía^{11,14}, una sola banda en la región carbonilo, incluso a concentraciones elevadas. Esta banda, sin embargo, presentó en algunos disolventes un ligero desdoblamiento. Si, de acuerdo con las conclusiones alcanzadas por otros autores, a través de los resultados obtenidos en las medidas de momentos dipolares y constantes molares de Kerr¹⁸, se admite que el diacetilo (4) a temperaturas próximas al ambiente tiene una conformación transoide no-plana, este desdoblamiento puede interpretarse como debido a la presencia en la molécula de un ángulo de torsión intercarbonílico menor de 180° . La aplica-

ción del programa Fortran IV de métodos de optimización de ajuste de curvas a envolventes en infrarrojo⁵⁷, puso de manifiesto que existe una buena concordancia entre la forma de la banda carbonilo experimental y la calculada, considerando que dicha banda envuelve las dos vibraciones de valencia simétrica y antisimétrica de ambos grupos carbonilo (fig. 3)(*)

El ajuste fue, en este caso, muy superior al encontrado partiendo de la hipótesis de una banda única en dicha región (fig. 4).

En fase vapor, aparte del doblete descrito a 1733-1722 cm^{-1} se observó claramente una nueva banda a 1776 cm^{-1} (fig 5) Este resultado está de acuerdo con el apuntado por Sterk²⁸ para el espectro IR del diacetilo en fase vapor, aunque la fre-

(*) Los parámetros de entrada y salida que aparecen en las figuras, según se indica en el apéndice, corresponden a:

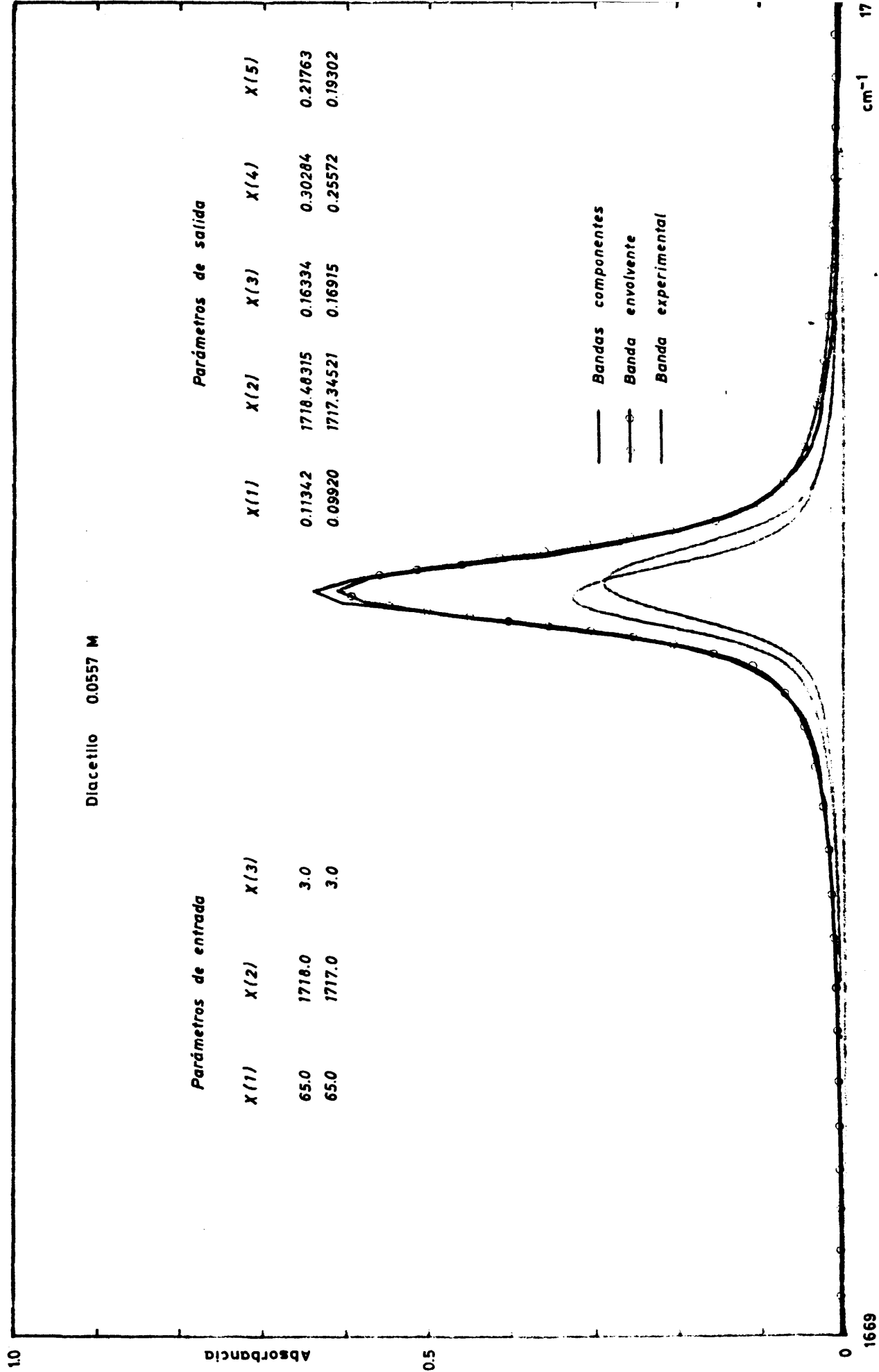
Parámetros de entrada:

- x(1) Altura en unidades de transmitancia
- x(2) Posición del centro de la banda en cm^{-1}
- x(3) Semianchura a la mitad de la banda en cm^{-1}

Parámetros de salida:

- x(1) Altura Cauchy de la banda en unidades de absorbancia
- x(2) Posición del centro de la banda
- x(3) Semianchura a la mitad de la banda
- x(4) Relación Cauchy/Gauss
- x(5) Altura Gauss de la banda en unidades de absorbancia

Diacetilo 0.0557 M



Parámetros de entrada

X(1)	X(2)	X(3)
65.0	1718.0	3.0
65.0	1717.0	3.0

Parámetros de salida

X(1)	X(2)	X(3)	X(4)	X(5)
0.11342	1718.48315	0.16334	0.30284	0.21763
0.09920	1717.34521	0.16915	0.25572	0.19302

— Bandas componentes
 - - - Banda envolvente
 — Banda experimental

Fig. 3 - Comparación entre los resultados experimentales y calculados con el programa de ajuste de bandas espectrales en el Diacetil

Diacetilo 0.0557 M, e = 0.117 mm.

Absorbancia

Parámetros de entrada

X(1)	X(2)	X(3)
73.0	1718.0	3.2

Parámetros de salida

X(1)	X(2)	X(3)	X(4)	X(5)
0.13181	1718.0	0.31250	0.25000	0.52724

— Banda componente
 —○— Banda envolvente
 — Banda experimental

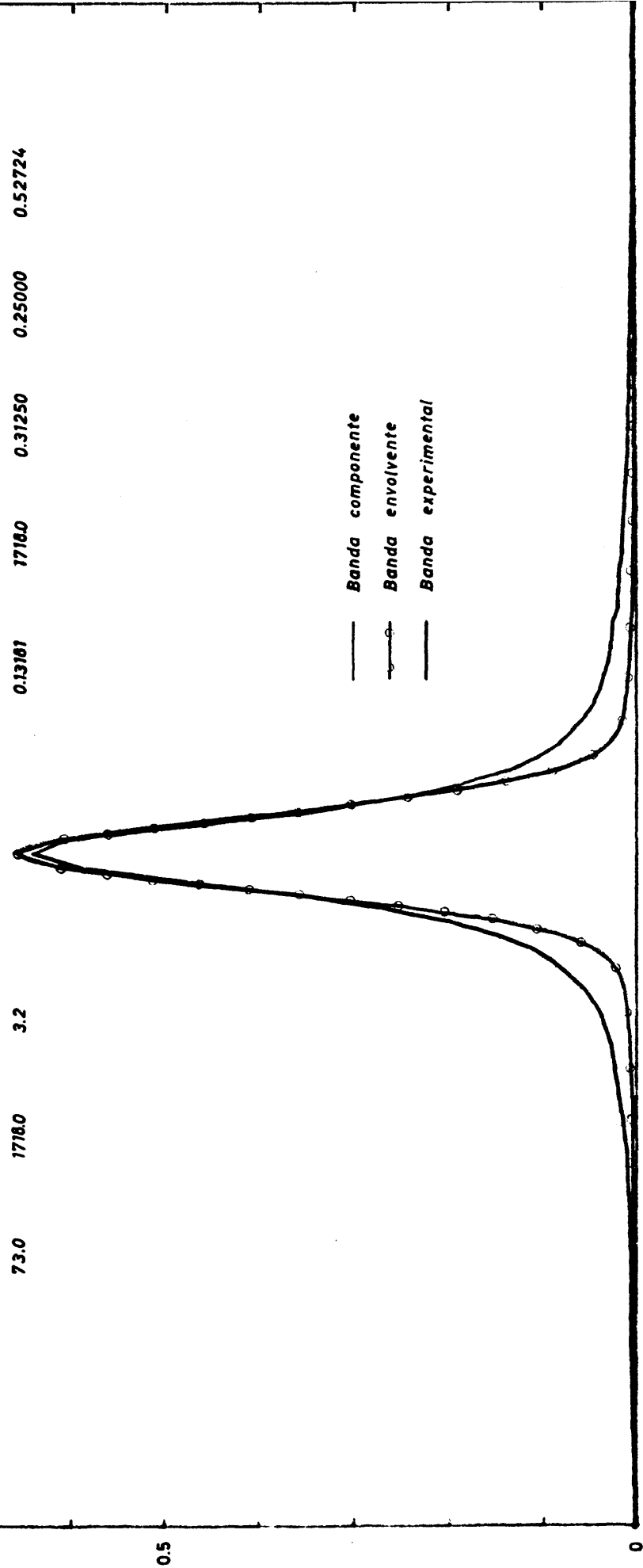


Fig. 4. - Comparación entre los resultados experimentales y calculados con el programa de ajuste de bandas espectrales en el Diacetilo

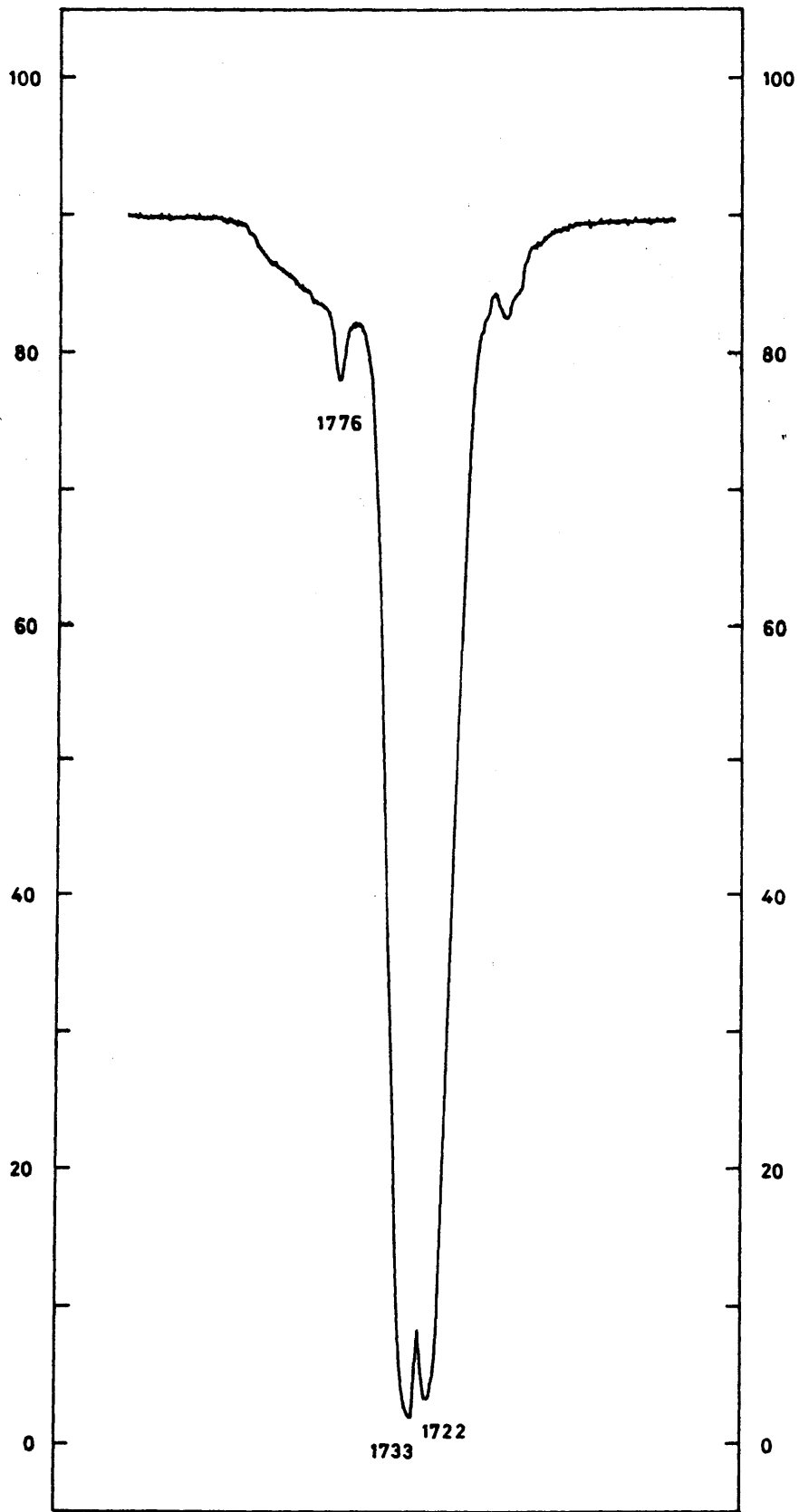
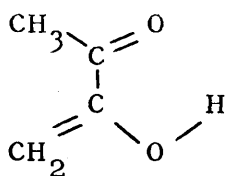


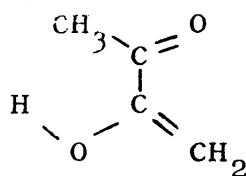
Fig. 5 - Espectro IR (región carbonilo) del Diacetilo (gas 15 µl.)

cuencia observada por nosotros fue algo superior a la descrita ($\Delta\nu = 16 \text{ cm}^{-1}$).

En esta región no se detectaron por otra parte bandas a frecuencias más bajas que pudieran asignarse a la vibración de tensión C=O de formas enólicas de los isómeros rotacionales s-cis (54) o s-trans (55), aunque sí se observó sin embargo, una banda de pequeña intensidad a 1683 cm^{-1} , asignada previamente¹⁴ (ver pag. 57) a una combinación de las vibraciones a 369 cm^{-1} (deformación de esqueleto en el espectro Raman) y 1353 cm^{-1} (deformación simétrica del grupo CH_3 en el espectro IR).



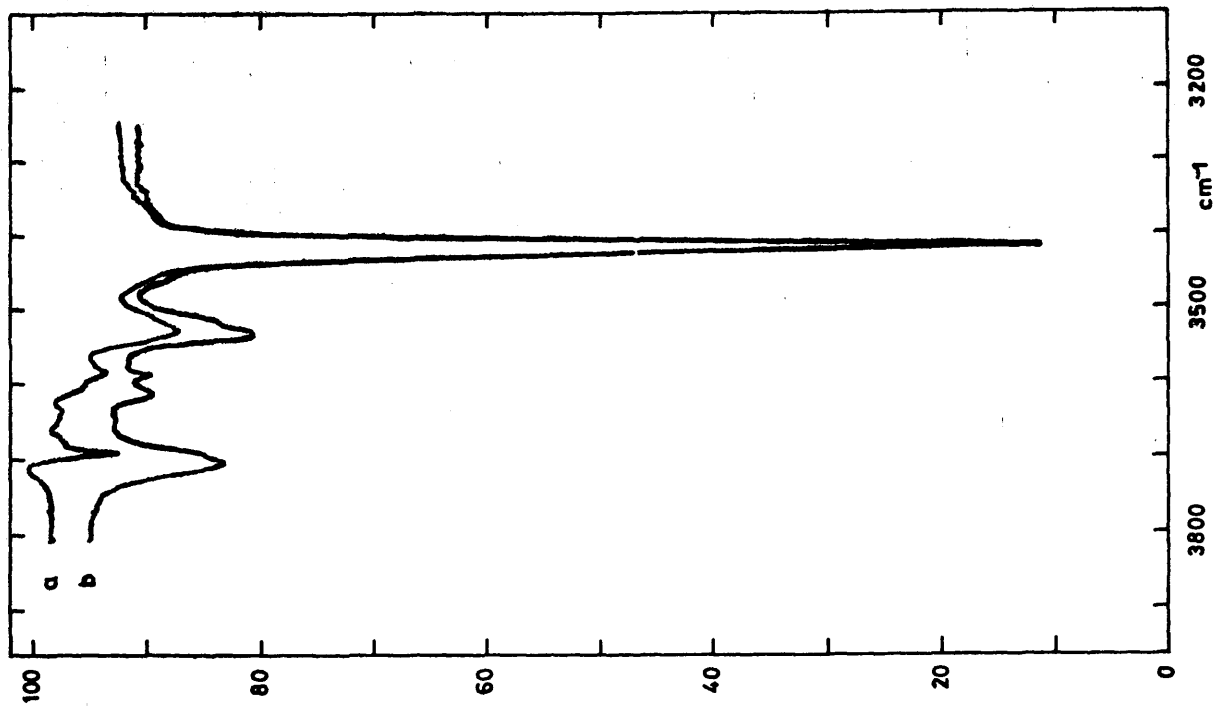
(54)



(55)

b) La región hidroxilo. En la región hidroxilo del espectro IR del diacetilo (4) se observaron las bandas, previamente asignadas¹⁴ a vibraciones de combinación a 3646 cm^{-1} , 3541 cm^{-1} y 3420 cm^{-1} . Una particularidad encontrada por nosotros es que mientras la intensidad de la banda a 3420 cm^{-1} , atribuida por Noack y Jones¹⁴, al primer armónico de la vibra-

ción $\nu_{C=O}$ a 1718 cm^{-1} , permanece constante, la banda a 3541 cm^{-1} , asignada por los mismos autores a la vibración de combinación de las bandas a 538 cm^{-1} (deformación fuera del plano Raman) y 3000 cm^{-1} (IR), aumentó con la dilución (fig. 6). Este resultado parece indicar que la banda a 3541 cm^{-1} es debida en gran parte a una vibración O-H de la forma enólica de la dicetona en conformación s-trans (55). El hecho de que no se hayan observado en el espectro las bandas esperadas para esta forma en las regiones C=O y C=C no es sorprendente, dada la débil absorción de la citada banda O-H y por tanto, la mínima proporción presente de 1,2-dicetona enolizada.



a: $c = 0.056 \text{ M}$, $e = 1 \text{ cm}$, $\frac{D_{3420}}{D_{3535}} = 15.1$

b: $c = 0.014 \text{ M}$, $e = 4 \text{ cm}$, $\frac{D_{3420}}{D_{3535}} = 13.2$

Fig. 6 - La región hidroxilo del espectro IR del Diacetilo (4)

3.2.1.2.- 1,2-Dicetonas alifáticas

De la serie de doce dicetonas alifáticas, estudiadas en esta tesis (19-30) seis (19-24) son líquidas a temperatura ambiente; los espectros IR de estos compuestos se han estudiado en fase líquida y en solución. Los espectros de las sustancias sólidas (25-30) se registraron en solución y en comprimidos de KBr.

La revisión bibliográfica llevada a cabo ha puesto de manifiesto que, salvo en el caso del diacetilo (4), expuesto en la sección anterior, no existe un estudio sistemático de los espectros IR de 1,2-dicetonas de este tipo.

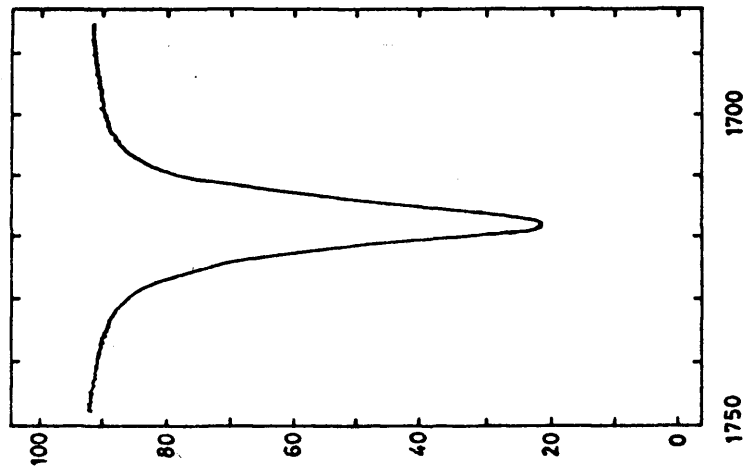
Las características de los espectros IR de estas sustancias, observadas en este trabajo, se resumen a continuación, haciendo énfasis especial en las regiones consideradas más informativas en relación con su conformación, aspecto que constituye el fin primordial de la presente tesis.

a) Forma de la banda carbonilo. En la región carbonilo de toda la serie, se observó una sola banda entre 1700 y 1720 cm^{-1} , según las condiciones (tabla 3). En los espectros de los líquidos y en las disoluciones, esta banda fue ligeramente asimétrica (fig. 7). Desde el punto de vista estructural, esta asimetría puede deberse a las siguientes causas:

1º.- A la presencia de una pequeña concentración de un conformero s-cis, que daría lugar, teóricamente, a dos bandas¹⁶ en las proximidades de 1760 y 1740 cm^{-1} y que dada su poca intensidad¹¹ no llegarían a resolverse.

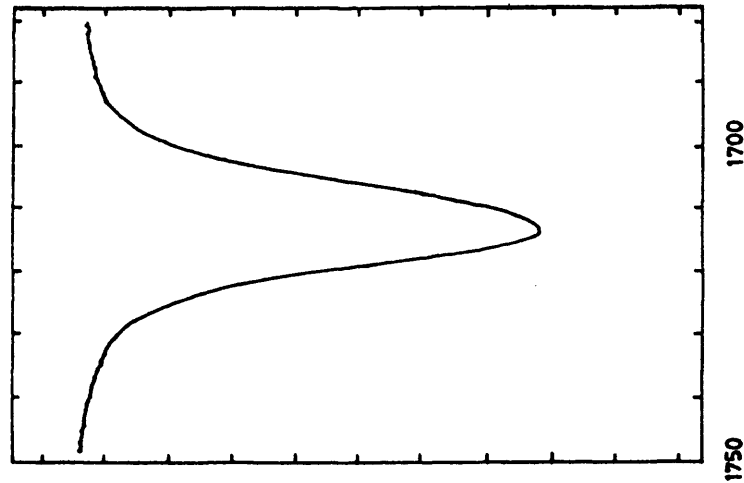
Diacetilo

0.055 M , e = 0.117 mm.



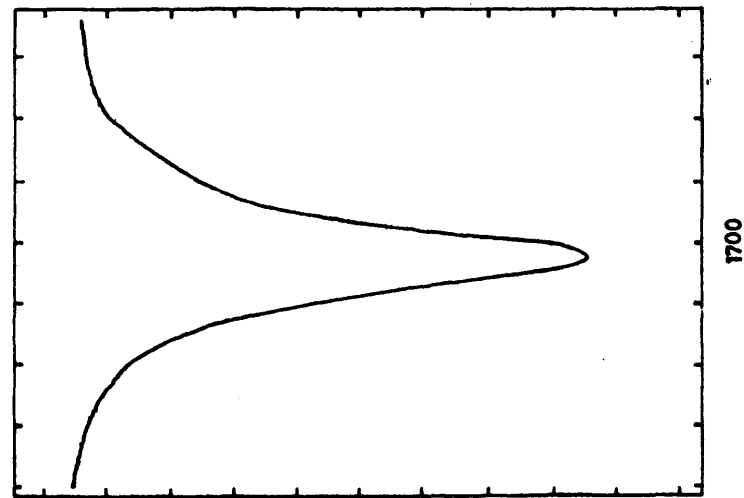
8,9 - Hexadecanodiona

0.102 M , e = 0.117 mm.



1,1,1,4,4,4 - Hexametil 2,3 - butanodiona

0.0119 M , e = 1.025 mm.



2,3 - Decanodiona

0.0382 M , e = 0.207 mm.

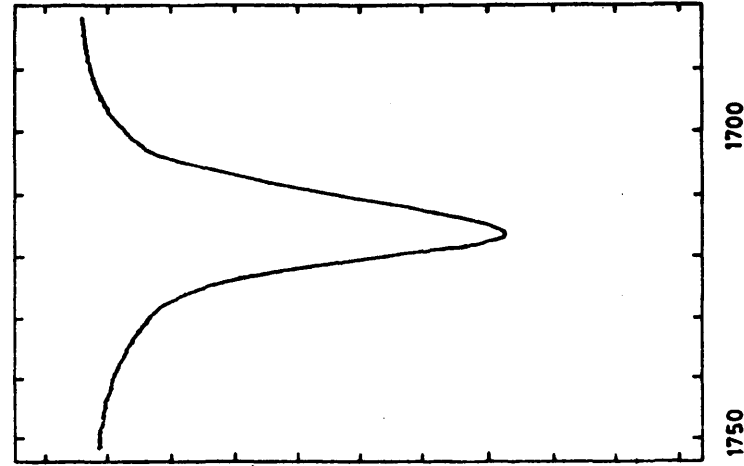
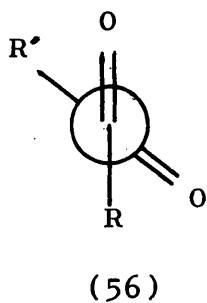


Fig. 7 - Espectro IR (banda carbonilo) de α -dicetonas alifáticas (solución de Cl_4C) a temp. ambiente.

2º.- A las dos vibraciones de valencia, simétrica y antisimétrica, de los grupos carbonilo de la molécula en una conformación preferente transoide, pero no plana.

3º.- La asimetría por último, puede ser debida a ambas causas.

Como en el caso del diacetilo (4), la aplicación del programa de cálculo de Pitha y Jones⁵⁷ a la banda carbonilo puso claramente de manifiesto que la forma de la misma puede explicarse considerando tal banda compuesta por las vibraciones de valencia simétrica y antisimétrica, de los grupos carbonilo de las 1,2-dicetonas, en una conformación transoide no plana muy favorecida (56) acompañada en algunos casos de las dos vibraciones correspondientes debidas a un conformero s-cis (57), presente en muy pequeña proporción.



En efecto, la aplicación del citado programa a la 4,5-oc_{tanodiona} (20), 8,9-hexadecanodiona (26), 1,1,1,4,4,4-hexame_{til-2,3-butanodiona} (24) y 2,3-decanodiona (23), tomadas como modelo de esta serie, ha mostrado que existe buena concor_{dancia} entre las bandas carbonilo experimentales y las calcu_{ladas}, considerando las vibraciones antes citadas (figs 8-11).

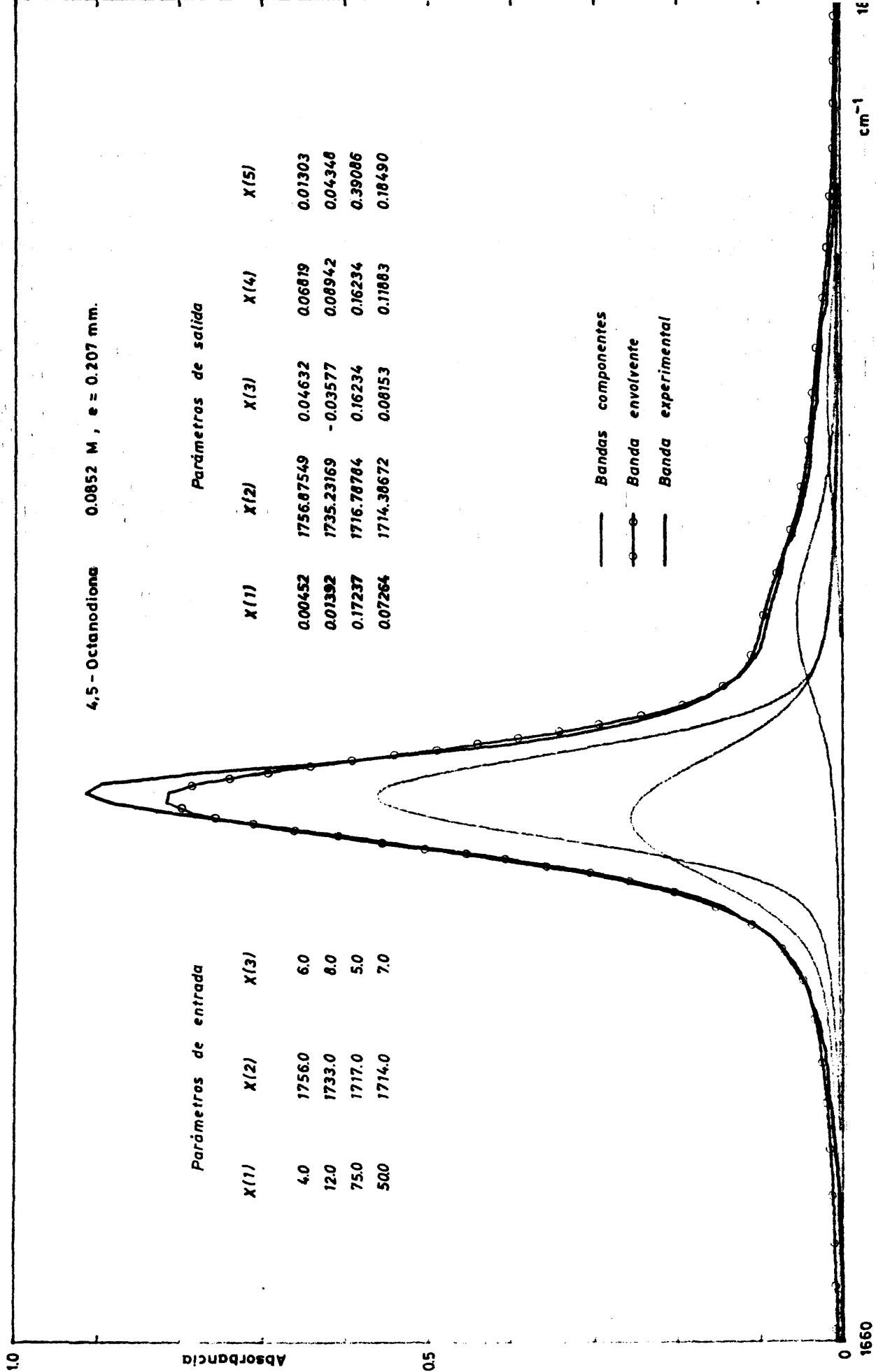


Fig. 8 - Comparación entre los resultados experimentales y calculados con el programa de ajuste de bandas espectrales en la 4,5 - Octanodiona

2,3 - Decanodiona 0.0382 M ; e = 0.207 mm.

