

**SECCIÓN: Química teórica y computacional**  
**INVESTIGACIÓN TEÓRICA DE LA ESTRUCTURA Y LOS ESPECTROS**  
**VIBRACIONALES DE 2-(4-NITROFENIL)-4H-3,1-BENZOXACIN-4-ONA**

María V. Castillo, Gerardo R. Argañaraz, Roxana A. Rudyk y Silvia A. Brandán

Cátedra del General de Química, Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, (4000), San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina. E-mail: [vitimol@hotmail.com](mailto:vitimol@hotmail.com)

### Introducción

El compuesto 2-(4-nitrofenil)-4H-3,1-benzoxacin-4-ona (NFB), sintetizado por Rai [1] presenta actividades antiinflamatorias, antibacteriana, antioxidante y antimicobacterial por lo cual sus propiedades estructurales y espectroscópicas son de gran interés químico y farmacológico. El compuesto fue caracterizado mediante cromatografía en capa fina (TLC), espectroscopia de infrarrojo,  $^1\text{H-NMR}$  y de Masa y sólo fueron reportadas las principales bandas de su espectro de infrarrojo [1].

### Objetivos

Estudiar las propiedades estructurales y vibracionales de este interesante compuesto (Fig. 1) combinando los espectros experimentales de infrarrojo y RMN [1], disponibles de la literatura, con cálculos teóricos derivados de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) y la metodología del campo de fuerza mecánico-cuántico escalado (SQM) a fin de realizar la completa asignación de sus espectros [2]. Además se reportan los parámetros geométricos, cargas atómicas, órdenes de enlace, principales energías de estabilización, parámetros topológicos, constantes de fuerza y los valores HOMO-LUMO. Los resultados fueron analizados y comparados con los obtenidos para 2-(4-clorofenil)-4H-3,1-benzoxacin-4-ona (CFB) y 2-(4-metilfenil)-4H-3,1-benzoxacin-4-ona (MFB) [3].

### Resultados

#### Optimización de las estructuras

Las geometrías iniciales de NFB fueron optimizadas usando las combinaciones B3LYP/6-31G\* y B3LYP/6-311++G\*\*. A continuación, se calcularon las frecuencias armónicas usando ambos niveles de teoría y combinando el espectro de infrarrojo experimental con cálculos teóricos DFT y la metodología SQM.

Los cálculos a nivel B3LYP muestran con ambos conjuntos de funciones bases una estructura planar y un valor del momento dipolar mucho mayor que para CFB y MFB. Los valores de las cargas atómicas en el anillo sustituido (A3) del compuesto nitrogenado son mucho mayores que para los otros dos compuestos.

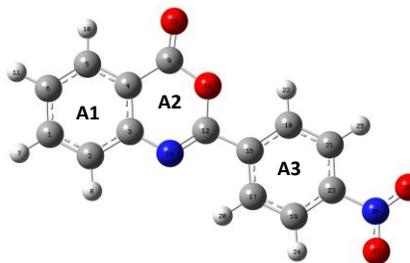


Fig1. Estructura del NFB y su numeración

## Estudio NBO

Los resultados muestran que, con ambos métodos, la carga de los átomos pertenecientes al anillo de fenilo (A1) fusionado con el anillo (A2) prácticamente no cambia, por esta razón, la reactividad se asocia principalmente con las variaciones de la carga sobre los átomos pertenecientes al anillo sustituido (A3). Al sustituir el grupo  $\text{NO}_2$  en NFB aumenta la reactividad del compuesto, en relación a CFB y MFB.

Con ambos niveles de cálculo los valores de las contribuciones de las energías de estabilización para las transferencias de carga  $\Delta E_{\sigma^* \rightarrow \sigma^*}$  debido al anillo nitrofenilo en NFB, son menores que los correspondientes al anillo clorofenilo, en CFB.

En el NFB se presenta una transferencia  $\sigma \text{C}21\text{-C}23 \rightarrow \text{LP}(3)\text{O}27$  que no aparece en los otros dos compuestos y además cuenta con mayor contribución del tipo  $\Delta E_{\text{LP} \rightarrow \sigma^*}$ .

