



ASOCIACION QUIMICA ARGENTINA

XXXII Congreso Argentino de Química

Buenos Aires, 12 al 15 de marzo de 2019

Avda. Santa Fe 1145 Buenos Aires, ARGENTINA

ISBN 978-987-47159-0-6

ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS FTIR Y FT-RAMAN DE LA SAL 2-FENILACETIL-TRIFLUOROBORATO DE POTASIO

Maximiliano A. Iramain¹, Elizabeth Imbarack², Patricio Leyton Bongiorno², Silvia A. Brandán¹

¹*Cátedra de Química General, Instituto de Química Inorgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Ayacucho 471, 4000, Tucumán, Argentina. e-mail: sbrandan@fbgf.unt.edu.ar*

²*Laboratorio de Fotofísica y Espectroscopia Molecular N°401, Av. Universidad #330, Campus Curauma, Valparaíso, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.*

Introducción. Las sales trifluoroborato de potasio son compuestos interesantes desde el punto de vista estructural debido a que el medio y los diferentes grupos a los cuales el trifluoroborato se enlaza pueden modificar las propiedades estructurales, electrónicas, topológicas y vibracionales de estas sales, como ha sido reportado previamente en la literatura [1-3]. En este contexto, la cadena lateral en la sal de hidroxipentanoil-trifluoroborato de potasio (HTFB) aumenta la solubilidad de esta sal en agua, en comparación con las sales de 3-furoil-trifluoroborato de potasio (FTFB) e isonicotinoil-trifluoroborato de potasio (ITFB) mientras que su estabilidad (HTFB) disminuye en solución acuosa [3]. Además, se predicen transiciones $n \rightarrow \pi^*$ en las sales ITFB y FTFB mientras que en la sal HTFB solo se observan transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ [1-3].

Objetivos. 1- Estudiar en forma teórica y experimental la sal 2-fenilacetil-trifluoroborato de potasio (FATFB) a fin de conocer las estructuras más estables en ambos medios y realizar las completas asignaciones de sus espectros experimentales de infrarrojo y Raman. 2- Analizar el efecto del grupo fenilacetil sobre el grupo trifluoroborato y sobre sus propiedades.

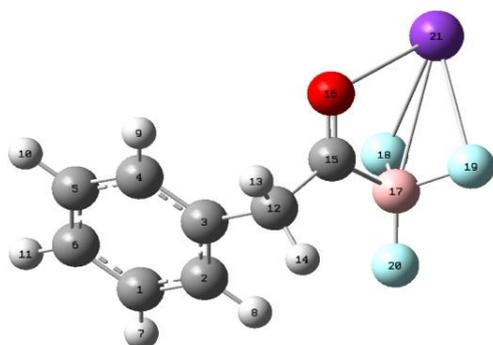


Figura 1. Estructura molecular más estable de la sal FATFB.

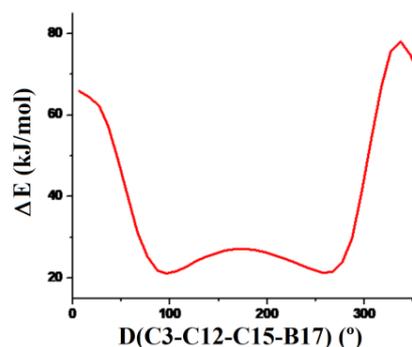


Figura 2. Superficie de energía potencial para la sal 4F-BTFB.



