

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
Facultad de Ciencias Exactas

**ESTUDIO ESPECTROSCOPICO INFRARROJO
Y ULTRAVIOLETA DE ESTERES CARBOXILICOS
PERFLUORADOS SIMPLES**



POR
EDUARDO LELIO VARETTI
1969

A mis padres.

El presente trabajo, realizado bajo la dirección del Prof. Dr. Pedro J. Aymonino en la cátedra de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Exactas, constituye la tesis que elevo a la consideración de las autoridades para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas.

Deseo dejar constancia de mi profundo agradecimiento al Prof.Dr.Pedro J.Aymonino, a quien debo el haberme iniciado en las tareas de investigación y cuya orientación y consejos fueron muy importantes para mí desde los primeros años de mi carrera.

Deseo agradecer además muy especialmente al Prof.Dr.Hans J.Schumacher, Director del Instituto Superior de Investigaciones de esta Facultad, y al Prof.Dr.Pedro J.Carriquiribordo, Director del L.E.M.I.T., quienes, al permitirme utilizar las facilidades experimentales de dichas instituciones hicieron posible la concreción del presente trabajo.

Mi reconocimiento se hace extensivo además a todos aquellos que colaboraron de una manera u otra al progreso de este trabajo.



INDICE

INTRODUCCION

PRIMERA PARTE

<u>Preparación y purificación de las sustancias estudiadas.</u>	
<u>Determinación de sus propiedades físicas.</u>	pág. 5
<u>1.- Reactivos, aparatos y técnicas utilizados.</u>	
a) Reactivos empleados.	5
b) Línea de vacío y reactores fotoquímicos.	6
c) Cromatografía de gases.	7
d) Determinación de propiedades físicas.	12
<u>2.- Preparación del fluorocarbonato de perfluorometilo.</u>	
<u>3.- Preparación y propiedades del perfluorocarbonato de perfluorometilo.</u>	
a) Reacciones ensayadas.	14
b) Técnicas de preparación, purificación y caracterización.	15
c) Propiedades físicas de la sustancia.	18
<u>4.- Preparación y propiedades del carbonato de perfluorometilo.</u>	
a) Reacciones ensayadas.	18
b) Técnicas de preparación y purificación.	21
c) Propiedades físicas de la sustancia.	23

SEGUNDA PARTE

<u>Los espectros de infrarrojo de las sustancias y la asignación de las bandas observadas.</u>	
<u>1.- Fundamentos de las asignaciones realizadas.</u>	
a) Estructura de las bandas.	26
b) Comparación con espectros conocidos.	28
c) Espectros obtenidos a baja temperatura.	28
d) Bandas atribuibles a sobretonos y combinaciones.	30
<u>2.- Instrumental y técnicas utilizadas.</u>	
a) Espectrofotómetros de infrarrojo.	30
b) Celdas para gases a temperatura ambiente.	31

- c) Celdas de temperatura variable para gases y sólidos. 32
- 3.- Consideraciones sobre la asignación de bandas de absorción generadas por los grupos perfluorometilo.
- a) Modos de estiramiento. 38
- b) Modos de deformación. 41
- 4.- Los espectros de infrarrojo del fluorometano de perfluorometilo.
- a) El modelo adoptado. 43
- b) Número y simetría de los modos normales de vibración. Tipo de bandas esperadas. 44
- c) Espectros obtenidos. 46
- d) Asignación de las frecuencias fundamentales. 47
- 5.- Los espectros de infrarrojo del perfluoroacetato de perfluorometilo.
- a) El modelo adoptado. 61
- b) Número y simetría de los modos normales de vibración. 61
- c) Espectros obtenidos. 63
- d) Asignación de las frecuencias fundamentales. 63
- 6.- Los espectros de infrarrojo del carbonato de perfluorometilo.
- a) El modelo adoptado. 75
- b) Número y simetría de los modos normales de vibración. Tipo de bandas esperadas. 76
- c) Espectros obtenidos. 78
- d) Asignación de las frecuencias fundamentales. 79
- 7.- Comparación de los espectros de infrarrojo entre ellos. 89

TERCERA PARTE

- Correlaciones que involucran a la frecuencia de estiramiento del grupo carbonilo. 92
- 1.- Correlación entre la frecuencia de estiramiento carbonílico y algunos parámetros característicos

<u>de sustituyentes perfluorados.</u>	92
a) Correlación con las electronegatividades.	96
b) Correlación con las constantes σ_m de Hammett.	101
c) Correlación con el orden de enlace carbonílico.	103
2.- <u>Correlación existente entre las frecuencias de estiramiento del grupo carbonilo y de la unión carbono-oxígeno simple vecina al mismo.</u>	107

CUARTA PARTE

El espectro de ultravioleta de las sustancias.

1.- <u>Instrumental y celdas utilizadas.</u>	111
a) Espectrofotómetros de ultravioleta.	
b) Celdas para muestras gaseosas.	
2.- <u>Los espectros obtenidos y su interpretación.</u>	111

APÉNDICES

<u>Apéndice I.- Programa para el cálculo de momentos de inercia y parámetros relacionados de una molécula.</u>	119
<u>Apéndice II.- Programa destinado al cálculo de posibles sobretonos y combinaciones de frecuencias fundamentales y la asignación de las correspondientes bandas.</u>	128
<u>Bibliografía</u>	138

I N T R O D U C C I O N

En los últimos años han sido publicados numerosos trabajos referentes al estudio de los espectros de absorción en la zona del infrarrojo de compuestos perfluorados del carbono (19). Sin embargo, prácticamente no existe información acerca de los ésteres alifáticos perfluorados, inclusive desde el punto de vista preparativo.

Al iniciar este trabajo solo se conocían el fluoroformiato de perfluorometilo (3), existiendo además una breve mención de Haszeldine al perfluoroacetato de perfluorometilo (36). Poco tiempo después apareció publicada una síntesis del carbonato de perfluorometilo, aunque con rendimiento considerablemente bajo (1). En el primer y último casos fueron comunicadas las frecuencias correspondientes a las bandas de infrarrojo más intensas, juntamente con una asignación tentativa de las mismas.

Resultaba entonces de interés disponer de los ésteres metílicos perfluorados más simples a fin de estudiar sus espectros de absorción.

Existiendo un método de síntesis accesible y de muy buen rendimiento para el fluoroformiato de perfluorometilo (3), se decidió ensayar algunos posibles métodos de preparación para el perfluoroacetato y carbonato de perfluorometilo a fin de obtenerlos en cantidad suficiente para su estudio espectroscópico.

Dichos ensayos llevaron finalmente a la obtención de esos dos ésteres con rendimiento aceptable.

Fue posible entonces disponer de los espectros de absorción en el infrarrojo y el ultravioleta de los tres ésteres citados, espectros que fueron estudiados con el objeto de realizar la asignación de las bandas observadas a las correspondientes transiciones vibracionales o electrónicas.

Como complemento al estudio de los espectros de infrarrojo se correlacionaron las frecuencias de estiramiento carbonílico de estos y de algunos otros compuestos perfluorados con parámetros característicos de los grupos sustituyentes. Se estableció además la existencia de una correlación entre la frecuencia de estiramiento del grupo carbonilo y de la unión C-O adyacente al mismo, cuando existe esta última.

PRIMERA PARTE

Preparación y purificación de las sustancias estudiadas. Determinación de sus propiedades físicas.

El fluorocromiato de perfluorometilo puede ser preparado mediante el método descrito por Aymonino (3) con un rendimiento del 90%, superior al logrado por Anderson y Merlock (1); estos autores obtuvieron rendimientos del 50 % en fluorocromiato de perfluorometilo y ca. 1 % en carbonato de perfluorometilo por dimerización y trimerización catalítica o fotoquímica del fluoruro de carbonilo.

En lo que respecta al perfluoroacetato de perfluorometilo, según lo Hasseldine ha hecho breve referencia al mismo mencionándolo como producto menor de la reacción entre perfluoroacetato de plata y yodo (36), sin suministrar dato alguno sobre sus propiedades.

En el transcurso del presente trabajo se ensayaron varias reacciones, homogéneas y heterogéneas, que se presentaban como fuentes posibles del perfluoroacetato y carbonato de perfluorometilo. Finalmente se logró la síntesis de esos compuestos mediante reacciones fotoquímicas en fase gaseosa; estas reacciones resultaron bastante complejas, en vista del elevado número de subproductos formados que hicieron dificultoso el proceso de purificación.

Fueron determinadas posteriormente las propiedades físicas más importantes de ambas sustancias (punto de fusión, curva de tensión de vapor y punto de ebullición normal extrapolado), obteniéndose finalmente los respectivos espectros infrarrojo y ultravioleta.

A continuación son descriptos los procesos de preparación y purificación:

1- Reactivos, aparatos y técnicas utilizados.

a) Reactivos empleados:

El fluoroxiperfluorometano (CF_3OF) fue preparado por pasaje de una mezcla de monóxido de carbono y flúor, ambos diluidos con nitrógeno, a través de un horno tubular relleno con alambre de cobre recubierto con fluoruros de plata (49,76). El horno se mantuvo a ca. 200°C y la relación de caudales F_2/CO algo superior a 2, a fin de lograr un rendimiento elevado en fluoroxiperfluorometano. La sustancia fue purificada por filtración a la temperatura del

aire líquido (es un líquido a dicha temperatura) seguida de destilación simple a -150°C . Se lo almacenó indistintamente en una trampa mantenida en aire líquido o en un balón de 5 l de vidrio Pyrex protegido de la luz para evitar una eventual descomposición fotoquímica.

El peróxido de bis (perfluorometilo) fue preparado en forma similar al fluoroxiperfluorometano, de acuerdo al método de Porter y Cady(77). Los caudales de fluor y monóxido de carbono se mantuvieron en la relación 3:2 para conseguir un mayor rendimiento en peróxido. El producto bruto fue purificado eliminando las impurezas volátiles a -145°C y tratando luego el residuo con solución de hidróxido de sodio al 15 % (p/p) en un balón de Pyrex de 5 l durante 48 hs. La sustancia se pasó a un tren de trampas, se destiló a -78°C y nuevamente a -105°C y finalmente se almacenó en un trampa mantenida en aire líquido.

La perfluorooctona (Allied) se destiló del cilindro original a una trampa conteniendo pentóxido de fósforo con el objeto de eliminar el hidrato que eventualmente pudiera contener. De allí se destiló a -78°C a una trampa de almacenamiento que se mantuvo en aire líquido.

El monóxido de carbono se preparó en la forma usual a partir de ácido fórmico puro y ácido sulfúrico concentrado. Se lo purificó por pasaje a través de una trampa enfriada con nieve carbónica, seguida de una torre con cal sodada y de otra con pentóxido de fósforo y finalmente por una trampa mantenida a la temperatura del oxígeno líquido. Se lo almacenó en balones de Pyrex de 5 l.