Parámetros de entrada

X(1)	X(2)	X(3)
4.0	1755.0	8.0
8.0	1733.0	7.0
65.0	1716.5	4.0
35.0	1711.5	5.0

Parámetros de salida

X(1)	X(2)	X(3)	X(4)	X(5)
0.00612	1756.48535	-0.02197	0.07852	0.01134
0.01541	1722.56567	0.12987	0.05581	0.03383
0.11039	1716.47632	0.18571	0.21935	0.30316
0.03696	1711.78613	0.08176	0.18182	0.10604

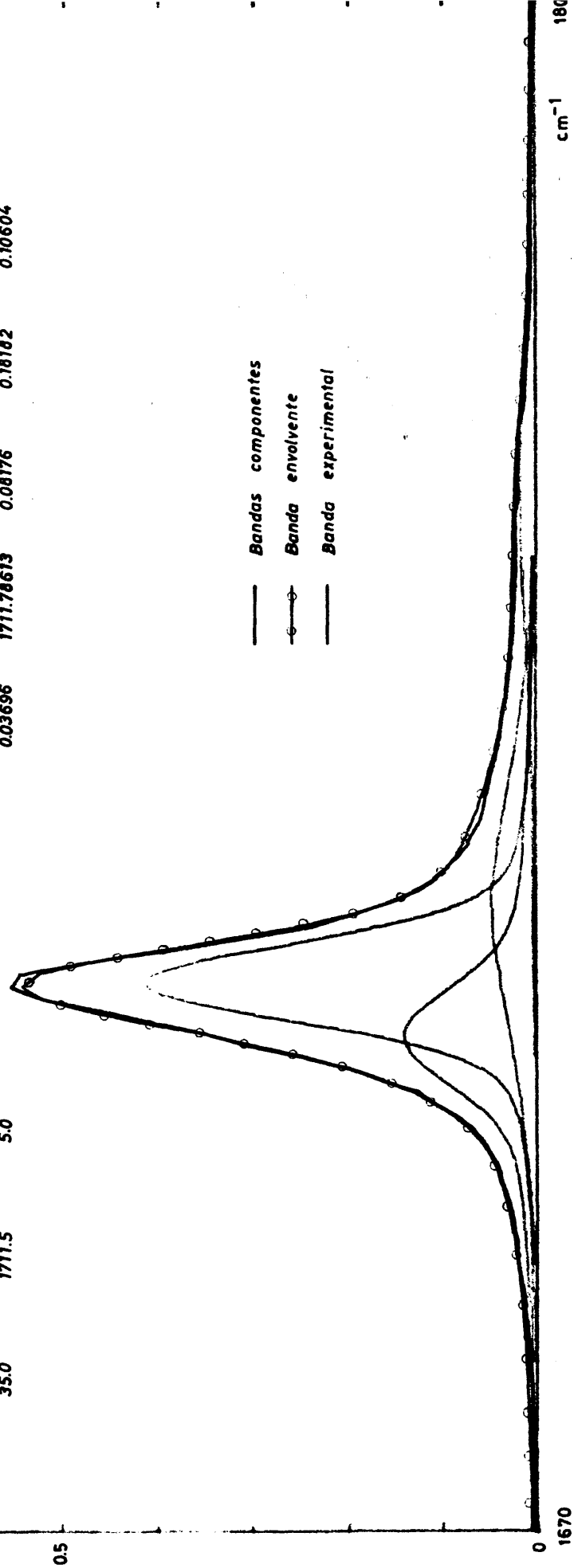


Fig. 9.- Comparación entre los resultados experimentales y calculados con el programa de ajuste de bandas espectrales en la 2,3 - Decanodiona

1,1,1,4,4,4 - Hexametil 2,3 - butanodiona 0.0119 M , e = 1.025 mm.

Absorbancia

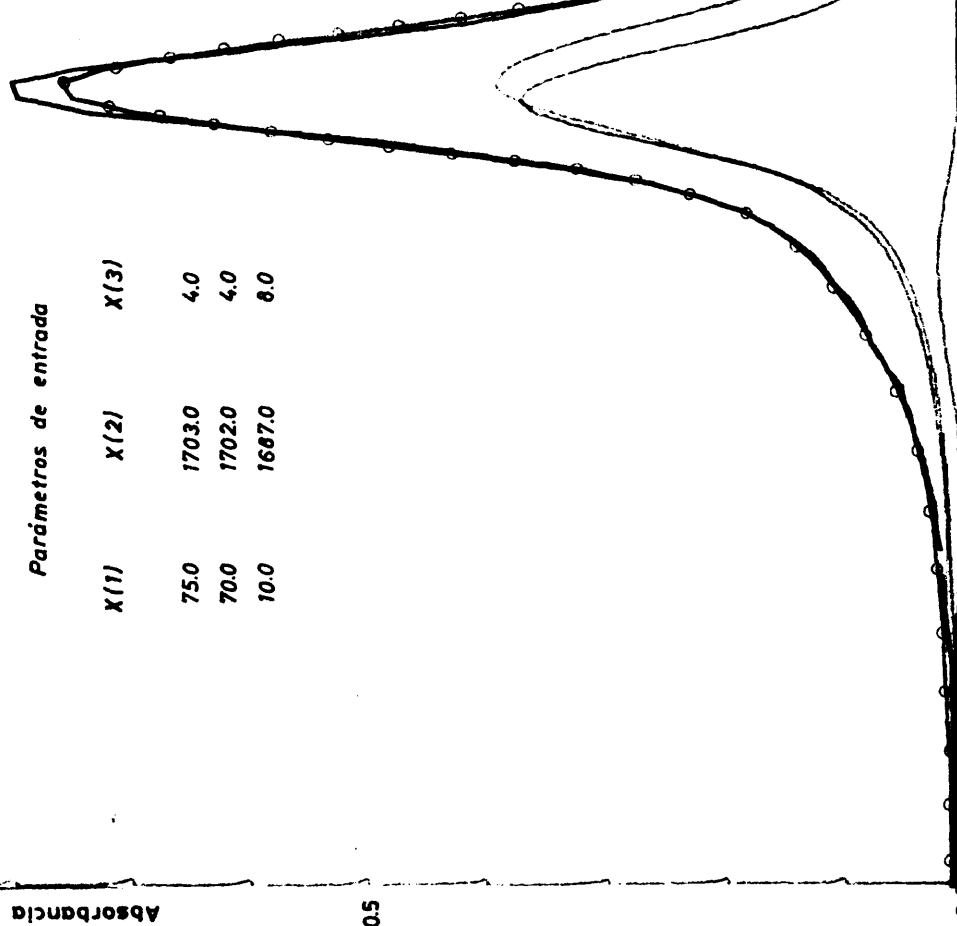
Parámetros de entrada

X(1)	X(2)	X(3)
75.0	1703.0	4.0
70.0	1702.0	4.0
10.0	1687.0	8.0

Parámetros de salida

X(1)	X(2)	X(3)	X(4)	X(5)
0.16242	1703.38062	0.10823	0.19523	0.23192
0.13135	1702.19043	0.11079	0.22727	0.24252
0.00052	1690.25977	0.11364	0.11250	0.02078

— Bandas componentes
 —○— Banda envolvente
 — Banda experimental



1648

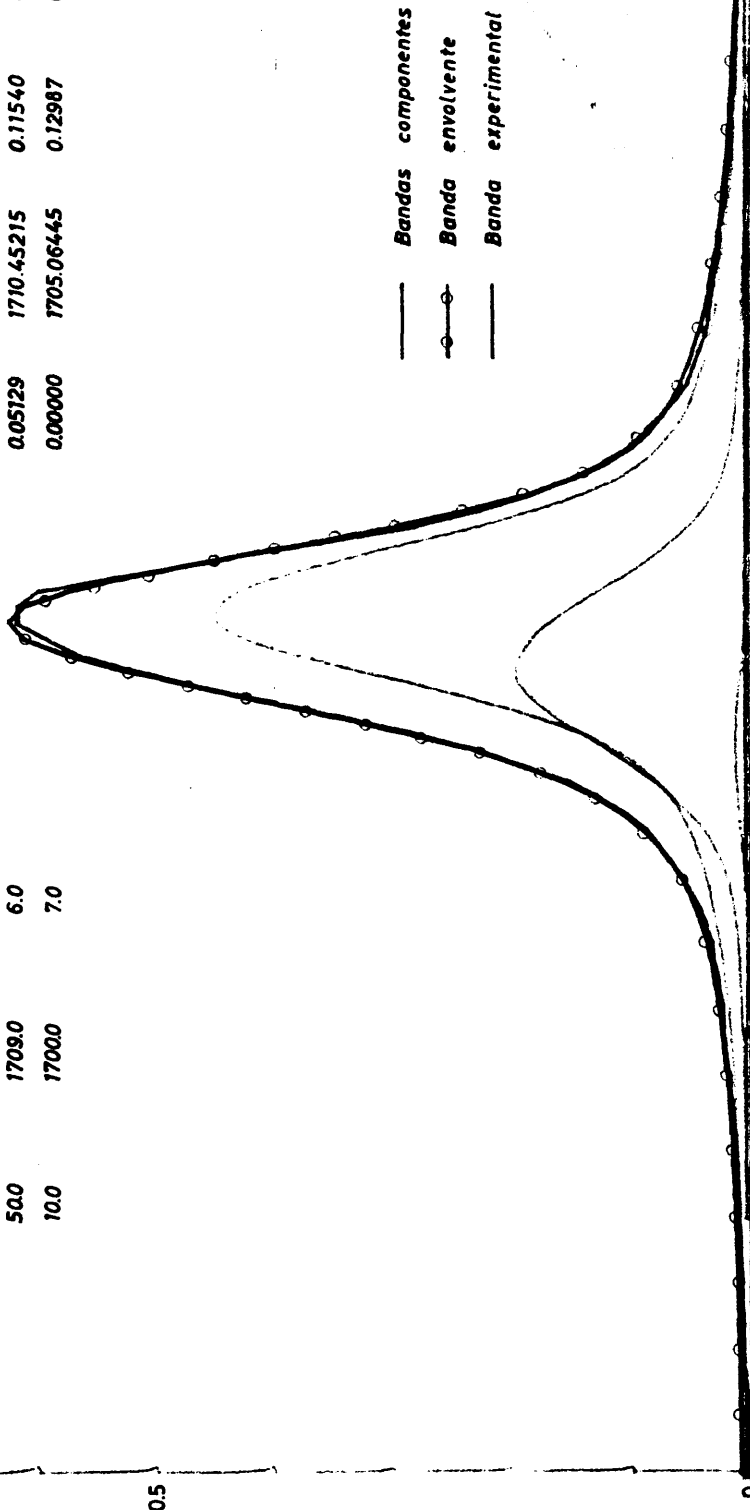
cm⁻¹

17

Fig. 10 :- Comparación entre los resultados experimentales y calculados con el programa de ajuste de bandas espectrales en la 1,1,1,4,4,4 - Hexametil 2,3 - butanodiona

8,9 - Hexadecanodiona 0.102 M , e = 0.117 mm.

Parámetros de entrada			Parámetros de salida				
X(1)	X(2)	X(3)	X(1)	X(2)	X(3)	X(4)	X(5)
70.0	1713.5	5.0	0.17475	1713.84229	0.11706	0.18182	0.27935
50.0	1709.0	6.0	0.05129	1710.45215	0.11540	0.14785	0.14911
10.0	1700.0	7.0	0.00000	1705.06445	0.12987	0.12987	0.01232



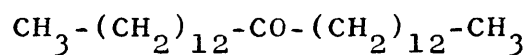
1661

cm⁻¹ 178

Fig. 11 - Comparación entre los resultados experimentales y calculados con el programa de ajuste de bandas espectrales en la 8,9 - Hexadecanodiona

b) Intensidad de la banda carbonilo. Las medidas de intensidad de la banda carbonilo en esta serie de 1,2-dicetonas alifáticas, dieron valores algo mayores que los de las monocetonas correspondientes. Así para el diacetilo se obtiene el valor de $105 \cdot 10^2$, en las unidades definidas por la Comisión sobre Estructura Molecular y Espectroscopía de la IUPAC⁶¹, frente a $69,7 \cdot 10^2$ de la acetona⁶² y $50,1 \cdot 10^2$ de la metiletilcetona; para la 2,3-decanodiona $104 \cdot 10^2$ frente a $63 \cdot 10^2$ de la metilheptilcetona; y $64 \cdot 10^2$ para la 14,15-octacosanodiona frente a $41,5 \cdot 10^2$ de la 14-heptacosanona (58)

En la tabla 4 se indican los valores de intensidad y anchura media de la banda carbonilo para las 1,2-dicetonas medidas, y las monocetonas utilizadas como referencia.



(58)

- 74 -

TABLA 4

INTENSIDAD (A) Y ANCHURA MEDIA ($\Delta\nu_{1/2}^a$) DE MONOCETONAS
Y 1,2-DICETONAS

	A ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 10^{-2}$)	$\Delta\nu_{1/2}^a$ (cm^{-1})
Diacetilo (4)	105,0	6,8
4,5-octanodiona (20)	82,3	11,3
2,3-decanodiona (23)	104,0	10,0
1,1,1,4,4,4-hexametil 2,3- -butanodiona (24)	96,7	9,2
8,9-hexadecanodiona	85,0	12,0
14,15-octacosanodiona (29)	64,0	11,5
Acetona	69,7 ⁶²	11,0 ⁶²
Metil-etil-cetona	67,0 ⁶² 50,1	12,5 ⁶² 14,5
Metil-heptil-cetona	63,0	14,0
Metil-nonil-cetona	61,6	15,0
14,heptacosanona (58)	41,5	17,0

c) Bandas correspondientes a las vibraciones δCH_2 y ωCH_2

Las bandas correspondientes a las vibraciones δCH_2 de los grupos metileno adyacentes a los grupos carbonilo, presentaron ciertas características de interés. En los espectros en fase líquida la vibración de tijera CH_2 apareció a 1403-1404 cm^{-1} , acompañada de un hombro a 1425 cm^{-1} ; en la 5,6-decanodiona (22), la banda, claramente definida, se presentó a 1445 cm^{-1} y la vibración a 1365 cm^{-1} apareció como un hombro de la vibración δCH_3 a 1381 cm^{-1} ; en la 2,3-decanodiona (23), por otra parte, las dos bandas aparecieron claramente definidas a 1403 y 1420 cm^{-1} ; en la 4,5octanodiona a 1367 y 1450 cm^{-1} .

Estos resultados parecen indicar que esta serie de 1,2-dicetonas existen, en fase líquida, como una mezcla de conformeros por rotación restringida de los hidrógenos de los grupos metileno adyacentes a los grupos carbonilo.

El estudio de la región que nos ocupa en los espectros en solución, indica que este equilibrio conformacional varía con el disolvente y la concentración.

d) Vibración de balanceo en el plano, de los grupos metilo.

En todas las dicetonas estudiadas de esta serie, tanto en fase líquida como en estado sólido, se observó una banda en el entorno 1114-1129 cm^{-1} . La frecuencia de esta banda aumentó con la longitud de la cadena, mientras su intensidad relativa disminuyó. Por analogía con los hidrocarburos de cadena

normal⁶³, dicha banda puede atribuirse a la vibración de balanceo en el plano del grupo metilo, acoplada a la vibración del esqueleto C-C (C-CH₃ rocking). La 3,4-hexanodiona (19), así como la 4,5-octanodiona (20) y la 5,6-decanodiona (22) en estado líquido, presentaron esta banda a 1115 cm⁻¹ acompañada de un hombro a 1130 cm⁻¹; este hombro se hizo más definido en solución diluida. Sin embargo, en estado sólido se observó exclusivamente la banda a 1115 cm⁻¹.

e) Relaciones de intensidad CH₂/CH₃

Las relaciones de intensidad CH₂/CH₃ aumentaron con la longitud de la cadena, tanto para las vibraciones de valencia como para las de deformación. En la región de 1450 cm⁻¹, donde son de esperar las vibraciones δCH₃ y δCH₂ aparecieron dos bandas a 1469 y 1460 cm⁻¹. De estas, la banda a 1469 cm⁻¹ aumentó con la longitud de la cadena y se asignó, por tanto, a la vibración δCH₂.

f) Desdoblamiento de las bandas en los espectros en estado sólido

Algunas bandas presentaron desdoblamiento en estado sólido. La banda de balanceo CH₂ en las proximidades de 720 cm⁻¹ apareció normalmente desdoblada en estas condiciones. Del mismo modo, muchos de los compuestos estudiados, presentaron tres bandas en la región a 1740 cm⁻¹, dos asignables a los grupos CH₂ y una a CH₃; en estado líquido o en disolución,

solo aparecieron dos bandas en esta región. También se observó un desdoblamiento apreciable en la banda $\nu\text{C}=\text{O}$ y en la banda de deformación del grupo CH_2 adyacente al grupo $\text{C}=\text{O}$. La banda $\text{C}=\text{O}$, se observó como un doblete con una separación media de 7 cm^{-1} mientras la δCH_2 mostró dos bandas de diferente intensidad con una separación de unos 12 cm^{-1} . El desdoblamiento en este caso puede ser debido a que los dos grupos carbonilo y los dos grupos metileno adyacentes a éstos no son equivalentes en la malla cristalina; la disposición espacial debe ser tal que cada grupo $\text{C}=\text{O}$ está situado en un entorno molecular diferente.

g) Vibraciones a 1680 y 3420 cm^{-1} . Las 1,2-dicetonas alifáticas presentaron a $3410-20\text{ cm}^{-1}$ una débil banda atribuida al primer armónico de la vibración $\nu\text{C}=\text{O}$ a 1718 cm^{-1} , y otra banda de pequeña intensidad a 1680 cm^{-1} .

3.2.1.3.- 1,2-Dicetonas aromáticas

Las 1,2-dicetonas aromáticas estudiadas en esta tesis, son sólidas a temperatura ambiente. Sus espectros IR se registraron en estado sólido y en solución en diversos disolventes. La revisión bibliográfica llevada a cabo, ha demostrado que, prácticamente, no existen datos de IR sobre sustancias de este tipo.

Aunque un estudio sistemático de los espectros IR de estas sustancias, se sale de los límites de esta Tesis y, por otra parte, el reducido número de compuestos de cada tipo (o., m., y p-sustituídos) estudiados, no permite deducir conclusiones generales, se ha hecho un estudio sumario de los resultados que, en principio, pueden considerarse de mayor interés, en relación con este trabajo.

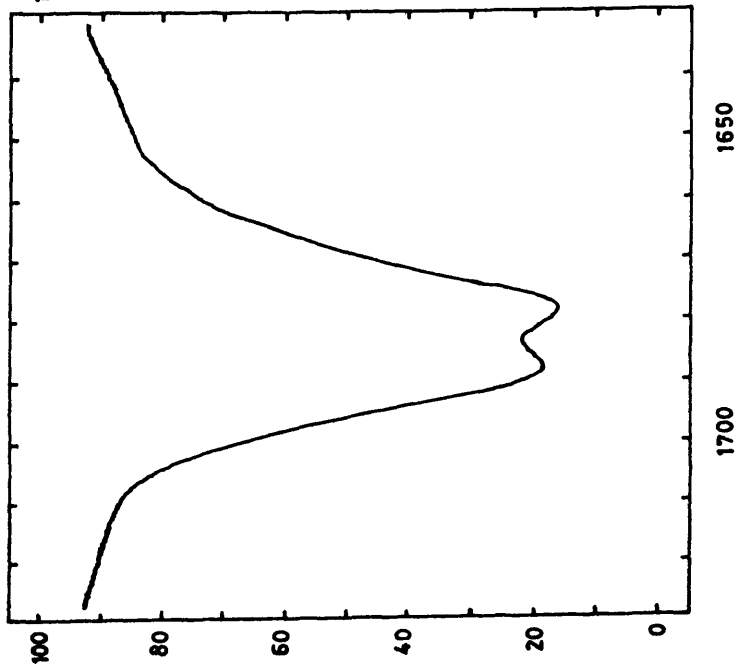
Estos resultados pueden resumirse como sigue:

a) La banda carbonilo. En todas las 1,2-dicetonas aromáticas estudiadas la banda carbonilo apareció en el entorno 1670-1700 cm^{-1} (Tabla 5). En el espectro del bencilo (4), se observaron claramente, en la mayoría de los disolventes, dos bandas en esta región, atribuidas²⁴ a las vibraciones de valencia simétrica y antisimétrica de los dos grupos carbonilo, ambas activas en la conformación preferida (15) (fig. 12). En las restantes dicetonas (31-38) la banda apareció acompañada de un hombro o fue claramente asimétrica (fig. 12).

Como en el caso de las 1,2-dicetonas alifáticas, la aplicación del programa de cálculo, de separación de bandas, condujo a resultados en buena concordancia con los experimentales,

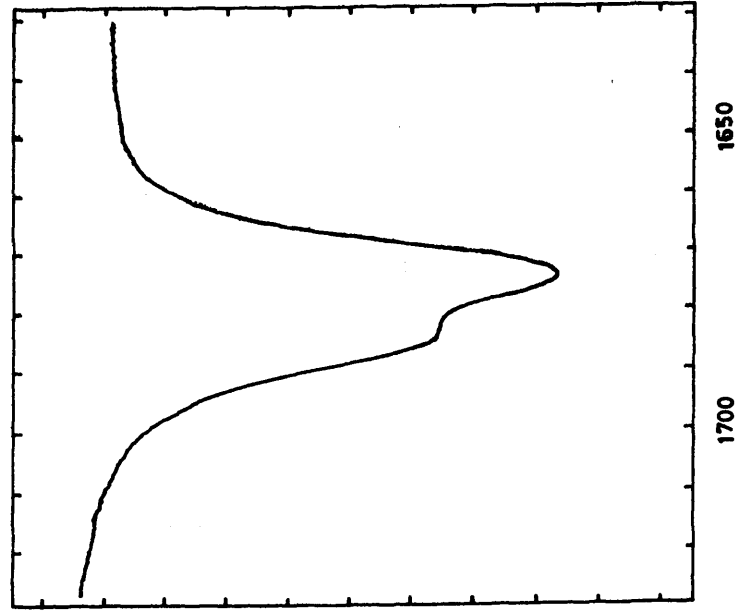
Bencilo

0.165 M, $e = 0.0809$ mm.



4,4'-Dimetilbencilo

0.111 M, $e = 0.0809$ mm.



2,4,6,2',4',6'-Hexametilbencilo

0.071 M, $e = 0.207$ mm.

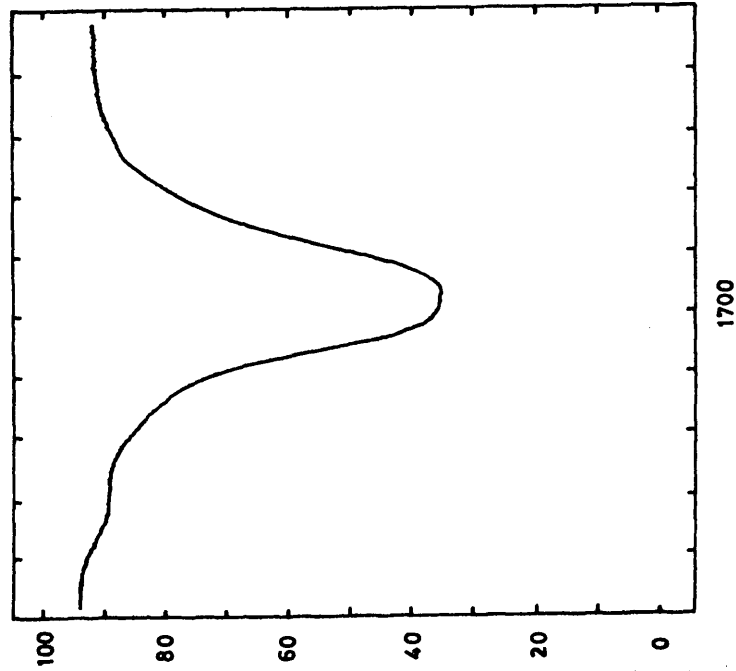


Fig. 12.- Espectro IR (banda carbonilo) de α -dicetonas aromáticas (solución de Cl_4C) a temp. ambiente

considerando que la banda carbonilo asimétrica envuelve a las dos vibraciones de valencia, simétrica y antisimétrica, de los grupos carbonilo de la molécula en una conformación no plana (figs. 13-18). Los resultados fueron igualmente concordantes cuando la asimetría de la banda no fue tan evidente como en el caso de la 2,2',4,4',6,6'-hexametilbencilo (38).

En el caso de los derivados p-sustituídos se observaron, por otra parte, variaciones de frecuencia e intensidad de la banda C=O. Estas variaciones pudieron relacionarse, como en las acetofenonas p-sustituídas⁶⁴, con los efectos ejercidos por los sustituyentes sobre la distribución electrónico del grupo C=O (constantes σ_p de Hammet⁵⁵ y σ_R de Taft⁶⁶) (Tabla 6).

Bencillo 0.165 M, e = 0.0809 mm.

Absorbancia

Parámetros de entrada

X(1)	X(2)	X(3)
60.0	16890	4.0
62.0	16750	3.5
8.0	16485	8.0

Parámetros de salida

X(1)	X(2)	X(3)	X(4)	X(5)
0.26632	1686.52197	0.15277	0.11507	0.25294
0.34623	1675.66309	0.10721	0.25974	0.21689
0.05026	1673.99194	0.11364	0.03974	0.01969

— Bandas componentes
 —○— Banda envolvente
 — Banda experimental

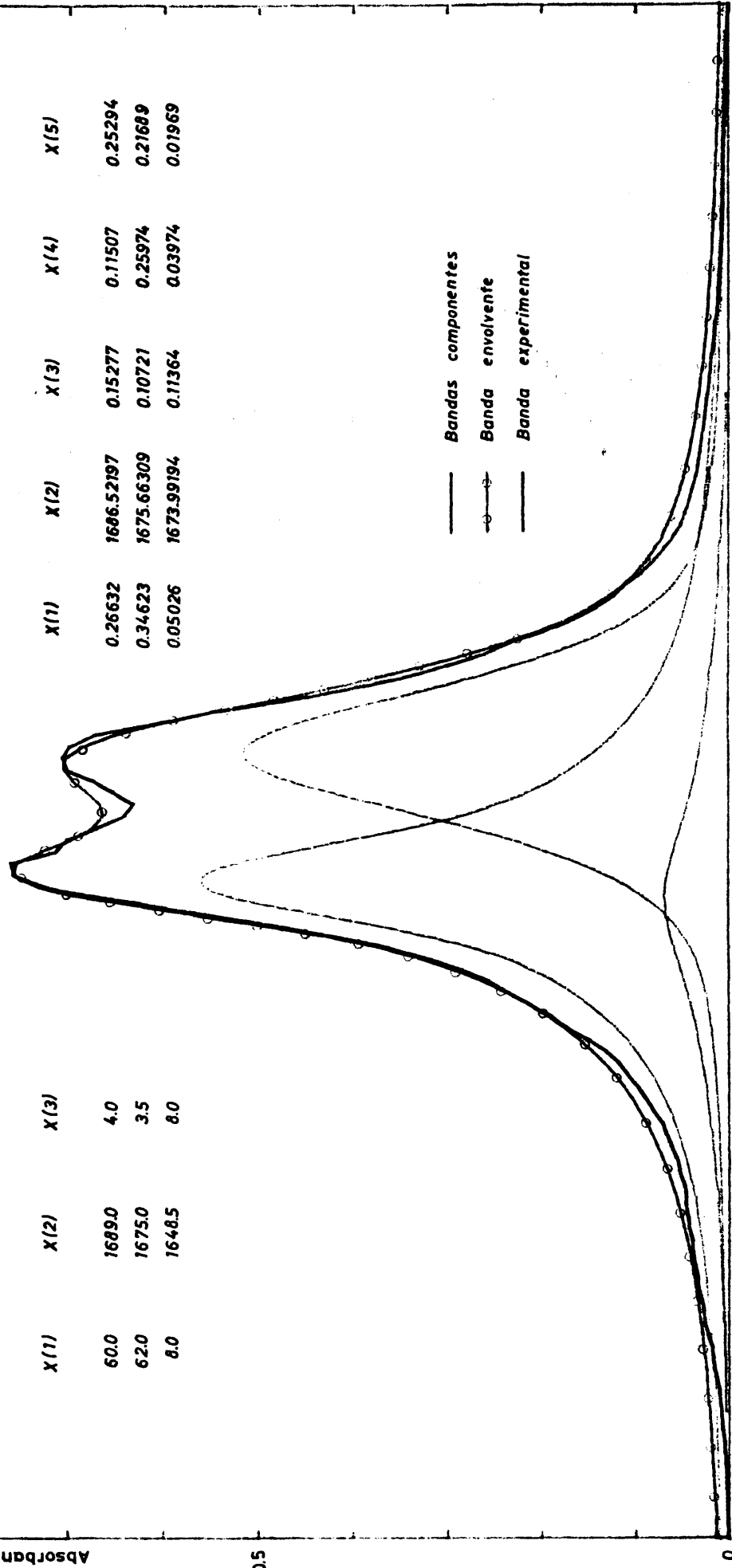


Fig. 13.- Comparación entre los resultados experimentales y calculados con el programa de ajuste de bandas espectrales en el Bencillo

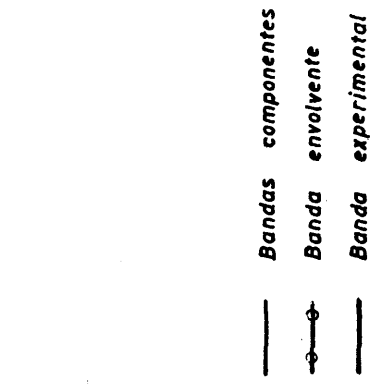
4,4'-Dimetilbencilo 0.111 M, e = 0.0809 mm.

