

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

María V. Castillo^a, Lilian Daives^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-benzoxazin-4-ona (NFB) en diferentes solventes debido a su amplio uso en la fabricación de resinas polibenzoxazinas [1] como así también por sus propiedades biológicas. Este compuesto es de interés para el diseño y síntesis de nuevos derivados benzoxazin con potenciales propiedades químicas y farmacéuticas mejoradas.

Metodología

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.

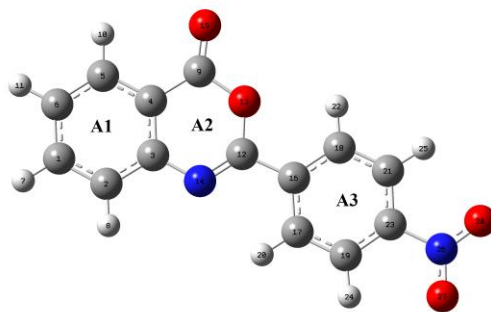


Fig1. Estructura del NFB y su numeración

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 otra parte, la solución acuosa de NFB presenta menor estabilidad con ambos conjuntos de funciones base.

Tabla 1: Energía (E), Energía de solvatación (ΔE), momento dipolar (μ) y variaciones de volumen (ΔV)

Medio	ϵ	E	ΔE	μ (D)	V (\AA^3)	ΔV (\AA^3)
		(Hartrees)	(kJ/mol)			
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 **Figura 2**, se puede observar que aumentan los valores del momento dipolar al incrementar los valores de permitividad de los diferentes solventes con ambos conjuntos de funciones base. La misma tendencia se encontró para las energías de solvatación.

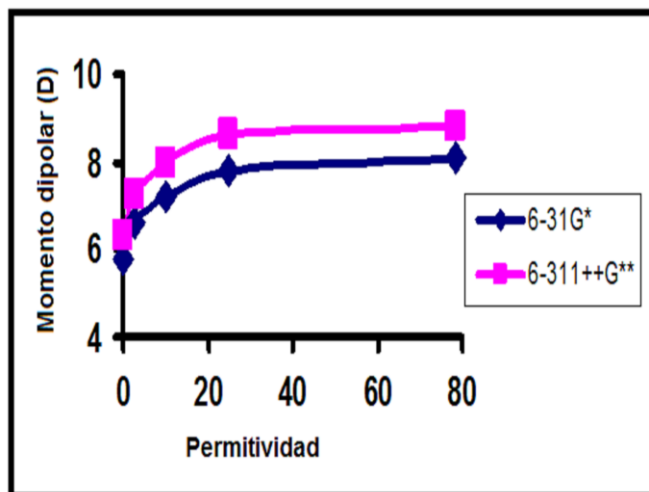


Fig. 2. Momento dipolar vs permitividad

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]

Del 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. Los mayores valores de estas distancias se encuentran en agua y etanol, 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 los espectros IR y Raman. Los espectros FTIR y FT-Raman de NFB en fase sólida y en solución de etanol se comparan en la **Figura 3**. 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 en este trabajo.

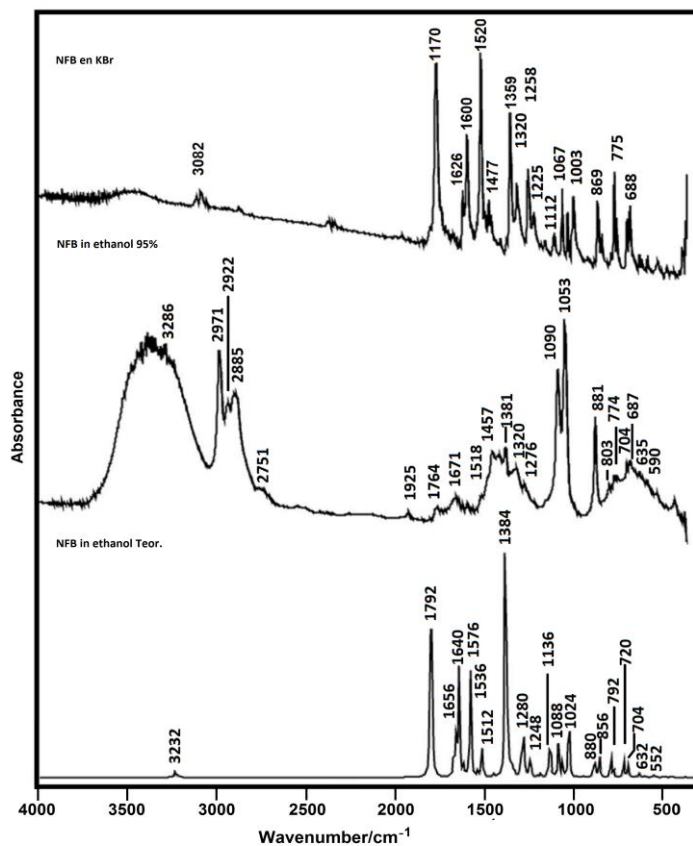


Fig3. Espectros Infrarrojos del NFB

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.

Tabla 2: Comparación de constantes de fuerzas escaladas para el NFB en diferentes medios usando los 2 niveles de teoría

B3LYP/6-31G*					
Constante de fuerza	GAS	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	C ₂ H ₄ Cl ₂	CS ₂
<i>f</i> (C=O)	12,758	11,608	11,919	12,344	12,570
<i>f</i> (C-N)	7,590	7,558	7,562	7,573	7,600
<i>f</i> (C-O)	4,644	4,684	4,696	4,628	4,56
<i>f</i> (C12-C16)	4,884	4,924	4,911	4,899	4,898
<i>f</i> (C23-N26)	3,999	4,152	4,138	4,085	4,053
<i>f</i> (C-C) _{ring}	6,368	6,381	6,369	6,362	6,372
<i>f</i> (C-H) _{ring}	5,266	5,297	5,277	5,276	5,274
<i>f</i> (N=O)	9,735	9,202	9,346	9,514	9,610
B3LYP/6-311++G**					
Constante de fuerza	GAS	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	C ₂ H ₄ Cl ₂	CS ₂
<i>f</i> (C=O)	12,462	11,044	11,352	11,847	12,163
<i>f</i> (C-N)	7,473	8,366	7,438	7,448	7,477
<i>f</i> (C-O)	4,460	4,450	4,510	4,460	4,390
<i>f</i> (C12-C16)	4,794	4,826	4,818	4,807	4,804
<i>f</i> (C23-N26)	3,763	3,992	3,905	3,863	3,825
<i>f</i> (C-C) _{ring}	6,244	6,259	6,246	6,235	6,246
<i>f</i> (C-H) _{ring}	5,180	5,201	5,186	5,185	5,184
<i>f</i> (N=O)	9,392	8,724	8,872	9,079	9,218

Conclusiones

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

El carácter desactivante del grupo NO₂ unido al anillo A3 podría estar influenciado por los diferentes medios, como fue observado por los diferentes valores de momento dipolar y energías de solvatación.

Los menores valores de constantes de fuerza para *f*(C=O), tanto en agua como en etanol, sugieren probablemente la formación de enlaces H en estos dos solventes

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] Programa Gaussian 09, GAUSSIAN, Inc., Pittsburgh PAA, USA, 2009.
- [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.