El oxalato de perfluorometilo se preparó por reacción fotoquímica entre el peróxido de bis (perfluorometilo) y el monóxido de carbono(93). Se almacenó en trampas enfriadas con nieve carbónica.

b) Línea de vacío y reactores fotoquímicos:

La carga de los reactivos en los recipientes de reacción así como el manejo posterior de los productos, se realizó en una línea convencional de vacío construida con vidrio Pyrex. La misma estaba provista de válvulas metálicas (construidas con bronce, níquel y Teflon) y llaves comunes de vidrio lubricadas con grasa Halcocarbon. La presión se medía en un manómetro de mercurio, conectado a la línea a través de un manómetro de Bourdon a espiral de cuarzo (según

Bodenstein) como instrumento de cero. El vacío se conseguía mediante una bomba de difusión de vapor de mercurio en serie con una bomba mecánica.

Para los ensayos fotoquímicos que requirieron irradiación con una lámpara de resonancia de mercurio (que emite principalmente radiación de 2537 \AA) se utilizó un recipiente cilíndrico de vidrio Pyrex en el que se ubicaba en forma coaxial una lámpara Quarzalamp-Gesellschaft modelo PL368, refrigerada por agua corriente circulante entre la lámpara y una camisa de cuarzo (figura 1,A). El volumen neto del sistema era de aproximadamente 720 ml. (En lo sucesivo se identificará a este sistema de irradiación como reactor A).

Los ensayos que requirieron iluminación con radiación de una lámpara de mercurio de alta presión (principalmente radiación de 3660 \AA) se realizaron en una cuba cilíndrica de cuarzo con ventanas planas y paralelas, a través de las cuales se irradiaba la mezcla reaccionante mediante una lámpara Osram HBO 200, cuya luz era colimada mediante óptica de cuarzo. La cuba se mantenía a temperatura constante por medio de un baño de agua termostetizada. Un esquema de este sistema de irradiación puede apreciarse en la figura 1,B (Se hará referencia al mismo como reactor B en lo sucesivo).

c) Cromatografía de gases:

El análisis de mezclas gaseosas y purificación de sustancias por cromatografía de gases se realizó mediante un instrumento Perkin-Elmer 154-C. El cromatógrafo y su línea de vacío auxiliar se esquematizan en la figura 2. A continuación se detallan algunas características del aparato y de las técnicas de trabajo:

Detector. El detector utilizado fue una balanza de densidad de gases (Gen-Mac Instrument Co. (33)) que reemplazó al detector por conductividad térmica (katarómetro) con el que venía originalmente provisto el aparato. Aunque ambos tipos de detectores están provistos de un par de termistores como elementos sensibles, éstos están en todo momento en contacto únicamente con el gas portador en la balanza de densidades; en este aspecto este detector aventaja notablemente al katarómetro cuando se procesan sustancias muy reactivas que podrían atacar a los termistores, como ocurría en este trabajo.

Gas portador. Como gas portador (y de referencia) se utilizó nitró

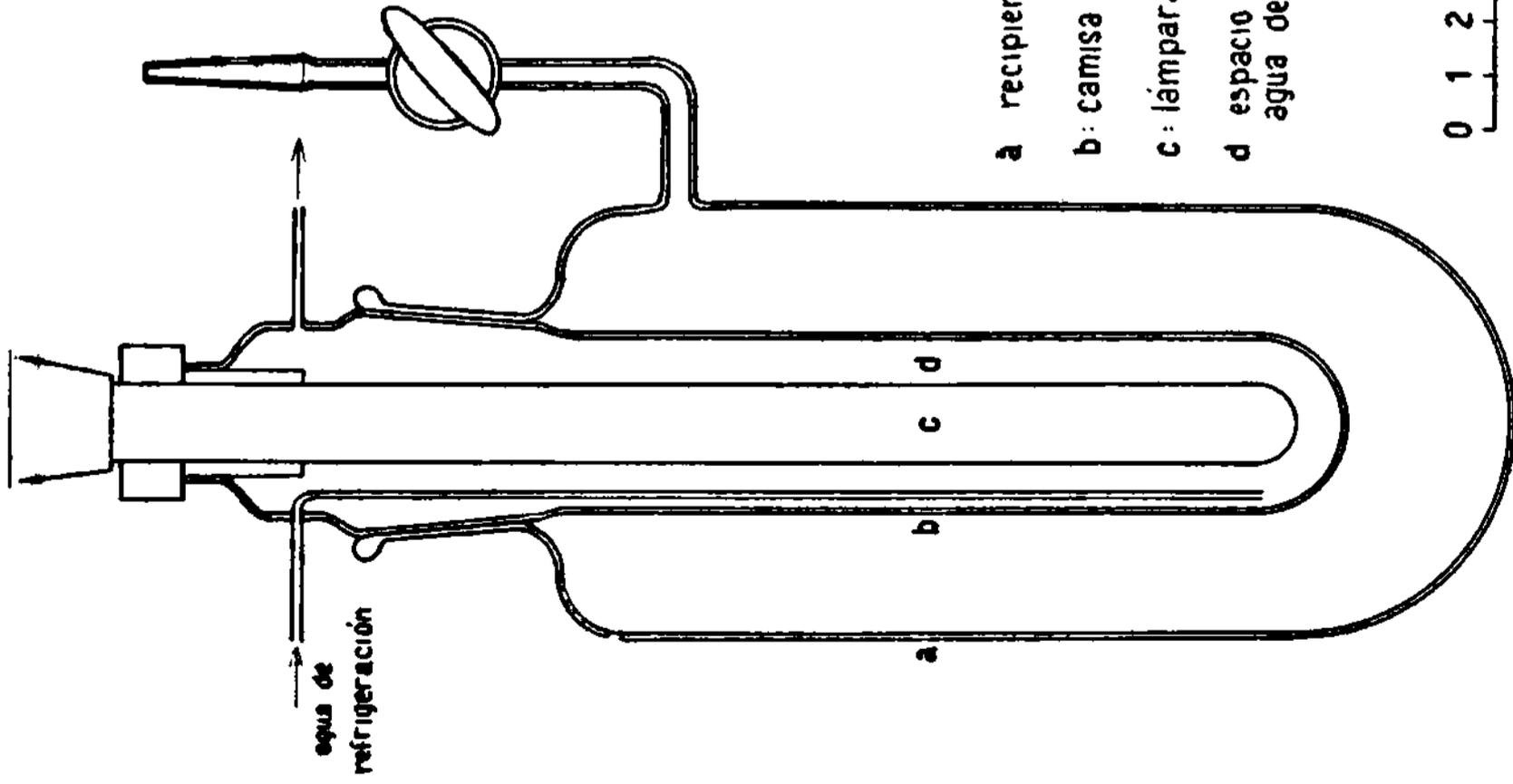


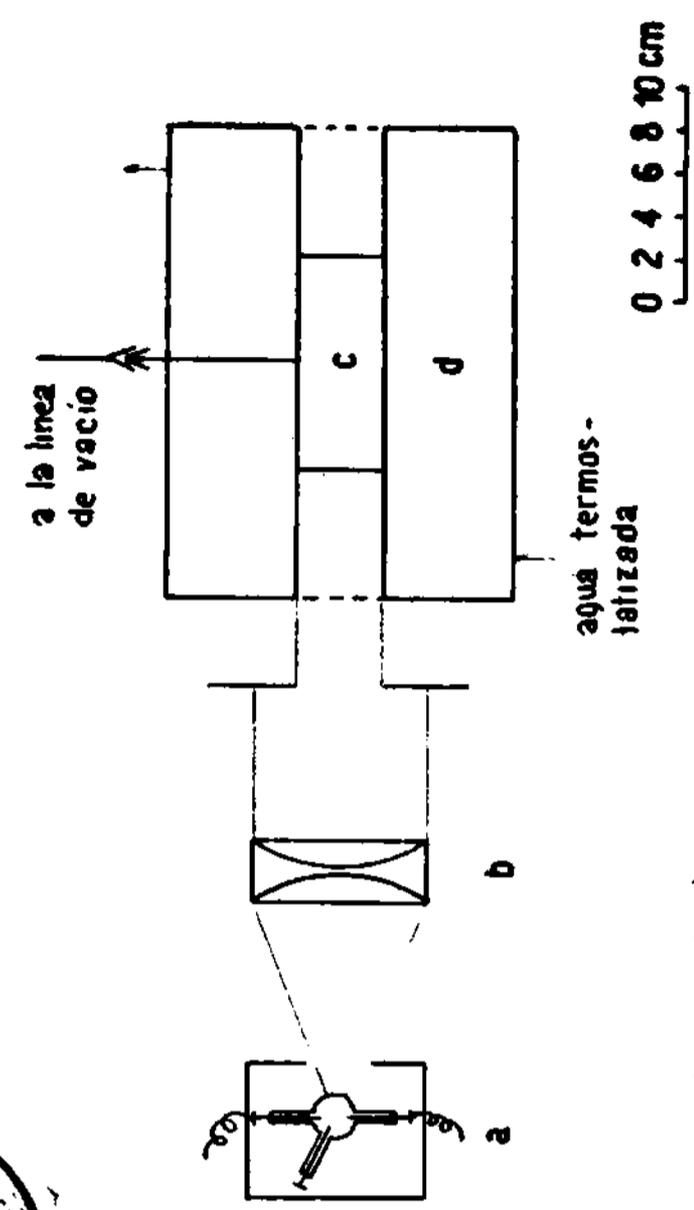
Fig. 1 - Los reactores fotoquímicos.

