

SECCIÓN 14: Química teórica y computacional
PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y VIBRACIONALES DE 2-(4-NITROFENIL) -4H-3,1-BENZOXACIN-4-ONA EN DIFERENTES SOLVENTES

María V. Castillo^a, Lilian Davies^b y Silvia A. Brandán^a

^aCátedra de Química General, 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.

^bInstituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI-CONICET) Av. Bolivia 5150, Universidad Nacional de Salta, (4400), Salta, Argentina.

Objetivos

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades estructurales y vibracionales del derivado 2-(4-nitrofenil) -4H-3,1-benzoxacin-4-ona (NFB) en diferentes solventes debido a su amplio uso en la fabricación de resinas polibenzoxacinas [1] como así también por sus propiedades biológicas. Este compuesto es de interés para el diseño y síntesis de nuevos derivados benzoxacin con potenciales propiedades químicas y farmacéuticas mejoradas.

Métodología

La estructura del NFB (Figura 1) en diferentes medios se optimizaron con el método híbrido B3LYP usando los conjuntos de base 6-31G* y 6-311++G** mientras que los efectos de los diferentes solventes fueron estudiados con el método del campo de reacción auto-consistente (SCRf) usando el modelo polarizado continuo (PCM) implementado en el Programa Gaussian 09 [2]. Además, con las estructuras optimizadas se calcularon las correspondientes frecuencias y los modos normales de vibración. Se registraron experimentalmente los espectros de infrarrojo y Raman en fase sólida y en solución de etanol.

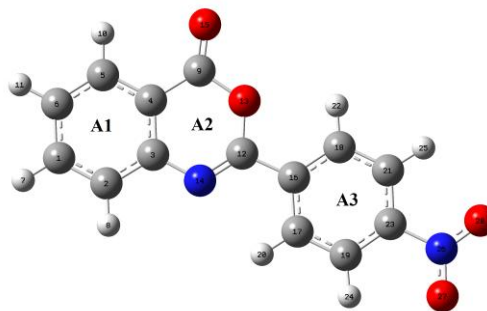


Fig1. Estructura del NFB y su numeración

Resultados

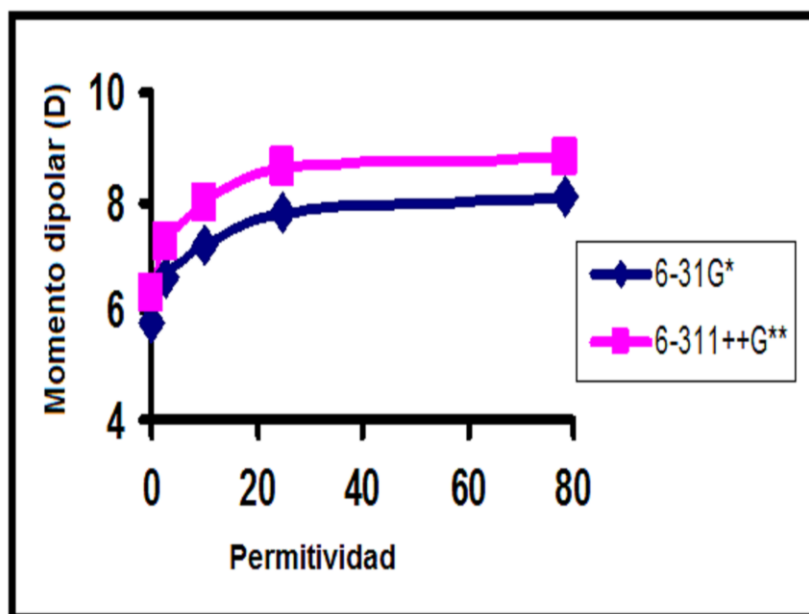
Energías de solvatación y variaciones de volumen

En la **Tabla 1** se presenta una comparación de energías, momento dipolar, variaciones de volumen y permitividad para NFB en los diferentes solventes. Los resultados muestran que NFB en solución de dicloroetano presenta mayor estabilidad, con ambos conjuntos de funciones base mientras que la variación de volumen es mayor usando la base 6-31G* en este medio. Se observa que la variación de volumen disminuye notablemente al aumentar el tamaño de la base. Por otro lado la solución acuosa de NFB presenta menor estabilidad con ambos conjuntos de funciones base.

Tabla 1: Energía, Energía de solvatación, momento dipolar y variaciones de volumen

medio	ϵ	E (Hartrees)	ΔE (kJ/mol)	μ (D)	V (\AA^3)	ΔV (\AA^3)
B3LYP/6-31G*						
Fase gas		-948,6371		5,81	225,4	
Agua	78,35	-948,6479	-28,33	8,07	240,1	14,7
Etanol	24,85	-948,6531	-41,97	7,80	241,3	15,9
Dicloroetano	10,12	-948,6575	-53,51	7,18	244,2	18,8
Sulfuro de carbono	2,61	-948,6567	-51,41	6,62	238,7	13,3
B3LYP/6-311++G**						
Fase gas		-948,8899		6,29	246,6	
Agua	78,35	-948,9041	-37,25	8,83	248,9	2,3
Etanol	24,85	-948,9095	-51,41	8,62	243,1	-3,5
Dicloroetano	10,12	-948,9134	-61,64	7,97	247,6	1,0
Sulfuro de carbono	2,61	-948,9113	-56,13	7,28	252,2	5,6

En la **Fig.2**, se puede observar que los valores de momento dipolar y permitividad de los diferentes solventes son directamente proporcionales con ambos conjuntos de funciones base. La misma tendencia se encontró para la energía de solvatación.