Parámetros de entrada

X(1)	X(2)	X(3)
4.0	1682.5	6.0
70.0	1673.0	5.0
6.0	1646.0	5.0

Parámetros de salida

X(1)	X(2)	X(3)	X(4)	X(5)
0.26767	1683.44897	-0.13609	0.15152	0.05520
0.39086	1672.70117	0.17479	0.18182	0.26722
0.01233	1643.98706	0.18182	-0.10682	0.01485



1.0

Absorbancia

0.5

0

1625

cm⁻¹

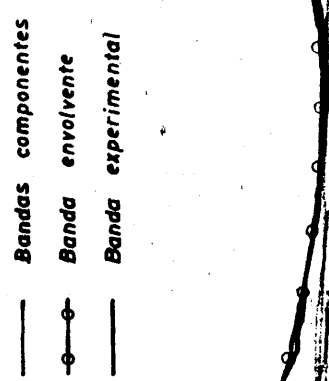
17

Fig. 14.- Comparación entre los resultados experimentales y calculados con el programa de ajuste de bandas espectrales en el 4,4'-Dimetilbencilo

4,4'-Diclorobencilo 0.0046 M, e = 1.025 mm.

Parámetros de entrada			Parámetros de salida				
X(1)	X(2)	X(3)	X(1)	X(2)	X(3)	X(4)	X(5)
11.0	1741.0	5.3	0.00383	1743.10059	0.12325	0.12073	0.04304
3.0	1712.0	6.0	0.00052	1707.18262	0.15152	0.11606	0.01454
20.0	1694.0	6.0	0.01913	1695.07837	0.15152	0.15152	0.07635
30.0	1681.0	8.0	0.01145	1680.69429	0.05316	0.11364	0.08172
40.0	1677.0	8.0	0.03326	1675.96777	0.04930	0.08733	0.14055

1.0
Absorbancia
0.5
0



1627

cm⁻¹

176

Fig. 15 - Comparación entre los resultados experimentales y calculados con el programa de ajuste de bandas espectrales en el 4,4'-Diclorobencilo

4,4'-Dimetoxibencilo 0.00763 M, e = 1.000 mm.

Parámetros de entrada

X(1)	X(2)	X(3)
20.0	1682.0	6.0
30.0	1672.0	6.0
50.0	1666.5	6.0

Parámetros de salida

X(1)	X(2)	X(3)	X(4)	X(5)
0.00000	1678.19043	0.11364	0.11364	0.07108
0.03214	1669.43506	0.04994	0.11304	0.11429
0.09409	1666.33813	0.05331	0.11364	0.22676

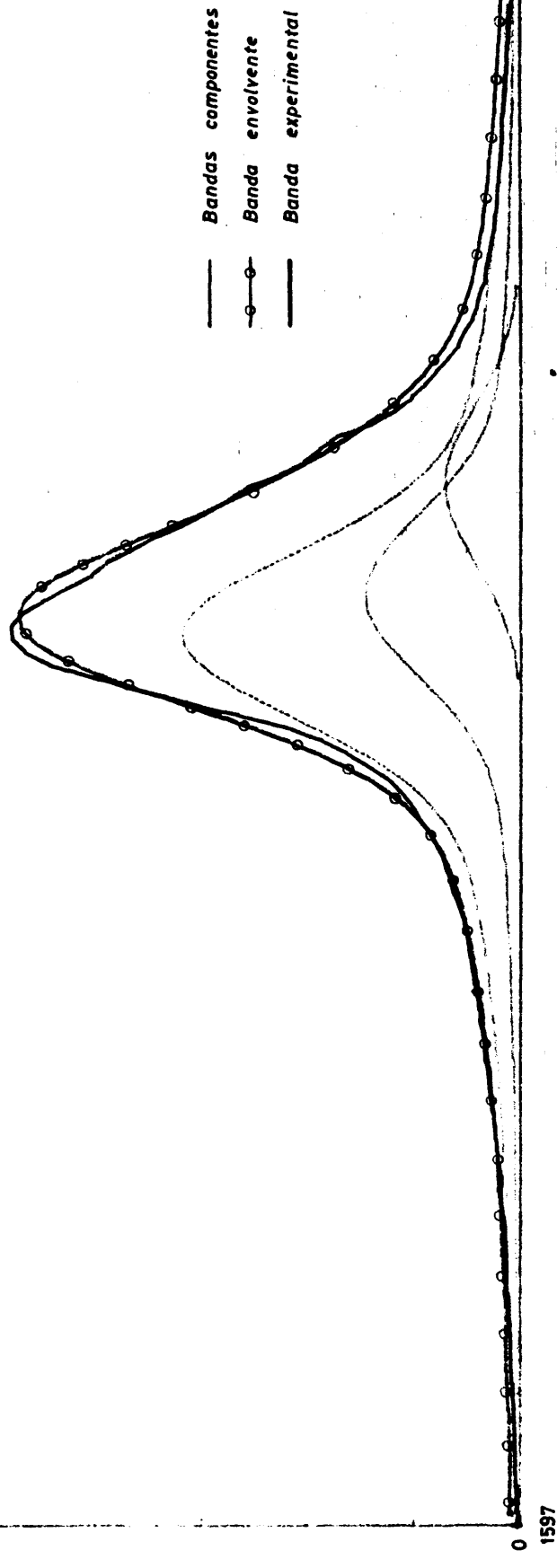


Fig. 16 - Comparación entre los resultados experimentales y calculados con el programa de ajuste de bandas espectrales en el 4,4'-Dimetoxibencilo

2,4,6 - Trimetil bencilo 0.0705 M , e = 0.072 mm.

Absorbancia

Parámetros de entrada

X(1)	X(2)	X(3)
25.0	1683.00000	7.0
50.0	1677.19995	6.0
10.0	1695.00000	9.0

Parámetros de salida

X(1)	X(2)	X(3)	X(4)	X(5)
0.01423	1681.19800	-0.07349	0.08487	0.06051
0.07868	1677.06299	0.06249	0.15152	0.19210
0.00000	1695.82861	0.10101	0.08557	0.02231

— Bandas componentes
 ○— Banda envolvente
 — Banda experimental

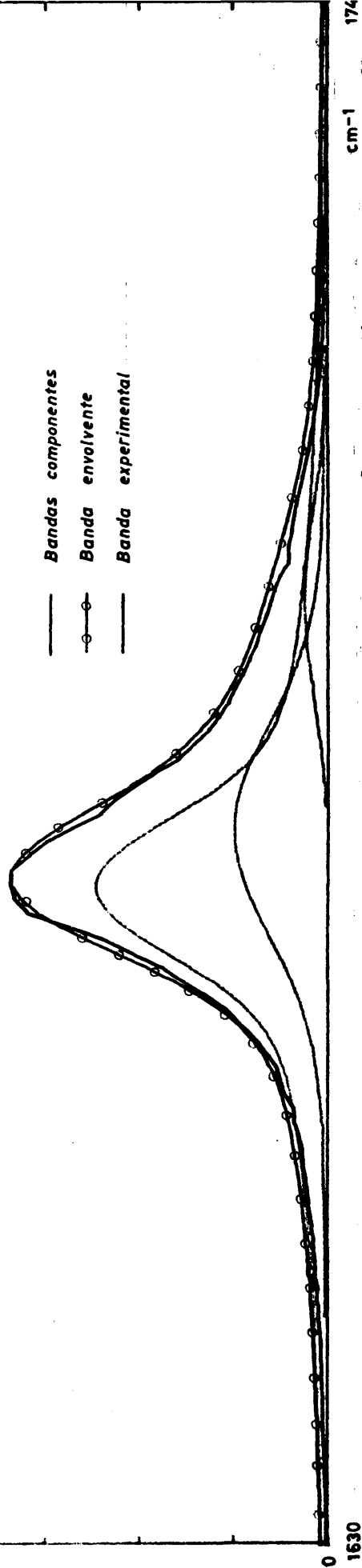


Fig. 17.- Comparación entre los resultados experimentales y calculados con el programa de ajuste de bandas espectrales en el 2,4,6 - Trimetil bencilo

2,4,6,2',4',6' - Hexametilbencilo 0.071 M, $\epsilon = -0.207$ mm.

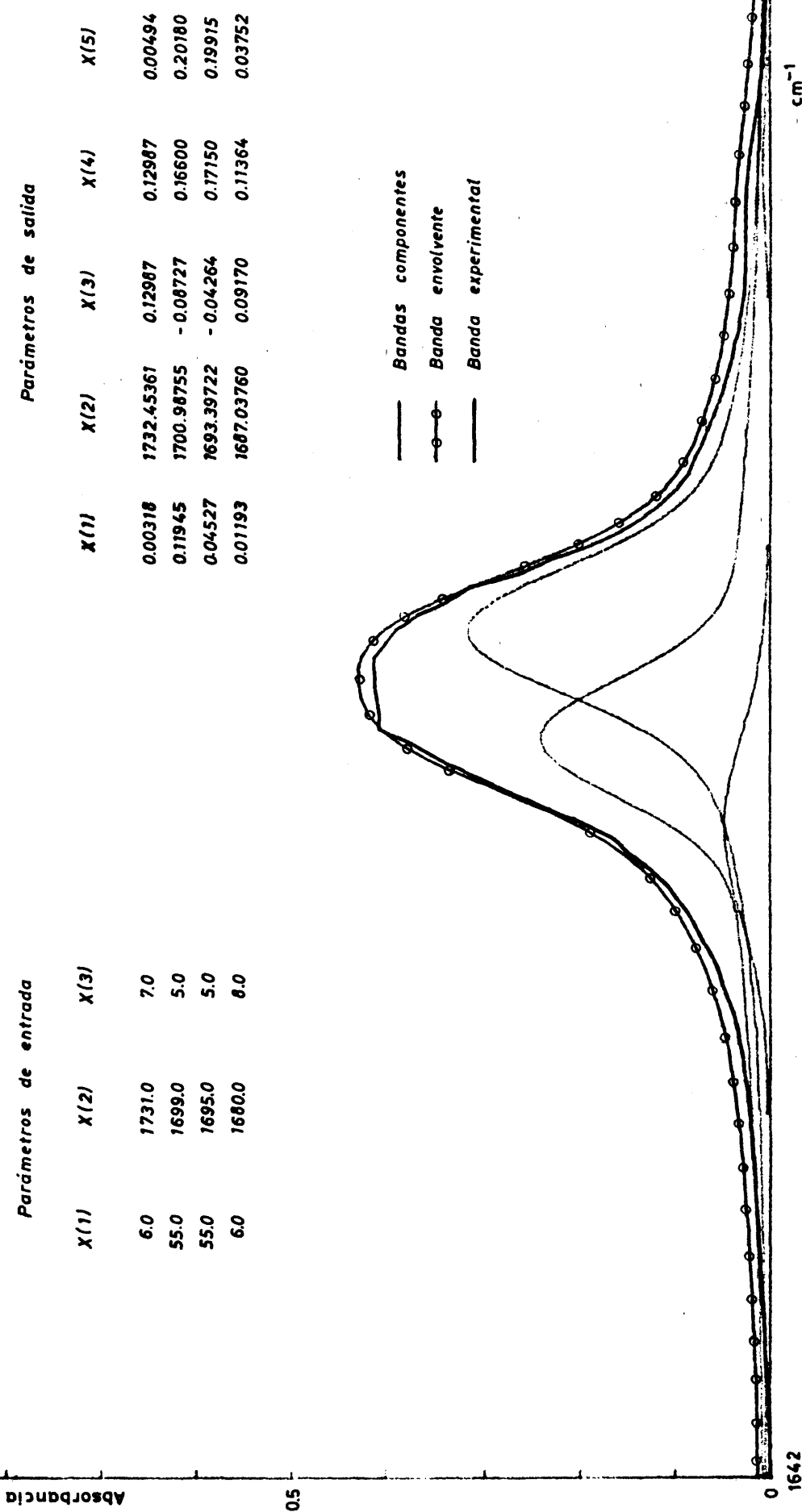
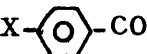

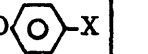


Fig. 18 - Comparación entre los resultados experimentales y calculados con el programa de ajuste de bandas espectrales en el 2,4,6,2',4',5'-Hexametilbencilo

TABLA 6

FRECUENCIAS $\nu_{C=O}$ EN ACETOFENONAS SUSTITUIDAS Y DICETONAS

AROMATICAS

	X-  -COCH ₃ ⁶⁴		X-  COCO  -X		σ_p	σ_R
	cm ⁻¹	A (mol ⁻¹ .l.cm ⁻² .10 ⁻²)	cm ⁻¹	A		
X =OCH ₃	1684		1681 H 1668,5	157	-0,268	-0,50
CH ₃	1687	106 82 ⁶²	1683 1673	160	-0,170	-0,13
H	1691	95 75 ⁶²	1686 1677	147	0,000	0,00
Cl	1692	98	1680 1697 H	180(1) 130(2)	0,227	-0,24
NO ₂	1700	82	1686		0,778	0,15
2.4.6CH ₃	1705	84 ⁶²	1697	67,3		

H: hombro

(1): considerando la banda asimétrica

(2): considerando la banda simétrica

b) Modos de vibración del núcleo aromático. En la tabla 7 se agrupan las frecuencias IR de las bandas asignadas a modos de vibración del núcleo aromático en el bencilo y en los cuatro derivados p-sustituídos (31-34). En primera aproximación, se ha asignado una simetría C_{2v} a la unidad benzoílica. Las treinta vibraciones normales (11 de clase A_1 , 3 A_2 , 10 B_1 y 6 B_2), se han distribuido en doce vibraciones correspondientes al anillo ($6\nu + 3\delta + 3\gamma$), doce vibraciones C-H ($4\nu + 4\delta + 4\gamma$) y seis especialmente sensibles al sustituyente ($2\nu + 2\delta + 2\gamma$); las vibraciones ν C-H, entre 3000 y 3120 cm^{-1} y las 16b y 17b, a baja frecuencia, no se han considerado.

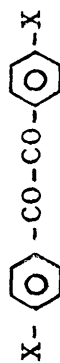
Aparte de las bandas mencionadas en la tabla (7) los cinco compuestos considerados mostraron una banda intensa entre 1125 y 1198 cm^{-1} (KBr) que pueden atribuirse a una vibración C=C con importante contribución⁶⁷ ν C=O. Muy probablemente, algunas otras de las vibraciones del núcleo sensibles al sustituyente tienen participación de modos de deformación del grupo C=O. Estas deben aparecer⁶⁴, en principio, en las regiones de 600, 500 y 400 cm^{-1} .

Los modos de valencia y deformación del anillo aromático, están, por otra parte, acoplados, en varios grados, con las deformaciones CH que ocurren⁷⁰ entre 1500 y 1100 cm^{-1} ; para algunas moléculas, la variación del modo de vibración a 1480 cm^{-1} con la sustitución depende, casi exclusivamente, del grado de acoplamiento con la deformación C-H.

De las vibraciones del anillo aromático especialmente sensibles a efectos de los sustituyentes se han considerado

TABLA 7

FRECUENCIAS INFRARROJAS EN CM⁻¹, EN KBr, DEL NUCLEO BENCENICO EN DERIVADOS



Modo ^a	Forma de Vibración	Clase de simetría aprox.	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	NO ₂
1	C-X de "respiración"	A ₁	1015 F	1011 M	1016 mD	999 mD	864 F
6a	δC-C	A ₁	513 M	482 M 472 M	482 M	461 mD	513 mD
7a	νC-X	A ₁	877 F	881 mF	883 mF	875 mF	890 F
8a	νC-C	A ₁	1596 mF	1585 mF	1603 mF	1593 mF	1603 F
9a	δC-H	A ₁	1175 M	1172 mF	1172 mF	1163 M	1175 F
12	δC-C	A ₁	755 M	732 F	740 mF	794 M	719 F 710 F
13	νC-X	A ₁	1157 mF	765 F	1312 D 1305 D	3105 D	1114 M 1104 D
18a	δC-H	A ₁	--	1015 D 1012 M	1015 mD	1015 mD 1020 mD	1010 D
19a	νC-C	A ₁	1510 F	1483 F	1507 mD	1490 mD	1010 D
3	δC-H	B ₁	1240 L	1232 D	1243 mD	1245 mD	1242 mD
6b	δC-C	B ₁	642 M	625 D	600 F	614 mD	622 mD
8b	νC-C	B ₁	1572 mF	1571 F	1572 M	1582 F	1596 M

TABLA 7 (Continuación)

Modo ^a	Forma de Vibración	Clase de simetría aprox.	OCH ₃	Cl	CH ₃	H	NO ₂
9b	δC-X	E ₁	--	363 D	412 D	1174 F	347 M
14	νC-C	B ₁	1311 F	1317 M	1328 M	1325 mD	1308 M ^b
15	δC-H	B ₁	1115 D	1078 M	1120 D	1073 mD	1075 mD
18b	δC-X	B ₁	285 D	--	295 mD	270 F	282 mD
19b	νC-C	B ₁	1425 F	1401 F	1410 D	1452 mF	1411 D-M
10a	γC-H	A ₂	841 M	842 D	849 D	849 mD	855 D
16a	γC-C	A ₂	390 L	390 mD	400 L	415 mD	402 mD
17a	γC-H	A ₂	965 mD	963 mD	975 mD	963 mD	978 mD 971 mD
4	γC-C	B ₂	695 M	685 M	692 D	694 F 670 F	682 F
5	γC-H	B ₂	935 mD	--	935 mD	939 mD	--
10b	γC-H	B ₂	--	--	--	718 mF	--
11	γC-H	B ₂	832 mF	833 mF	831 M 825 M	920 mD	836 F 929 F
16b	γC-C	B ₂	363 mD	388 mD	350 mD	468 D	--

a Notación de Wilson; b ó 1324 F

de mayor interés las que aparecen entre 1600 y 1350 cm^{-1} . De acuerdo con otros investigadores⁶⁸⁻⁶⁹ estas vibraciones varían tanto de frecuencia como de intensidad según la naturaleza y posición de los sustituyentes en el núcleo aromático; las variaciones de las áreas de las citadas bandas están estrechamente ligadas a distorsiones de la nube electrónica del núcleo y pueden relacionarse con una constante σ^R , que incluye las contribuciones simultáneas del efecto inductivo y las interacciones mesoméricas. Un cambio en la geometría de las moléculas debe conducir, lógicamente, a una distribución electrónica diferente y, por tanto, a una variación de la intensidad de estas bandas⁶⁸⁻⁶⁹.

Tanto el bencilo (14) como los cuatro derivados p-sustituídos, mostraron variaciones apreciables en las intensidades relativas de diversas bandas, atribuidas a modos de vibración del núcleo aromático, al pasar de fase sólida a solución. Del mismo modo, la región de las vibraciones $\nu\text{C-C}$ ($1600\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$), especialmente sensibles a la naturaleza del sustituyente presentó importantes cambios en los distintos compuestos estudiados. Así la banda 8a a 1598 cm^{-1} , cuya intensidad es elevada para sustituyentes aceptores de electrones en bencenos monosustituídos⁷¹⁻⁷², fue relativamente intensa en todos los derivados p-sustituídos (28 frente a 2,9 en el difenilo) e igualmente la 8b a 1588 cm^{-1} sujeta al mismo efecto que la anterior; esta banda, de acuerdo con lo esperado fue más débil que la 8a.

La banda 19a a 1488 cm^{-1} , generalmente débil o ausente para sustituyentes aceptores de electrones, presentó en to dos estos compuestos una intensidad muy débil y resultó grandemente afectada por el estado físico⁷³. La intensidad de la banda 19b, generalmente a 1430 cm^{-1} , mostró en contradicción con la bibliografía cierta dependencia con la naturaleza del sustituyente.

En el 4,4'-dinitrobencilo (34) en que la presencia del grupo fuertemente aceptor de electrones debe producir una alteración apreciable de la distribución de carga en la mo lécula con relación al bencilo (14), la banda 8a, en este caso, a 1608 cm^{-1} (BrK) presentó una intensidad menor que en aquél; esta banda apareció parcialmente solapada con la de vibración B_1 (aprox. 1586 cm^{-1}). La banda 19a, a 1488 cm^{-1} , fue débil y se presentó como un hombro de la banda νNO_2 a 1522 cm^{-1} . La banda 19b apareció en este caso, a 1409 cm^{-1} , muy desplazada con respecto a los otros compues tos y fue de intensidad muy débil.

En los espectros del 4,4'-dinitrobencilo (34) la vibra ción 8a se observó a 1602 cm^{-1} y fue muy intensa; la vibración 8b apareció a 1579 cm^{-1} y presentó una intensidad menor. Las vibraciones 19a y 19b, a 1504 y 1407 cm^{-1} respectivamente, tuvieron una intensidad muy débil.

Las cuatro bandas consideradas presentaron una intensidad fuerte en el espectro del 4,4'-dimetoxibencilo (33) siendo más intensas las que aparecieron en el entorno de 1600 cm^{-1} (8a y 8b).

En el *pp*-dicloroderivado (32) las bandas aparecieron a 1584, 1572, 1485 y 1401 cm^{-1} (BrK); la más intensa fue, en este caso, la de mayor frecuencia (8a).

3.2.2.- Espectros IR a temperatura variable

La espectroscopía IR a temperatura variable se ha utilizado en el estudio de rotaciones moleculares alrededor de enlaces sencillos en varios tipos de moléculas.^{9,28,53,54}

Nosotros hemos estudiado los espectros IR de las 1,2-dicetonas (4, 19-38) a diferentes temperaturas y en una variedad de disolventes y concentraciones. En la mayoría de las sustancias estudiadas ha podido observarse la aparición de nuevas bandas al aumentar la temperatura y la disminución simultánea de la intensidad de bandas ya existentes. La disminución de la temperatura, por el contrario, ha conducido a la desaparición de estas nuevas bandas y la recuperación de la intensidad de las bandas originales.

En los espectros de las 1,2-dicetonas alifáticas (4, 19-30) se estudiaron variaciones con la temperatura en dos regiones diferentes: a) región entre 3600 y 3300 cm^{-1} ; b) región entre 1770 y 1640 cm^{-1} ; por considerarlas más informativas en el estudio propuesto. Los cambios observados en los espectros pueden atribuirse a la formación de un conformero no-trans.

En las 1,2-dicetonas aromáticas (31-38) se han estudiado del mismo modo variaciones en la región comprendida entre 1750 y 1700 cm^{-1} y estas variaciones están de acuerdo tam-

bién con la formación de uno o varios isómeros rotacionales (ver Discusión).

Los experimentos realizados y los resultados obtenidos se sintetizan en las tablas (9-19 y 29-34). Los cambios observados en los espectros con la temperatura fueron más acusados cuando las muestras estudiadas se sometieron a un tratamiento térmico previo al experimento, por lo que en las tablas se hace referencia al mismo bajo el encabezamiento de "Tratamiento previo"; la columna "Rango de temperatura" indica el intervalo de temperatura en que se han estudiado los espectros en cada caso; las frecuencias apuntadas en la columna "Temperatura variable" se refieren a las de las bandas observadas en la zona estudiada a una temperatura generalmente próxima a la máxima indicada en "Rango de Temperatura".

En diferentes publicaciones^{55,56}, se han sugerido varios métodos para el cálculo de funciones termodinámicas, ΔH , ΔG , ΔS , en equilibrios conformacionales a partir de las intensidades de las bandas en infrarrojo. Nosotros hemos medidado las intensidades relativas de pares de bandas C=O, asignables a cada confórmero a diferentes temperaturas. La constante de equilibrio, K, para la reacción confórmero cuasi-trans \rightleftharpoons confórmero no-trans viene dada por (1):

$$K = \frac{C_n}{C_t} = \frac{E_t A_n}{E_n A_t} \quad (1)$$

Donde C_n y C_t son las concentraciones de los confórmeros

no-trans y cuasi-trans respectivamente; A_n y A_t , las intensidades medidas de las bandas asignadas a cada uno de los conformeros y E_n y E_t , sus correspondientes coeficientes de extinción.

Admitiendo que la relación E_t/E_n permanece constante al variar la temperatura, la isócora de van't Hoff (2) puede escribirse como (3):

$$\ln K = \frac{\Delta H}{R} + k \quad (2)$$

$$\ln \frac{A_n}{A_t} = \frac{\Delta H}{RT} + k + \ln \frac{E_n}{E_t} \quad (3)$$

Así, de la pendiente de la recta obtenida al representar $\ln \frac{A_n}{A_t}$ frente a $1/T$ se ha calculado la diferencia de entalpía entre los isómeros conformacionales.

Los valores aproximados de ΔH se estimaron en nuestro caso a partir de las medidas de absorbancia, ajustando por el procedimiento de los mínimos cuadrados para un par de bandas, en la mayoría de las dicetonas.

En las páginas que siguen se indican los experimentos realizados en cada una de las dicetonas y los resultados obtenidos.

3.2.2.1.- Diacetilo (4)

La posición de la banda carbonilo en el espectro IR del diacetilo (4) a temperatura ambiente, en distintos disolventes se indica en la tabla 8.

TABLA 8

FRECUENCIAS $\nu_{C=O}$ EN CM^{-1} DEL DIACETILO EN DIFERENTES MEDIOS

Vapor	Líquido	Nujol	Decalina	Cl_4C	C_2Cl_4	Cl_3CH	Etanol	n-butanol	$(CH_3)_2SO$
1722- -1733	1715	1718	1718	1718	1718	1715	1715	1715	1711

Los experimentos realizados a temperatura variable y los resultados obtenidos, están recogidos en la tabla 9. Estos resultados pueden resumirse como sigue:

FRECUENCIA $\nu_{C=O}$ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DEL DIACETILO (3)

A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Cél. (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	$\nu_{C=O}$ Temp. ambiente	$\nu_{C=O}$ Temp. variable (*)
Decalina	0,19	0,1 (Mt)	--	ambiente- -190°	1718 (mF)	1718 (mF) 1770 H
Decalina	0,29	0,1 (Mt)	17 h. a 60°	ambiente- 190°	1718 (mF)	1718 (mF) 1770 (mD)
Decalina	0,29	0,1 (Mt)	84 h. a 0°	ambiente	1718 (mF) 1770 (mD)	
Nujol	0,35	0,1 (Mt)	--	ambiente- -190°	1718 (mF)	1718 (mF) 1770 H
"	0,45	0,1 (Mt)	17 h. a 60°	ambiente- -190°	1718 (mF)	1718 (mF) 1770 (mD)
C ₂ Cl ₄	0,13	0,1 (Mt)	--	ambiente- -110°	1718 (F)	1718 (F)
"	0,13	0,1 (Mt)	72 h. a 60°	ambiente- -110°	1718 (F)	1718 (F)
"	0,013	1 (Mt)	--	ambiente- -100°	1718 (F)	1718 (F)
"	0,013	1 (Mt)	72 h. a 60°	ambiente- -100°	1718 (F)	1718 (F)
Cl ₄ C	0,020	1 (Mt)	--	ambiente- -70°	1718 (mF)	1718 (mF)
Gas	3-15 l	--	--	ambiente- -200°	1722-1733 (mF) 1776 (D)	1722-1733 (mF) 1776 (D)

TABLA 9 (Continuación)

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Cél. (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	v C=0 Temp. ambiente	v C=0 Temp. variable
Líquido	--	0,025(Mt)	---	ambiente-80 Ω	1720(mF)	1720(mF)
"	--	0,025(Mt)	ambiente-80 y 3 h. a temp. ambiente	ambiente	1720(mF) 1770(F)	
"	--	0,025(Mt)	17 h. a 60 Ω	ambiente-80 Ω	1720(mF)	1720(mF) 1770 H
"	--	0,025(Mt)	$\frac{1}{2}$ h. a 60 Ω en célula	ambiente-80 Ω		1720(mF) 1770(M)
"	--	0,025(Mt)	$\frac{1}{2}$ h. a 60 Ω y 80 Ω (en célula)	ambiente	1720(mF) 1770(F)	
"	--	0,025(Mt)	17 h. a 70 Ω	ambiente	1720(mF)	
"	--	0,025(Mt) (teflón)	2 h. a 60 Ω en célula	ambiente	1720(mF)	
"	--	0,025(Mt) (teflón)	72 h. a 60 Ω	ambiente	1720(mF) 1770(D)	
"	--	0,025(Mt) (teflón)	72 h. a 60 Ω y 44 h. a 0 Ω	ambiente	1720(mF) 1770(D)	

(*) temperatura final de cada experiencia; Mt separador metálico; MF muy fuerte; D débil; M mecia; F fuerte; mD muy débil y H hombro o lateral.

a) En fase líquida. Los espectros registrados a temperaturas próximas a la de ebullición (80 °C), en células provistas de separadores de teflón, no mostraron variación con la temperatura. Este resultado está en evidente contradicción con una publicación anterior²⁸ que afirma que, en estas condiciones el diacetilo (4) presenta una nueva banda a 1760 cm^{-1} y que es incluso visible a temperatura ambiente si se emplean las condiciones experimentales adecuadas.