A

- a: recipiente de vidrio
- b: camisa de cuarzo
- c: lámpara de luz ultravioleta
- d: espacio de circulación del agua de refrigeración

0 1 2 3 4 cm

B



- a: fuente de luz ultravioleta
- b: lentes colimadoras de cuarzo
- c: celda de reacción de cuarzo
- d: recipiente de circulación de agua termostatazada

agua termostatazada

a la línea de vacío

0 2 4 6 8 10 cm

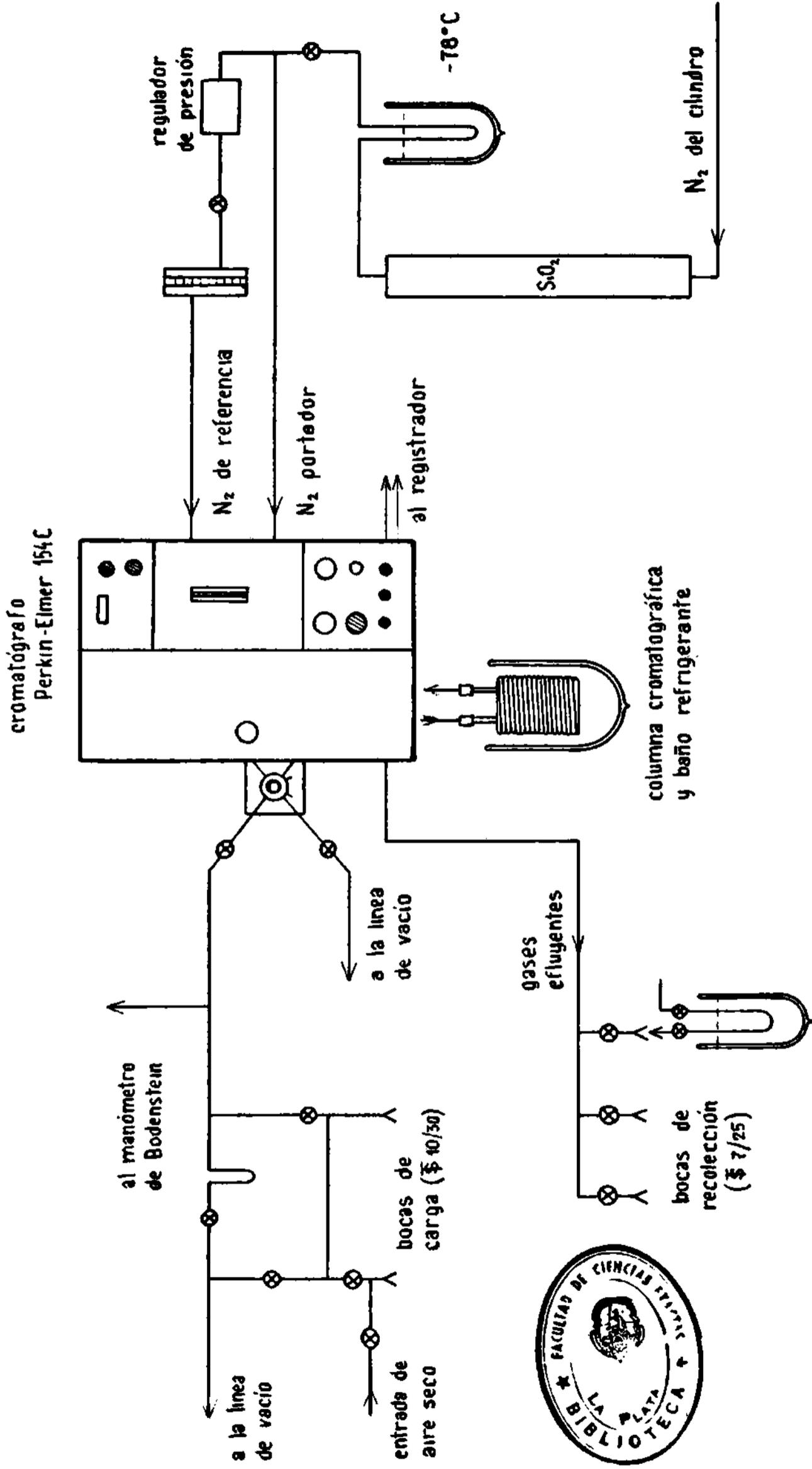


Fig. 2 - Cromatógrafo y líneas auxiliares.

geno (calidad tres bandas) que se secaba por pasaje a través de una columna rellena con gel de sílice activada (60 cm de longitud, 6 cm. de diámetro) y luego por una trampa de cobre y una "U" de aluminio rellenas con viruta de cobre y sumergidas en un baño de alcohol-nieve carbónica. A pesar de esas precauciones se observó la condensación de pequeñas cantidades de agua en las trampas de recolección de fracciones, enfriadas con aire líquido. Según se verá luego, el agua era eliminada destilando la sustancia de interés a baja temperatura.

El caudal de gas de referencia se regulaba mediante una válvula de aguja de paso fino a la que seguía un flotómetro convencional. Los caudales de gas empleados se mantuvieron cercanos a los valores siguientes: portador, 60 ml/min.; referencia, 60 ml/min.

Inyección de la muestra. El cromatógrafo estaba provisto de una válvula comercial para la inyección de volúmenes conocidos de muestras gaseosas (necesario fabricado por Perkin-Elmer). Esta válvula se conectó a una línea de vacío auxiliar de características similares a la descrita en el punto b); era posible entonces llenar el volumen de muestreo con una presión conocida de sustancia y luego de la inyección evacuar el gas portador contenido en dicho volumen, el que quedaba entonces en condiciones de recibir una nueva carga.

Se utilizó un volumen de muestra de 1 ml para las corridas analíticas y de 25 ml para las preparativas; las presiones de carga oscilaron entre 10 y 200 mm Hg., según el caso.

La válvula de inyección de muestras, tal como es suministrada por los fabricantes, demostró no ser lo suficientemente hermética como para permitir el trabajo con técnicas corrientes de vacío. Fue necesario entonces mejorar las superficies planas de contacto entre las dos piezas deslizantes (de acero y Teflon, respectivamente) que permitían conectar el volumen de muestreo con la línea de vacío o con el cromatógrafo, según fuera la posición de la llave. Dichas superficies se hicieron pulir como planos de calidad óptica y se lubricaron con una pequeña cantidad de grasa Halocarbon.

Recolección de las fracciones. El gas efuyente de la columna cromatográfica se conducía a un múltiple provisto de tres salidas con sendas llaves y uniones cónicas esmeriladas hebra; en cada una de las mismas era posible conectar una trampa de recolección con forma

de U, construida con tubo de vidrio Pyrex de 8 mm de diámetro externo y de unos 15 cm de longitud, provista de llaves y rellena hasta su parte media con lana de vidrio Pyrex. Este relleno resultó ser esencial para asegurar la recolección cuantitativa de las sustancias.

Cuando era necesario recoger una fracción que interesaba, la trampa destinada a tal efecto se enfriaba con aire líquido. Como ya se señalara, se observó en esas condiciones la condensación simultánea de agua; por dicha razón, una vez terminado el procesamiento la trampa en cuestión se conectaba a la línea de vacío y se destilaba la sustancia recogida a unos -30°C , quedando retenida el agua.

En ensayos preparativos se recogió el efluyente de hasta 15 corridas; la presión máxima de sustancia inapara inyectada fué de 250 mm Hg.

Columnas utilizadas. Se recurrió a la cromatografía por partición en sistemas gas-líquido, utilizándose fases líquidas citadas en la literatura para la separación de compuestos fluorados; en particular se utilizaron aceite Halocarbon 13-21 y perfluorotributilamina.

En todos los casos se usó como soporte inerte Chromosorb P de malla 30/60 previamente tratado con ácido a fin de prevenir la eventual descomposición de las sustancias por catálisis básica(1). Dicho tratamiento se realizó en la siguiente forma: 50 g de Chromosorb P se trataron con 150 ml de agua regia durante 1 hora, calentando suavemente; se lavó luego por decantación durante varias horas con agua corriente, después varias veces con abundante agua destilada y finalmente fue secado en estufa a 140°C durante 5 horas. Un tamizado por malla 60 permitió eliminar el polvillo formado por disgregación de los granos (se perdió ca. 1%).

Las columnas se confeccionaron con caño de aluminio de 1/4 de pulgada, previo lavado con solventes seguido de flusado con un mg chere común mientras circulaba una corriente de oxígeno por su interior.

Los tubos se rellenaron manteniéndolos verticalmente y agregando la carga en pequeñas porciones mientras se golpeaba ligeramente el tubo contra el piso y lateralmente con un taco de madera a fin

de lograr un relleno compacto y uniforme. Luego de obturar los extremos con lana de vidrio, se enrollaba en forma de espiras juntas de 9 cm de diámetro.

Las columnas se utilizaron a temperatura igual o menor que la ambiente. En el último caso eran mantenidas en un baño a la temperatura adecuada contenido en un recipiente Dewar externo al cromatógrafo, con el que se conectaban mediante dos extensiones de caño de aluminio unidos a los extremos de la columna mediante trozos de tubo flexible de Teflon.

Preparación de los rellenos.

i) Con aceite Halocarbon: Se preparó un relleno con 30 % p/p de aceite Halocarbon 13/21 disolviendo la cantidad necesaria del mismo en éter seco, en volumen suficiente para cubrir el Chromosorb en un cristalizador grande. El solvente se evaporó lentamente, calentando el recipiente con suavidad mientras se agitaba la mezcla con una varilla de vidrio. Con este relleno se preparó una columna de 4,9 m. de longitud.

ii) Con perfluorotributilamina: Dado que la perfluorotributilamina no es miscible en proporción apreciable con los solventes comunes (CCl_4 , CCl_3H , éter) se utilizó Freón 12 (CCl_2F_2) como solvente. Para ello en un balón de 100 ml enfriado en un baño de alcohol-nieve carbónica se condensó Freón 12 en cantidad suficiente como para cubrir el soporte inerte y se disolvieron en el mismo 5 g de perfluorotributilamina, obteniéndose una solución límpida; fueron agregados luego 15 g de Chromosorb, agitando continuamente. Obtenida una mezcla homogénea el solvente se evaporó a temperatura ambiente, sin dejar de agitar. El relleno se mantuvo luego extendido en una bandeja durante varias horas a temperatura ambiente para asegurar la total volatilización del solvente. Con el medio así obtenido se preparó una columna de 2,9 m de longitud.

d) Determinación de propiedades físicas:

En los casos en que no se conocían los datos pertinentes, fueron determinados el punto de fusión, la curva de tensión de vapor y el punto de ebullición extrapolado de los compuestos estudiados. La determinación del peso molecular de las sustancias en fase gaseosa proveyó un criterio útil tanto para la identificación como para juzgar el grado de pureza de las mismas.

Las técnicas utilizadas en las mencionadas mediciones fueron las siguientes:

- i) Peso molecular. Se determinó mediante el método de Regnault (medida de la densidad del vapor). Para ello se usó un liviano balón de vidrio Pyrex de 206 ml de capacidad provisto de llave y mechero cónico esmerilado. Una vez evacuado, se cargaba con la sustancia estudiada a presión y temperatura conocidas. El balón era pesado con una precisión de 0,1 mg. En los resultados no se introdujo corrección por comportamiento no ideal.
- ii) Punto de fusión. Una pequeña cantidad de la sustancia se destilaba a un tubo de vidrio Pyrex terminado en capilar de paredes finas y conectado a la línea de vacío. Dicho tubo, con un termómetro calibrado de pentano adosado al mismo, se encontraba sumergido en un baño de alcohol enfriado. La temperatura del baño era modificada mediante el agregado de alcohol frío o a temperatura ambiente según fuera necesario disminuir o aumentar, respectivamente, la temperatura de la muestra. El momento en que se producía la fusión de la sustancia se determinaba por observación directa.
- iii) Curva de tensión de vapor y punto de ebullición: La disposición era similar a la descrita para la determinación del punto de fusión, aunque se utilizaba mayor cantidad de sustancia. Una vez alcanzada la temperatura deseada y estabilizada la presión se leía esta última en la forma habitual al 0,1 mm Hg. Se realizaban varias series de lecturas, tanto aumentando como disminuyendo la temperatura. Era determinada luego la ecuación de tensión de vapor y el punto de ebullición normal mediante un programa de cálculo basado en la aplicación del método de cuadrados mínimos a la serie de datos experimentales.

