

**SECCIÓN: Química teórica y computacional**  
**ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ANÁLISIS DE COORDENADAS NORMALES DE 3-AMINO-2-(4-CLOROFENIL) QUINAZOLIN-4(3H)-ONA**

María V. Castillo, Elida Romano, Ana B. Raschi, Alisia Yurquina, Silvia A. Brandán

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

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

### Introducción

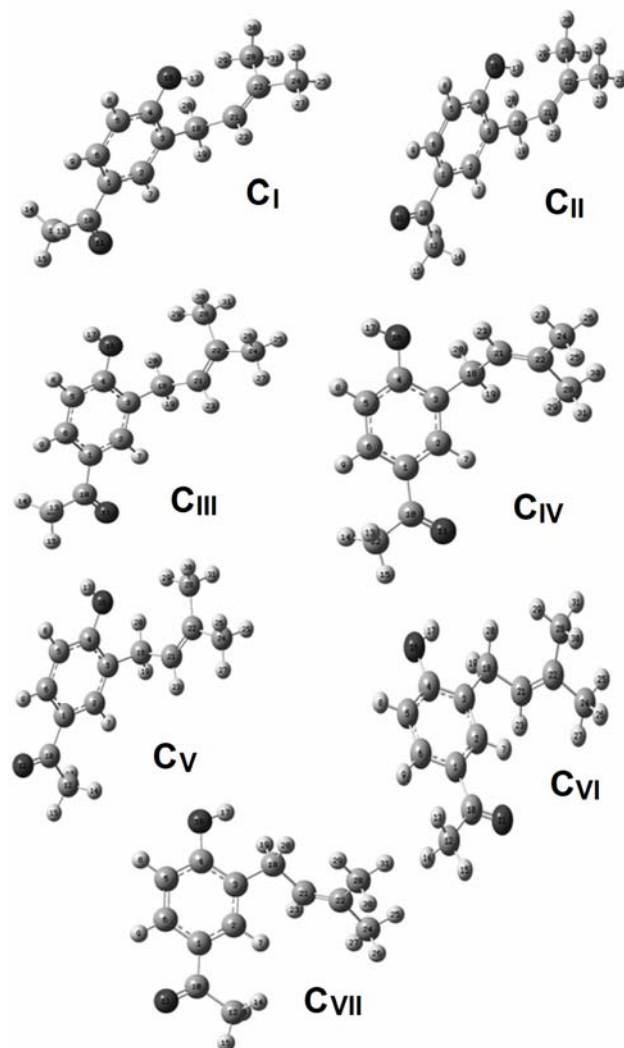
Compuestos que contienen diferentes anillos en sus estructuras, tales como furano [1-3], benceno [4-9], imidazol [1-4], oxadiazol [10] y lactona [11,12] son importantes para nuestras investigaciones debido a que mucho de ellos presentan importantes actividades biológicas.

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

### Resultados

#### Optimización de las estructuras

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



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

Las estabildades de  $C_I$  y  $C_{II}$ , fueron estudiadas mediante estudios de orbitales naturales de enlace (NBO) [22], potenciales electrostáticos y análisis de las propiedades topológicas [23]. Los resultados NBO revelan la hiperconjugación entre los grupos donantes de electrones y el anillo de benceno. El estudio de las propiedades topológicas mediante el programa AIM2000 [24] muestra importantes diferencias en las propiedades topológicas de todos los conformeros.

### Estudio vibracional

$C_I$  y  $C_{II}$  presentan 87 modos normales de vibración y todos los modos son activos en los espectros de infrarrojo y Raman. Las asignaciones vibracionales de las bandas experimentales a los modos normales de vibración se realizaron por comparaciones con moléculas similares y con los resultados de los cálculos teóricos obtenidos usando el método B3LYP/6-31G\*.

### Constantes de fuerza

Las constantes de fuerza fueron calculadas para los conformeros  $C_I$  y  $C_{II}$  usando el programa MOLVIB [25,26].

### Conclusiones

- 4-hidroxi-3-(3-metil-2-butenil) acetofenona fue caracterizado mediante los espectros de infrarrojo y Raman.
- Se encontraron siete estructuras estables en fase gas usando los métodos B3LYP/6-31G\* y B3LYP/6-311++G\*\*.
- La presencia de dos conformeros más estables C<sub>I</sub> y C<sub>II</sub> se detectaron en ambos espectros, y una asignación completa de los modos normales de vibración fue reportada.
- Las estabildades de C<sub>I</sub> y C<sub>II</sub> fueron justificadas mediante potenciales electrostáticos y análisis NBO y AIM.

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

### Referencias

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