Tampoco se observaron cambios en el espectro cuando el experimento se llevó a cabo utilizando un separador metálico, aunque en este caso, al enfriar el líquido en las células aparecieron bandas intensas, ausentes en el espectro inicial, una de ellas a 1770 cm^{-1} , que permanecieron indefinidamente, (fig. 19). Estas bandas son debidas, sin duda, a una descomposición de la sustancia probablemente catalizada por el separador metálico y no pueden en absoluto adscribirse a la presencia de un nuevo isómero rotacional.

b) En disolución de tetracloruro de carbono y tetracloroetileno. Los espectros tampoco presentaron variación con la temperatura, ni aún después de someter las muestras a un tratamiento térmico previo prolongado.

c) En disolución de nujol y decalina. Permitieron el estudio de los espectros a temperatura más alta y ha podido observarse, después de someter las muestras a un tratamiento térmico previo, una débil banda a 1770 cm^{-1} ; esta banda, sin embargo, no desapareció después de enfriar a 0 °C, durante 84 horas, por lo que no puede asignarse inequívocamente a la presencia

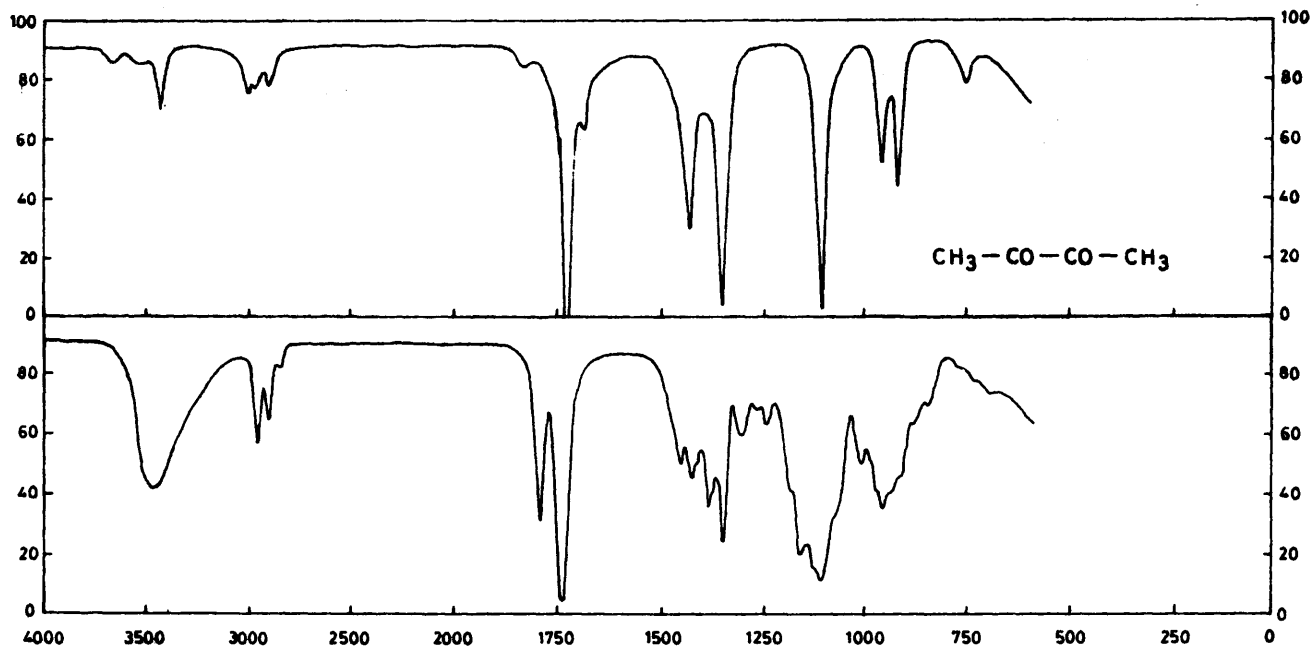


Fig. 19 .- Espectro IR del Diacetilo a temperatura ambiente y calentado a 80°C en célula con separador metálico.

de una forma cuasi-cis formada en el calentamiento.

c) En fase vapor, pudo observarse a temperatura ambiente una nueva banda a 1776 cm^{-1} que aumentó ligeramente con la temperatura (fig. 5). Este resultado está de acuerdo con el reseñado en la bibliografía²⁸ en estas condiciones aunque la frecuencia de la nueva absorción (1776 cm^{-1}) ha sido, en nuestro caso, superior a la descrita ($\Delta\nu = 16 \text{ cm}^{-1}$). La frecuencia de esta nueva banda coincide también con la que sería de esperar para un confórmero cuasi-cis (46), aunque de las dos bandas esperadas para un isómero rotacional de este tipo, solo se ha observado una. Por otra parte, no han podido detectarse bandas asignables a una forma enólica (4c).

En definitiva, ninguno de los experimentos realizados indica, de una forma inequívoca, la presencia de un confórmero s-cis.

3.2.2.2.- 1,2-dicetonas alifáticas

Todas las 1,2-dicetonas alifáticas de cadena normal se han comportado de forma similar; las experiencias realizadas y los resultados obtenidos (y las pequeñas diferencias de comportamiento observadas han sido solo cuantitativas) en el estudio de estas sustancias por espectroscopía IR a temperatura variable se recogen en las tablas (10-19).

Se ha estudiado la variación del espectro IR de las 1,2-dicetonas (19-30) en dos regiones diferentes, que son las que en principio se ha considerado que deben poner más claramente de manifiesto la existencia de un equilibrio conformacional

s-trans \rightleftharpoons s-cis en sustancias de este tipo. Estas regiones han sido:

1º.- Región de vibraciones de tensión C=O y C=C (1800-1600 cm^{-1}).

2º.- Región de vibraciones de tensión O-H (3700-3000 cm^{-1})

La frecuencia de las bandas de las 1,2-dicetonas (19-30) en estas regiones a temperatura ambiente se ha indicado en la tabla (3).

Los espectros IR de todas las 1,2-dicetonas alifáticas de fórmula general (1) donde R y R' representan grupos n-alquilo mostraron variación con la temperatura en las regiones estudiadas. Del mismo modo, estas variaciones fueron más apreciables en disolventes de alto punto de ebullición que permitieron tratamientos a temperaturas elevadas.

El espectro de la 1,2-dicetona ramificada 1,1,4,4-tetrametil-butano 2,3-diona (21) mostró del mismo modo, cambios con

TABLA 10

FRECUENCIAS $\nu_{C=O}$ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DE

LA 4,5-OCTANODIONA A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Cél. (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	$\nu_{C=O}$ Temp. ambiente	$\nu_{C=O}$ Temp. variable
Cl ₄ C	0,44	0,1	--	ambiente-70°	1712 (mF)	1712(mF) 1760H
"	0,44	0,1	24 h. a 60°	ambiente-70°	1712 (mF)	1712(mF) 1760H
"	0,0085	1	--	ambiente-70°	1712(F) 1760H	1712(F) 1760(mD)
"	0,044	1	--	ambiente-70°	1712(mF) 1760H	1712(mF) 1760(mD)
Nujol	0,38	0,1	--	ambiente- -180°	1715(mF)	1715(mF) 1760H 1680(mD)
"	0,62	0,1	--	ambiente- -200°	1715(mF)	1715(mF) 1680(mD) 1670H
"	0,38	0,1	24 h. a 80°	ambiente- -200°	1715(mF) 1680(mD)	1715(mF) 1760H 1680(mD)
"	0,38	0,1	24 h. a 80° y 15 días 0°	ambiente	1715(mF)	

TABLA 11

FRECUENCIA $\nu_{C=O}$ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DE LA 2,3-DECANODIONA (23)

A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Cél. (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	$\nu_{C=O}$ Temp. ambiente	$\nu_{C=O}$ Temp. variable
Cl ₄ C	0,008	1	--	ambiente-70°	1718(F) 1760 H	1718(F) 1760(mD)
"	0,016	1	--	ambiente-70°	1718(mF) 1760 H	1718(mF) 1760(mD)
Nujol	0,21	0,1	--	ambiente- -190°	1715(mF)	1715(mF) 1680(mD) 1760 H
"	0,21	0,1	17 h. a 60°	ambiente- -190°	1715(mF) 1680(mD)	1715(mF) 1680(mD) 1760(D)
Decalina	0,20	0,1	--	ambiente- -190°	1715(mF)	1715(mF) 1680(mD) 1760 H
"	0,20	0,1	17 h. a 60°	ambiente- -190°	1715(mF) 1760(D)	1715(mF) 1680(D) 1760(D)

TABLA 12

FRECUENCIA ν C=O Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DE

1,1,1,4,4,4-HEXAMETIL 2,3-BUTANODIONA (24) A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Esesor Cél. (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	ν C=O Temp. ambiente	ν C=O Temp. variable
Cl ₄ C	0,012	1	--	ambiente-70º C	1702(mF)	1702(mF)
Nujol	0,41	0,1	--	ambiente- -190º C	1702(mF)	1702(mF)
Nujol	0,41	0,1	17 h. a 60º C	ambiente- -190º C	1702(mF)	1702(mF)

TABLA 13

FRECUENCIA $\nu_{C=O}$ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DE LA

1,1,4,4-TETRAMETIL 2,3-BUTANODIONA (21) A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Cél. (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	$\nu_{C=O}$ Temp. ambiente	$\nu_{C=O}$ Temp. variable
Cl ₄ C	0,14	0,1	--	ambiente-75°	1712(F) 1740 H	1712(F) 1740 H 1755(mD)
"	0,027	1	--	ambiente-60°	1712(F) 1740 H 1755(mD)	1712(F) 1740 H 1755(D)
"	0,031	1	--	ambiente- -(-3° C)	1712(F) 1740 H 1755(mD)	1712(F) a -3° C
Nujol	0,44	0,1	--	ambiente- -185°	1715(F) 1740 H	1715(mF) 1740 H 1760(D)
"	0,44	0,1	17 h. a 50°	ambiente- -185°	1715(mF) 1740 H	1715(mF) 1740 H 1760(D)

TABLA 14

FRECUENCIA $\nu_{C=O}$ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DE LA 6,7-DECANODIONA (25)

A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Cél. (mm)	Tratamiento Previo	Rango de temperatura	$\nu_{C=O}$ Temp. ambiente	$\nu_{C=O}$ Temp. variable
Cl ₄ C	0,025	1	--	ambiente-70°	1712(mF)	1712(mF)
Nujol	0,27	0,1	--	ambiente- -220°	1712(mF)	1712(mF) 1680(mD)
"	0,27	0,1	17 h. a 80°	ambiente- -220°	1712(mF)	1712(mF) 1680(D) 1760(D)

TABLA 15

FRECUENCIA $\nu_{C=O}$ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DE 8,9-HEXADECANODIONA (26)

A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Cél. (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	$\nu_{C=O}$ Temp. ambiente	$\nu_{C=O}$ Temp. variable
Cl ₄ C	0,015	1	--	ambiente-70°	1712(mF)	1712(mF)
	0,015	1	17 h. a 50°	ambiente-70°	1712(mF)	1712(mF)
C ₂ Cl ₄	0,05	1	--	ambiente- -100°	1715(mF)	1715(mF)
	0,15	0,1	--	ambiente- -100°	1715(F)	1715(F)
Decalina	0,30	0,1	--	ambiente- -185°	1712(mF)	1712(mF) 1760 H 1680 (mD)
	0,29	0,1	--	ambiente- -195°	1715(mF)	1715(mF) 1760 H 1680(mD)
Nujol	0,29	0,1	17 h. 190°	ambiente- -220°	1715(mF) 1680(mD)	1715(mF) 1760(mD) 1680(mD)
	0,29	0,1	17 h. a 90° y 4 meses a 2°	ambiente	1715(mF)	1715(mF)

TABLA 16

FRECUENCIA $\nu_{C=O}$ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DE 10,11-EICOSANODIONA (27)

A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Cél. (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	$\nu_{C=O}$ Temp. ambiente	$\nu_{C=O}$ Temp. variable
Cl ₄ C	0,011	1	--	ambiente-70°	1712(F)	1712(F)
Nujol	0,27	0,1	--	ambiente- -180°	1715(F)	1715(mF)
"	0,27	0,1	17 h. a 90°	ambiente- -180°	1715(mF) 1680(D)	1715(mF) 1680(D) 1760(D)
"	0,27	0,1	17 h. a 90° y 4 meses a 2°	ambiente	1715(F)	

TABLA 17

FRECUENCIA ν C=O Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DE 12,13-TETRACOSANODIONA (28)

A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Esesor Cél. (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	ν C=O Temp. ambiente	ν C=O Temp. variable
Cl ₄ C	0,081	0,1	--	ambiente-70°	1715(M) 1760 H	1715(M) 1760(mD)
"	0,018	1	--	ambiente-70°	1715(mF) 1760(mD)	1715(mF) 1760(D)
C ₂ Cl ₄	0,12	0,1	--	ambiente- -110°	1715(F) 1760(F)	1715(M) 1760(mD)
"	0,011	1	--	ambiente- -110°	1715(F) 1760(mD)	1715(F) 1760(D)
CHCl ₃	0,016	1	--	ambiente-70°	1715(mF) 1750 a 1760 H	1715(mF) 1750 a 1760 H
Nujol	0,25	0,1	--	ambiente- -220°	1715(mF) 1760 H	1715(F) 1760(D) 1680(mD)
"	0,25	0,1	17 h. a 100°	ambiente- -220°	1715(mF) 1760 H 1680(mD)	1715(F) 1760(D) 1680(D)

TABLA 18

FRECUENCIA $\nu_{C=O}$ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DE 14,15-OCTACOSANODIONA (29)

A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Cél. (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	$\nu_{C=O}$ Temp. ambiente	$\nu_{C=O}$ Temp. variable
Cl_4C	0,017	1	--	ambiente-70°	1712(F)	1712(F)
Nujol	0,28	0,1	24 h. a 100°	ambiente- -220°	1715(mF) 1680(mD)	1715(F) 1680(mD) 1760(D)

TABLA 19

FRECUENCIA $\nu_{C=O}$ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DE (30) (+)

A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Célula (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	$\nu_{C=O}$ Temperat. ambiente	$\nu_{C=O}$ Temperat. var.
Cl ₄ C	0,011	1	--	ambiente-70°	1712(mF)	1712(mF)
Nujol	0,23	0,1	--	ambiente-190°	1715	1715 1680(D) 1760(D)
Nujol	0,23	0,1	17 h. a 95° C	ambiente-190°	1715 1680(D)	1715 1680(D) 1760(D)

(+): 16,17-Dotriacontanodiona.

la temperatura. De acuerdo con lo esperado, el espectro de la 1,1,1,4,4,4-hexametil-butano-2,3-diona (24) no experimentó en ninguna región cambio que pudiera atribuirse a la existencia de un equilibrio conformacional.

Los resultados tabulados en las págs. 104-113 pueden resumirse del siguiente modo:

a) La región carbonilo, que en todas las sustancias estudiadas presentó una sola banda en un intervalo 1700-1720 cm^{-1} (Tabla 3) a temperatura ambiente, mostró, a una temperatura elevada nuevas bandas asignables a un conformero cuasi-cis. En efecto, al calentar directamente en la célula de temperatura variable soluciones en nujol o en decalina, a temperaturas próximas a los 200 °C se observó la aparición de un hombro, aproximadamente a 1760 cm^{-1} , y dos pequeñas bandas a 1680 y 1650 cm^{-1} . El enfriamiento lento de las soluciones hasta temperatura ambiente tuvo como consecuencia un ligero aumento de estas últimas bandas y la desaparición total del hombro a 1760 cm^{-1} (fig. 20).

En todos los casos las bandas a 1680 y 1650 cm^{-1} desaparecieron del espectro al cabo de varios días, obteniéndose entonces un registro idéntico al de la dicetona original (fig. 20).

Los espectros de las mismas dicetonas en disolución de nujol y decalina sometidos a un tratamiento térmico previo, presentaron a temperatura ambiente dos bandas, en los alrededores de 1680 y 1650 cm^{-1} (fig. 21) y a temperaturas próximas a los 200 °C, mostraron una banda clara a 1760 cm^{-1} y

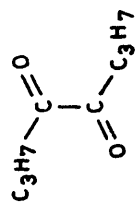
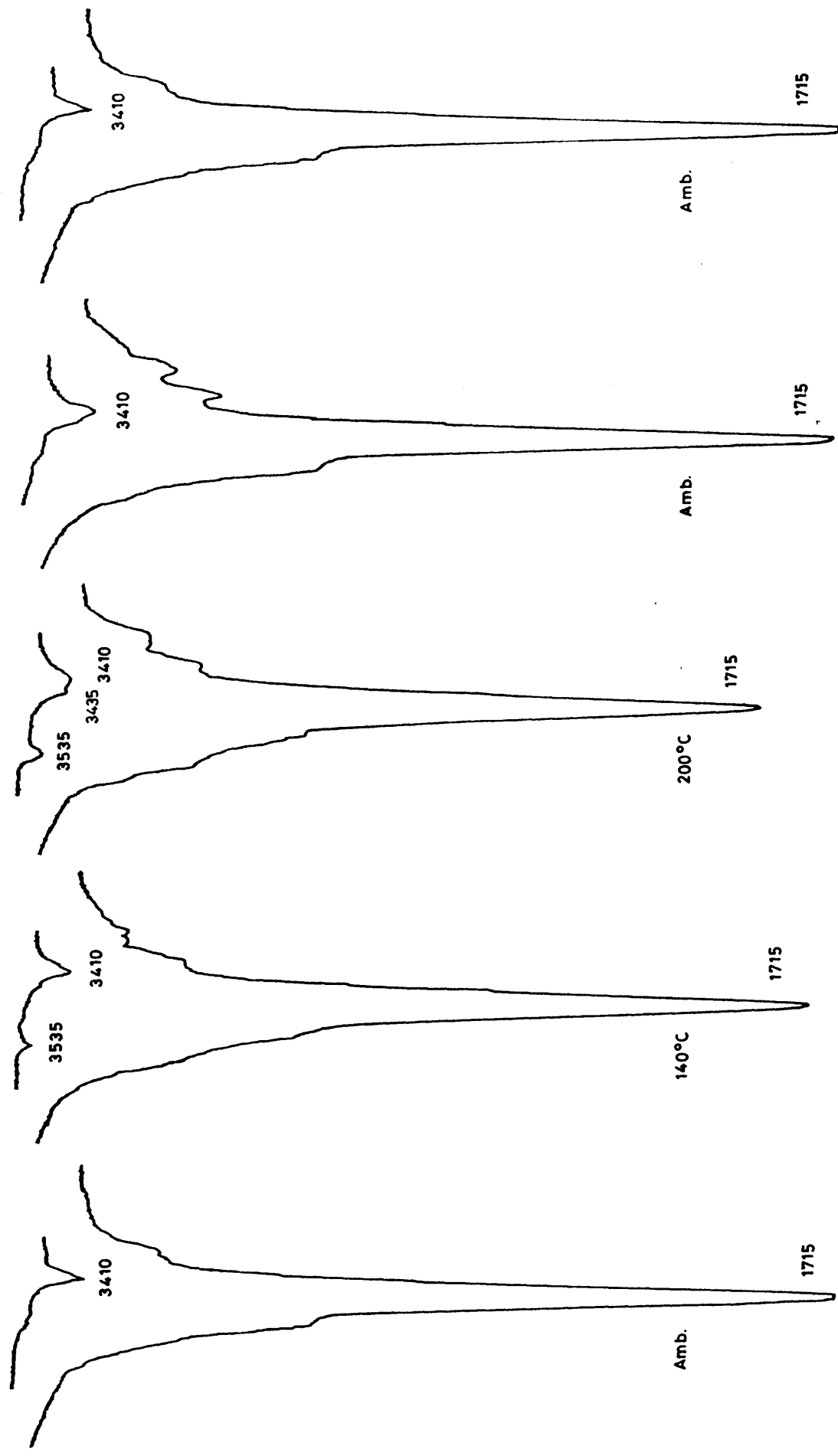


Fig. 20.- Espectro IR (regiones 3600 - 3300 y 1800 - 1600 cm⁻¹) de 4,5 - Octanodiona (c = 0.62 M, Nujol, e = 0.08 mm.) a temp. variable

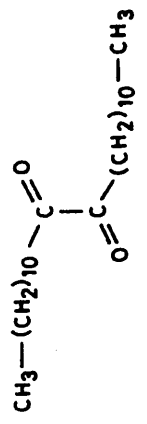
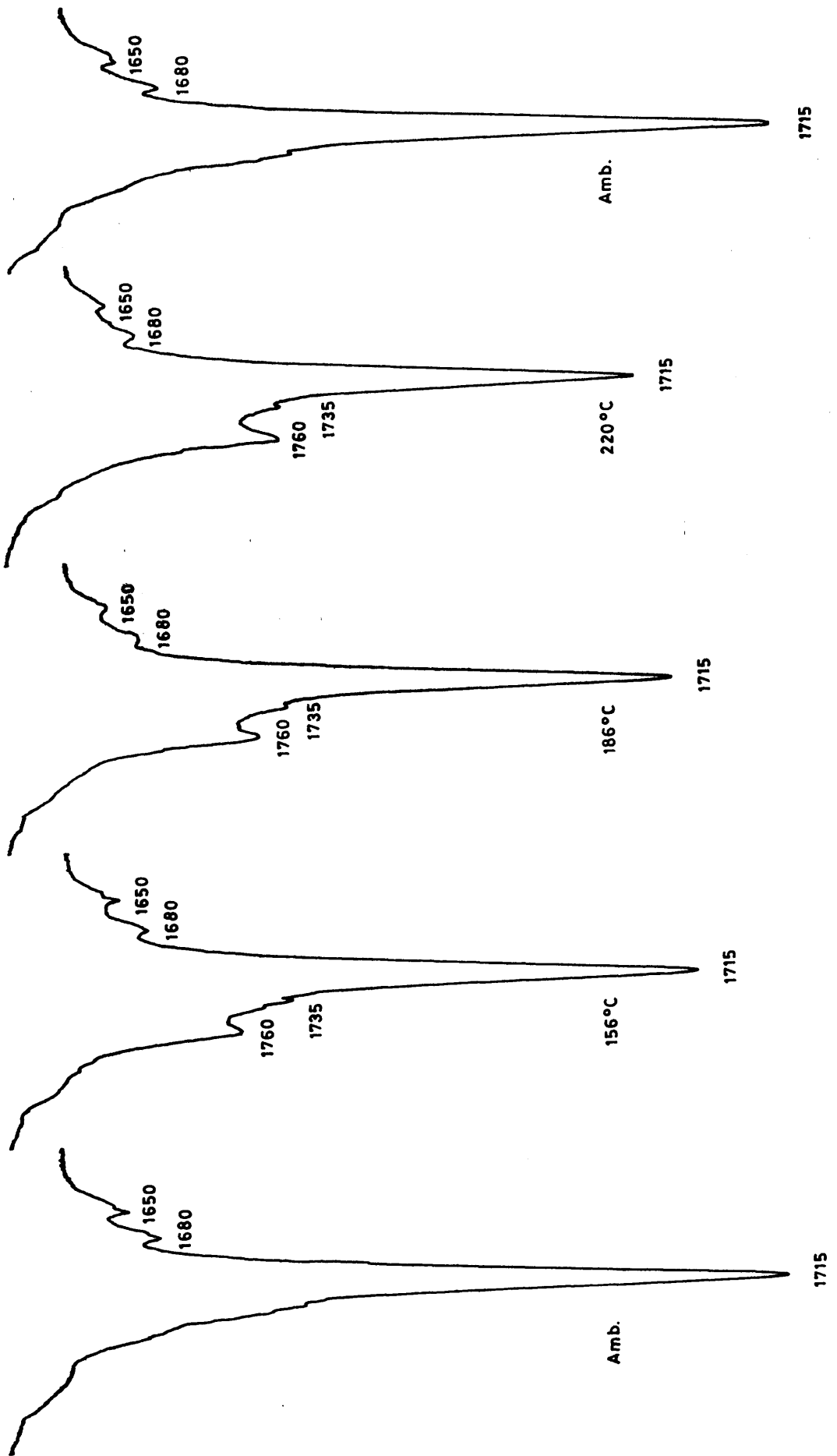


Fig. 21.- Espectro IR (región 1800 - 1600 cm⁻¹) de 12,13 - Tetracosanodiona (c = 0.25 M, Nujol, e = 0.08 mm.) a temp. variable

otra banda, que no llegó a resolverse totalmente en todos los casos, en las proximidades de 1740 cm^{-1} , acompañadas de una disminución simultánea de las intensidades de las bandas en el entorno de 1715 , 1680 y 1650 cm^{-1} (fig. 21).

Como en el caso anterior, el enfriamiento de las muestras hasta temperatura ambiente condujo a la desaparición de las bandas a 1760 y 1740 , las bandas a 1680 y 1650 cm^{-1} , desaparecieron del espectro solo después de periodos de tiempo relativamente largos.

Los espectros a temperatura variable se estudiaron también en disoluciones de tetracloruro de carbono, cloroformo y tetracloroetileno. En estas condiciones, el efecto fue sin embargo, menos acusado debido a la limitación del punto de ebullición del disolvente. En muchos casos, no obstante, se observó un hombro a la altura de 1760 cm^{-1} (fig. 22). La aparición de la citada banda fue, en general mucho más clara en solución diluida (fig. 23). En estas condiciones y en algunas dicetonas (ver tablas 10-19) la asimetría de banda en la zona de frecuencia más alta llegó a resolverse en una banda a 1755 cm^{-1} y un hombro en las proximidades de 1740 cm^{-1} (figs. 24 y 24a). Al enfriar las disoluciones hasta la temperatura ambiente se recuperaron los espectros iniciales.

Cálculo de las diferencias de entalpía.

En los casos en que se observaron nuevas bandas asignables a la presencia de un nuevo conformero, se calcularon de forma aproximada las diferencias de entalpía entre ambos isómeros rotacionales, a partir de las intensidades de las bandas asigna-

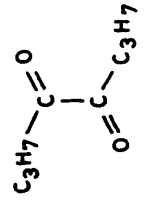
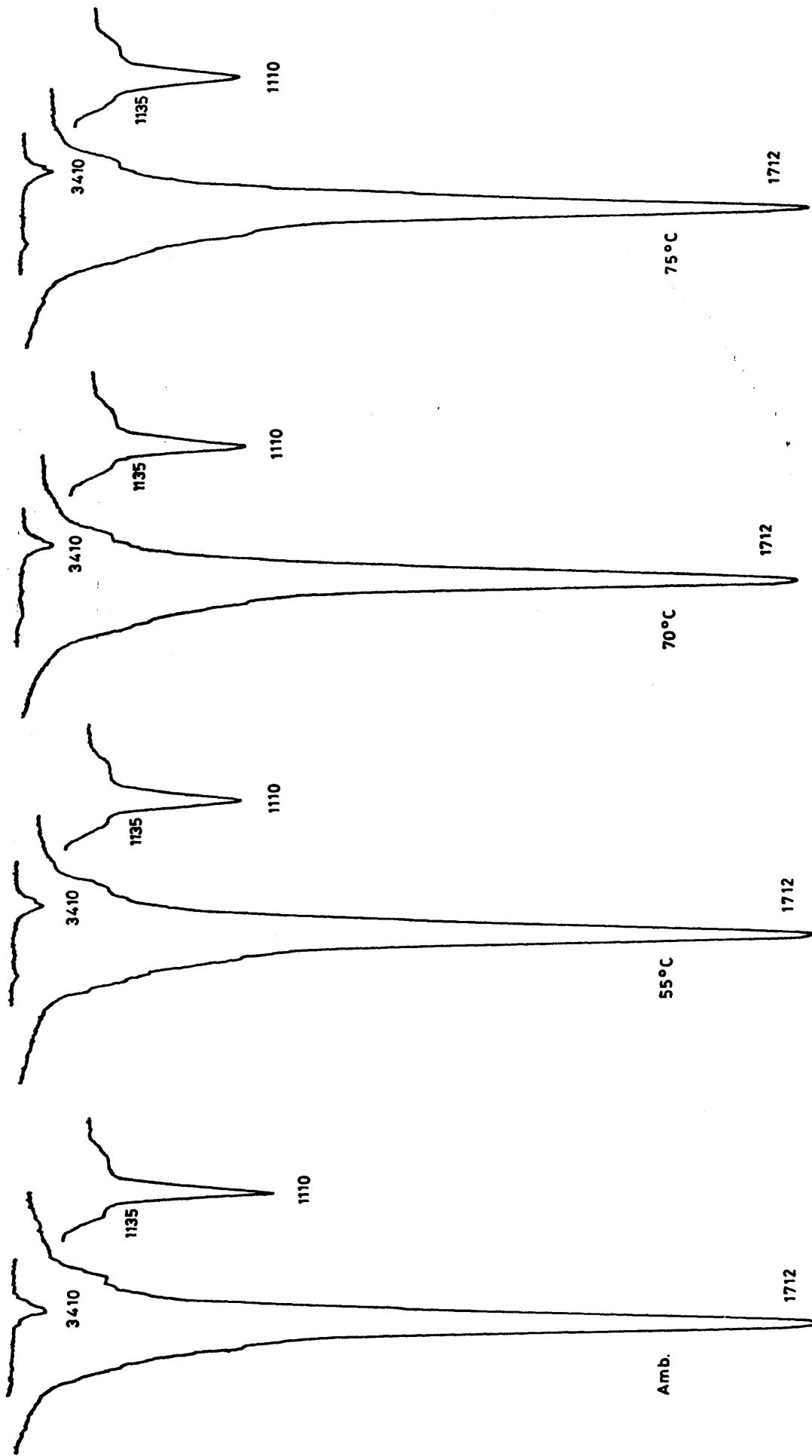


Fig. 22.- Espectro IR (regiones 3600-3300, 1800-1600 y 1150-1050 cm⁻¹) de 4,5-Octanodiona (c = 0.44 M, Cl₄C, e = 0.08 mm.) a temp. variable