2.- Preparación del fluoroformiato de perfluorometilo.

Este compuesto fue preparado por reacción fotoquímica entre fluoroxiperfluorometano y monóxido de carbono (3). El producto bruto se sometió a destilación a -78°C y de la fracción volátil a esa temperatura se eliminaron impurezas (principalmente COF_2) a temperaturas comprendidas entre -130 y -140°C , con lo que quedó fluoroformiato de perfluorometilo prácticamente puro. La sustancia se almacenó en un trampa mantenida a la temperatura del aire líquido.

3.- Preparación y propiedades del perfluoroacetato de perfluorometilo.

a) Reacciones ensayadas:

Fueron estudiadas varias reacciones que se presentaban como posibles métodos de preparación de esta sustancia.

Se ensayaron algunas reacciones heterogéneas o en fase sólida, sugeridas por los trabajos de Hasseldine con las sales metálicas de algunos ácidos orgánicos fluorochalogenados (36). A continuación se resumen las reacciones de ese tipo realizadas durante este trabajo. En todos los casos la identificación de los productos fue realizada por espectroscopía de infrarrojo.

i) $(CF_3COO)_2Hg + ICF_3 + CH_3CN$ (solvente): no se observó reacción a temperatura ambiente.

ii) $(CF_3COO)_2Hg + ICF_3(g) + \text{calor}$ (130-140°C): la fase gaseosa mostró solo las bandas de ICF_3 y CO_2 .

iii) $(CF_3COO)_2Hg + I_2$: estas sustancias reaccionan ya a temperatura ambiente, formándose un producto gaseoso con una banda en 1812 cm^{-1} y que posiblemente se trate del CF_3COI (11) (reacción en estudio). Elevando la temperatura (ca. 200°C) se forman CF_3I y CO_2 .

Estos resultados negativos estarían de acuerdo con los de Yarovanko y Col. (96); estos investigadores obtuvieron $CF_2HC(O)OCF_2H$ por reacción entre $(CF_2HC(O)O)_2Hg$ y I_2 , reacción interpretada como un intercambio entre la sal de mercurio (o también de plata) y el ICF_2H formado en primera instancia. Comunicaron además que el ICF_3 no reacciona en forma similar y sugirieron que sólo un mecanismo que involucrara la combinación de radicales libres conduciría a la formación del $CF_3C(O)OCF_3$ por reacción entre el ICF_3 y el $(CF_3COO)_2Hg$. De cualquier manera la participación de los mismos no puede excluirse en reacciones de la naturaleza de las que consideramos; así por ejemplo Hasseldine ha propuesto un mecanismo en el que intervienen radicales libres para interpretar la formación de perfluoroacetato de perfluorometilo en la reacción entre el $CF_3C(O)OAg$ y el I_2 (36).

Se ensayaron entonces reacciones fotoquímicas entre compuestos capaces de generar radicales libres que fueran posibles precursores del compuesto buscado. El siguiente es un resumen de las experiencias fotoquímicas realizadas durante el transcurso de este trabajo, juntamente con sus resultados:

i) $(CF_3)_2CO + (CF_3C(O))_2O +$ radiación de resonancia del mercurio: se formaron C_2F_6 y compuestos pesados no identificados.

ii) $CF_3OC(O)C(O)OCF_3 + ICF_3 +$ radiación de resonancia del mercurio: se observó la formación de I_2 , COF_2 y posiblemente pequeñas cantidades de $CF_3C(O)OCF_3$.

iii) $CF_3OC(O)C(O)OCF_3 + (CF_3)_2CO +$ radiación de resonancia del mercurio: el producto principal resultó ser el $CF_3C(O)OCF_3$.

En esta última reacción se basó entonces la preparación del perfluoroacetato de perfluorometilo.

b) Técnicas de preparación, purificación y caracterización.

Preparación. A continuación se describe una experiencia preparativa típica para el perfluoroacetato de perfluorometilo. En el reactor A (figura 1,A) se introdujeron 3 milimoles de oxalato de perfluorometilo y una cantidad equivalente de perfluoroacetona, irradiándose luego durante 35 horas. La mezcla de reacción se pasó a la primera trampa de un tren para retener los condensables a la temperatura del aire líquido y eliminar así el CO formado. Se procedió luego a destilar los productos volátiles a $-95^\circ C$, entre los que se encontraba el perfluoroacetato. El residuo no volátil (principalmente oxalato de perfluorometilo que no había reaccionado) se volvió al reactor y luego del agregado de una nueva cantidad de perfluoroacetona (ca. 2,5 milimoles) se irradió durante un lapso comparable al anterior. La mezcla resultante se destiló en la forma descripta anteriormente, reuniéndose finalmente las fracciones volátiles a $-95^\circ C$ provenientes de ambas irradiaciones.

Luego de los primeros ensayos de esta reacción, cuyo curso se seguía por espectroscopia de infrarrojo, se consideró conveniente realizar la irradiación en dos etapas, tal como se acaba de describir, para evitar la excesiva formación de impurezas (principalmente COF_2) que se observaba en irradiaciones muy prolongadas.

Purificación. La fracción volátil a $-95^\circ C$ se procesó luego por cromatografía de gases recurriendo a la columna de perfluorotributilamina.

Las experiencias cromatográficas correspondientes a los primeros ensayos demostraron la existencia de productos espúreos no identificados, probablemente de peso molecular elevado, que en los cromatogramas originaban picos tardíos con tiempos de retención mucho

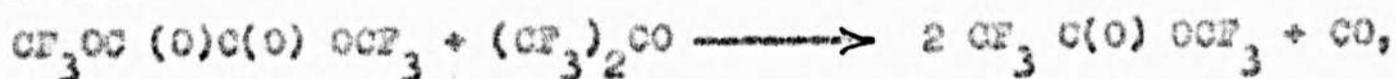
mayores a los correspondientes al perfluoroacetato e impurezas livianas (25-33 min. y 1,2-14 min., respectivamente). Para agilizar el proceso de purificación cromatográfica se decidió entonces eliminar estas impurezas pesadas en una primera etapa, para lo cual se utilizó la columna citada a temperatura ambiente y un caudal de gas portador mayor que lo habitual (70 ml/min.). Se recogieron en los primeros cinco minutos perfluoroacetato de perfluorometilo e impurezas livianas, que generaban bandas no resueltas totalmente, y se eliminaron las sustancias que originaban picos entre los 6 y 13 minutos.

La fracción recogida se volvió a procesar con la columna mantenida a -20°C y un caudal de gas portador de 60 ml/min. En esas condiciones es posible recoger el perfluoroacetato de perfluorometilo puro, que genera un pico con un tiempo de retención de 5,5 - 6 minutos. Ese tiempo no pudo precisarse con mayor exactitud debido a las fluctuaciones de temperatura del baño en que estaba sumergida la columna.

En esta segunda etapa cromatográfica se recogieron también las impurezas que generaban algunos picos relativamente intensos con el objeto de identificarlos por medio de sus espectros de infrarrojo. Esas impurezas resultaron ser fluoruro de carbonilo, perfluoroacetona que no había reaccionado, carbonato de perfluorometilo y un compuesto no carbonílico desconocido.

Rendimiento. Por pesada del oxalato de perfluorometilo que no había reaccionado (1,25 milimoles en esta experiencia), se dedujo que se habían consumido un 58,7% de la cantidad inicial del reactivo.

El perfluoroacetato de perfluorometilo purificado pesó 0,182 g, lo que equivale a 1 milimol. Si se considera que cada mol de oxalato podría originar dos moles del perfluoroacetato de acuerdo a la ecuación:



la cantidad formada de perfluoroacetato de perfluorometilo puro equivaldría a un rendimiento del 28,6% con respecto al oxalato de perfluorometilo consumido.

Análisis químico. Después de hidrolizar la sustancia con solución de hidróxido de sodio se determinó la cantidad de álcali consumido, la del ion fluoruro formado y se comprobó la presencia del ion per

fluoroacetato, procediéndose como sigue: en una trampa de vidrio Pyrex de 100 ml de capacidad con tapa cónica esmerilada provista de llave y unión cónica para la conexión a la línea de vacío se introdujeron 80 mg de sustancia, que desarrollaron una presión muy inferior a la atmosférica. Se hicieron entrar luego por succión 30 ml de solución de NaOH 0,2 N. Luego de mantener la trampa a temperatura ambiente durante 24 horas con agitación ocasional, la solución resultante se pasó a un matras aferado de 100 ml, llevándose a volumen con agua destilada libre de CO_2 .

En alícuotas de la solución resultante - previo agregado de solución de Cl_2Ca 0,5 N y alcohol (ca. 1/3 del volumen final) para evitar la interferencia del ion carbonato- se valoró el álcali residual con solución de ClH 0,1 N y fenolftaleína como indicador. Una vez neutralizado el álcali, se determinó la cantidad de ion fluoruro mediante la técnica de Rowley y Churchill (50), consistente esencialmente en la titulación con solución de $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$ 0,1 N utilizando Alizarina S como indicador.

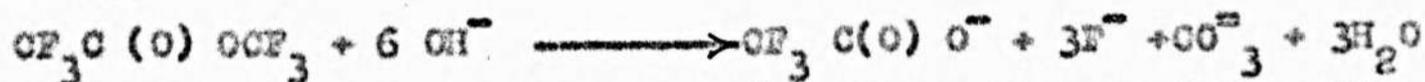
Los resultados obtenidos fueron:

Alcali consumido: 6,06 mol OH^- / mol $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCF}_3$

Fluor hidrolizable: 2,80 mol F^- / mol $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCF}_3$

Independientemente se determinó en forma cualitativa la presencia del ion perfluoroacetato neutralizando con ácido clorhídrico una porción del hidrolizado, llevando a sequedad y corriendo un espectro infrarrojo del sólido en pastilla de BrK ; se observaron así las bandas características del perfluoroacetato de sodio (63).

