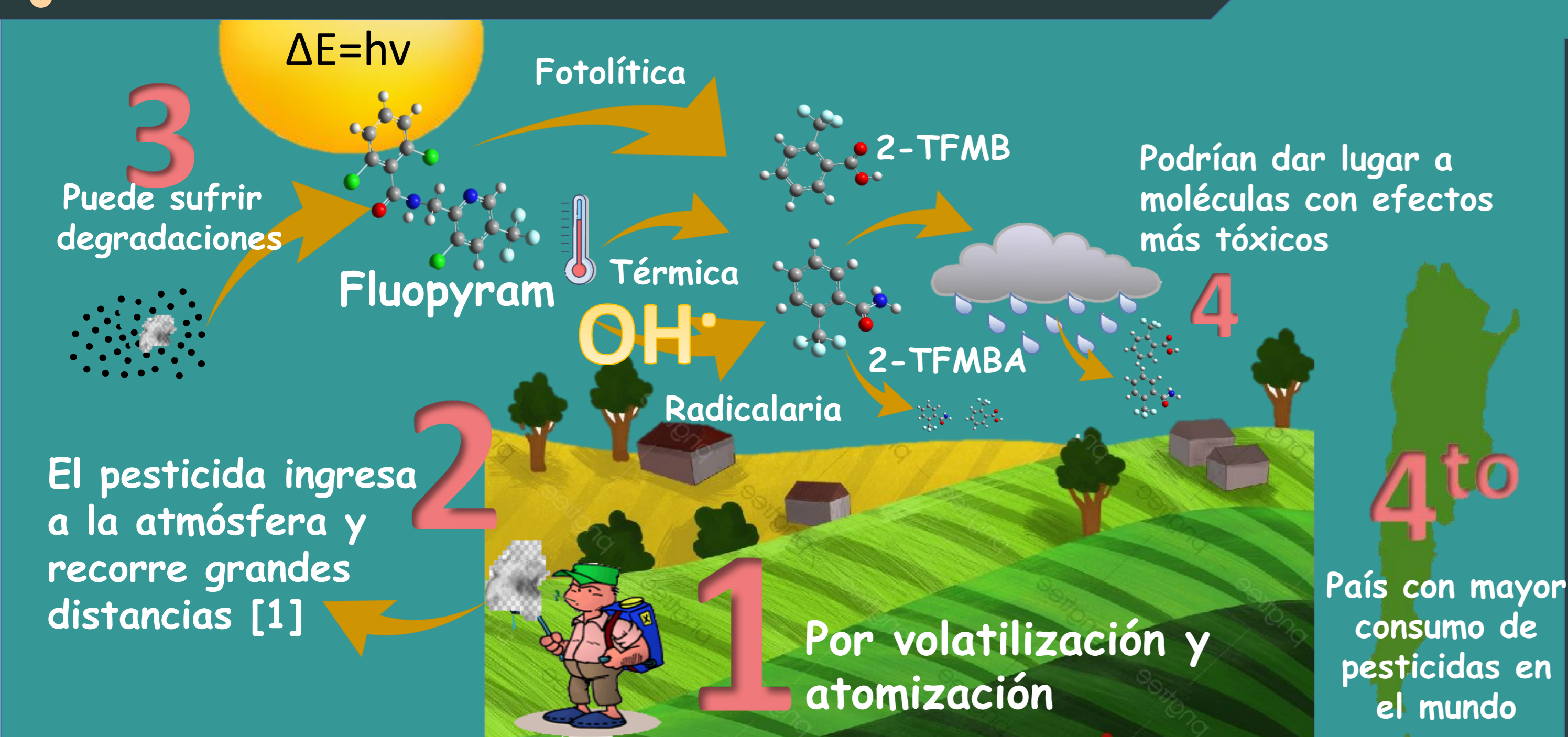


ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES MOLECULARES Y TERMOQUÍMICAS DE 2-TRIFLUOROMETIL BENZAMIDA Y ÁCIDO 2-TRIFLUOROMETIL BENZOICO

Wilfred Espinosa Manrique; María Paula Badenes; María Eugenia Tucceri
 Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química,
 Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (1900) La Plata, Argentina. E-mail:
 wilfredesp@inifta.unlp.edu.ar

¿QUÉ NOS MOTIVÓ A REALIZAR ESTE TRABAJO?



Con el propósito futuro de establecer el riesgo ambiental que podrían generar estos productos de degradación del pesticida fluopyram, se realizó la caracterización teórica de ácido 2-(trifluorometil)benzoico (2-TFMBA) y 2-(trifluorometil)benzamida (2-TFMB), evaluando el desempeño de diferentes métodos y conjuntos de bases.