Si comparamos las energías totales se puede observar que la contribución de la energía total del NFB es menor que para el CFB y mayor que para MFB.

## Análisis vibracional

El NFB tiene una simetría  $C_1$  y 78 modos de vibración normales, todos activos en el espectro IR y Raman. El espectro IR experimental del NFB fue tomado de un estudio anterior [1] y se predijo el espectro Raman para el que no hay datos experimentales. Se hicieron las asignaciones de las bandas experimentales a los modos normales de vibración comparando con moléculas relacionadas y con los resultados de los cálculos realizados.

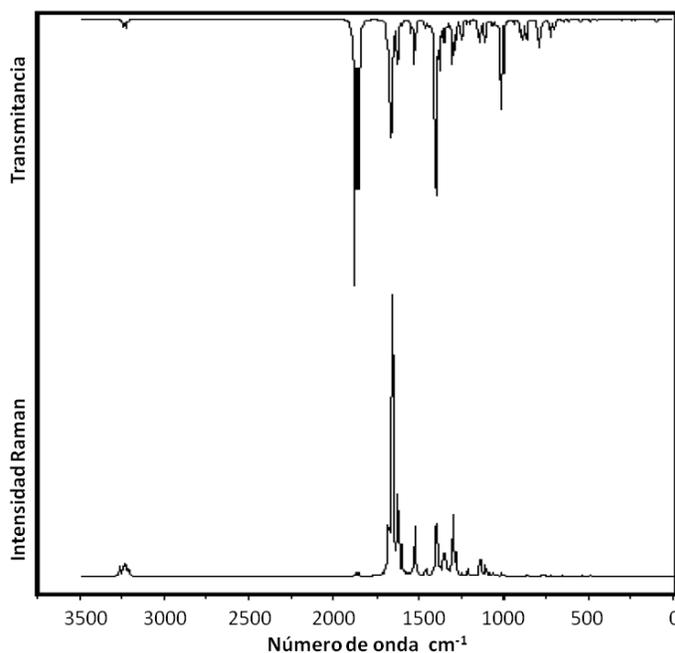


Fig2. Espectros teóricos Infrarrojo y Raman de NFB

## HOMO-LUMO

Para los tres compuestos fueron comparados los valores del GAP ( $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ ), observándose que la presencia del grupo  $\text{NO}_2$  aumenta la reactividad de la molécula, a diferencia de los sustituyentes  $\text{CH}_3$  y  $\text{Cl}$  que aumentan la estabilidad de MFB y CFB, respectivamente. La baja brecha energética de los orbitales de frontera para NFB indica una baja dureza química.

## Conclusiones

Las estructuras teóricas de NFB fueron estudiadas usando los métodos B3LYP/6-31G\* y B3LYP/6-311++G\*\*.

Los estudios NBO y AIM muestran que el NFB a pesar de ser el más reactivo, presenta una energía total de estabilización intermedia debido probablemente a la presencia de los pares libres del grupo  $\text{NO}_2$ .

Se reporta una completa asignación de los espectros vibracionales y las correspondientes constantes de fuerza escaladas.

Los resultados fueron usados para predecir su espectro Raman.

## Referencias

- [1] L. Rai, Synthesis of quinazoline analogues of biological interest, Master of Pharmacy in Pharmaceutical Chemistry, Al-Ameen Collegue of Pharmacy, Hosur Road, Bangalore, India (2010).
- [2] G. Rauhut, P. Pulay, J. Phys. Chem., 99 (1995) 3093-3100.
- [3] María V. Castillo, Elida Romano, Gerardo R. Argañaraz, Roxana A. Rudyk, Silvia A. Brandán, Theoretical Structural and Vibrational Investigation on the 2-(4-chlorophenyl) - 4H-3,1-benzoxazin-4-one compound. *Structural Analysis and Modelling: Research and Development*, Edited Collection, Nova Science Publishers, Inc. Diciembre de 2012.
- [4] María V. Castillo, Elida Romano, Ana B. Raschi, Silvia A. Brandán. Structural and vibrational investigation on a benzoxazin derivative with potential antibacterial activity, Capítulo 12. *Bentham Science Editorial*, En prensa (2014).