Estos resultados están de acuerdo con la siguiente ecuación de hidrólisis:



Estabilidad de la sustancia. Se observó cierta tendencia del perfluoroacetato de perfluorometilo a descomponerse durante su manipulación en las líneas de vacío. Ese comportamiento se manifestó por la formación de pequeñas cantidades de sustancias gaseosas (COF_2 y posiblemente CO), observándose además que en los recipientes que habían contenido al perfluoroacetato solían quedar rastros de una sustancia poco volátil adheridos a las paredes. Cuando fue necesario, estas impurezas se eliminaron rápidamente evacuando los volátiles a -120°C y luego destilando el perfluoroacetato a -78°C a otro recipiente.

c) Propiedades físicas de la sustancia:

Peso molecular. Se hallaron valores de 183 y 181 para muestras provenientes de distintas preparaciones, siendo 182 el valor calculado.

Punto de fusión. El perfluoroacetato de perfluorometilo funde a -101°C bajo su propia tensión de vapor.

Tensión de vapor y punto de ebullición. Los datos obtenidos entre -90 y 20°C pueden apreciarse en la tabla I y su representación gráfica en la figura 3. La recta graficada responde a la siguiente ecuación, derivada de un tratamiento por el método de cuadrados mínimos de los datos experimentales:

$$\log P \text{ (mm Hg)} = 8,056 - 1379/T$$

la que permitió calcular un punto de ebullición normal de -7°C .

4.- Preparación y propiedades del carbonato de perfluorometilo.

Para lograr la síntesis de este compuesto se ensayaron también varias reacciones. Como en el caso del perfluoroacetato de perfluorometilo, sólo se obtuvieron resultados positivos en reacciones fotoquímicas con la participación de radicales libres.

Según se señalara anteriormente, el carbonato de perfluorometilo fue sintetizado con bajo rendimiento por Anderson y Morlock(1); el espectro de infrarrojo de la sustancia facilitado por dichos autores permitió confirmar su identidad en los productos de las reacciones que condujeron a su síntesis.

a) Reacciones ensayadas.

Durante el transcurso de este trabajo se ensayaron las reacciones que se resumen a continuación como posibles vías para la síntesis de la sustancia:

i) $\text{CO}_3\text{Ag}_2 + \text{ICF}_3(\text{g}) + \text{calor } (130^{\circ}\text{C})$: no se observó reacción.

ii) $\text{CF}_3\text{COCF}_3 + \text{CO} + \text{radiación de una lámpara de mercurio de alta presión}$: se forman pequeñas cantidades de carbonato de perfluorometilo, siendo el principal producto de reacción el oxalato de perfluorometilo.

iii) $\text{CF}_3\text{CO}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OCF}_3 + \text{CF}_3\text{COCF}_3 + \text{radiación de resonancia del mercurio}$: durante la preparación del oxalato de perfluorometilo mediante esta reacción(93) se observó que si se prolonga la irradiación por sobre el lapso óptimo para la formación del oxalato y si se trabaja en presencia de un exceso del peróxido de bis(perfluorometilo), la primera de esas sustancias (formada en una primera

TABLA I.- DATOS DE TENSION DE VAPOR DEL
PERFLUOROACETATO DE PERFLUOROMETILO.

PRESION	LOG(P)	T CENT	1/T ABS
5.7	.75587	-83.0	.5258E-02
19.8	1.29666	-69.0	.4898E-02
26.0	1.41497	-66.0	.4827E-02
39.1	1.59217	-59.5	.4680E-02
90.5	1.95664	-48.0	.4441E-02
115.8	2.06370	-42.5	.4335E-02
293.3	2.46730	-26.3	.4050E-02
120.2	2.07990	-43.7	.4358E-02
67.2	1.82736	-51.0	.4501E-02
27.0	1.43136	-65.5	.4815E-02
12.0	1.07917	-76.0	.5072E-02
3.2	.50514	-91.0	.5489E-02
19.7	1.29446	-69.0	.4898E-02
221.7	2.34576	-30.8	.4126E-02
461.2	2.66388	-17.5	.3911E-02

LOG P= 8.0564 -1379.07/T

Q VAP= 6310.72CAL/MOL

T EBULLICION= -6.7 GRADOS CENT.

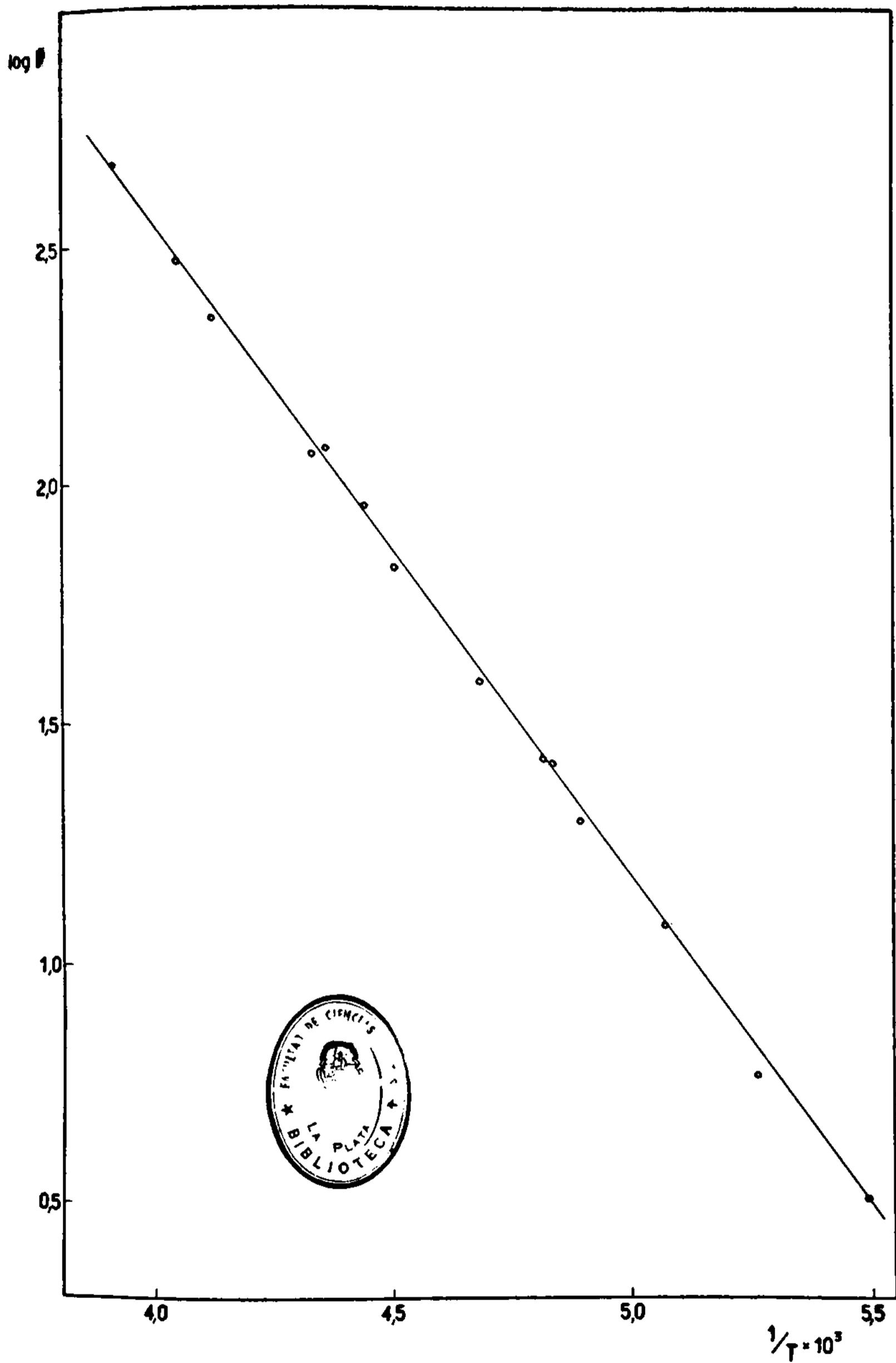


Fig. 3 - Tensión de vapor del $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCF}_3$.

etapa) comienza a desaparecer dando lugar a la formación de carbonato de perfluorometilo con muy buen rendimiento.

iv) $CF_3OOCF_3 + (CF_3)_2CO +$ radiación de una lámpara de mercurio de alta presión: el principal producto de reacción resultó ser el carbonato de perfluorometilo.

Esta reacción se ensayó también irradiando como luz de resonancia de mercurio. En ese caso se forman carbonato de perfluorometilo, fluoroformiato de perfluorometilo y cantidades apreciables de fluoruro de carbonilo. Como en esas condiciones la reacción resultó ser menos eficiente para la síntesis del compuesto que interesaba, se dejó de lado.

La preparación de la sustancia se basó entonces en las dos últimas reacciones.

b) Técnicas de preparación y purificación.

Se describen experiencias típicas de preparación y purificación según los dos métodos posibles:

Preparación a partir de peróxido de bis (perfluorometilo) y monóxido de carbono.

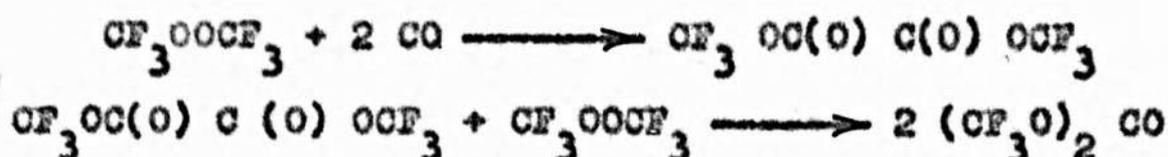
En el reactor A (figura 1,A) se cargaron 160 mm Hg de peróxido de bis (perfluorometilo) y 196 mm Hg de monóxido de carbono, irradiándose la mezcla durante 88 horas. El espectro infrarrojo de los productos de reacción mostró bandas intensas correspondientes al carbonato de perfluorometilo y bandas relativamente débiles de impurezas (fluoruro de carbonilo, fluoroformiato de perfluorometilo, oxalato de perfluorometilo). Reaccionó prácticamente todo el monóxido de carbono.

Purificación. La fracción volátil a $-70^{\circ}C$ se separó y fue procesada por cromatografía de gases utilizando la columna cargada con aceite Halocarbon como fase líquida y que se mantuvo $0^{\circ}C$.

En los cromatogramas aparecieron dos picos relativamente débiles originados por impurezas no identificadas y luego el pico muy intenso correspondiente al carbonato de perfluorometilo, con un tiempo de retención de 7,3 minutos.

Rendimiento. El carbonato de perfluorometilo puro constituyó más del 80 % de los volátiles a $-70^{\circ}C$, según se determinó por pesada.