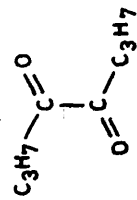
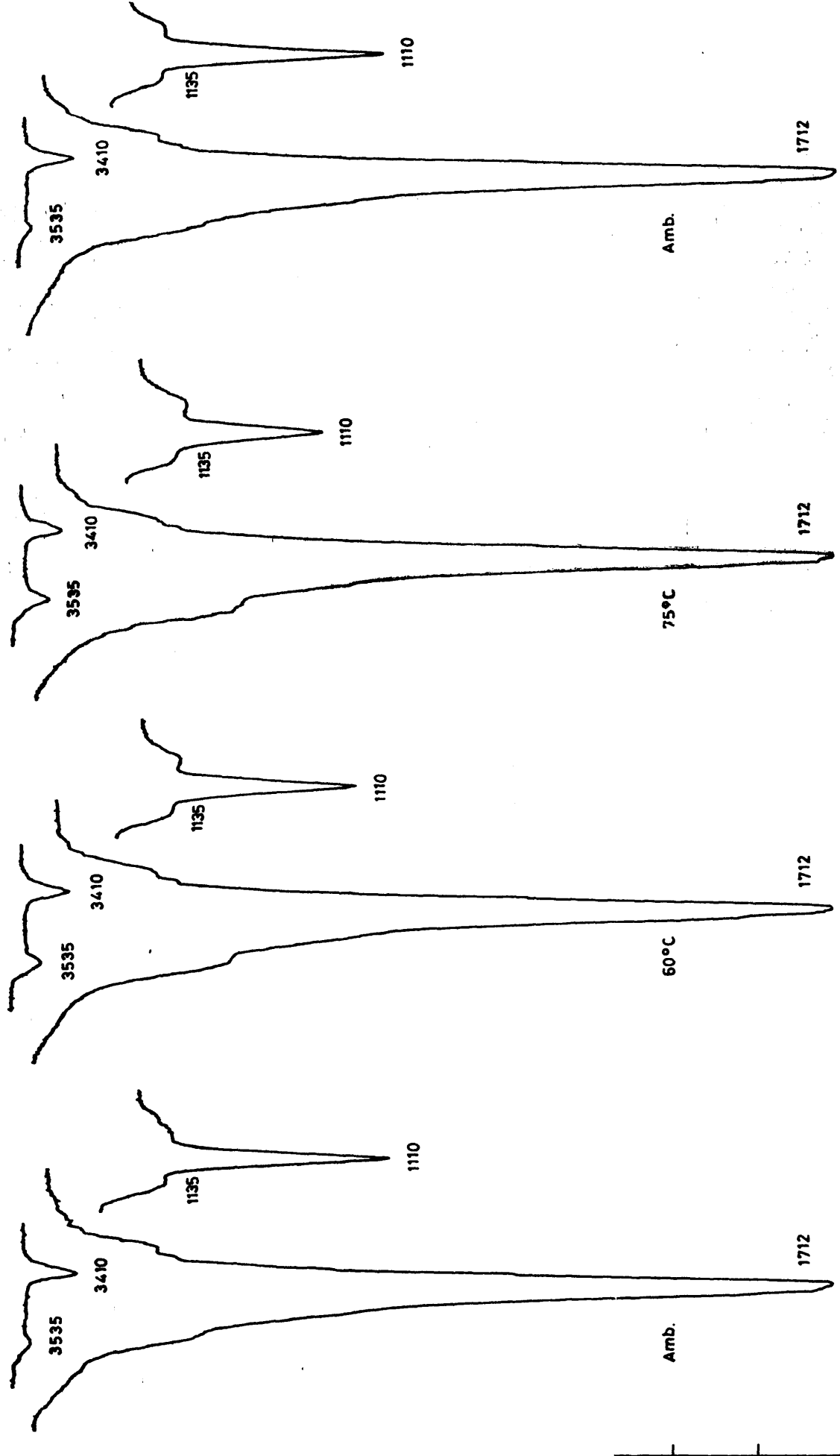


Fig. 23 - Espectro IR (regiones 3600 - 3300, 1800 - 1600 y 1150 - 1050 cm^{-1}) de 4,5 - Octanediona ($c = 0.044 \text{ M}$, Cl_4C , $e = 1.0 \text{ mm.}$) a temp. variable

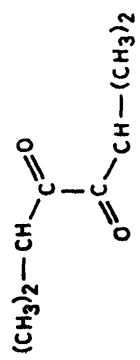
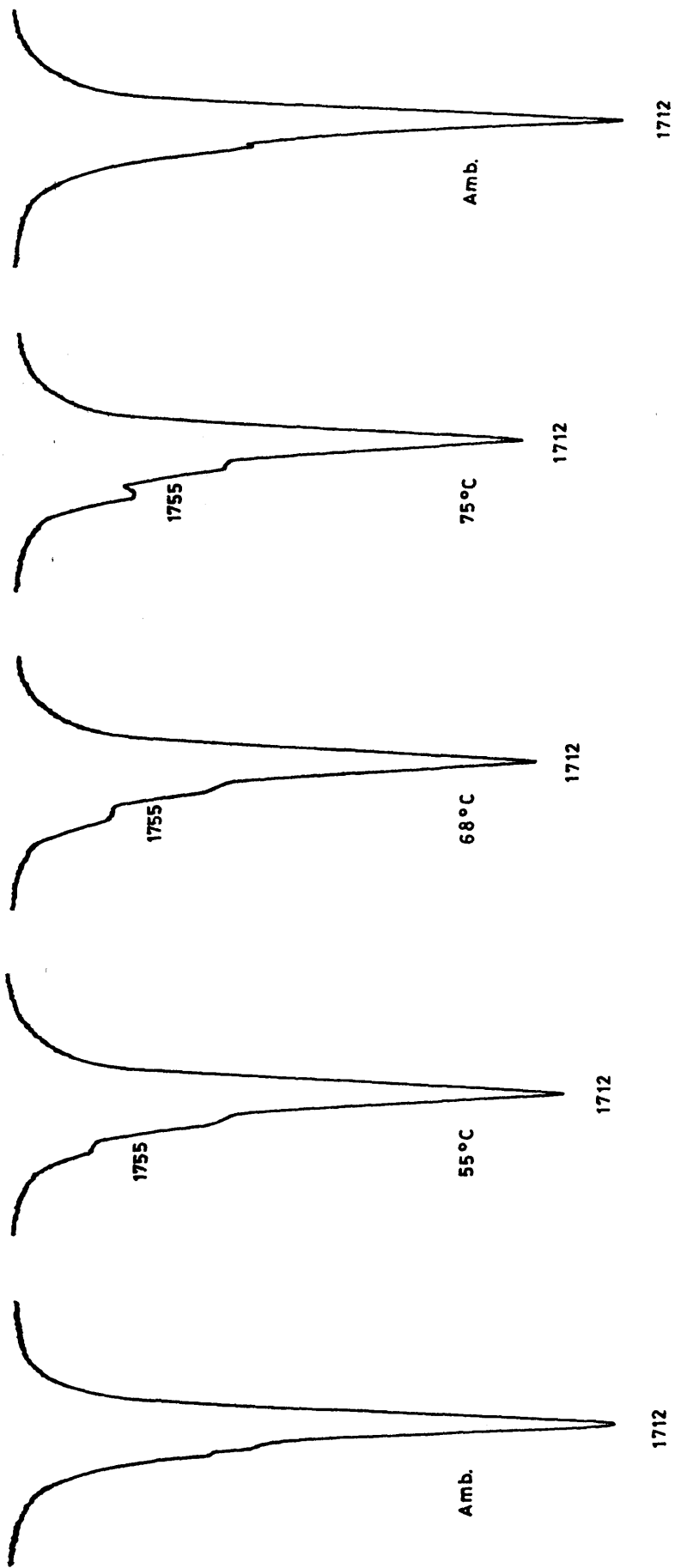


Fig. 24. - Espectro IR (región 1800 - 1600 cm^{-1}) de 1,1,4,4 - Tetrametil 2,3 - butanodiona ($c = 0.14 \text{ M}$, Cl_4C , $e = 0.08 \text{ mm.}$) a temp. variable

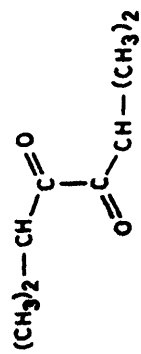
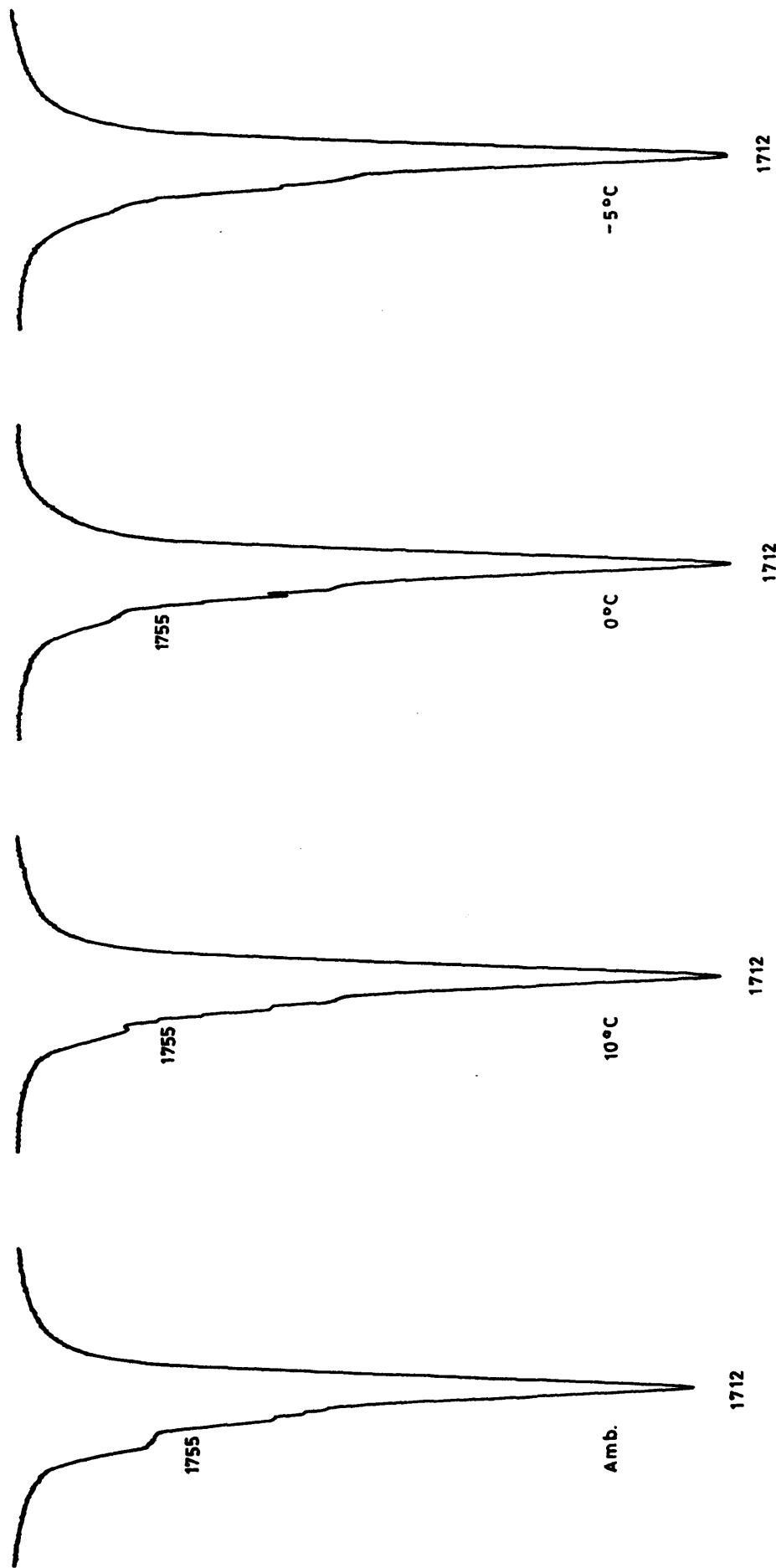


Fig. 24 a. - Espectro IR (región 1800-1600 cm^{-1}) de 1,1,4,4-Tetrametil 2,3 - butanodiona ($c = 0.031 \text{ M}$, Cl_4C , $e = 1.0 \text{ mm.}$) a temp. variable

bles a cada conformero. Los resultados obtenidos se indican en las tablas 20-27.

b) La región hidroxilo. Como se ha indicado anteriormente (pág. 77) los espectros de las 1,2-dicetonas alifáticas (19-30) mostraron en la región de $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente una banda de intensidad débil a 3410 cm^{-1} atribuida al primer armónico de la vibración $\nu_{C=O}$ a 1718 cm^{-1} y un ensanchamiento hacia $3430-3480\text{ cm}^{-1}$, asignable a la vibración ν_{O-H} de la forma enólica de la dicetona, en una conformación transoide, ligado intermolecularmente. En los espectros de soluciones de nujol y decalina a temperaturas superiores a la ambiente, se observó, la desaparición de la absorción ancha a $3430-3480\text{ cm}^{-1}$ y la aparición simultánea de una banda muy débil a 3540 cm^{-1} , que se puede asignar a la vibración de tensión ν_{O-H} libre de la forma enólica de la dicetona en una conformación transoide. Esta banda y la situada a 3410 cm^{-1} solo experimentaron una ligera variación al aumentar la temperatura hasta las proximidades de los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, sin embargo, durante el proceso de enfriamiento lento hasta temperatura ambiente, y coincidiendo con la aparición en la región $C=O$ de las bandas a 1680 y 1650 cm^{-1} , la banda a 3540 cm^{-1} aumentó ligeramente y la banda a 3410 cm^{-1} aumentó y se ensanchó muy considerablemente (fig. 25).

En soluciones previamente sometidas a tratamiento térmico que en la región $C=O$ presentaron ya a temperatura ambiente

TABLA 20CALCULO DE ΔH EN LA 2,3-DECANODIONA (23) (0,21 M EN NUJOL)

T (°K)	1/T	$\frac{\lg I_o/I_t}{\lg I_o/I_c}$	lg K
376	$2,65 \cdot 10^{-3}$	9,961	0,998
388	$2,58 \cdot 10^{-3}$	9,792	0,991
411	$2,43 \cdot 10^{-3}$	8,365	0,923
428	$2,34 \cdot 10^{-3}$	8,302	0,919
449	$2,22 \cdot 10^{-3}$	6,109	0,786
463	$2,16 \cdot 10^{-3}$	5,314	0,726

$$\Delta H = 2,5 \text{ Kcal/mol}$$

TABLA 21

CALCULO DE ΔH EN LA 8,9-HEXADECANODIONA (26) (0,29 EN NUJOL)

T (°K)	1/T	K $\frac{\lg I_o/I_t}{\lg I_o/I_c}$	lg K
453	$2,21 \cdot 10^{-3}$	28,852	1,460
487	$2,05 \cdot 10^{-3}$	24,750	1,394
490	$2,04 \cdot 10^{-3}$	23,193	1,365
493	$2,03 \cdot 10^{-3}$	22,528	1,353
378	$2,65 \cdot 10^{-3}$	44,936	1,653

a = 0,468

b = 0,418

Cc = 0,995

$\Delta H = 2,1 \text{ Kcal/mol}$

TABLA 22

CALCULO DE ΔH EN LA 12,13-TETRACOSANODIONA (28) (0,25 M EN NUJOL, CALENTADA 17 h. A 100° C)

T (°K)	1/T	K $\frac{\lg I_o/I_t}{\lg I_o/I_c}$	lg K
429	$2,33 \cdot 10^{-3}$	6,114	0,786
459	$2,18 \cdot 10^{-3}$	4,966	0,696
474	$2,11 \cdot 10^{-3}$	4,770	0,679
493	$2,03 \cdot 10^{-3}$	4,203	0,605
450	$2,22 \cdot 10^{-3}$	5,562	0,745
420	$2,38 \cdot 10^{-3}$	6,835	0,835

a = 0,615

b = -0,633

Cc = 0,99

$\Delta H = 2,8 \text{ Kcal/mol}$

TABLA 23

CALCULO DE ΔH EN LA 12,13-TETRACOSANODIONA (28) (0,018 M EN CCl₄)

T (°K)	1/T	K $\frac{\lg I_o/I_t}{\lg I_o/I_c}$	lg K
323	$3,09 \cdot 10^{-3}$	14,114	1,150
339	$2,95 \cdot 10^{-3}$	12,310	1,090
351	$2,85 \cdot 10^{-3}$	11,022	1,042
335	$2,99 \cdot 10^{-3}$	13,064	1,116

a = 0,455

b = -0,253

Cc = 0,994

$\Delta H = 2,1 \text{ Kcal/mol}$

TABLA 24

CALCULO DE ΔH EN LA 12,13-TETRACOSANODIONA (28)

(0,12 M EN C_2Cl_4)

T (°K)	1/T	K $\frac{\lg I_o/I_t}{\lg I_o/I_c}$	lg K
353	$2,83 \cdot 10^{-3}$	17,859	1,252
378	$2,65 \cdot 10^{-3}$	13,950	1,145
361	$2,77 \cdot 10^{-3}$	17,369	1,240
391	$2,56 \cdot 10^{-3}$	12,610	1,101

a = 0,600

b = -0,437

$\Delta H = 2,7$ Kcal/mol

c = 0,99

TABLA 25

CALCULO DE ΔH EN LA 14,15-OCTACOSANODIONA (29)

(0,28 M EN NUJOL)

T (°K)	1/T	K $\frac{\lg I_o/I_t}{\lg I_o/I_c}$	lg K
387	$2,58 \cdot 10^{-3}$	23,366	1,369
429	$2,33 \cdot 10^{-3}$	16,420	1,215
456	$2,19 \cdot 10^{-3}$	12,053	1,081
487	$2,05 \cdot 10^{-3}$	10,546	1,023
490	$2,04 \cdot 10^{-3}$	10,072	1,003
447	$2,24 \cdot 10^{-3}$	12,873	1,110
420	$2,38 \cdot 10^{-3}$	14,943	1,174

a = 0,647

b = -0,322

$\Delta H = 3,0$ Kcal/mol

c = 0,98

TABLA 26

CALCULO DE ΔH EN LA 16,17-DOTRIACONTANODIONA (30)

(0,23 M EN NUJOL)

T (°K)	1/T	$\frac{\lg I_o/I_t}{\lg I_o/I_c}$	lg K
363	$2,75 \cdot 10^{-3}$	20,640	1,315
397	$2,51 \cdot 10^{-3}$	17,779	1,139
420	$2,38 \cdot 10^{-3}$	12,678	1,103
442	$2,26 \cdot 10^{-3}$	6,465	0,811

a = 0,841

b = -0,982

c = 0,94

ΔH = 3,8 Kcal/mol

TABLA 27

CALCULO DE ΔH EN LA 16,17-DOTRIACONTANODIONA (30)

(0,23 M EN NUJOL)

CALENTADA 17 h. A 95 °C

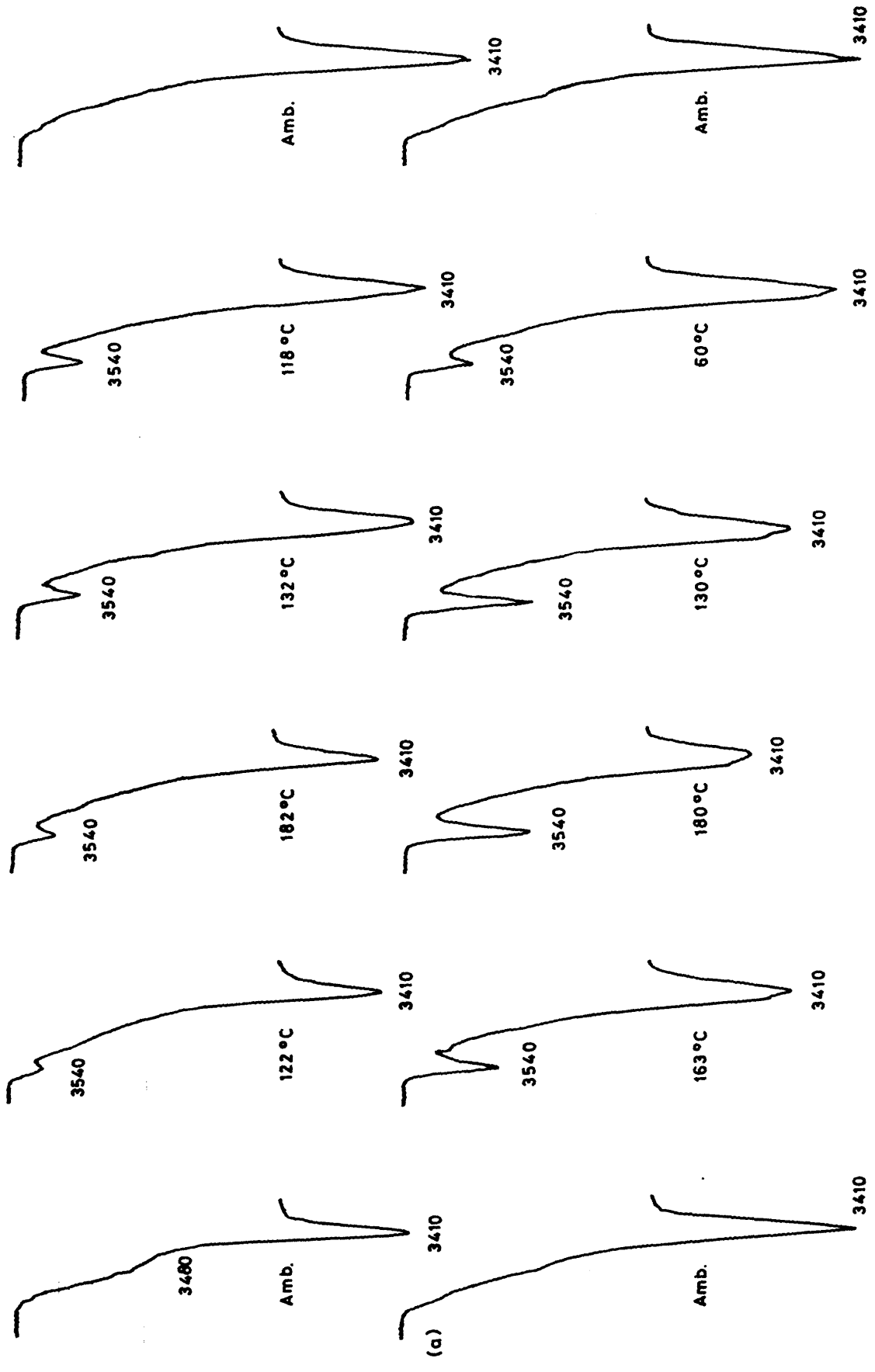
T (°K)	1/T	$\frac{\lg I_o/I_t}{\lg I_o/I_c}$	lg K
390	$2,56 \cdot 10^{-3}$	10,731	1,031
432	$2,31 \cdot 10^{-3}$	7,828	0,894
447	$2,24 \cdot 10^{-3}$	6,654	0,823
481	$2,08 \cdot 10^{-3}$	5,674	0,754
490	$2,04 \cdot 10^{-3}$	5,513	0,741
453	$2,21 \cdot 10^{-3}$	6,341	0,802
423	$2,36 \cdot 10^{-3}$	8,031	0,905

a = 0,571

b = -0,438

c = 0,99

ΔH = 2,6 Kcal/mol



(a) - Disolución calentada previamente hasta 200°C

Fig. 25 - Espectro IR (región hidroxilo) de la 8,9 - Hexadecanodiona (c = 0.243 M , Nujol , e = 1.0 mm) a temp. variable

las bandas a 1680 y 1650 cm^{-1} ; la región OH mostró solo la banda a 3410 cm^{-1} . Al calentar estas soluciones desde la temperatura ambiente hasta los 200 °C, y coincidiendo con la disminución de la intensidad de las bandas a 1680 y 1650 cm^{-1} , disminuyó la banda a 3410 cm^{-1} y apareció otra a 3540 cm^{-1} , cuya intensidad aumentó con la temperatura (fig. 25). El enfriamiento lento de éstas desde los 200 °C, hasta la temperatura ambiente condujo a la disminución progresiva de la intensidad de la banda a 3540 cm^{-1} y un aumento considerable de la banda a 3410 cm^{-1} ; este aumento de intensidad coincidió con el observado en las mismas condiciones en las bandas a 1680 y 1650 cm^{-1} .

Cuando se enfriaron las soluciones durante periodos relativamente largos se obtuvieron espectros idénticos a los de la sustancia inicial.

Los resultados obtenidos en esta región en la 4,5-octanodiona (20) y 8,9-hexadecanodiona (26) se indican en la tabla 28.

TABLA 28

BANDAS ENTRE 3400 Y 3600 cm^{-1} Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DE LA 4,5-OCTANO-

DIONA (20) Y 8,9-HEXADECANODIONA (26)

Producto	Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Cél. (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	Temperatura ambiente (cm^{-1})	Temperatura variable (cm^{-1})
4,5-Octano- diona	Cl_4C	0,44	0,1	--	ambiente-75 ^\circ	3410 (mD)	3410 (mD) 3535 H
"	"	0,044	1	--	"	3410 (mD) 3535 H	3410 (mD) 3535 H
"	"	--	40	--	ambiente	3410 (mD) 3535 (D)	
"	Nujol	0,62	0,1	--	ambiente- -200 ^\circ	3410 (mD)	3410 (mD) 3535 (mD) 3435 H
8,9-Hexade- canodiona	Nujol	0,24	1	--	ambiente- -200 ^\circ	3410 (M) 3480 H	3410 (M) 3540 (mD)
"	"	0,24	1	Disolución calentada previamente a 200 ^\circ C	ambiente- -200 ^\circ	3410 (M)	3410 (M) 3540 (D)

3.2.2.3.- 1,2-Dicetonas aromáticas

Los espectros IR de la mayor parte de las 1,2-dicetonas aromáticas estudiadas mostraron cambios con la temperatura en la región comprendida entre 1750 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} .

Los resultados obtenidos en el estudio de los espectros IR a temperatura variable de esta serie de compuestos se recogen en las tablas 29-34.

Los espectros del bencilo (14) 4,4'-dimetilbencilo (31) 4,4'-diclorobencilo (32), 3,3'-dinitrobencilo (35) 2,4,6-trimetilbencilo (36) y 2,4,4',6-tetrametilbencilo (37) presen-taron, a temperatura generalmente superior a la ambiente, nuevas bandas en el entorno $1750-1720\text{ cm}^{-1}$ atribuibles a un nuevo confórmero de mayor energía rotacional. Los espectros del 4,4'-dimetoxibencilo (33) 4,4'-dinitrobencilo (34) y 2,2',4,4',6,6'-hexametilbencilo (38) no experimentaron cambio alguno, en la región mencionada, en las mismas condiciones.