¿QUÉ METODOLOGÍA EMPLEAMOS?



PRINCIPALES APORTES

Para la molécula 2-TFMBA

Los métodos B98/6-311++G(3df,3pd) y B3LYP/6-311++G(3df,3pd) presentaron los valores más cercanos en distancias y ángulos de enlace, respectivamente, con los datos experimentales reportados para esta molécula (Tabla 1).

En las frecuencias vibracionales estimadas, B98//aug-cc-pVTZ fue el método que presentó una mayor exactitud con los datos experimentales.

La entalpía de formación estimada por el método de adición propuesto por Benson y col. [4] es $-226,6 \text{ kcal mol}^{-1}$, valor cercano al obtenido con los métodos G3MP2, en específico con G3MP2//BMK/aug-cc-pVTZ.

Para la molécula 2-TFMB

Aunque no se encontraron reportes experimentales de la geometría correspondiente a esta molécula, se comparó con los datos de la molécula relacionada **benzamida**, encontrando algunas diferencias significativas en los ángulos de enlace para el grupo carbonilo con respecto al anillo, esto debido a la presencia del grupo trifluorometil (Tabla 2).

Se asignaron las frecuencias vibracionales obtenidas teóricamente.

La entalpía de formación estimada por el método de adición propuesto por Benson y col. es $179,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, valor cercano al obtenido con los métodos G4MP2, en específico con G4MP2//98K/aug-cc-pVTZ.

¿QUÉ RESULTADOS HEMOS OBTENIDO HASTA EL MOMENTO?

Geometría

A partir de los datos obtenidos de las desviaciones medias absolutas (DMA) se comparó cuál de los funcionales utilizados en los cálculos de 2-TFMBA tiene una mayor aproximación con los datos experimentales [2] (Tabla 1).

Método	Distancia enlace (Å)		Ángulo (°)	
	6-311++G(3df,3pd)	aug-cc-pVTZ	6-311++G(3df,3pd)	aug-cc-pVTZ
B3LYP	0,0093	0,0099	0,82	0,81
B98	0,0092	0,0100	0,87	0,87
BMK	0,0100	0,0102	0,82	0,83

Parámetros	Distancia enlace (Å)		Ángulo de enlace (°)	
	Experimental C ₆ H ₅ C(O)NH ₂ [3]	B3LYP /6-311++G(3pd,3df)	Experimental C ₆ H ₅ C(O)NH ₂ [3]	B3LYP/aug-cc-pVTZ
r(1,2)	1,37	1,39	∠(6,1,11)	118
r(1,6)	1,39	1,40	∠(2,1,11)	121
r(2,3)	1,39	1,39	∠(1,11,12)	122
r(3,4)	1,37	1,39	∠(1,11,13)	116
r(4,5)	1,41	1,39	∠(12,11,13)	122
r(5,6)	1,35	1,39	∠(1,2,3)	119
r(1,11)	1,48	1,51	∠(2,3,4)	120
r(11,12)	1,24	1,21	∠(3,4,5)	121
r(11,13)	1,31	1,36	∠(4,5,6)	118
r(6,16)		1,51	∠(5,6,1)	121
r(16,17)		1,35		
r(16,18)		1,35		
r(16,19)		1,35		

Tabla 1: Valores de DMA de longitudes de enlace y ángulos para diferentes funcionales empleados para 2-TFMBA