La síntesis de la sustancia por este método puede ser entonces representada por las siguientes ecuaciones:



Preparación a partir de peróxido de bis (perfluorometilo) y perfluoroacetona. En el reactor B (figura 1, B) se cargaron 100 mm Hg de cada uno de los reactivos, irradiándose luego la mezcla durante 20 horas a temperatura ambiente.

Purificación. Los productos de reacción se procesaron directamente por cromatografía de gases utilizando la columna de aceite Halocarbon mantenida a 0°C. En esas condiciones en los cromatogramas aparecieron 5 picos en un lapso de 17 minutos, recogién dose el carbong to, que originaba el pico de mayor intensidad, a los 7,5 minutos.

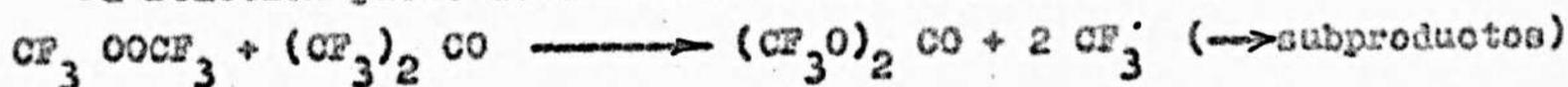
Las impurezas identificables por espectroscopía de infrarrojo y que correspondían a otros picos del cromatograma resultaron ser perfluoroacetona que no había reaccionado, éter perfluorometílico, perfluoroetano, fluoruro de carbonilo y fluoroformiato de perfluorog metilo.

Rendimiento. Tomando como base espectros de la perfluoroacetona y del carbonato de perfluorometilo puro obtenidos en celdas de 10 cm. de longitud, se calcularon coeficientes de absorción aproximados pa ra la banda de estiramiento carbonílico mediante la ecuación:

$$k = (\log(I_0/I))/p$$

siendo p la presión de sustancia en mm Hg. k resultó ser igual a 0,25 (mm Hg)⁻¹ para el carbonato y 0,051 (mm Hg)⁻¹ para la perfluoroacetona. Con estos números fue posible calcular las presiones de perfluoroacetona residual y de carbonato de perfluorometilo forma do midiendo la intensidad de las respectivas bandas carbonílicas en el espectro infrarrojo de la mezcla de reacción una vez finalizada la misma. Se dedujo así que reaccionaba el 55-60% de la perfluoroa cetona inicialmente presente, con una conversión prácticamente cuan titativa a carbonato de perfluorometilo.

La reacción puede describirse mediante la ecuación:



Estabilidad de la sustancia. Como ocurría con el perfluoroaceg tato de perfluorometilo, se observaron indicios de descomposición du rante el trabajo con el carbonato de perfluorometilo. Cuando fue ne cesario se lo desgasificó por fusión, posterior enfriamiento a -80°C

y evacuación de las sustancias volátiles a esa temperatura.

c) Propiedades físicas de la sustancia.

Punto de fusión. El carbonato de perfluorometilo funde a -69°C bajo su propia tensión de vapor.

Tensión de vapor y punto de ebullición. La tensión de vapor de la sustancia responde a la siguiente ecuación:

$$\log p \text{ (mm Hg)} = 0,820 - 1692/T$$

que se encuentra graficada en la figura 4. El punto de ebullición extrapolado resultó ser igual a 12°C .

En la tabla II pueden apreciarse los datos experimentales en los que se basó la ecuación anterior.

TABLA II.- DATOS DE TENSION DE VAPOR DEL
CARBONATO DE PERFLUOROMETILO.

PRESION	LOG(P)	T CENT	1/T ABS
2.7	.43136	-68.5	.4886E-02
6.8	.83250	-60.0	.4691E-02
12.4	1.09341	-53.5	.4552E-02
29.0	1.46239	-42.0	.4326E-02
57.4	1.75890	-32.5	.4155E-02
102.2	2.00944	-24.7	.4024E-02
164.6	2.21642	-16.8	.3900E-02
240.4	2.38092	-10.0	.3799E-02
345.0	2.53781	-4.0	.3715E-02
531.1	2.72517	4.5	.3601E-02
670.2	2.82619	9.2	.3541E-02
405.7	2.60819	0.0	.3660E-02
215.5	2.33344	-12.0	.3829E-02
75.3	1.87679	-30.0	.4112E-02
4.6	.66275	-66.0	.4827E-02
14.4	1.15836	-50.0	.4481E-02
60.6	1.78246	-33.0	.4163E-02
236.5	2.37382	-11.0	.3814E-02
63.6	1.80345	-35.0	.4198E-02
33.3	1.52244	-42.0	.4326E-02
13.6	1.13353	-54.8	.4579E-02
15.0	1.17608	-52.5	.4531E-02
8.5	.92941	-63.0	.4758E-02

$$\text{LOG P} = 8.8198 - 1691.78/T$$

$$Q \text{ VAP} = 7741.70 \text{ CAL/MOL}$$

$$T \text{ EBULLICION} = 11.6 \text{ GRADOS CENT.}$$

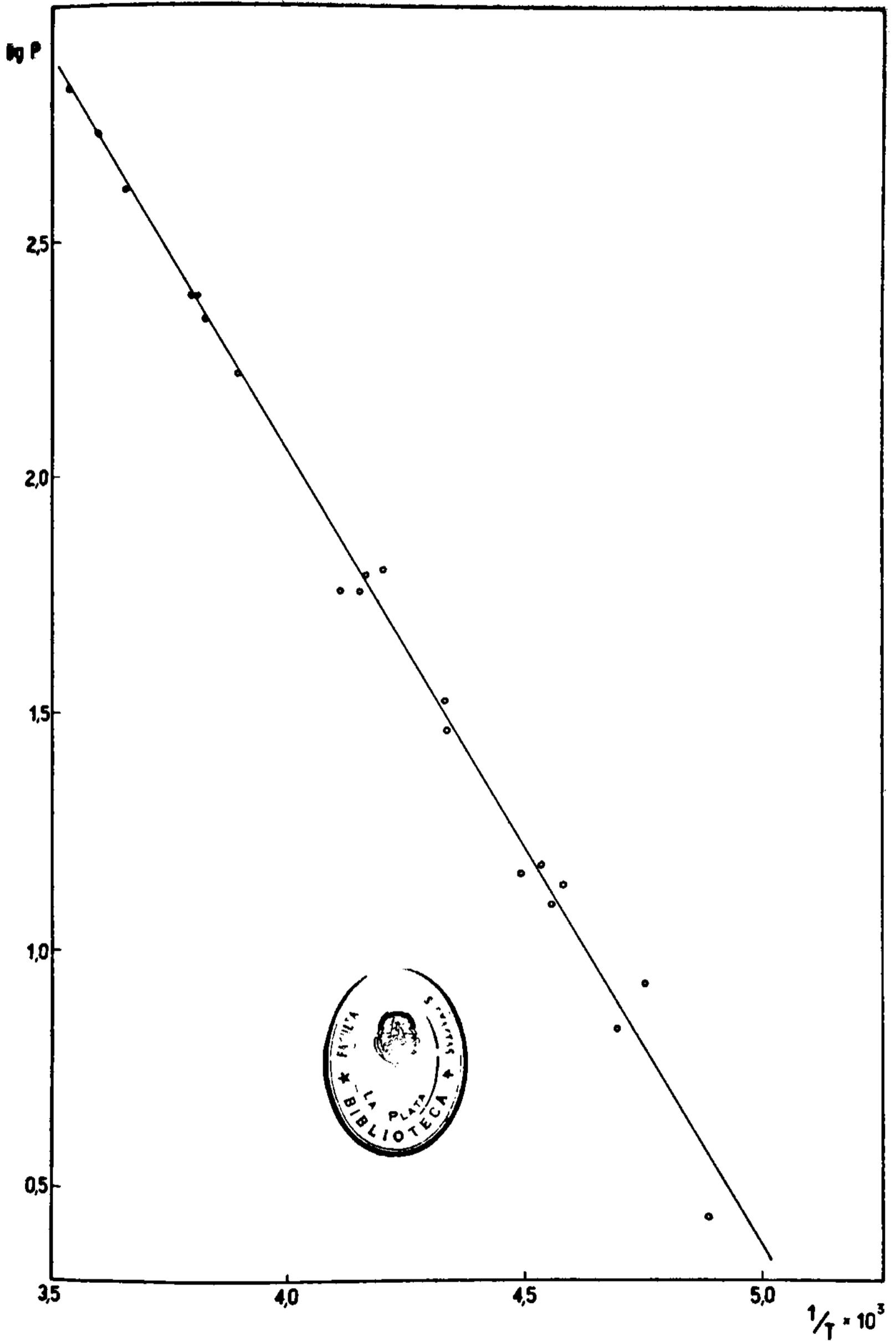


Fig. 4 - Tensión de vapor del $(CF_3O)_2CO$.

S E G U N D A P A R T E

Los espectros de infrarrojo de las sustancias y la asignación de las bandas observadas.

Se obtuvieron los espectros de absorción en el infrarrojo de las sustancias en fase gaseosa y en las siguientes zonas del espectro, con su límite inferior impuesto por el alcance de los espectrofotómetros empleados: fluorometano de perfluorometilo, 4000 a 250 cm^{-1} ; perfluoroacetato de perfluorometilo, 4000 a 400 cm^{-1} ; carbonato de perfluorometilo, 4000 a 400 cm^{-1} . En los tres casos se realizó una asignación de las bandas observadas a los modos normales de vibración y a los sobretonos y combinaciones de los mismos. A fin de complementar la información necesaria se obtuvieron también espectros a temperaturas superiores e inferiores a la ambiente, según se detalla más adelante.

1.- Fundamentos de las asignaciones realizadas.

Para una molécula compuesta por N átomos existen $3N-6$ modos normales de vibración, que constituyen una base para la representación irreducible del grupo puntual en el que se ubica a la molécula de acuerdo con sus elementos de simetría (22). En dicha representación están determinados en forma unívoca el número de modos de vibración que corresponde a cada especie del grupo puntual. La asignación de las bandas de infrarrojo a los modos de vibración esperados se fundamentó en los siguientes criterios:

a) Estructura de las bandas.

En el estudio de moléculas relativamente simples, en las que las constantes rotacionales no poseen valores muy pequeños, es posible aprovechar la estructura rotacional de las bandas de vibración como criterio importante en la asignación. En realidad, si se exceptúan las moléculas muy livianas, con espectrofotómetros de moderado poder de resolución (del orden de 1 cm^{-1}) sólo puede observarse la envolvente de la estructura fina rotacional.