Los resultados obtenidos pueden resumirse del modo si-guiente:

a) Los espectros IR de soluciones de bencilo (14) en nu-jol y decalina sometidas a un tratamiento térmico previo mostraron, a temperaturas superiores a la ambiente, un doblete a $1735-1745\text{ cm}^{-1}$ y una banda débil a 1720 cm^{-1} . En el curso de la experiencia la intensidad de las bandas a 1745 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} aumentó con la temperatura y este aumento fue acompañado de la disminución simultánea de la banda doble a $1678-1688\text{ cm}^{-1}$. El enfriamiento de las soluciones condujo a la desaparición de las nuevas bandas y a la obtención de un

FRECUENCIAS $\nu_{C=O}$ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DEL BENCILO (14) A TEMPERATURA

VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Cél. (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	$\nu_{C=O}$ Temp. ambiente	$\nu_{C=O}$ Temp. variable
Cl ₄ C	0,17	0,1	--	ambiente-60°	1668, 1678(mF)	1668, 1678 (mF)
"	0,018	1	--	ambiente-70°	1668, 1678(mF)	1668, 1678(mF)
Br ₃ CH	0,18	0,1	48 h. a 90°	ambiente- -140°	1670, 1680(mF)	1670, 1680(mF)
O-dicloro- benceno	0,19	0,1	72 h. a 80°	ambiente- -170°	1675(mF)	1675(mF)
Nujol	0,33	0,1	--	ambiente- -200°	1678, 1688(mF)	1678, 1688(mF)
"	0,33	0,1	17 h. a 90°	ambiente- -200°	1678, 1688(mF)	1678, 1688(mD)
"	0,37	0,1	17 h. a 90°	ambiente- -200°	1678, 1688(mF)	1678, 1688(mD)
Decalina	0,33	0,1	--	ambiente- -190°	1680, 1698(F)	1680, 1698(F)
"	0,33	0,1	7 h. a 90°	ambiente- -190	1680, 1698(F)	1680, 1698(F) 1735, 1745(mD)
"	0,33	0,91	17 h. a 70°	ambiente- -190	1680, 1698(F)	1680, 1698(F) 1735, 1745(mD)
"	0,38	0,1	115 h. a 90°	ambiente- -190°	1680, 1698(F)	1680, 1698(F) 1720 H 1735(mD) 1745(D)

FRECUENCIAS $\nu_{C=O}$ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DEL 4,4'-DIMETILBENCULO (31)

A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Cél. (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	$\nu_{C=O}$ Temp. ambiente	$\nu_{C=O}$ Temp. variable
Cl ₄ C	0,11	0,1	--	ambiente- -170 Ω	1674(F)	1674(F)
C ₂ Cl ₄	0,0098	1	--	ambiente- -110 Ω	1675(mF)	1675(mF)
"	0,12	0,1	--	ambiente- -110 Ω	1675(mF)	1675(mF)
Br ₃ CH	0,21	0,1	96 h. a 70 Ω	ambiente- -140 Ω	1668(mF)	1668(mF)
O-dicloro- benceno	0,43	0,1	110 h. a 95 Ω	ambiente- -100 Ω	1670(mF)	1670(mF)
Nujol	0,4	0,1	--	ambiente- -190 Ω	1675(mF)	1675(mF)
"	0,4	0,1	21 h. a 95 Ω	ambiente- -200 Ω	1675(mF)	1675(mF) 1735(mD) 1745(D)
Decalina	0,4	0,1	--	ambiente- -160 Ω	1675(mF)	1675(mF)
"	0,4	0,1	48 h. a 80 Ω	ambiente- -180 Ω	1675(mF)	1675(mF) 1735(mD) 1745(D)

TABLA 31

FRECUENCIA $\nu_{C=O}$ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DEL 4,4'-DICLOROBENCILO (32)

A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Cél. (mm)	Tratamiento previo	Rango de temperatura	$\nu_{C=O}$ Temp. ambiente	$\nu_{C=O}$ Temp. variable
Cl ₄ C	saturada	1	--	ambiente-70°	1680(F) 1745(mD)	1680(F) 1745(D)
"	0,003	1	--	ambiente- -(15°)	1680(M) 1745(mD)	1680(M)
CHCl ₃	0,041	1	--	ambiente-60°	1678(mF) 1710 a 1740 H	1678(mF) 1710 a 1740 H
C ₂ Cl ₄	0,0035	1	--	ambiente- -100°	1680(F) 1695(M) 1745(mD)	1680(F) 1745(D)
O-dicloro- benceno	0,15	0,1	--	ambiente- -140°	1680(F) 1740(mD)	1680(F) 1740(D)
"	0,15	0,1	72 h. a 70°	ambiente- -130	1680(F) 1740(mD)	1680(F) 1740(D)
Br ₃ CH	0,22	0,1	2 h. a 80°	ambiente- -145°	1675(mF)	1675(mF) 1740 H
S ₂ C	0,0028	1	--	ambiente-58°	1675(D) 1692(D)	1675(D) 1740 (mD) 1692(D)

FRECUENCIAS $\nu_{C=O}$ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DEL 4,4'-DIMETOXIBENCILLO

A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Célula (mm)	Tratamiento previo	Rango de Temperatura	$\nu_{C=O}$ Temperat. ambt.	$\nu_{C=O}$ Tempert. var.
Decalina	0,007	1	--	ambiente-150°	1670(M)	1670(M)
SO(CH ₃) ₂	0,10	0,1	--	ambiente-150°	1667(F)	1667(F)
C ₂ Cl ₄	0,011	1	--	ambiente-108°	1670(mF)	1670(mF)
Cl ₄ C	0,012	1	--	ambiente-70°	1670(mF)	1670(mF)

TABLA 33

FRECUENCIA $\nu_{C=O}$ Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR DEL 3,3'-DINITROBENCILLO

A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Célula (mm)	Tratamiento previo	Rango de Temperatura	$\nu_{C=O}$ Temperat. ambiente	$\nu_{C=O}$ Temperatura variable
Cl ₄ C	0,0095	1	--	ambiente-70°	1685(M)	1685(M)
"	0,003	1	--	ambiente-70°	1685(F)	1685(F)
Br ₃ CH	0,21	0,1	48 h. a 70°	ambiente-120°	1680(mF)	1680(F)
"	0,0083	1	--	ambiente-120°	1680(F)	1680(F)
Cl ₃ CH	0,0081	1	--	ambiente-65°	1685(F)	1685(F)
"	0,0081	1	17 h. a 45°	ambiente-65°	1685(F)	1685(F)
C ₂ Cl ₄	0,008	1	--	ambiente-110°	1682(F)	1682(F)
o-Dicloro-benceno	0,14	0,1	--	ambiente-180°	1680(F)	1680(F)
"	0,14	0,1	17 h. a 90°	ambiente-180°	1680(F)	1680(F)
Decalina	la dispersión sobre los cristales	0,1	--	ambiente-200°	1685(M)	1685, 1745(D) 1755(mD)

FRECUENCIA ν C=O Y CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL ESPECTRO IR (36 μ) A TEMPERATURA VARIABLE

Disolvente	Concentración (mol/l)	Espesor Célula (mm)	Tratamiento previo	Rango de Temperatura	ν C=O Temperat. ambiente	ν C=O Temperat. variable
Cl ₄ C	0,067	0,1	--	ambiente-70 Ω	1675(mF)	1675(mF)
"	0,009	1	--	ambiente-70 Ω	1675(mF)	1675(mF)
"	0,015	1	--	ambiente-70 Ω	1675(mF)	1675(mF)
Cl ₃ H	0,015	1	--	ambiente-70 Ω	1675(mF)	1675(mF)
C ₂ Cl ₄	0,015	1	--	ambiente-110 Ω	1678(mF)	1678(mF)
Decalina	0,073	0,1	48 h. a 80 Ω C	ambiente-180 Ω	1676(M)	1676(M) 1730-1745(H)
"	0,12	0,1	120 h. a 80 Ω	ambiente-150 Ω	1676(M)	1676(M) 1735(M) 1745(D) 1720(M)
Nujol	0,11	0,1	48 h. a 80 Ω	ambiente-180 Ω	1678(F)	1678(M)

(*): 2,4,6-Trimetilbencilo

espectro idéntico al inicial (figs. 26-27).

b) el 4,4'-dimetilbencilo (31) se comportó de forma similar. Los espectros de soluciones en nujol y decalina sometidas a un tratamiento térmico previo, presentaron un doblete a $1730-1740\text{ cm}^{-1}$ y al final del calentamiento predominó la banda a 1740 cm^{-1} haciéndose también visible una pequeña banda a 1720 cm^{-1} que no llegó a resolverse. El enfriamiento de las soluciones trajo consigo la desaparición de las nuevas bandas y la obtención de un espectro idéntico al inicial (figs. 28-29).

c) Los espectros de 4,4'-diclorobencilo (32) en tetracloruro de carbono, tetracloroetileno y o-diclorobenceno, mostraron a temperatura ambiente una nueva banda en la región carbonilo, aparte de la banda principal, en el entorno $1750-1740\text{ cm}^{-1}$, cuya intensidad relativa fue función del disolvente, la concentración y la temperatura. A temperaturas superiores a la ambiente, esta nueva banda aumentó considerablemente a expensas de la banda principal a 1680 cm^{-1} y a temperaturas inferiores llegó a desaparecer (fig. 30).

d) Los espectros del 4,4'-dimetoxibencilo (33) y 4,4'-dinitrobencilo (34) no mostraron variación con la temperatura en ninguna de las condiciones estudiadas (tabla 32). Dispersiones de 3,3'-dinitrobencilo (35) en nujol mostraron una nueva banda en los alrededores de 1750 cm^{-1} , en condiciones muy drásticas (tabla 33) y (fig. 31).

e) El 2,4,6-trimetilbencilo (36) y el 2,4,4',6-tetrametilbencilo (37) en soluciones de nujol y decalina, previamente

100

100

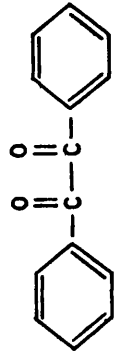
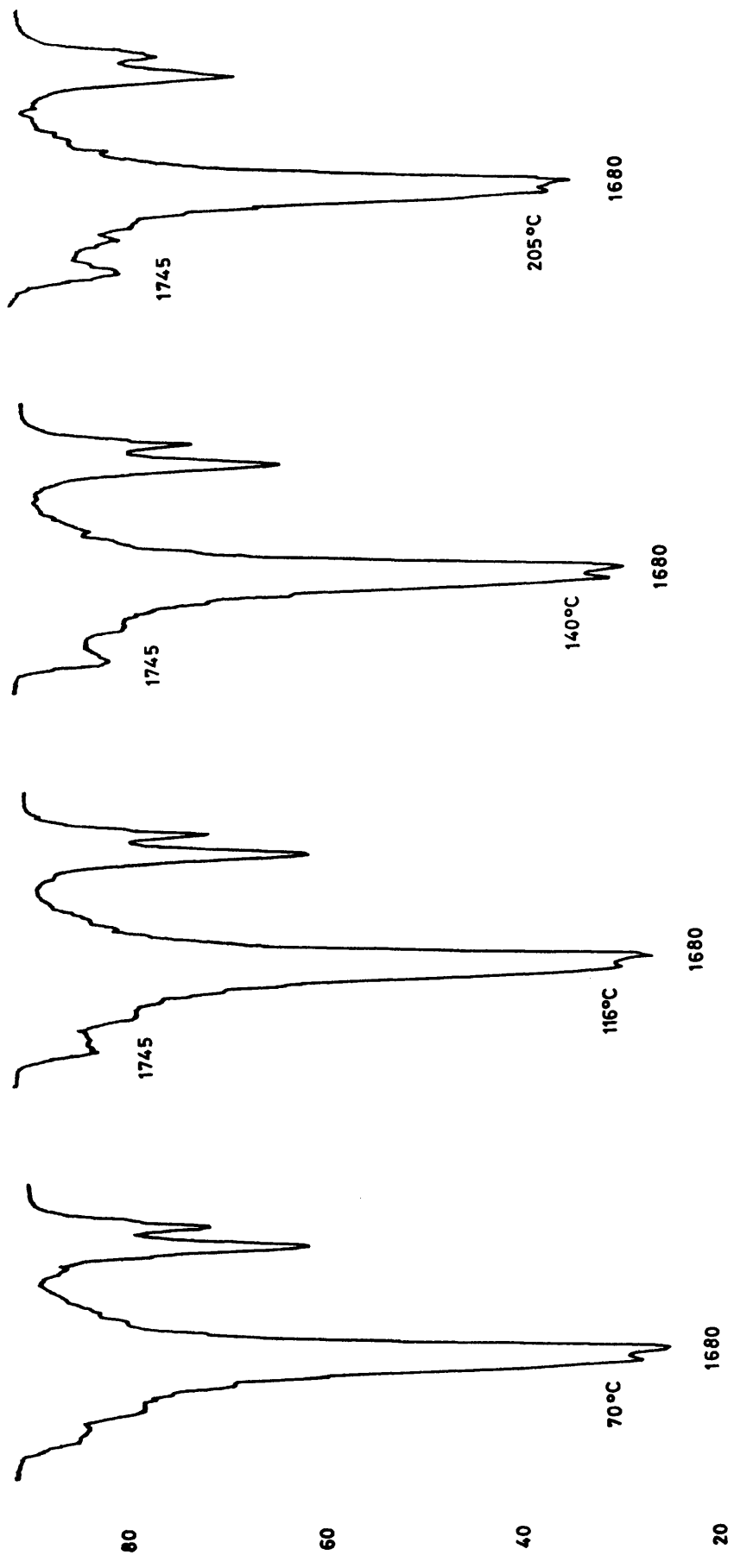


Fig. 26.- Espectro IR (región 1800 - 1500 cm⁻¹) del Benzil (c = 0.38 M, Decalina, e = 0.08 mm.) a temp. variable

0

0

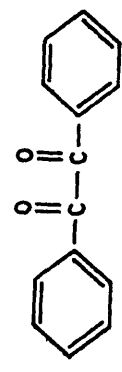
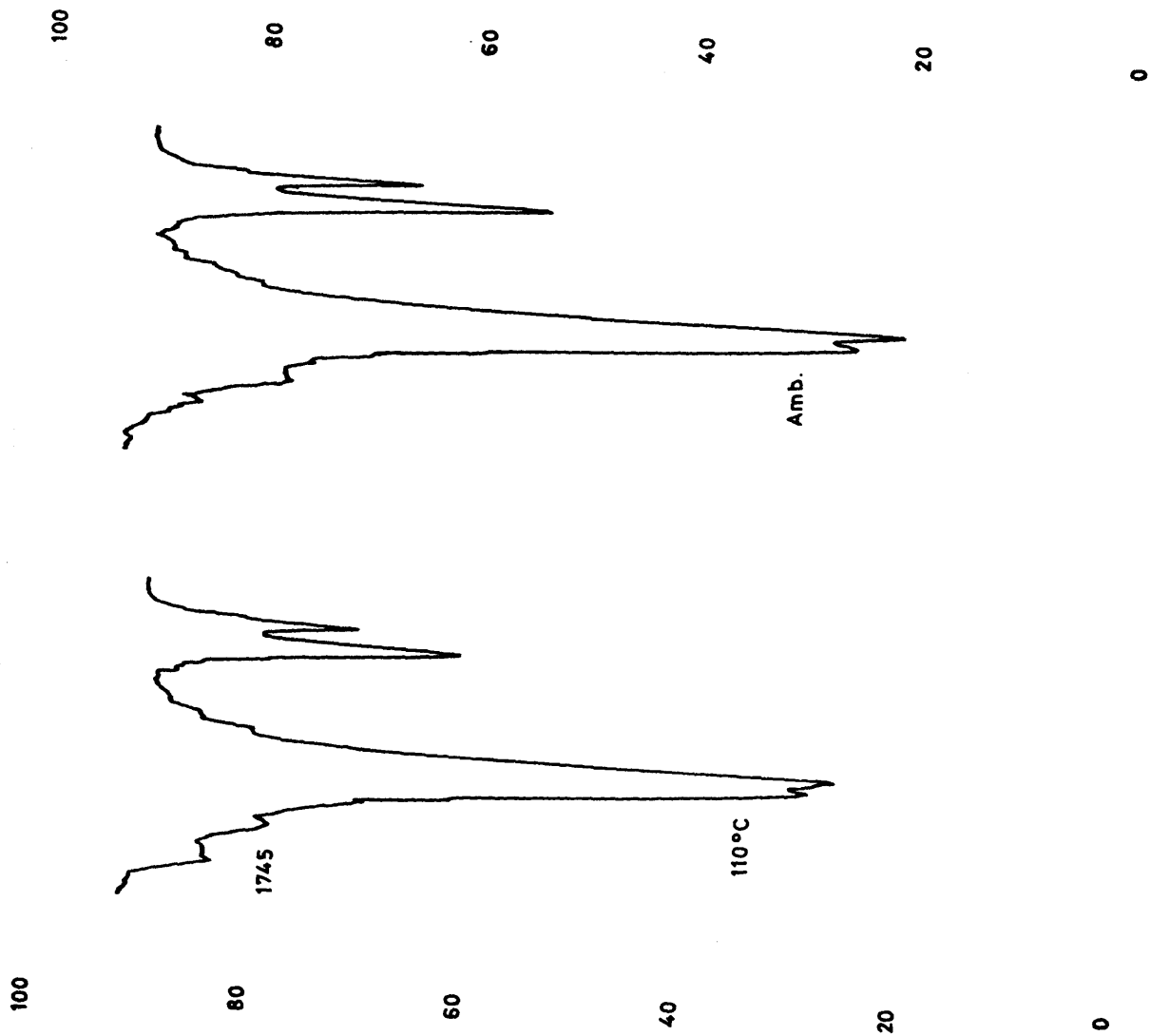


Fig. 27.- Espectro IR (región 1800 -1500 cm^{-1}) del Bencilo ($c = 0.38 \text{ M}$, Decalina, $e = 0.08 \text{ mm.}$) a temp. variable

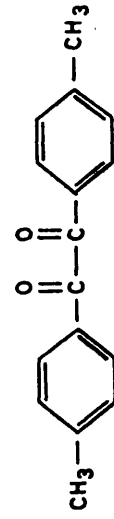
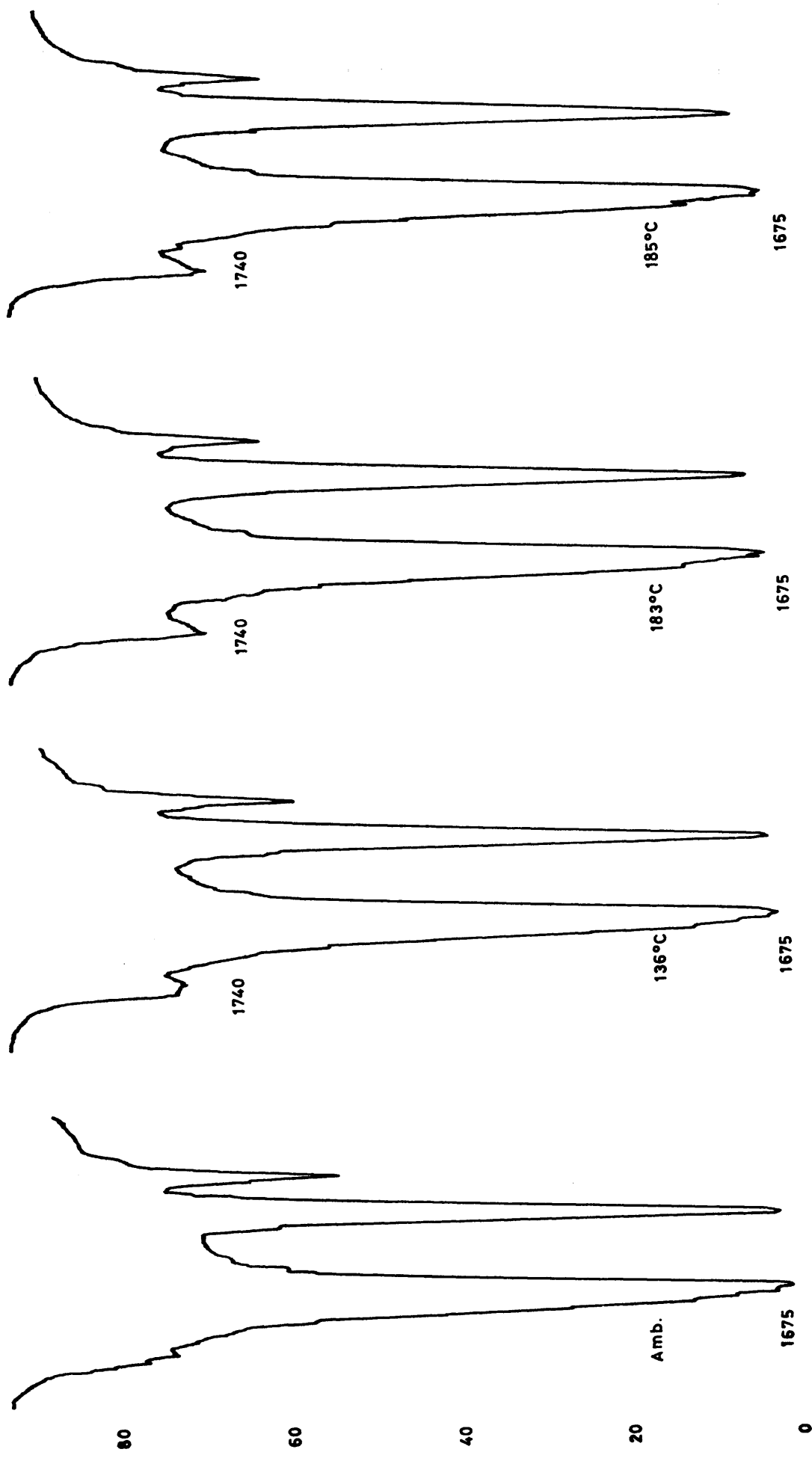


Fig. 28.- Espectro IR (región 1800 - 1500 cm⁻¹) del 4,4'-Dimetilbenzil (c = 0.4 M , Decalina , e = 0.08 mm.) a temp. variable

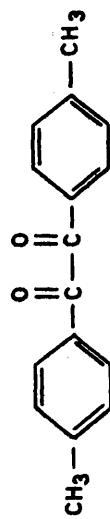
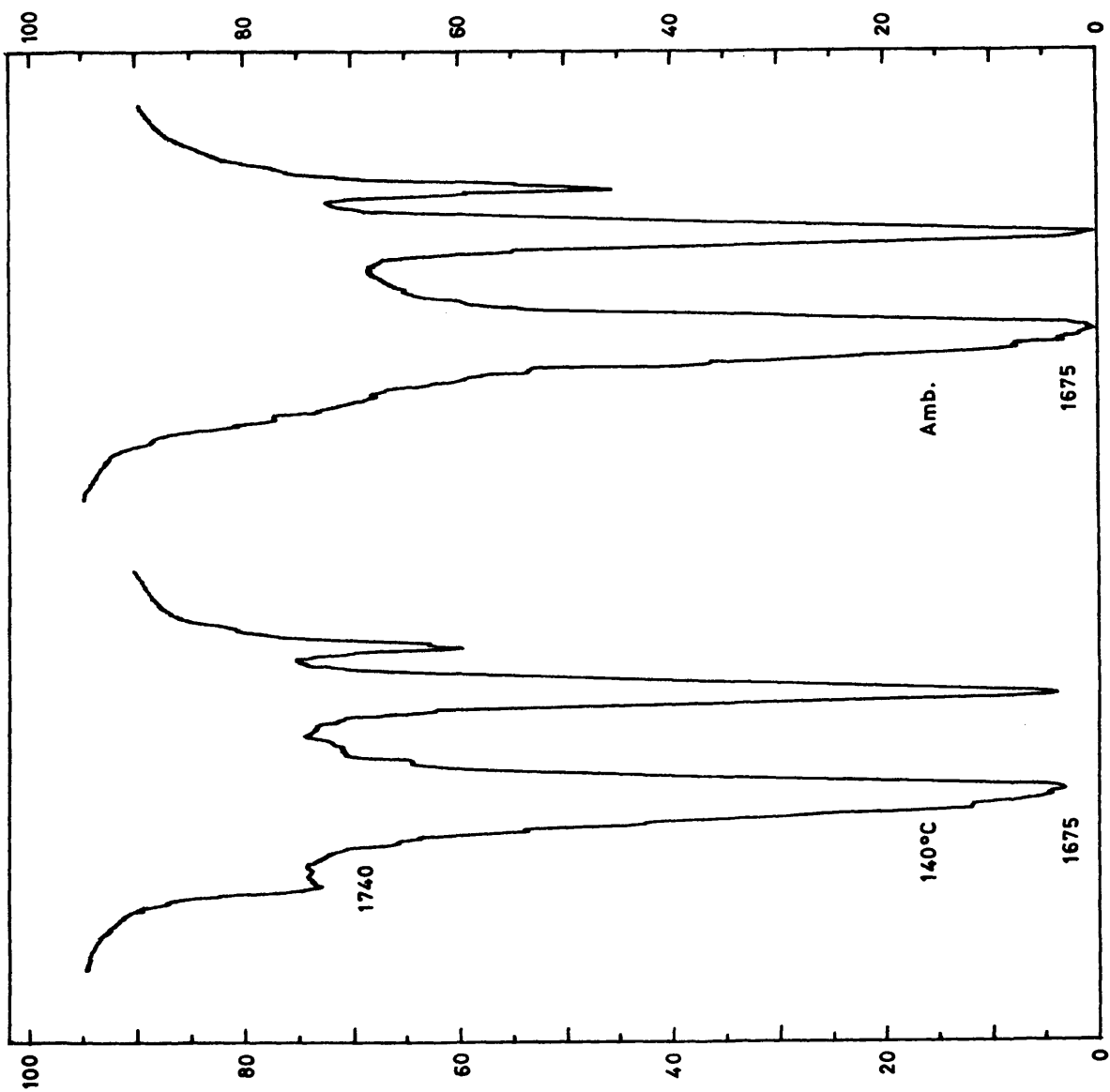


Fig. 29.- Espectro IR (región 1800 - 1500 cm⁻¹) del 4,4'- Dimetilbencilo (c = 0.4 M, Decalina, e = 0.08 mm.) a temp. variable

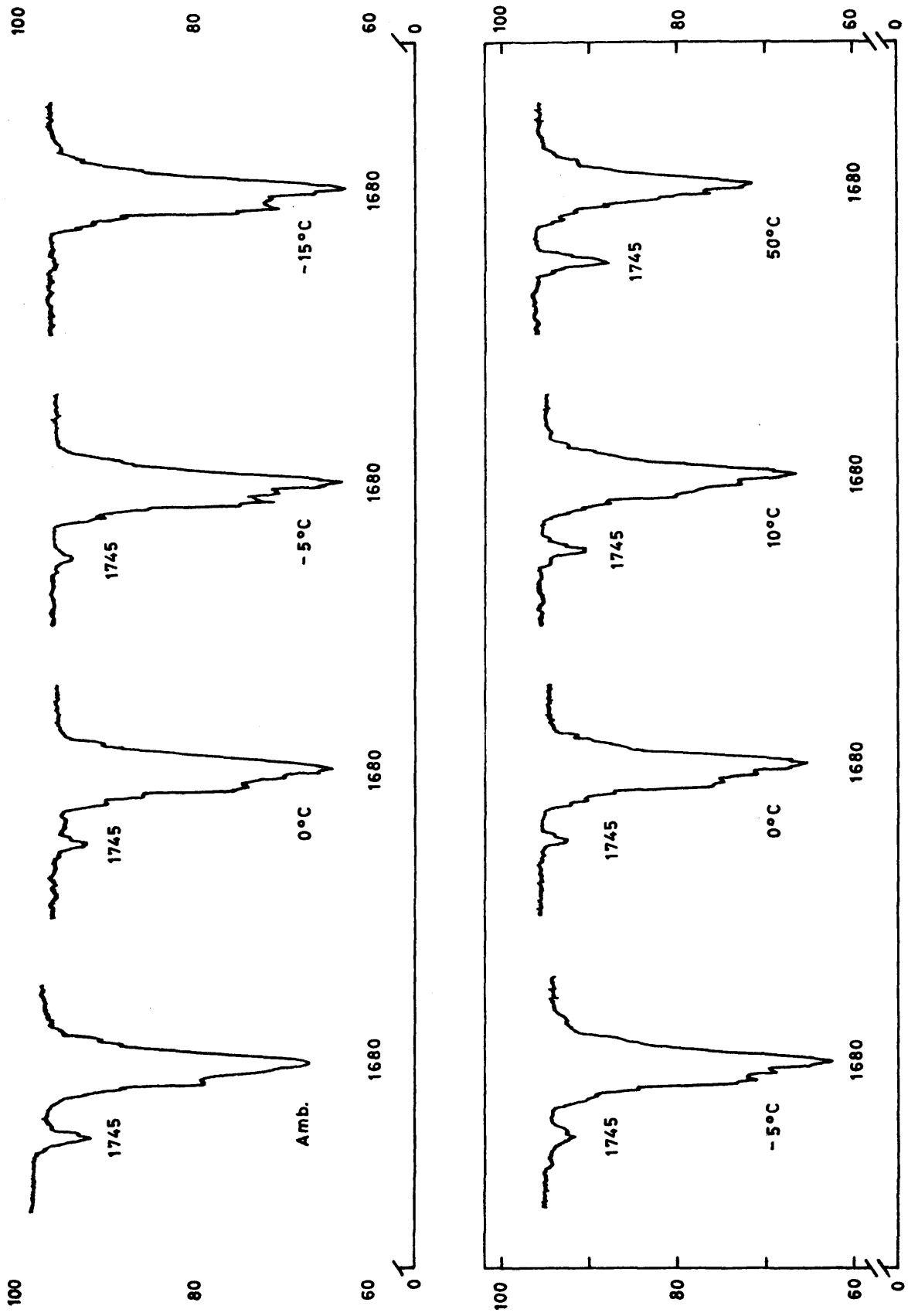


Fig. 30.- Espectro IR (región 1800 - 1600 cm^{-1}) del 4,4'- Diclorobencilo ($c = 0.003 \text{ M}$, Cl_4C , $e = 1.0 \text{ mm.}$) a temp. variable

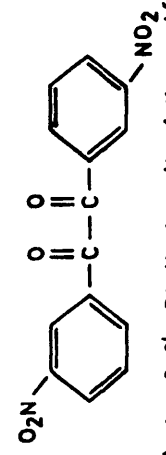
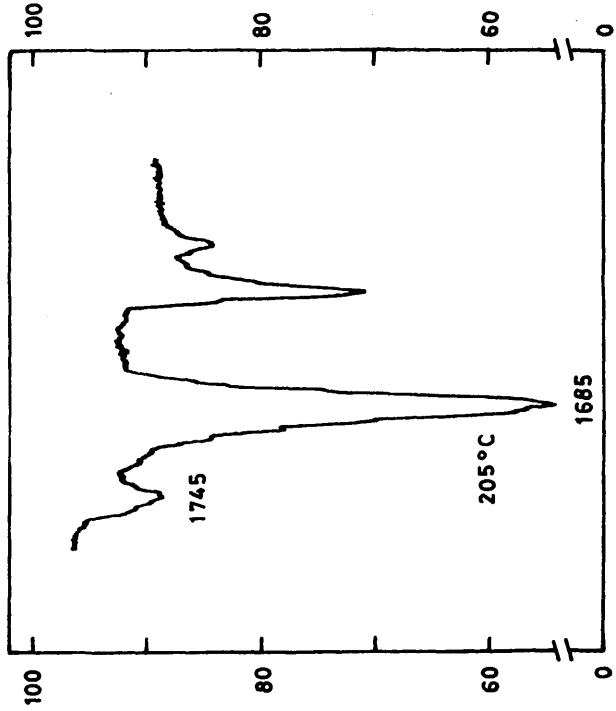
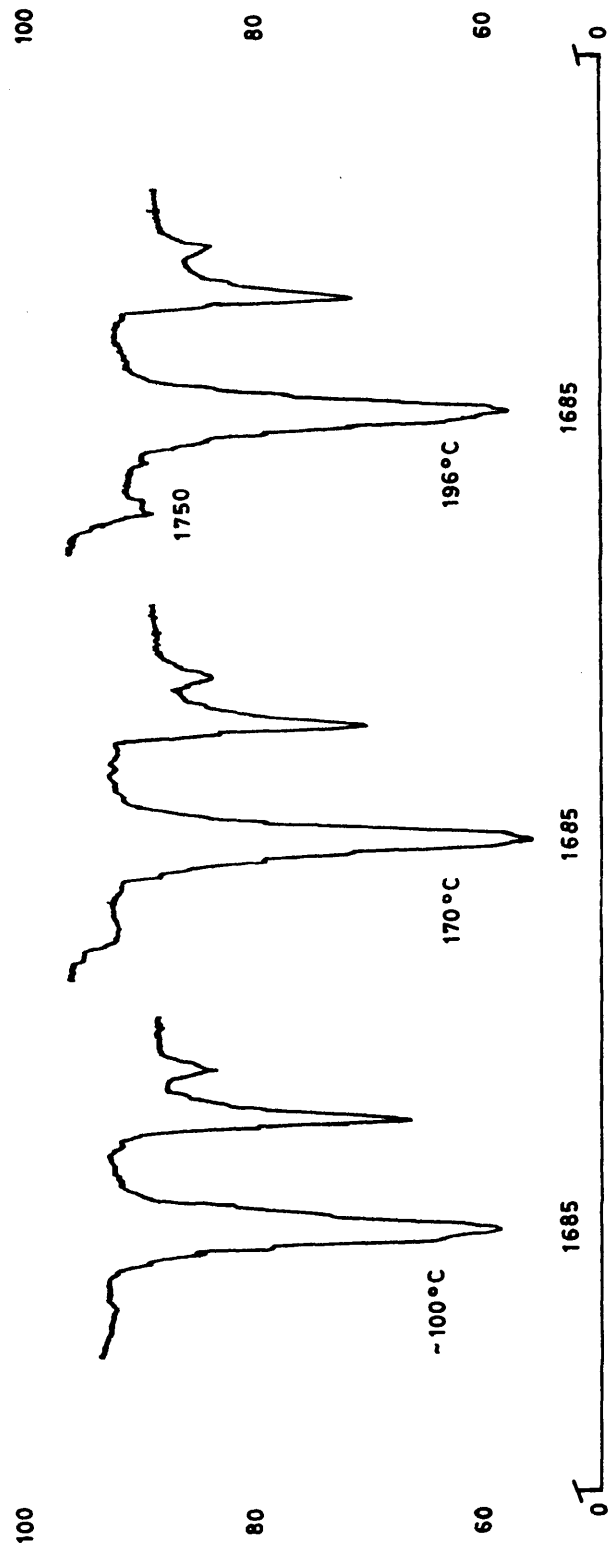


Fig. 31. Espectro IR (región 1800 - 1500 cm⁻¹) de 3,3'-Dinitrobenzofenone (dispersión, Decalina) a temp. variable

te calentadas, mostraron nuevas bandas a 1735 y 1720 cm^{-1} que desaparecieron al enfriar (fig. 32). Los espectros de estas sustancias en tetracloruro de carbono, tetracloroetileno y cloroformo no presentaron variación con la temperatura (tabla 34).

f) El espectro del 2,2',4,4',6,6'-hexametilbencilo (38) no varió con la temperatura en ninguna de las condiciones es tudiadas.

g) Como en las 1,2-dicetonas alifáticas, se calcularon las diferencias de entalpía siempre que se observaron nuevas bandas asignables a la presencia de un nuevo conformero. Los resultados obtenidos se indican en las tablas 35-40.