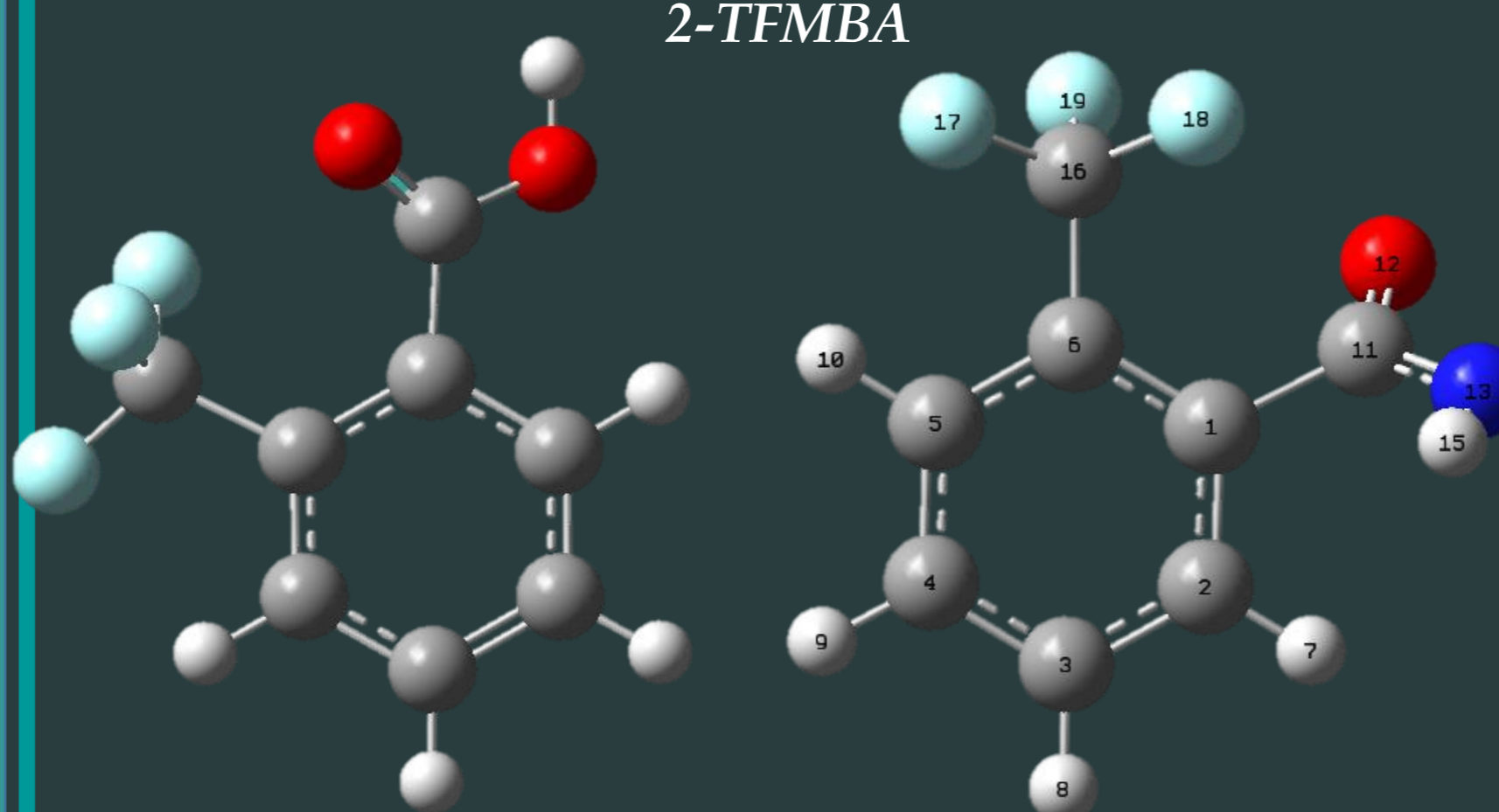


Fig 1: Estructura de 2-TFMBA Fig 2: Estructura de 2-TFMBA

Tabla 2: Valores de distancias y ángulos de enlace calculados mediante el método B3LYP y comparados con datos experimentales.

Para la molécula 2-TFMB no se encontraron datos experimentales, por ende se realizó una comparación con una molécula de estructura química similar (Tabla 2).

Análisis vibracional

A partir de los datos de los cálculos realizados y los datos experimentales, se evaluó por DMA los métodos que mejor describen las diferentes frecuencias vibracionales (Tabla 3).

Método	6-311++G(3df,3pd)	aug-cc-pVTZ
B3LYP	64,20	66,58
B98	63,60	61,67
BMK	78,92	75,87

Tabla 3: Valores de DMA obtenidos para 2-TFMBA

Se estimaron los diferentes modos vibracionales con respecto a 2-TFMB, molécula que en la literatura no presenta datos experimental reportados (Tabla 5).