Cuando en una molécula dos de los momentos de inercia son iguales, la misma se denomina trompo simétrica y es posible predecir la forma general de sus bandas de infrarrojo. Ocorre a menudo (como en el caso de las moléculas aquí estudiadas) que dos de los momentos de inercia son de magnitud comparable (pero no iguales) y considerablemente distintos del tercero; para esas moléculas, dan

minadas trompos casi simétricos, es aún posible predecir la forma de las bandas, que no se alejen mucho de las esperables para un trompo simétrico. El grado de simetría de una molécula puede medirse mediante el parámetro de asimetría $S(5)$, definido como:

$$S = (2b-a-c) / (a-c)$$

donde $a=1/A$, $b=1/B$ y $c=1/C$ siendo A, B y C los momentos principales de inercia, de magnitudes relativas $A < B < C$. Para un trompo simétrico oblatado, $A=B < C$ y $S=1$; para un trompo simétrico prolado, $A < B=C$ y $S=-1$.

Según se verá al tratar cada caso en particular, las moléculas estudiadas en este trabajo pueden ser consideradas trompos prolados casi simétricos. Para este tipo de moléculas se esperan los siguientes tipos de bandas (30,45):

Bandas de tipo A: originadas por vibraciones en cuyo momento de transición predomina la componente paralela al eje de inercia A . Son similares a las bandas paralelas del trompo simétrico, con ramas P , Q y R de intensidad comparable.

En el caso del trompo simétrico se denominan bandas paralelas o perpendiculares a las que son originadas por vibraciones que conducen a una variación del momento dipolar cuya componente mayor es paralela o perpendicular, respectivamente, al eje de simetría.

Bandas de tipo B: Predomina la componente del momento de transición paralela al eje intermedio de inercia. La forma es similar a la de las bandas perpendiculares del trompo simétrico prolado, con un sólo máximo. En casos de menor aproximación al trompo simétrico, aparecen dos máximos muy próximos (doble rama Q).

Bandas de tipo C: originadas por vibraciones que producen variaciones del momento dipolar principalmente en la dirección del eje C . Su forma es similar a las bandas perpendiculares del trompo simétrico prolado (un sólo máximo). Generalmente se observa una sola rama Q , considerablemente más intensa que las ramas P y R .

En moléculas que son trompos casi simétricos y que poseen sólo un eje de simetría de orden 1 ó 2 (C_1, C_2) los momentos de transición para muchas vibraciones tienen componentes paralelas y perpendiculares al eje principal del trompo, lo que origina la existencia de bandas híbridas con formas intermedias a las descritas.

Este es el caso de las vibraciones simétricas con respecto al plano en las moléculas pertenecientes al grupo puntual C_{2v} estudiadas en este trabajo.

La separación de las ramas P y R en las bandas paralelas correspondientes a moléculas que son trompos simétricos o casi simétricos ($|S| \geq 0,8$) es fácilmente calculable (30,81) si se conocen los momentos principales de inercia. Con el fin de disponer de los valores de esa separación cuando se estudian distintas posibilidades estructurales para una o más moléculas, se desarrolló un programa de cálculo utilizable en la computadora de la Universidad. Dicho programa es descripto en el Apéndice I.

b) Comparación con espectros conocidos.

Resultó de fundamental importancia el disponer de espectros de infrarrojo correspondientes a moléculas fluoradas estructuralmente relacionadas a las que se estudiaron.

Los compuestos cuyos espectros o datos espectrales publicados sirvieron como términos de comparación para las asignaciones efectuadas fueron los siguientes: fluoruro de perfluorometilo, $CF_3C(O)F$ (56); cloruro de perfluorometilo, $CF_3C(O)Cl$ (13); bromuro de perfluorometilo, $CF_3C(O)Br$ (94); perfluoroacetaldehído, $CF_3C(O)H$ (15); perfluoroacetona, $CF_3C(O)CF_3$ (14); anhídrido perfluoroacético, $CF_3C(O)OC(O)CF_3$ (espectro obtenido en nuestro laboratorio); fluoruro del ácido perfluoroacético, $CF_3C(O)OF$ (92); perfluoroacetato de difluorometilo, $CF_3C(O)OCF_2H$ (78); diperoxocarbonato de perfluorometilo, $(CF_3OO)_2CO$ (90); peróxido de bis (perfluorometilo), CF_3OOCF_3 (2,25); trióxido de bis (perfluorometilo), $CF_3OOCOCF_3$ (40); fluoroxiperfluorometano, CF_3OF (53,4); fluoroxifluoruro de carbonilo, $FC(O)OF$ (20); peróxido de hidrógeno y perfluorometilo, CF_3OOH (89); peroxofluoroformiato de perfluorometilo, $CF_3OOC(O)F$ (89); oxalato de perfluorometilo, $CF_3OC(O)C(O)OCF_3$ (93); fluoruro de oxalilo, $FC(O)C(O)F$ (38); clorofluoruro de oxalilo, $ClC(O)C(O)F$ (38); perfluoroacetato de metilo, $CF_3C(O)OCH_3$ (79); perfluoroacetato de sililo, $CF_3C(O)OSiH_3$ (79); fluoruro de carbonilo, F_2CO (66); fluoroformaldehído, $FC(O)H$ (63); nitrosoperfluorometano, CF_3NO (58); nitroperfluorometano, CF_3NO_2 (59); cloroformiato de perfluorometilo, $CF_3OC(O)Cl$ (98); hipoclorito de perfluorometilo, CF_3OCl (32); ácido perfluoroacético, $CF_3C(O)OH$ (18).

c) Espectros obtenidos a baja temperatura.

En los últimos años se han generalizado las técnicas de obtención de espectros a baja temperatura tanto en fase gaseosa como en fase sólida -en este último caso trabajando con la sustancia pura o diluida en una matriz inerte- con el objeto de obtener información adicional para la asignación de bandas de infrarrojo (13,14,15, 25).

La disminución del ancho de las bandas a medida que desciende la temperatura de la muestra hasta llegar a la desaparición de la estructura rotacional cuando se pasa a la fase sólida, permite en muchos casos resolver bandas que aparecen superpuestas en el espectro del gas a temperatura ambiente.

Sin embargo el pasaje a la fase sólida está también acompañado de complicaciones que surgen de la remoción de degeneración cuando se trata de moléculas de simetría suficientemente elevada como para que existan vibraciones degeneradas (efectos estáticos: desdoblamiento por simetría de los sitios), del acoplamiento entre vibraciones correspondientes a moléculas situadas en la misma celda unidad del sólido cristalino (efectos dinámicos: desdoblamiento por correlación) y de la aparición de modos de vibración de la red cristalina, de baja frecuencia, que generan bandas de combinación con frecuencias muy cercanas a las fundamentales (51). En todos los casos el resultado es la aparición de un número mayor de bandas en el espectro de la fase condensada en comparación con el del gas.

Durante este estudio se ensayó la obtención de espectros a baja temperatura, para lo cual fueron construidas las celdas necesarias, que se describen más adelante.

Utilizando estas técnicas se logró el mayor caudal de información en la zona comprendida entre los 1100 y 650 cm^{-1} , donde las bandas aparecían muy finas y nítidas. Lamentablemente no resultó fácil sacar conclusiones definitivas en la importante zona comprendida entre 1400 y 1100 cm^{-1} , donde aparecen las bandas atribuibles a los estiramientos C-F; en general las bandas resultaron en este caso bastante anchas y su intensidad relativa se alteraba considerablemente cuando se intentaba el templado de la película sólida.

No se tuvo acceso a la técnica más adecuada, o sea la dilución de las sustancias en una matriz sólida inerte, por la falta de medios para producir temperaturas suficientemente bajas y con ello poder

trabajar con nitrógeno o gases inertes como diluyentes.

Se realizaron sin embargo algunos ensayos con SF_6 ó CCl_4 como matrices con diluciones molares de 1/50 a 1/100, pero no resultaron satisfactorios por la baja intensidad de las bandas que interesaban y por el oscurecimiento de zonas fundamentales del espectro por las bandas propias de las sustancias que formaban la matriz.

d) Bandas atribuibles a sobretonos y combinaciones.

Además de las bandas asignables a los modos fundamentales de vibración, que en estas moléculas se encuentran por debajo de los 2000 cm^{-1} , se observó un gran número de bandas generalmente débiles en toda la zona espectral estudiada; esas bandas corresponden a sobretonos y combinaciones de fundamentales. En algunos casos la asignación de las mismas a determinadas combinaciones confirmó la frecuencia de modos fundamentales; un valor distinto de estas últimas no hubiera permitido explicar la aparición de algunas bandas débiles.

Se trató de facilitar la asignación de bandas debidas a sobretonos y combinaciones mediante un programa de cálculo que permitiera automatizar la tediosa tarea de encontrar todas las combinaciones posibles de fundamentales y compararlas luego con las frecuencias observadas. El programa desarrollado se describe en el Apéndice II.

En muchos casos se presentaron varias posibilidades para explicar una determinada banda de combinación; en tal eventualidad se tomó en general como más probable la combinación calculada que se acercaba más por exceso a la frecuencia observada. Esta elección se basa en el hecho de que, por efectos de anarmonicidad, las frecuencias experimentales de sobretonos o sumas de fundamentales son numéricamente menores (hasta 20 cm^{-1} (6)) que los valores calculados. Con las diferencias no ocurre lo mismo, siendo sus valores experimentales prácticamente coincidentes con los calculados por diferencia entre dos frecuencias fundamentales (ref. 39, pág. 269).

2.- Instrumental y técnicas utilizadas.

a) Espectrofotómetros de infrarrojo.

Los espectros se obtuvieron mediante los siguientes instrumentos: Perkin-Elmer 221 del Instituto Superior de Investigaciones de esta Facultad, Perkin-Elmer 125 del Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires y Beckman IR9 del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias.

cias Exactas (Universidad Nacional de Buenos Aires).

El espectrofotómetro Perkin-Elmer 221 fue utilizado para obtener espectros destinados al control de pureza, para seguir el transcurso de las reacciones preparativas y también para obtener los espectros de alta y baja temperatura. Su poder de resolución es de $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Por razones prácticas se usó solamente en la zona cubierta por el prisma de cloruro de sodio ($4000-650 \text{ cm}^{-1}$).

El espectrofotómetro Perkin-Elmer 125 es un aparato de mayor poder de resolución ($0,3 \text{ cm}^{-1}$); su sistema óptico permite trabajar en la región comprendida entre los 10.000 y 400 cm^{-1} en forma continua. Con este instrumento se obtuvieron los espectros de las sustancias gaseosas a temperatura ambiente y a distintas presiones entre los 4000 y 400 cm^{-1} .