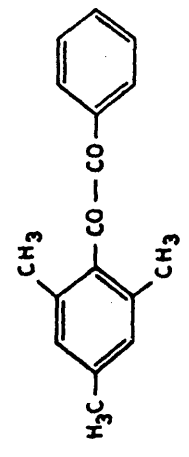
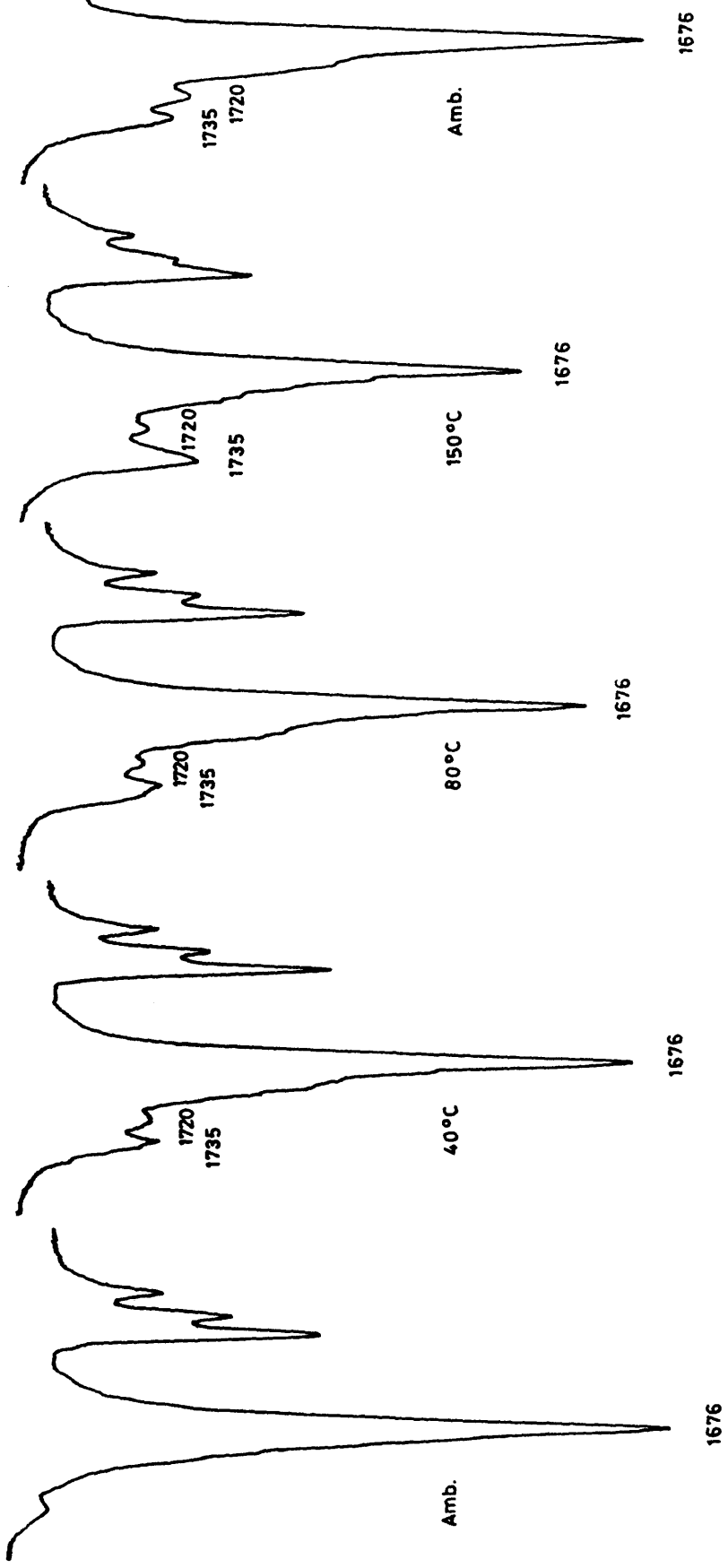


Fig. 32 : Espectro IR (región 1800 - 1500 cm^{-1}) de 2,4,6 - Trimetilbencilo ($c = 0.12 \text{ M}$, Decalina , $e = 0.08 \text{ mm.}$) a temp. variable

TABLA 35

CALCULO DE ΔH EN EL BENCILO (14)

(0,33 M EN NUJOL, CALENTADA 17 HORAS A 90 °C)

T (°K)	1/T	K $\frac{\lg I_0/I_t}{\lg I_0/I_c}$	lg K
407	$2,46 \cdot 10^{-3}$	8,117	0,909
440	$2,27 \cdot 10^{-3}$	6,067	0,783
453	$2,21 \cdot 10^{-3}$	5,368	0,730
461	$2,17 \cdot 10^{-3}$	5,070	0,705
471	$2,12 \cdot 10^{-3}$	4,670	0,669

a = 0,709
b = -0,834
c = 0,9991

$\Delta H = 3,2 \text{ Kcal/mol}$

TABLA 36

CALCULO DE ΔH EN EL BENCILO (14)

(0,33 M EN DECALINA CALENTADA 7 HORAS A 90 °C)

T (°K)	1/T	$\frac{\lg I_0/I_t}{\lg I_0/I_c}$	lg K
436	$2,29 \cdot 10^{-3}$	5,809	0,764
459	$2,18 \cdot 10^{-3}$	4,966	0,696
426	$2,35 \cdot 10^{-3}$	5,316	0,726
445	$2,25 \cdot 10^{-3}$	4,262	0,630
458	$2,18 \cdot 10^{-3}$	3,871	0,588

a = 0,822
b = -1,210
c = 0,993

$\Delta H = 3,8 \text{ Kcal/mol}$

TABLA 37

CALCULO DE ΔH EN 4,4'-DIMETILBENCILO (31)
(0,4 M EN NUJOL, CALENTADA 21 HORAS A 95°C)

T (°K)	1/T	K $\frac{\lg I_o/I_t}{\lg I_o/I_c}$	lg K
386	$2,59 \cdot 10^{-3}$	23,018	1,362
415	$2,41 \cdot 10^{-3}$	19,039	1,280
444	$2,25 \cdot 10^{-3}$	16,030	1,205
454	$2,20 \cdot 10^{-3}$	15,145	1,180
473	$2,11 \cdot 10^{-3}$	14,545	1,163

a = 0,432

b = 0,239

c = 0,995

$\Delta H = 2,0 \text{ Kcal/mol}$

TABLA 38

CALCULO DE ΔH EN 4,4'-DIMETILBENCILO (31)
(0,4 M EN DECALINA, CALENTADA 48 HORAS A 80°C)

T (°K)	1/T	K $\frac{\lg I_o/I_t}{\lg I_o/I_c}$	lg K
426	$2,35 \cdot 10^{-3}$	14,640	1,166
440	$2,27 \cdot 10^{-3}$	13,492	1,130
456	$2,19 \cdot 10^{-3}$	12,256	1,088
458	$2,18 \cdot 10^{-3}$	11,658	1,067

a = 0,549

b = -0,121

c = 0,99

$\Delta H = 2,5 \text{ Kcal/mol}$

TABLA 39

CALCULO DE ΔH EN 4,4'-DICLOROBENCENO 0,0035 M

EN TETRACLOROETILENO

T (°K)	$1/T$	$K \frac{\lg I_o/I_t}{\lg I_o/I_c}$	$\lg K$
293	$3,41 \cdot 10^{-4}$	8,046	0,906
338	$2,96 \cdot 10^{-4}$	3,173	0,502
356	$2,81 \cdot 10^{-4}$	2,620	0,418
365	$2,74 \cdot 10^{-4}$	2,539	0,405
376	$2,66 \cdot 10^{-4}$	2,334	0,368

$a = 0,735$

$b = 1,622$

$C_c = 0,99$

$\Delta H = 3,4 \text{ Kcal/mol}$

TABLA 40

EXPERIENCIA DE (32) 0,15 M EN O-DICLOROBENCENO

T (°K)	$1/T$	$K \frac{\lg I_o/I_t}{\lg I_o/I_c}$	$\lg K$
337	$2,97 \cdot 10^{-4}$	9,345	0,971
378	$2,65 \cdot 10^{-4}$	6,427	0,808
398	$2,51 \cdot 10^{-4}$	5,606	0,749
418	$2,39 \cdot 10^{-4}$	5,630	0,729

$a = 0,433$

$b = -0,325$

$C_c = 0,99$

$\Delta H = 2,0 \text{ Kcal/mol}$

4. D I S C U S I O N

4. DISCUSION

Del estudio realizado en las dos series de 1,2-dicetonas (4,19-30) y (31-38) se deducen conclusiones de interés en relación con la conformación de estas sustancias en diferentes condiciones.

Los métodos empleados en esta tesis, han sido de muy diferente utilidad: la espectroscopía de RMN y la espectrometría de masas no aportan suficiente información en relación con el estudio propuesto (*), la espectroscopía UV-visible permite clasificar las 1,2-dicetonas en grandes grupos de acuerdo con el ángulo de torsión intercarbonílico; la espectroscopía IR a temperatura variable y la aplicación de los métodos de cálculo de separación de posibles bandas componentes a las bandas C=O experimentales asimétricas son, a nuestro entender, las técnicas verdaderamente eficaces en el estudio realizado que han permitido la detección de los diferentes isómeros rotacionales y aportado importantes datos sobre su naturaleza.

El hecho de que la espectroscopía de RMN no hay sido un método adecuado en el estudio realizado, cuando en general,

(*) Los datos obtenidos por ambos métodos físicos se han utilizado solo como medios de identificación y caracterización y aparecen reseñados en la PARTE EXPERIMENTAL como una característica más de las sustancias.

es uno de los más utilizados actualmente en la determinación de la conformación de moléculas orgánicas, no es sorprendente, debido a que, en las dos series de dicetonas estudiadas, los confórmeros "transoides" están muy favorecidos y la proporción de los otros confórmeros presentes en determinadas condiciones, está muy por debajo del límite de detección de este tipo de espectroscopía (*).

De acuerdo con lo expuesto, son los resultados obtenidos en el estudio de las dos series de dicetonas por espectroscopía UV e IR, los que se van a describir en las páginas que siguen. Como, obviamente, ninguno de los dos métodos permite la determinación exacta del ángulo de torsión intercarbonílico, se utilizan, los términos transoide o cuasi-trans y cisoide o no-trans, para designar las formas en que el ángulo diédrico intercarbonílico está más próximo a los 180° del confórmero s-trans o a los 0° del confórmero s-cis, en las 1,2-dicetonas alifáticas; en las 1,2-dicetonas aromáticas, dada la conformación preferida del bencilo (14) determinada previamente (ángulo diédrico de 90°), las denominaciones anteriores no tienen mayor sentido por lo que se emplean simplemente los términos de confórmero más estable y confórmero menos estable para designar las formas de menor y mayor energía respectivamente.

(*) . Agradecemos al Prof. Dr. L. Castedo y al Dr. J. Font de las Universidades de Bilbao y Autónoma de Barcelona, respectivamente, la determinación de los espectros de RMN a temperatura variable.

Los resultados descritos en los dos capítulos precedentes pueden esquematizarse como sigue:

1º.- Los espectros UV de las 1,2-dicetonas alifáticas de cadena normal (4,19,20, 22, 23, 25-30) presentan máximos entre 420 y 435 nm que, de acuerdo con la bibliografía³⁰, indican la presencia de un ángulo diédrico intercarbonílico, próximo a los 180º.

2º.- El espectro UV de la 1,2-dicetona alifática 1,1,1,4,4,4-hexametil 2,3-butanodiona (24) ramificada, presenta máximos a longitudes de onda más bajas, lo que puede interpretarse en términos de una ligera disminución del ángulo de torsión intercarbonílico.

3º.- Los espectros IR de las 1,2-dicetonas alifáticas muestran, en general, una asimetría o ligero desdoblamiento en la banda carbonilo. Este desdoblamiento puede deberse a la presencia, de las dos bandas correspondientes a las vibraciones de tensión, simétrica y antisimétrica de los dos grupos carbonilo, ambas activas si la molécula tiene una conformación no plana, superpuestas.

La aplicación de un programa de cálculo para la separación de ambas bandas conduce a resultados en buena concordancia con los experimentales.

4º.- Las dicetonas alifáticas, a temperaturas superiores a la ambiente presentan en sus espectros IR bandas asignables a la presencia de otro conformero.

5º.- Los espectros UV de las 1,2-dicetonas aromáticas presentan máximos entre 375 y 495 nm, según la naturaleza del sus

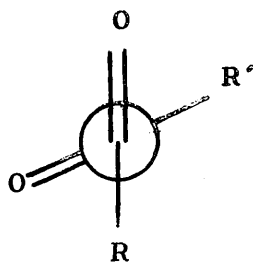
tituyente, que indican ángulos intercarbonílicos comprendidos entre 90 y 180°.

6°.- El espectro IR de las 1,2-dicetonas presenta una clara simetría en la banda carbonilo debido, como en el caso de las sustancias alifáticas, a las dos vibraciones de valencia de los grupos C=O en una conformación no plana.

7°.- Los espectros IR de las 1,2-dicetonas aromáticas a temperaturas superiores a la ambiente, muestran nuevas bandas asignables a la presencia de otro conformero.

4.1.- 1,2-Dicetonas alifáticas

Si se considera la representación de Newman de las 1,2-dicetonas alifáticas (59) es fácil observar que la estabilidad de un conformero dado, debe depender de varios factores: la energía de interacción entre los dos grupos alquilo, la repulsión dipolar entre los dos grupos carbonilo y la energía de resonancia, tenderán a mantener el ángulo de torsión



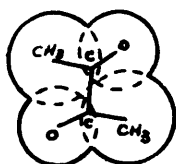
(59)

intercarbonílico a un valor de 180°; por otra parte, las energías de interacción entre cada oxígeno carbonílico y

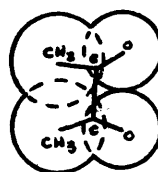
las agrupaciones metílicas R y R' se opondrán a la conformación s-trans. Naturalmente, una conformación será estable cuando la suma global de estas energías de interacción sea mínima.

En general, en todas las 1,2-dicetonas alifáticas estudiadas, la energía de interacción entre R y R' y la repulsión dipolar entre los dos grupos carbonilo son los factores de mayor influencia en la conformación de la molécula y por tanto, es lógico esperar para ellas, conformaciones preferidas del tipo trans. La contribución de energía de interacción entre R y R' y cada oxígeno carbonílico, determinará, sin embargo, la desviación de la planaridad que presenta la geometría total de la molécula que, siendo fundamentalmente de tipo transoide, tendrá un ángulo de torsión intercarbonílico más o menos próximo a los 180° de acuerdo con el volumen o la ramificación de los sustituyentes R y R'.

Los cálculos aproximados realizados por Miyazawa¹¹ para los conformeros s-trans y s-cis planos del diacetilo, muestran que para el conformero s-trans plano (4) existe una pequeña superposición de los semidiámetros de van der Waals del grupo metilo y el átomo del oxígeno (60); esta superposición es, por supuesto, mucho menor que la superposición de los semidiámetros de van der Waals de los grupos metilo (61) en el conformero s-cis (4-b). Teóricamente, al menos, la molécula puede adoptar una conformación s-trans no plana en la que, balanceando ambas interacciones, su



(60)



(61)

energía se minimice y la inspección de los modelos moleculares a escala indica que tal disposición espacial es posible. La adopción de esta conformación transoide no plana por parte de la molécula lleva consigo, ciertamente, la pérdida de conjugación, al menos parcial, entre los dos grupos carbonilo y una consiguiente desestabilización, pero esta debe ser muy pequeña, ya que la conjugación entre los dos carbonilos vecinos no es en sustancias de este tipo, un factor decisivo en la determinación de la conformación.

Las consideraciones precedentes, está fuertemente apoyadas por los resultados experimentales obtenidos por Le Fevre en la medida del momento dipolar del diacetilo (4) en solución de benceno y tetracloruro de carbono, que indican la existencia en la molécula de un ángulo azimutal de 160° .

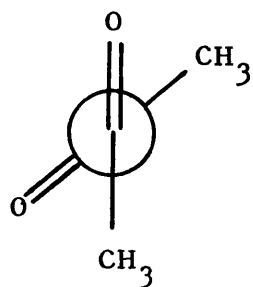
El hecho de que en los trabajos sobre IR y Raman del diacetilo (todos anteriores a la publicación de Le Fevre), se haya deducido repetidamente una conformación s-trans plana (simetría C_{2h}) puede deberse, sencillamente, a que los

autores no hayan considerado, con la debida atención, la posibilidad de una conformación no plana próxima a la s-trans. Noack y Jones¹⁴, tras un estudio cuidadoso de los espectros IR y Raman del diacetilo, han llegado a la conclusión de que la conformación de la molécula es s-trans plana, basándose, fundamentalmente, en la presencia de una banda única en la región C=O, la alternancia encontrada en los espectros IR y Raman y la posibilidad de asignar las vibraciones débiles en el espectro IR como combinaciones de una vibración Raman y una vibración IR fundamental. Estos hechos, aunque aparentemente aceptables a la vista de los espectros, son discutibles:

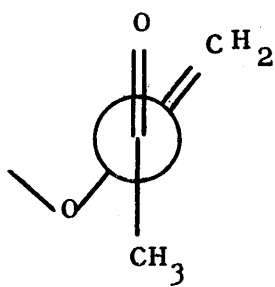
En primer lugar, la banda carbonilo, aunque única aparece en muchos casos ligeramente desdoblada o asimétrica^{12,13}. En estado vapor, la banda carbonilo del diacetilo es un claro doblete a 1722-1733 cm^{-1} (fig. 5); y en los espectros del líquido (fig. 1) y disoluciones en algunos disolventes es también apreciable un ligero desdoblamiento. Por otra parte, la alternancia IR-Raman encontrada en los espectros y la asignación de las bandas débiles, son discutibles a la vista de las tablas publicadas por los mismos autores¹⁴. Como ejemplo, una de estas bandas, la que aparece a 3540 cm^{-1} (ver pág. 63) aumenta con la dilución, lo que indica que la asignación hecha previamente no es totalmente correcta y que parece más aceptable admitir que tal banda es asignable, al menos parcialmente, a una vibración $\nu_{\text{O-H}}$ de una forma enólica de la dicetona.

El espectro IR del diacetilo (4) puede, pues, interpretarse considerando que la molécula posee la conformación no plana previamente asignada¹⁸, en el trabajo de momentos dipolares. La aplicación por nuestra parte del programa de cálculo de ajuste de bandas a envolventes en IR, en este caso (ver figs. 8 y 9) trata de encontrar las dos bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos carbonilo teóricamente activas en la citada conformación. Aunque el programa aporta una solución puramente matemática los resultados obtenidos considerando que la banda experimental envuelve las dos vibraciones buscadas, son compatibles con la conformación no plana y el ajuste conseguido es aceptable.

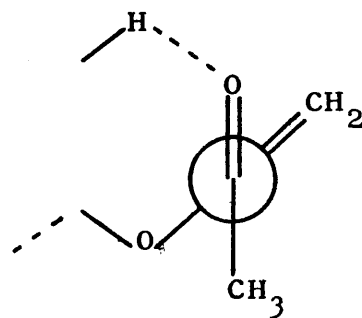
Según todo lo anterior, los espectros UV y los espectros IR del diacetilo líquido y en solución, pueden interpretarse, considerando que la molécula en condiciones normales existe exclusivamente, dentro de los límites de detección de estos métodos, en una conformación cuasi-trans no plana con un ángulo de torsión intercarbonílico próximo a los 160° (62). Una pequeña proporción de la sustancia, se encuentra enolizada en estas condiciones y el espectro IR muestra absorciones a 3540 cm⁻¹ asignables a la forma enólica libre (63) y ligada intermolecularmente (64). La tendencia a la enolización es muy baja en este compuesto y prácticamente despreciable en comparación con las β-dicetonas.



(62)

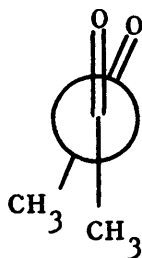


(63)

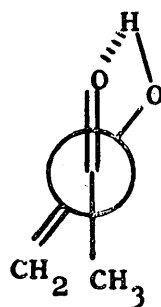


(64)

En ningún caso ha sido posible detectar, en estas condi
ciones la presencia de otros confórmeros (65) (66) distin
tos del cuasi-trans (63). A este respecto nuestros resulta-
dos no coinciden con los publicados por Sterk²⁸ que trabajan
do en IR con células de espesor suficientemente grande, ha
encontrado en el espectro del líquido bandas asignables a
otro confórmero, probablemente cuasi-cis (65).



(65)



(66)

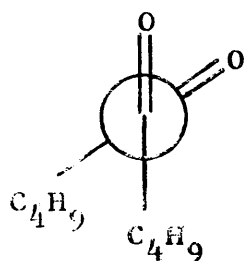
En fase vapor, a temperatura ambiente, la presencia de
 una nueva banda a 1770 cm^{-1} no puede asignarse de forma ine
quívoca a una conformación similar a (65).

En las 1,2-dicetonas alifáticas donde R y R' son grupos n-alquilo los espectros UV indican que el ángulo diédrico intercarbonílico es, aproximadamente, del mismo orden que en el diacetilo.

En estos compuestos, las energías de interacción entre los grupos alquilo y entre estos y los oxígenos carbonílicos deben ser mayores que en el diacetilo, manteniéndose del mismo orden la repulsión dipolar entre los grupos carbonílicos y la energía de resonancia. La mayor interacción entre los grupos alquilo tenderá a favorecer una conformación más próxima a la s-trans que en el diacetilo, mientras el aumento de la energía de interacción entre cada grupo alquilo y cada oxigeno carbonílico debe tender a desviar la molécula de la planaridad más que en el caso del diacetilo. Este segundo efecto parece que, en principio debe predominar y podría esperarse que, en estos casos, los ángulos de torsión intercarbonílicos sean menores que en el caso del diacetilo.

De acuerdo con esta hipótesis, la banda carbonilo en los espectros IR de esta serie de dicetonas en solución es bastante más asimétrica que en el caso del diacetilo (fig. 7), lo que de acuerdo con los argumentos empleados anteriormente, puede indicar que los grupos carbonilos vecinos en estas moléculas se encuentran más lejos de la planaridad que en el primer miembro de la serie. La aplicación del citado programa de cálculo a algunas de estas dicetonas ha conducido a bandas envolventes en excelente concordancia con las experimentales.

En la 4,5-octanodiona (20) el programa sitúa las bandas componentes principales, correspondientes a las vibraciones de valencia antisimétrica y simétrica de los dos grupos carbonilo, a 1716,7 y 1714,3 cm^{-1} , siendo la vibración a frecuencia más alta la de mayor intensidad (fig. 8). La forma de la banda suma, ajusta mejor con la experimental si se consideran otras dos bandas de pequeña intensidad a 1756,8 y 1735,2 cm^{-1} , asignables por su posición a un conformero no-trans (67).



(67)

En la 8,9-hexadecanodiona (26) con grupos n-heptilo bastante voluminosos, el programa ajusta, considerando los dos máximos a 1713,8 y 1710,4 cm^{-1} , siendo también en este caso la banda a frecuencia más alta la de mayor intensidad. La forma de la banda envolvente aquí, coincide exactamente con la de la banda experimental sin considerar más vibraciones que un armónico de pequeña intensidad a 1700 cm^{-1} (fig. 11).

En la dicetona asimétrica 2,3-decanodiona (23) los dos máximos se sitúan a 1716,4 y 1711,7 cm^{-1} , correspondiendo también la mayor intensidad a la banda a 1716,4 cm^{-1} y la forma de la envolvente ajusta mejor con la banda experimental, si se toman en consideración dos pequeñas bandas a 1756,4 y 1722,5

cm^{-1} , asignables, como en el caso de la 4,5-octanodiona (20) a la presencia de una pequeña proporción de un conformero no-trans (fig. 9).

Como se decía al comentar los resultados obtenidos al aplicar el método de cálculo a la banda carbonilo del diacetilo (pág. 158), aunque el programa aporta una solución puramente matemática, estos resultados apoyan la hipótesis de la no planaridad de las 1,2-dicetonas alifáticas, fundamentada en consideraciones teóricas, en los resultados obtenidos.

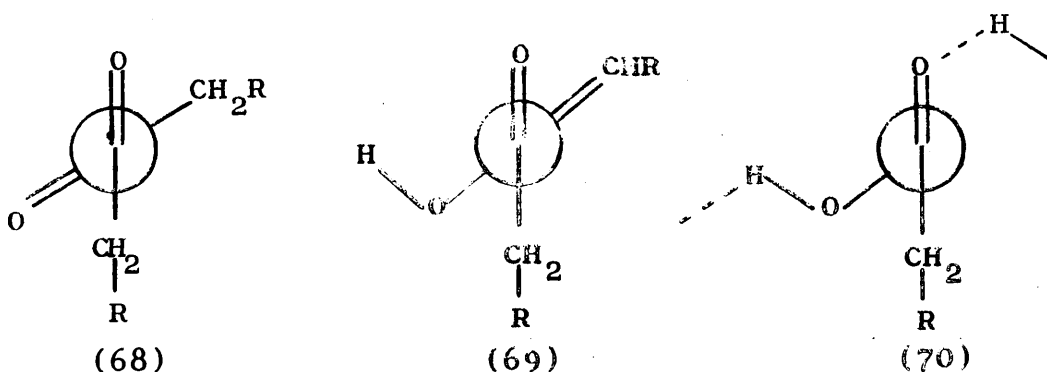
En todos los casos, los resultados, concuerdan con lo que en principio sería lógico esperar: la banda que aparece a frecuencia más alta es más intensa y puede asignarse a la vibración de valencia antisimétrica.

Los resultados obtenidos presentan además otro punto de interés: en este tipo de dicetonas, ascendiendo en la serie hasta agrupaciones metilénicas, del volumen aproximado del n-heptilo, la forma de la banda carbonilo puede explicarse más fácilmente si se admite la existencia de una pequeña proporción de un conformero no-trans (casos de la 4,5-octanodiona y 2,3-decanodiona).

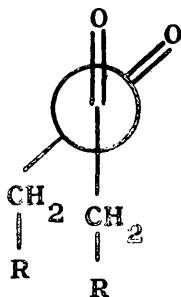
En el caso de las 1,2-dicetonas de cadena ramificada, por ejemplo la 1,1,1,4,4,4-hexametil 2,3-butanodiona (24), la aplicación del programa conduce también a resultados concordantes: la banda carbonilo puede desdoblarse en las dos vibraciones de valencia, antisimétrica a $1703,3 \text{ cm}^{-1}$ y simétrica a $1702,2 \text{ cm}^{-1}$ y el ajuste es aceptable si se conside-

ra la existencia de un armónico a 1690 cm^{-1} (fig. 10).

Estas observaciones, juntamente con el estudio de las bandas en la región $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, en el espectro IR de las 1,2-dicetonas de cadena normal, y la dependencia de su intensidad con la dilución, permiten concluir que estas dicetonas en solución y a temperatura ambiente existen casi exclusivamente en una conformación cuasi-trans no plana (68) que, se encuentra enolizada en una pequeña proporción existiendo en las condiciones experimentales estudiadas las formas enólicas libres (69) y ligada intermolecularmente (70).

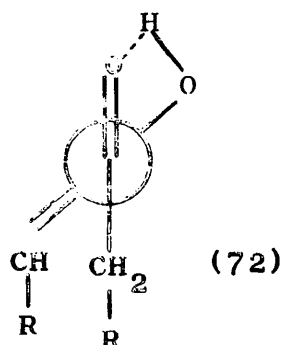


A temperatura superior a la ambiente, las nuevas bandas débiles que aparecen a 1760 y 1740 cm^{-1} , se asignan a las vibraciones de valencia antisimétrica y simétrica de los grupos carbonilo de un conformero n-trans (71). La formación de este isó-



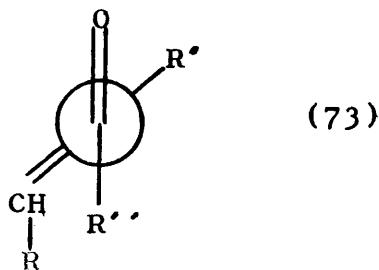
mero rotacional se consigue, en la mayoría de los casos, cuan-

do la molécula se activa previamente por medio de un tratamiento térmico prolongado. La sola consideración de la geometría de (71) indica su inestabilidad. En un conformero como (71) la interacción estérica entre los grupos metilénicos y la interacción dipolo-dipolo entre los grupos carbonilo, provocan una desestabilización del orden de 2-3,5 Kcal/mol según nuestros cálculos aproximados de diferencia de entalpía con respecto al conformero cuasi-trans (68); por esta razón, este conformero no-trans se enoliza, reduciendo, en parte, la diferencia de energía que favorece a (68), con la



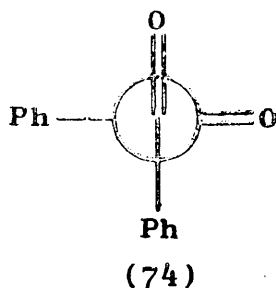
formación del enlace de hidrógeno intramolecular (72).