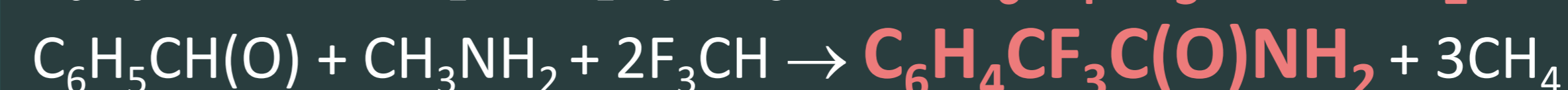
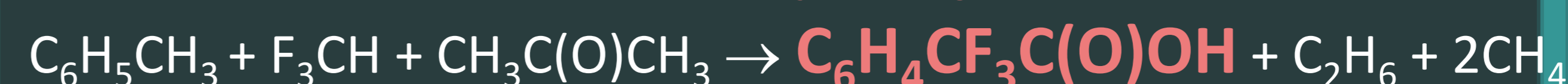
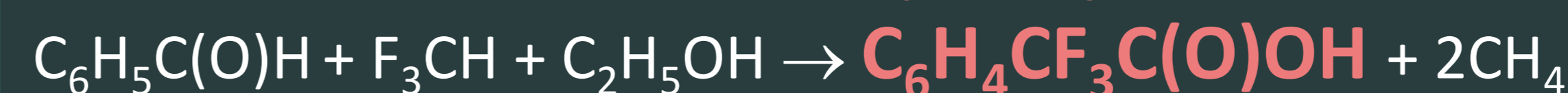
Exp [2]	B98 Frecuencia cm ⁻¹	ASIGNACIÓN	Frecuencia cm ⁻¹ (intensidad km/mol)	Asignación
3361	3779,21	v (O-H)	3719,49 (36)	vas (NH)
2884	3171,5	vas (CH)	3587 (47)	vs (NH)
1691	1818,39	v (C=O)	3166,17 (0,5)	vas (CH)
1583	1615,71	v (C _{sp} C); β (C-H)	1774,66 (340)	v (C=O)
1161	1167,53	v (FC); β (HCC); φ (FCFC)	1620,32 (86)	δ (NH ₂)
892	914,91	φ(CCC); φas(CH)	1314,04 (176)	v (C-CF ₃); β (CH)
819	816,45	φ(CCC); φ(C-COOH); φ(CH)	1163,29 (210)	φ (C _{sp} C); v(FC)
697	736,11	φ (O=C-O); φ φ (CCC);	801,39 (7)	φ (CH); ω (CCC)
637	640,55	δ (O=C-O); γ φ (CC)	788,59 (47)	φ (CH)
543	540,6	φ (CO-H); φ (CC)	754,01 (20)	φ (OCN); t (NH ₂); φ (CH)
			660,78 (13)	δ (CFFF); δ (CCC)
			584,22 (7)	t (NH ₂); δ (CFF)
			489,62 (0,4)	t (NH ₂)

Tabla 4: Algunas frecuencias vibracionales armónicas experimentales comparadas con los mejores resultados del método B98/aug-cc-pVTZ calculados para 2-TFMBA

Tabla 5: Algunas frecuencias vibracionales armónicas y asignación de los diferentes modos vibracionales para 2-TFMBA

Termodinámica del sistema

Se calculó la entalpía de formación estándar para 2-TFMBA y 2-TFMB mediante el método de adición de grupos planteado por Benson y col. [4] (Tabla 6) y por medio de esquemas de reacciones isodésmicas empleando distintos niveles de teoría (Tabla 7).



Molécula	Método	ΔH_f C ₆ H ₄ CF ₃ C(O)OH (kcal/mol)		ΔH_f C ₆ H ₄ CF ₃ C(O)NH ₂ (kcal/mol)	
		6-311++G(3df,3pd)	aug-cc-pVTZ	6-311++G(3df,3pd)	aug-cc-pVTZ
2-TFMBA	B3LYP	-221,5	-221,0	-176,1	-175,3
	B98	-221,7	-221,1	-176,0	-175,4
	BMK	-224,1	-223,9	-177,3	-177,5
2-TFMB	G3MP2 // B3LYP	-227,6	-227,6	-182,9	-182,7
	G3MP2 // BMK	-227,5	-227,8	-182,4	-183,0
	G3MP2 // B98	-228,2	-237,3	-183,4	-183,0
	G4MP2 // B3LYP	-224,6	-224,6	-181,1	-180,3
2-TFMB	G4MP2 // BMK	-224,9	-225,3	-181,3	-181,4
	G4MP2 // B98	-225,5	-224,9	-180,8	-180,3

Tabla 6: Estimación de las entalpías de formación de las sustancias estudiadas mediante el esquema aditivo de Benson

Tabla 7: Valores promedio de las diferentes reacciones isodésmicas de las entalpías de formación a 298 K para 2-TFMBA y 2-TFMB

Referencias

- Socorro, J., et al. (2016). Sci. Rep., vol. 6, no. May, 1-7.
- Avci, D., et al., (2017). Journal of Molecular Structure, 1143, 116-126.
- Penfold, B. R., & White, J. C. (1959). Acta Crystallographica, 12(2), 130-135.
- Benson, S. W. et al., (2002). Chem. Rev., vol. 69, no. 3, 279-324.