Metodología. La estructura teórica inicial de la sal FATFB fue modelada con el programa *GaussView* y luego optimizada en fase gas (**Figura 1**) y en solución acuosa con la revisión A.02 del programa *Gaussian 09* empleando el método híbrido B3LYP/6-311++G**. En solución, la optimización de la estructura fue llevada a cabo usando el método del campo de reacción auto consistente (SCRFF) con el modelo polarizado continuo (PCM) mientras que el modelo de solvatación universal [4,5] fue empleado para computar la energía de solvatación. Se estudiaron las superficies de energía potencial (SEP) para variaciones de los ángulos diedros C3-C12-C15-O16, C3-C12-C15-B17 y C12-C15-O16-K21 donde los resultados mostraron dos conformaciones iguales con mínima energías por lo que se esperan las mismas propiedades para ambas estructuras. En la **Figura 2** se presenta la SEP para variaciones del ángulo diedro C3-C12-C15-B17. Aquí se presentan las propiedades sólo para una de aquellas estructuras. Se emplearon los programas NBO y AIM2000 para evaluar órdenes de enlace, energías de estabilización y propiedades topológicas al mismo nivel de teoría mientras que en forma adicional se computaron las cargas de Mulliken y las poblaciones naturales de las cargas atómicas (NPA) [6,7]. Al mismo tiempo, las reactividades y comportamientos de la sal en ambos medios fueron predichos mediante los cálculos de los orbitales de frontera y los descriptores globales tales como potencial químico (μ), electronegatividad (χ), dureza global (η), suavidad global (S), índice de electrofilicidad global (ω) e índice de nucleofilicidad (E) usando el mismo nivel de teoría. Se registraron los espectros vibracionales experimentales en la fase sólida y se compararon con los correspondientes predichos al mismo nivel de teoría. Los campos de fuerza en ambos medios fueron computados con la metodología del campo de fuerza mecánico cuántico escalado (SQMFF) y el programa Molvib [8,9]. Se usaron las coordenadas internas naturales similares a las obtenidas para otras sales [2-4].

Resultados. Los volúmenes computados en ambos medios muestran una ligera expansión del volumen en solución acuosa, resultando una variación $\Delta V = 0,4 \text{ \AA}^3$ mientras que el momento dipolar sufre un ligero incremento de 6.89 D en la fase gas a 7.23 D en solución. Obviamente, el cambio observado se atribuye a la hidratación de la sal con moléculas del solvente. La energía de solvatación resultó igual a -88.81 kJ/mol, un valor ligeramente menor que el observado para FTFB (-81,55 kJ/mol) pero mayor que el reportado para HTFB (-105,82 kJ/mol). Los estudios de órdenes de enlaces predicen interacciones iónicas de distintas naturaleza como lo evidencia el análisis topológico de AIM (tres interacciones B---F y una interacción K---O). Este análisis también revela la formación de un enlace de hidrógeno en la sal pero solo en la fase gas, un resultado diferente al observado en las otras sales reportadas [1-3].

Conclusiones. Aquí, se determinaron las estructuras teóricas de la sal 2-fenilacetil-trifluoroborato de potasio en la fase gas y en solución acuosa mediante el método híbrido B3LYP/6-311++G**. Las cargas atómicas de Mulliken sobre algunos átomos muestran ligeras disminuciones en solución y algunas diferencias con las cargas NPA mientras que los órdenes de enlace soportan las diferentes características iónicas de los enlaces K---B y K---O. Las energías de estabilización sugieren el decrecimiento de la estabilidad de la sal en solución, mientras que el estudio AIM explica claramente las diferentes interacciones predichas por los órdenes de enlace y revela las diferentes características de las mismas.

Se calcularon los campos de fuerza y constantes de fuerza de la sal en ambos medios y se asignaron las bandas observadas en los espectros de infrarrojo y Raman de los 57 modos normales de vibración de la sal. Las comparaciones entre los espectros IR



experimentales y predichos mostraron una muy buena correlación. El estudio de los orbitales de fronteras predice menor reactividad de la sal en solución mientras que los descriptores predicen mayores electrofilicidad y nucleofilicidad para la sal en solución.

Referencias.

- [1] Iramain y col., J. Mol. Struct 1158 (2018) 245-254.
- [2] Iramain y col., J. Mol. Struct 1163 (2018) 41-53.
- [3] Iramain y col., J. Mol. Struct 1176 (2019) 718-728.
- [4] Tomasi y Persico, Chem. Rev. 94 (1994) 2027-2094.
- [5] Marenich y col., J. Phys. Chem. B113 (2009) 6378-6396.
- [6] Gledening y col., NBO 3.1; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin; 1996.
- [7] Biegler-König y col., Comput. Chem. 22 (2001) 545.
- [8] Rauhut Pulay, J. Phys. Chem. 99 (1995) 3093-3100.
- [9] Sundius, Vib. Spectrosc. 29 (2002) 89-95.