La presencia de (72) se pone claramente de manifiesto en el espectro IR por la aparición de las bandas a 1680 (C=O) y 1650 cm^{-1} (C=C) en la región de doble enlace y por el aumento de la intensidad de la banda a 3410 cm^{-1} (O-H). Las características espectrales de (72) se asemejan en estas regiones, con las de una cetona α, β -no saturada en conformación s-trans (73).



4.2.- 1,2-dicetonas aromáticas

Como en el caso de las 1,2-dicetonas alifáticas, la proyección de Newman de la serie aromática (74) hace evidentes ciertas consideraciones sobre su conformación. La geometría



de un conformero dado, en esta serie, dependerá también de varios factores: al igual que en los compuestos alifáticos, la interacción dipolar entre los grupos carbonilo, la repulsión estérica entre los anillos aromáticos y la conjugación entre los dos grupos carbonilo tenderán a mantener el ángulo de torsión intercarbonílico lo más próximo posible a los 180°, mientras la interacción entre los grupos fenilos y los oxígenos carbonílicos contribuirán a disminuir el citado ángulo diédrico. Sin embargo, un factor de gran importan

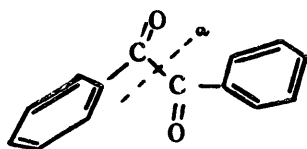
cia, ausente en las 1,2-dicetonas alifáticas y primordial en esta serie es la conjugación entre los anillos aromáticos y cada grupo C=O. Este factor es probablemente, el de mayor contribución a la conformación de la molécula y es razonable afirmar que ésta tenderá a adoptar un ángulo azimutal intercarbonílico tal que, manteniéndose cada anillo aromático en el mismo plano del carbonilo adyacente, la suma de las energías de interacción, anteriormente citadas, se haga mínima según la bibliografía y de acuerdo con estas consideraciones, la conformación del bencilo, tanto en estado sólido como en disolución ^{18,21-23,26} no es plana, sino que las dos unidades benzoilicas se encuentran en planos diferentes que forman entre sí un ángulo de 90°, aproximadamente.

En bencilos sustituidos, los resultados obtenidos por Leonard y col. ^{26,27} en el estudio de los espectros UV son de gran interés:

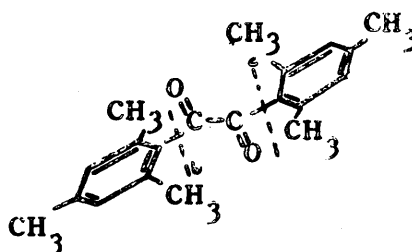
Los espectros de bencilos p-sustituidos presentan máximos intensos a longitudes de onda próximas a la de los correspondientes benzaldehidos asociados al sistema fenilo-carbonilo y máximos, a mayor longitud de onda, asignados al sistema dicarbonílico, que indican la existencia de estas sustancias en una conformación próxima a la del bencilo. En bencilos 2,2',6,6'-tetrasustituidos, en los que la sustitución de las cuatro posiciones orto lleva consigo un impedimento estérico a la planaridad (impedimento estérico a la resonancia) de cada anillo aromático con el grupo carbonilo adyacente principal factor determinante de la conformación de la molécula, las causas que

determinan la conformación son, fundamentalmente las apuntadas para las 1,2-dicetonas alifáticas; de acuerdo con esto, los espectros UV de estos derivados del bencilo sugieren ángulos de torsión intercarbonílicos próximos a los 180°. En otras palabras, en contraste con el bencilo y los bencilos p-sustituídos, en los que la no planaridad de la molécula se alcanza por giro alrededor del enlace "a" (75), en la molécula del 2,2',4,4',6,6'-hexametilbencilo (38), la desviación de la planaridad se consigue por giro alrededor de "b" y "c" (76) y el sistema dicarbonílico puede, en este caso ser coplanar o al menos estar tan cerca de la planaridad como la interacción entre cada anillo aromático y cada oxígeno carbonílico lo permita.

Los espectros IR de la serie de 1,2-dicetonas aromáticas estudiadas por nosotros están de acuerdo con los resultados UV. El desdoblamiento de la banda carbonilo en el caso del ben



(75)



(76)

cilo (14) y, en general, la forma de la banda en las otras dicetonas (fig. 12) pueden atribuirse como en las 1,2-dicetonas alifáticas, a la no planaridad de los grupos carbonilo.

En estos casos, sin embargo, la asimetría de la banda es más clara que en la serie alifática y la aplicación del modelo de Pitha y Jones⁵⁷, conduce también a resultados en excelente concordancia con los experimentales (figs. 13-18). En el caso del bencilo el programa ajusta las dos bandas principales correspondientes a las dos vibraciones de tensión de los grupos C=O a 1686,5 y 1675,6 cm^{-1} y la curva envolvente se asemeja más a la experimental si se considera un armónico a 1673,9 cm^{-1} . En el pp'-dimetilbencilo (31) el ajuste se consigue con dos bandas a 1683,4 y 1672,7 cm^{-1} y un armónico de pequeña intensidad a 1643,9 cm^{-1} (fig. 13). La situación es similar con ligeras diferencias en los bencilos p-sustituídos.

En el 2,2',4,4',6,6'-hexametilbencilo la banda carbonilo es mucho más simétrica (ángulo más próximo a los 180°) y solo el programa para ajuste de bandas espectrales logra descomponerla en dos a 1700,9 y 1693,3 cm^{-1} .

A temperaturas superiores a la ambiente las nuevas bandas que aparecen en los alrededores de 1740 y 1720 cm^{-1} se atribuyen a la presencia de otro u otros conformeros de mayor energía.

En el caso del bencilo (14), cuyo espectro a temperatura elevada ha sido estudiado previamente²⁸, nuestros resultados no coinciden con los publicados. En efecto, de acuerdo con Sterk²⁸, el espectro del bencilo en estas condiciones, presenta una nueva banda a 1720 cm^{-1} que el autor adscribe a la presencia de otro conformero; en nuestro caso y en condiciones experimentales muy próximas a las suyas (*), se ha observado

(*) H. Sterk, comunicación personal.

también, la aparición de la banda a 1720 cm^{-1} , pero acompañada de otra, en las proximidades de 1740 cm^{-1} . La aparición de las bandas es el resultado lógico si se admite que a temperatura elevada, tiene lugar la formación de un nuevo isómero rotacional de mayor energía, cuyos dos grupos carbonilo continúan situados en planos distintos. La naturaleza del conformero, en este caso, no puede, lógicamente deducirse de la posición de las dos nuevas bandas.

En bencilos p-sustituídos, la detección de nuevas bandas en los espectros IR a temperatura elevada depende, esencialmente de la naturaleza y la posición del sustituyente: cuando los sustituyentes son grupos metilos en posición para (31), la molécula se comporta, prácticamente como la del bencilo, en el 4,4'-diclorobencilo la nueva banda a $1750\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ existe ya en el espectro a temperatura ambiente si se emplean las condiciones experimentales adecuadas; el 4,4'-dimetoxibencilo (33) y 4,4'-dinitrobencilo (34) no experimentan, aparentemente, ninguna variación con la temperatura.

Estos resultados, son difíciles de explicar con nuestros conocimientos actuales, sobre la naturaleza del nuevo o los nuevos isómeros rotacionales.

C O N C L U S I O N E S

5.- CONCLUSIONES

1ª.- Se describen por primera vez en esta tesis las 1,2-dicetonas alifáticas: 3,4-hexanodiona, 4,5-octanodiona, 1,1,1,4,4,4-tetrametil 2,3-butanodiona, 5,6-decanodiona, 6,7-dodecanodiona, 8,9-hexadecanodiona, 10,11-eicosanodiona, 14,15-octacosanodiona y 16,17-dotriacontanodiona.

Estas sustancias se han caracterizado por sus espectros UV, IR, RMN y Masas.

Asimismo, por métodos conocidos, se han preparado las 1,2-dicetonas alifáticas 1,1,1,4,4,4-hexametil 2,3-butanodiona, 2,3-decanodiona y 12,13-tetracosanodiona y una serie de ocho 1,2-dicetonas aromáticas.

2ª.- Los espectros UV de la serie de 1,2-dicetonas alifáticas de cadena normal muestran máximos en el intervalo de 420 a 435 nm, que indican la existencia de los compuestos en una conformación cuasi-trans, con ángulos de torsión intercarbonílicos próximos a los 180 grados. El espectro de la 1,1,1,4,4,4-hexametil 2,3-butanodiona, presenta el máximo a 365 nm, lo que indica en este caso una disminución del ángulo diédrico respecto a los compuestos de cadena normal.

La serie de 1,2-dicetonas aromáticas presenta máximos entre 380 y 495 nm, según la posición del sustituyente, que indica ángulos intercarbonílicos comprendidos entre 90 y 180°.

3a.- Del estudio del espectro IR del diacetilo y de la aplicación de un "Programa de optimización para ajuste de bandas espectrales" a temperatura ambiente, puede deducirse la existencia de esta molécula en una conformación cuasi-trans no plana. Los resultados indican que la banda C=O experimental envuelve las dos bandas correspondientes a las vibraciones de valencia simétrica y antisimétrica de los dos grupos carbonilo, ambas activas en una conformación no plana.

Por otra parte, la presencia de una débil banda a 3541 cm^{-1} cuya intensidad aumenta con la dilución, indica la existencia de una pequeña cantidad de sustancia enolizada.

4a.- Las experiencias realizadas por espectroscopía IR a temperatura variable en el diacetilo, tanto en estado líquido y vapor, como en disolución en varios disolventes, en contra de una publicación anterior, no han permitido evidenciar la presencia de un conformero s-cis.

5a.- Las 1,2-dicetonas alifáticas de cadena normal (C_6 - C_{32}) a temperatura ambiente existen en una conformación cuasi-trans no plana, muy favorecida, acompañada de una cierta cantidad de la correspondiente forma enolizada y en algunos casos de otro conformero no-trans en pequeña proporción.

A esta conclusión se llega, por el estudio del espec

tro IR, en especial por la observación de la forma de la banda carbonilo, la aplicación del citado programa de cálculo y el examen de la región hidroxilo.

En estado sólido, se observa desdoblamiento apreciable en la banda $\nu_{C=O}$ que puede atribuirse, entre otras causas, a la no equivalencia de los grupos carbonilo en la malla cristalina.

6a.- El estudio de las bandas de absorción infrarroja, correspondientes a las vibraciones δCH_2 y ωCH_2 adyacentes al grupo carbonilo en la 3,4-hexanodiona, 4,5-octanodiona y 2,3-decanodiona, tanto en fase líquida como en disolución en disolventes no polares, indica que estas sustancias existen como una mezcla de conformeros, por rotación restringida de los hidrógenos de los grupos metileno adyacentes al grupo carbonilo.

7a.- Las 1,2-dicetonas aromáticas a temperatura ambiente, se encuentran en una conformación no plana. Los espectros IR de esta serie muestran, en disolución en tetracloruro de carbono, la banda carbonilo desdoblada o claramente asimétrica, salvo en el caso del 2,2',4,4',6,6'-hexametil bencilo. La aplicación del programa de cálculo citado permite también, incluso en el último compuesto la separación de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión simé-

trica y antisimétrica de los dos grupos C=O. El desdoblamiento es máximo en el caso del bencilo (ángulo intercarbonílico 90°), para ser mínimo en el 2,2',4,4',6,6'-hexametil bencilo, en donde el impedimento estérico en orto permite un ángulo próximo a los 180° . La frecuencia e intensidad de la banda C=O en sustancias o-sustituídas, depende, fundamentalmente, del impedimento estérico en orto que disminuye el efecto de conjugación del grupo C=O con ^{el} anillo aromático. En la serie de 1,2-dicetonas aromáticas p-sustituídas, las variaciones de frecuencia e intensidad están relacionadas con los efectos ejercidos por los sustituyentes sobre la distribución electrónica del grupo C=O.

8a.- El estudio de los espectros IR de las 1,2-dicetonas alifáticas de cadena normal a temperatura variable, entre -20 y 200°C ., indica que a temperaturas superiores a la ambiente tiene lugar la aparición de un conformero no-trans (con ángulo de torsión intercarbonílico probablemente en las proximidades de 0°), que se estabiliza por enolización y formación de enlace de hidrógeno intramolecular en el enol.

Este isómero rotacional enolizado es estable y una vez formado coexiste con el conformero cuasi-trans a temperatura ambiente, durante periodos de tiempo relativamente largos.

En 1,2-dicetona ramificada 1,1,1,4,4,4-hexametil

2,3-butanodiona, no tiene lugar la formación de un confórmero de este tipo en ninguna de las condiciones estudiadas.

9a.- Las 1,2-dicetonas aromáticas a temperaturas superiores a la ambiente existen también como una mezcla de confórmeros.

Los espectros IR a temperatura variable entre -20 y 200° C del bencilo, 4,4'-dimetil bencilo, 4,4'-diclorobencilo, 3,3'-dinitrobencilo, 2,4,6-trimetilbencilo y 2,4,4',6-tetrametilbencilo muestran, a temperatura elevada, nuevas bandas asignables a un confórmero de mayor energía.

10a.- A partir de las absorbancias de las bandas asignables a los confórmeros cuasi-trans y no-trans en la serie alifática y a los confórmeros de mayor y menor energía en la serie aromática, se han calculado de forma aproximada las diferencias de entalpía entre ambos isómeros conformacionales, obteniéndose valores comprendidos entre 2 y 3,5 Kcal/mol.

11a.- Los espectros de RMN, tanto a temperatura ambiente como a elevada temperatura, de las dos series de 1,2-dicetonas sintetizadas no permiten detectar más que un confórmero mayoritario, debido a que predominan las formas transoides y la proporción de los nuevos isómeros

formados, se encuentra por debajo del límite de detección de esta técnica física.

B I B L I O G R A F I A

1. E. L. Eliel, "Stereochemistry of carbon compounds" Mc Grow Hill. Book Company, Inc. New York, 1962 pg. 331-333.
2. E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal y G. A. Morrison, "Conformational analysis". Interscience publishers. New York 1967.
3. A. Almenninger, O. Bastianse y M. Tratteberg, Acta Chem. Scand 12, 1221 (1958).
4. D. J. Marias, N. Sheppard y B. P. Stoicheff, Tetrahedron, 17, 163 (1962).
5. D. R. Lide, J. Chem. Phys. 37, 2074 (1962).
6. J. G. Aston, G. Szasz, H. W. Wolley y F. G. Brickwedde, J. Chem. Phys. 14, 67 (1946).
7. R. G. Parv y R. A. Mulliken, J. Chem. Phys. 18, 1338 (1950).
8. W. B. Smith y J. L. Massingill, J. Am. Chem. Soc. 83, 4301 (1961).
9. K. Noack y R. N. Jones, Can. J. Chem. 39, 225 (1961).
10. J. E. Lu. Valle y V. Shomaker, J. Am. Chem. Soc. 61, 3520 (1939).
11. T. Miyazawa, J. Chem. Soc. Japan, 74, 743 (1953).
12. J. W. Sidman y D. S. Mc. Clure, J, Am. Chem. Soc. 77, 6461 (1955)

13. J. W. Sidman y D. S. Mc. Clure, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6471 (1955).
14. K. Neack y R. N. Jones, Electrochem. 64, 707 (1961)
15. R. S. Rasmusen, D. D. Tunnicliff y R. R. Brattain, J. Am. Chem. Soc. 71, 1068 (1949).
16. K. Nakanishi, "Infrared Absorption Spectroscopy" Practical Holden Day Inc. S. Francisco (1962), pág. 42.
17. A. T. Blomsquit y E. A. LaLancette, J. Am. Chem. Soc. 83 1387 (1961).
18. P. H. Cureton, C. G. Le Fèvre y R. W. Le Fèvre, J. Chem. Soc. 4447 (1961).
19. N. J. Leonard y P. Mader, J. Am. Chem. Soc. 72, 5388 (1950).
20. I. E. Knaggs y K. Lousdale, Nature, 143, 1023 (1939).
21. C. C. Caldwell y R. J. W. Le Fèvre, J. Chem. Soc. 1614 (1939).
22. C. C. Caldwell y R. J. W. Le Fèvre, Nature, 143, 803 (1939).
23. T. W. Gibling, J. Chem. Soc. 661 (1942).
24. I. Bernal, Nature, 200, 1318 (1963).
25. N. J. Leonard, R. T. Rapala, H. L. Herzog y E. R. Blout, J. Am. Chem. Soc. 71, 2997 (1949).
26. N. J. Leonard y E. R. Blout, J. Am. Chem. Soc. 72, 484 (1950)

27. N. J. Leonard, A. J. Krevsge y M. Oké, J. Am. Chem. Soc. 77, 5078 (1950).
28. H. Sterk, Monatsh. Chem. 99, 999 (1968).
29. Handbook of Chemistry and Physics, Robert C. Weast Ed. The Chemical Rubber Co. Cleveland, Ohio. 1969-1970 pg. C-215.
30. M. Rubin, Fortschr. Chemical Forsch. 13, 251 (1969).
31. Fh. Cotee, B. P. Straughan, C. J. Timmous, W. F. Forbes y R. Shilton, J. Chem. Soc. (B) 1146 (1967), y referencias citadas.
32. Handbook of Chemistry and Physics, Robert C. Weast Ed. The Chemical Rubber Co. Cleveland, Ohio, 1969-1970, pág. C-172
33. F. Amat, R. M. Utrilla, Anal. Real Soc. Esp. Fís. Quím. 67 B, 781 (1971).
34. S. M. Mc. Elvain, Organic Reactions, 4, 262 (1948).
35. V. L. Hansley, J. Am. Chem. Soc. 57, 2303 (1935).
36. Y. Ogata y M. Yamashita, Tetrahedron, 27, 2725 (1971).
37. F. D. Chattaway y E. A. Coulson, J. Chem. Soc. 577 (1927).
38. A. Gray y R. Fuson, J. Am. Chem. Soc., 56, 739 (1934).
39. R. C. Fuson y W. S. Emerson y H. H. Winstock, J. Am. Chem. Soc. 61, 412 (1939).

40. M. Igarishi y H. Midorikawa, J. Org. Chem. 29 (10), 3113 (1964).
41. J. M. Snell y S. M. Elvain, J. Am. Chem. Soc. 53, 750 (1931).
42. M. Igarishi y H. Midorikawa, J. Org. Chem. 28, 3088 (1963).
43. M. Igarishi y H. Midorikawa, J. Org. Chem. 29, 2080 (1964).
44. G. Jones, "Organic Reactions" Vol. 15, pg. 204 (1967).
45. E. Knoevenagel, Ber. 730 (1898).
46. W. S. Ide y J. S. Buck, "Organic Reactions", Vol. IV pg. 269 (1967).
47. R. Adams y C. S. Marvel, "Organic Syntheses" Coll. Vol. 1, pg. 94 (1941).
48. H. T. Clarke y E. E. Dreger, "Organic Syntheses" Coll. Vol. 1 pg. 87 (1941).
49. M. Gomberg y F. J. Van Natta, J. Am. Chem. Soc. 51, 2238 (1929).
50. L. F. Fieser y M. Fieser, "Reagents for Organic Syntheses" J. Wiley and Sons, Inc. New York pg. 734 (1967).
51. F. D. Chataway y E. R. Coulson, J. Chem. Soc, 1361 (1928).
52. J. H. Bowie, R. G. Cooks, G. E. Gream y M. H. Leffer, Aust. J. Chem. 21, 1247 (1968).

53. H. Sterk y E. Ziegler, *Montsh Chem.* 100, 739 (1969).
54. A. J. Bowles, W. O. George y W. F. Maddams, *J. Chem. Soc. (B)* 810 (1969).
55. K. O. Hartmann, G. L. Carson, R. E. Witkoroski y W. G. Fateley, *Spectrochimica Acta*, 22A, 157 (1968).
56. S. Mizushima, "Structure of molecules and Internal Rotation", Academic Press. New York, (1954), pg. 53 y sig.
57. J. Pitha y R. N. Jones. National Research Council of Canada. Bulletin 12 OTTAWA-1968.
58. J. F. Alcover, J. Sanz y M. Fernández. Comunicación privada.
59. J. L. Bellamy. "Advances in Infrared Group Frequencies". London. Methuen and CO. LTD 1968, pg. 5; "The Infra-red Spectra of Complex Molecules". London Methuen and CO LTD 1964, pg. 19
60. M. Avram y GH. D. Mateesen. "Spectroscopie Infrarouge". Paris 1970, pg. 446.
61. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Comptes Rendus de la Vingtième Conference Vol. 20*. Butterworths Scientific Publications. London 1959. pg. 187.
62. R. Mecke y K. Noack, *Chem. Ber.* 93, 210 (1960).
63. M. Avram y GH. D. Mateesen. "Spectroscopie Infrarouge" Dunod. Paris 1970, pg. 219.

64. N. Jones, W. F. Forbes y W. H. Müller, Can. J. Chem. 35, 504 (1957).
65. L. P. Hammett, Chem. Rev. 17, 125 (1953); "Physical Organic Chemistry", McGraw-Hill, Book Co. Inc. New York N. Y. 1940 pg. 184.
66. R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc. 79, 1045 (1957).
67. S. A. Francis, J. Chem. Phys. 19, 942 (1951).
68. A. R. Katritzky y R. D. Topsom, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 87 (1970) y ref. citadas.
69. R. T. C. Brownlee, P. J. Q. English, A. R. Katritzky y R. D. Topsom, J. Phys. Chem. 73, 557 (1969).
70. J. R. Scherer, Spectrochim. Acta. 21, 321 (1965) y ref. citadas.
71. J. Bellanato y E. D. Schmid. An. Real Soc. Esp. Fis. Quim. 56 (B) (1960) 949.
72. A. R. Katritzky, Quart. Rev. (Londres) 13, 353 (1959).
73. A. Sovrnia. Influence de la delocalisation electronique sur les vibrations moleculaires du diphenile. Université des Sciences et Techniques du Languedoc. Tesis Doctoral 1972.
-

A P E N D I C E

PROGRAMA DE CALCULO PARA AJUSTE DE BANDAS ENVOLVENTES EN IR

El programa de descomposición de la banda carbonilo es fundamentalmente el de Pitha y Jones⁵⁷, en el que se introdujeron algunas modificaciones⁵⁸.

Este programa ajusta una función suma de Cauchy y Gauss a una envolvente, correspondiente a varias bandas de absorción infrarroja. Los parámetros de entrada que precisa el programa son el % de absorción, la frecuencia y la semianchura media, para cada una de las bandas.

Datos de entrada:

Las fichas 1^o y 2^o son fichas de encabezamiento que llevan información (por ejemplo alguna para identificación), aun que puedan ir en blanco.

La ficha 3^o lleva las siguientes 7 instrucciones fijas:

NDATA - IDECK - NP - M - NI - MLIST y NONEG

NDATA: Se usa NDATA = 1 para procesar una serie única de datos o el conjunto terminal de datos de una serie.

Se usa NDATA = 2 para procesar una serie inicial de datos. Tras completar la computación, el programa procederá automáticamente a ejecutar la computación de la serie siguiente.

IDECK: Se usa IDECK = 1 para obtener únicamente los datos de salida.

Se usa IDECK = 2 para obtener además de lo anterior, una serie de fichas incluyendo los datos de salida perforados, con los índices de banda ya optimizados.

NP: Es el número de datos o puntos experimentales.

M: Es el número de bandas componentes. En el programa original son veinte.

NI: Es el número máximo permitido de ciclos de iteración. En el programa original se recomiendan diez, pero hemos usado siempre veinte.

MLIST: Puede tener valores de 1-4. Se usa MLIST = 1 para imprimir los datos de entrada y salida, y una mínima información sobre el progreso de convergencia de la optimización o ajuste. El valor que se ha empleado siempre es 4, combinación del 2 y 3, con lo que se obtiene más información.

NONEG: Se usa NONEG = 1 para restringir los valores de $x(1)$ y $x(5)$ (alturas respectivas de Cauchy y Gauss) a valores positivos o cero.

Se usa NONEG = 2, cuando no se aplica ninguna restricción.

En esta ficha 3ª siempre hemos utilizado los siguientes valores constantes:

NDATA = 2 IDECK = 1 NI = 2 MLIST = 4 NONEG = 1

(Naturalmente en cada serie final de datos el valor de NDATA es 1).

La 4ª ficha lleva dos instrucciones variables según las necesidades de cada caso particular. Aquí hemos introducido una modificación importante, dejando el CAY ($CAY = \frac{x_4}{x_3}$) variable, dada la variación en la forma de bandas y a pesar de tratarse de la función suma.

La primera instrucción WB es el máximo valor de los datos de frecuencia (o número de ondas) experimentales, dados en cm^{-1} .

La 2ª instrucción WI es el intervalo constante entre los datos de frecuencia experimentales, en cm^{-1} . (En nuestro caso $\text{WI} = 1,0$). Por convenio este intervalo se considera positivo para una secuencia de datos de frecuencia en disminución.

La 5ª ficha lleva las instrucciones DOWN UP y CHANGE en formato 3F15.5 para variar el factor de amortiguamiento. Siempre hemos utilizado los valores recomendados: 0,01, 1000,0 y 0,5 respectivamente.

La 6ª ficha incluye una de las modificaciones introducidas y en ella se inserta el valor de la pendiente de la línea base (que puede ser positiva o negativa) y a continuación el valor de la ordenada de dicha línea base para el número de ondas = 0 (ordenada en el origen). Ambos datos definen pues, la ecuación de la línea base en las unidades respectivas: abscisas en cm^{-1} , y ordenadas en unidades de transmitancia en tanto por ciento. La ordenada en el origen puede también ser positiva o negativa, e incluso mayor que 100 en valor absoluto.

Inmediatamente a continuación de la 6ª ficha va el bloque Nº 7 de datos experimentales. En él van los NP datos de frecuencias seguidos, cada uno de la respectiva transmitancia (en %). Estos datos experimentales deben estar perforados en secuencia de disminución del número de ondas. Existe una subrutina (SORT) que comprueba dicha secuencia y hace un número limitado de correcciones. Es importante asegurarse de que el número de ondas inicial del bloque de fichas es el dado en la 4ª ficha en la instrucción WB.

Este bloque de fichas de datos debe estar perforado en for

mato 8(15, 14, 1X), con las frecuencias en unidades de cm^{-1} multiplicadas por 10 seguidas por las intensidades en unidades de transmitancia multiplicada por 1000 (por ejemplo, una transmitancia de 77,8 % a $3740,0 \text{ cm}^{-1}$ seguida por una transmitancia de 78,7 % a $3738,0 \text{ cm}^{-1}$ se perforaría como: 37400 788 37380 787 ... dejando un espacio en blanco entre cifra y cifra). De esta manera, tal como indica el formato caben en cada ficha ocho datos experimentales, quedando en blanco el último espacio en cada ficha.

Seguidamente va el bloque de fichas N^o 8 que consta de M fichas, tantas como bandas componentes, cada una de las cuales lleva tres índices de banda de entrada en formato 3F15,5 que son x_1 , x_2 y x_3 . Las unidades de x_2 y x_3 son cm^{-1} , mientras que las de x_1 son en unidades de transmitancia en tanto por 100 referidas a la línea de base correspondiente a cada caso.

Finalmente, debe figurar una última ficha que introduce el valor de entrada de la constante de la línea base α , en formato F15.5. En todos nuestros casos dicho valor de entrada es 100.0 (máxima transmitancia) por lo que se ha introducido dicha ficha en el programa y eliminado de los datos de entrada.

Entre la 2^a y la 3^a ficha se ha creado⁵⁸ una ficha de representación gráfica con asteriscos, con el valor de la transmitancia de cada curva correspondiente y también de las envolventes teórica y experimental en ordenadas y la frecuencia en abscisas.

Las modificaciones realizadas en el programa original son las siguientes:

a) Corrección para la línea base

Como en todos nuestros casos la línea base es prácticamente horizontal, no se ha introducido modificación por la pendiente de ella, pero sí se han tenido en cuenta las contribuciones de las colas de las bandas componentes, con vistas al mejor ajuste de la banda compleja.

b) Relación CAY entre las formas Gauss y Cauchy

Con objeto de sacar el máximo partido de las posibilidades del programa y dado que hay tantos factores que afectan a la forma de las bandas, se ha mantenido la razón x_4/x_3 (CAY), variable, dándole únicamente un valor inicial estimativo de 0,8.

Al final del programa, junto a los datos de salida aparece la razón x_4/x_3 .

c) Restricción a la variable de semianchura

Con objeto de que los resultados finales sean más reales se ha introducido una restricción a la semianchura. En muestras sencillas se le aplicó la restricción de no modificar la semianchura en un valor superior al 10 % del valor introducido en los datos de entrada; no obstante, no siempre es respetada, quizás porque imposibilita el proceso de optimización.

d) Presentación de los resultados finales:

Finalmente, se ha hecho que el programa dé dos listados de valores: la transmitancia y la absorbancia para cada punto en cada una de las bandas, con la diferencia entre el valor experimental y el computado (teórico), con su signo, en unidades de transmitancia. El primer listado es con relación a la línea base dada, y el segundo con los valores de transmitancias referidos a la línea base 100.

Además aparece otro tercer listado que recoge, junto a los valores de absorbancia para cada punto, en cada banda, el valor de la absorbancia de la curva envolvente.

e) Representación gráfica directa:

Tras la serie de datos de salida aparece la representación por medio de asteriscos, como se ha indicado al final de la restricción del programa.