Optimización de las geometrías

Como la estructura del NFB no está determinada experimentalmente se compararon los parámetros geométricos calculados en los diferentes solventes, con ambos métodos usados, con aquellos determinados experimentalmente por difracción de rayos X para el 2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-one (FB) por Thilagavathy et al. [3]

De este análisis surge que las distancias y ángulos de enlace son similares en los distintos solventes, a excepción de la distancia de enlace C4-C9 que disminuye su valor mientras que el valor del ángulo de enlace C17-C16-C18 aumenta en etanol con el conjunto de base 6-31G*.

Se observa la mayor distancia de enlace calculada para el enlace C12-C16 con ambos conjuntos de base en todos los solventes. En particular, esta distancia es importante debido a que relaciona el anillo A2 con el anillo A3. Los menores valores son observados en los enlaces C9=O15, N26-O27 y N26-O28, probablemente como una consecuencia de la solvatación.

Análisis vibracional

El NFB tiene una simetría C_1 y 78 modos de vibración normales, todos activos en el espectro IR y Raman. Los espectros FTIR y FT-Raman de NFB en fase sólida y en solución de etanol se comparan en la Figura 2. 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.

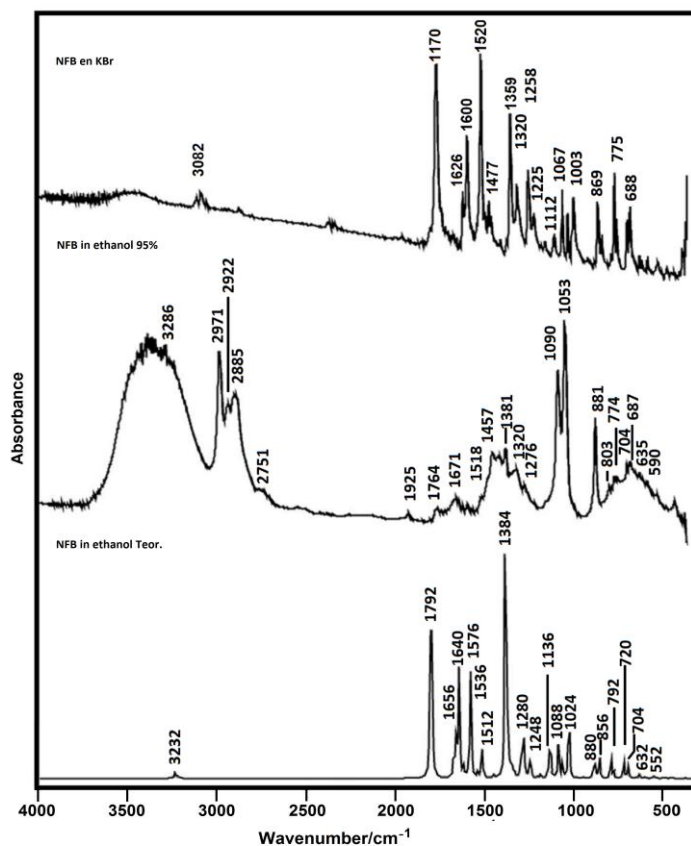


Fig2. Espectros Infrarrojos del NFB

Constantes de fuerza

Se calcularon los campos de fuerzas de NFB en todos los solventes con el programa MOLVIB usando los dos niveles de teoría B3LYP/6-31G* y B3LYP/6-311++G**. Los mismos se presentan en la Tabla 2.

Conclusiones

Se estudiaron las estructuras teóricas de NFB en diferentes solventes usando los métodos B3LYP/6-31G* y B3LYP/6-311++G**.

Estudiar las propiedades estructurales y vibracionales de de 2-(4-nitrofenil) -4h-3,1-benzoxazin-4-ona (Fig.1) en diferentes solventes con el fin de determinar si el carácter desactivante del grupo NO₂ unidos al anillo A3 podría estar influenciado por los diferentes medios.

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

Referencias

- [1] E. R. T. Tiekink, J. L. Wardell, 2-(2-Amino-4-nitro-phen-yl)-7-nitro-4H-3,1-benzoxazin-4-one, *Acta Cryst.* E70 (2014) o158-o159.
- [2] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J. A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
- [3] R. Thilagavathy, H. P. Kavitha, R. Arulmozhi, J. P. Vennila, V. Manivannan, 2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-one, *Acta Cryst.* E65 (2009) o127.