Mediante el espectrofotómetro Beckman IR9 se obtuvieron datos en la región comprendida entre 400 y 250 cm^{-1} , inaccesible a los instrumentos citados anteriormente. Sin embargo solo pudo ser utilizado para el estudio del fluoroformiato de perfluorometilo, dado que algunos desperfectos hicieron que no fuera posible su uso para los estudios realizados posteriormente.

En todos los casos los aparatos fueron calibrados en la forma usual con las bandas del agua y del dióxido de carbono atmosféricos y de una película de poliestireno.

b) Celdas para gases a temperatura ambiente.

Se utilizaron celdas cilíndricas de vidrio Pyrex, de 4 cm . de diámetro interno y 10 cm de longitud con bordes reforzados, aplangados y pulidos ópticamente para servir de apoyo a ventanas transparentes a la radiación infrarroja, que se adherían con una pequeña cantidad de grasa Halocarbon.

El conjunto se mantenía firmemente sujeto entre dos placas de bronce unidas por varillas del mismo material (ver esquema de la celda de baja temperatura, construida en forma similar, en la figura 6).

El cuerpo principal estaba provisto de una salida con llave de vidrio de paso oblicuo y macho cónico esmerilado para la conexión a la línea de vacío.

Para obtener algunos espectros de alta presión se usó una celda comercial (marca CIC) de pequeño volumen (26 cm^3) y 10 cm de ca-

mino óptico, construida con níquel.

La celda de referencia, similar a la descrita en primer término, estaba llena con aire seco y libre de anhídrido carbónico.

Las celdas fueron provistas de ventanas de bromuro de potasio para trabajar hasta los 400 cm^{-1} y de ioduro de cesio entre los 400 y 250 cm^{-1} . Durante el estudio del fluorformiato de perfluorometilo se observó ataque a las ventanas de ioduro de cesio, las que tomaron coloración pardo amarillenta y generaron una banda de absorción centrada en 390 cm^{-1} .

c) Celdas de temperatura variable para gases y sólidos.

Para la obtención de espectros a temperaturas inferiores o superiores a la ambiente, se construyeron las siguientes celdas:

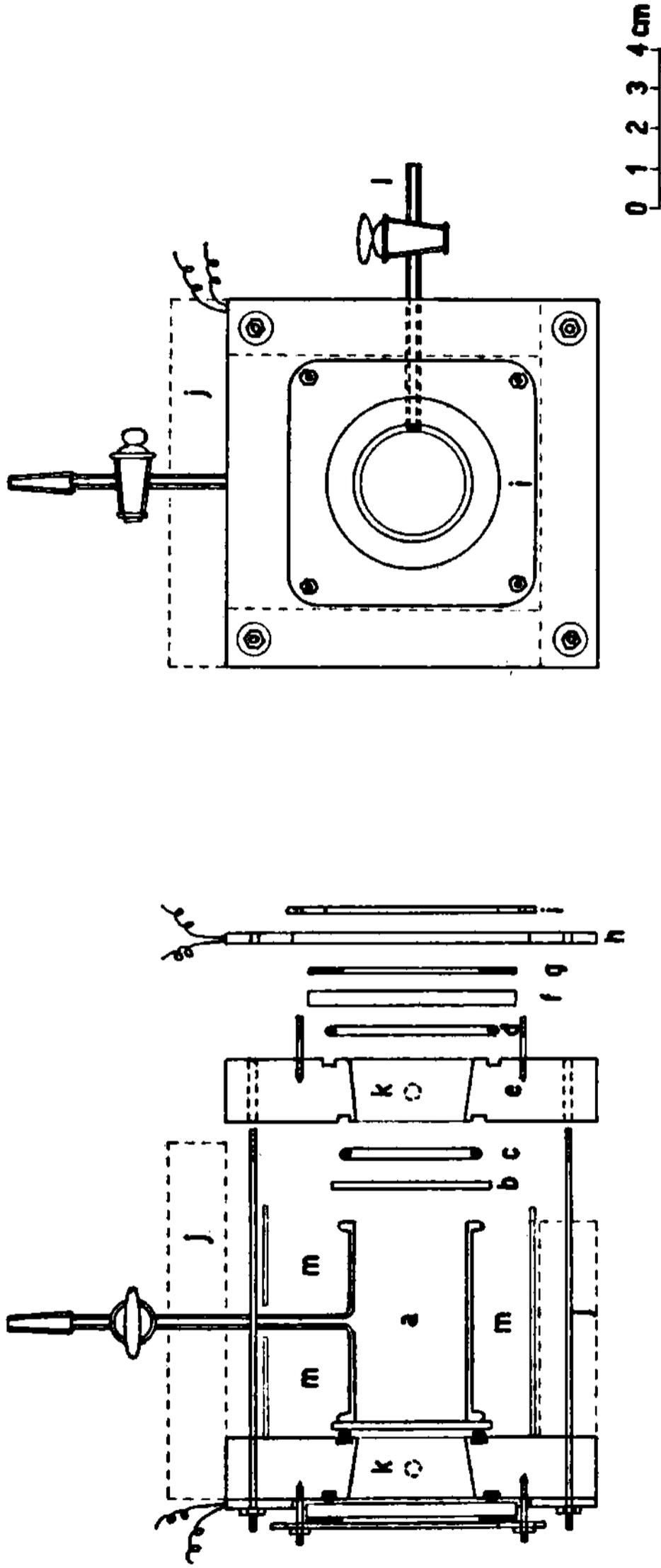
1) Celda enfriable para gases (figura 5)

Constaba de una pequeña celda cilíndrica de vidrio Pyrex, de 5 cm de longitud y 3 cm de diámetro, construida en forma similar a la descrita en el punto b). Estaba provista de ventanas de Irtran 2 (Kodak) transparente en la zona de 5000 a 700 cm^{-1} ; se usó este material debido a su extrema resistencia a los cambios bruscos de temperatura y al hecho de no ser higroscópico.

El material refrigerante (nieve carbónica) se ubicaba en el espacio existente entre la celda y una pieza de cartón recubierto con papel de aluminio que la rodeaba a una distancia de unos 2 cm. Como material aislante se utilizaron planchas de Telgopor de 15 mm de espesor.

El conjunto se mantenía entre dos piezas de Lucite de 15 mm de espesor; entre estas piezas y las ventanas de Irtran era ubicado un anillo de goma de sección circular que rodeaba a la abertura hecha en el Lucite para permitir el pasaje del haz luminoso. Dicha abertura estaba cerrada por la parte externa mediante una ventana de cloruro de sodio, haciéndose hermética la unión también mediante un anillo de goma de sección circular.

Esta disposición permitía evacuar el espacio existente entre las placas de Irtran y de cloruro de sodio, evitándose así el enfriamiento excesivo (con la consiguiente condensación de humedad) de la ventana externa. Así y todo esta última se enfriaba demasiado, problema que fue solucionado colocando a su alrededor, sobre la cara externa de las piezas de Lucite, una placa calefactora consistente en



a : celda para gases

b : ventana de Irtran 2

c y d : anillos de goma de seccion circular

e : placa de Lucite

f : ventana de cloruro de sodio

g : anillo de goma plano

m : espacio para el refrigerante

h : placa calefactora

i : placa de bronce para la sujecion de f

j : planchas de Teigopor

k : espacio evacuabile entre las ventanas

l : conducto para conectar k a la linea de vacio

Fig. 5 - Celda enfriable para gases.

dos láminas de amianto entre las que se ubicó otra lámina de menores dimensiones provista de un arrollamiento de alambre de Nichrome de 0,2 mm. La circulación de corriente eléctrica (300 a 400 mA) por dichas placas calefactoras permitió mantenerlas a una temperatura algo mayor que la ambiente, lo que resultó suficiente para solucionar el problema citado.

11) Celda destinada al estudio de películas condensadas a bajas temperaturas (figura 6)

Construcción: Constaba esencialmente de una celda común para gases de 10 cm. de longitud, con ventanas de cloruro de sodio, provista en su parte superior de una unión cónica esmerilada $\Phi 45/50$ que permitía ubicar la pieza de soporte de la ventana enfriable. Esta estaba formada por un pequeño recipiente Dewar de vidrio Pyrex evacuable simultáneamente con la celda; en el fondo de su parte interna tenía acoplada una pieza circular de cobre que soportaba una placa de cloruro de sodio como ventana enfriable.

Esta pieza se encontraba conectada al Dewar por medio de una unión tubular de metal Kovar a vidrio Pyrex a través de la cual el líquido refrigerante podía llegar a la pieza de cobre y circular por un canal que ésta poseía en todo su entorno mejorando así el intercambio térmico.

La placa de cloruro de sodio se hallaba firmemente sujeta entre dos piezas circulares de aluminio de 1 mm de espesor provistas de aberturas para el pasaje de la radiación, que se ajustaban mediante un anillo resacado de cobre. Para mejorar la conductividad térmica, las zonas de contacto entre la placa de cloruro de sodio y las piezas de aluminio y de cobre se engrasaban con grasa Halocarbon.

El anillo resacado poseía un orificio de 2 mm de diámetro que permitía colocar una termocupla de cobre-constantán en contacto con la ventana enfriable y medir así la temperatura que alcanzaba la misma. Las terminales de la termocupla salían al exterior a través de la pared del Dewar, obturándose la abertura con una resina epoxídica. La diferencia de potencial desarrollada en la termocupla se medía potenciométricamente, manteniendo la juntura de referencia a 0°C.

Todo el conjunto fue plateado interiormente (incluyendo la parte de cobre) a fin de reducir la absorción de energía radiante, cuidando de dejar una parte sin platear en las zonas cercanas a las ven-

tanías de la celda para prevenir su enfriamiento por conducción. Así mismo se proveyó a la pieza de cobre de un escudo térmico consistente en una delgada lámina de aluminio que la circunvala dejando un espacio de unos 3 mm entre ambas.

Tanto para adherir las ventanas externas como para lubricar la unión cónica y la llave de vidrio se utilizó grasa para alto vacío (Pfeiffer, n° 1733); el uso de grasa Halocarbon se excluyó en este caso para evitar la aparición de bandas espectralas originadas por la condensación sobre la ventana enfriada de fracciones livianas de esta grasa (comparar con ref. 84).

Uso de la celda: Conectada la celda a la línea de vacío y evacuada en la mejor forma posible, se comenzaba a enfriarla agregando en el Dewar aire líquido en pequeñas porciones, hasta llenarlo. El enfriamiento desde temperatura ambiente hasta alcanzar una temperatura constante en la pieza de cobre se lograba en unos 20 minutos. La temperatura mínima alcanzada (que dependía fundamentalmente del grado de vacío logrado) oscilaba alrededor de los -160°C .

Una vez enfriado el sistema, con la ventana fría enfrentando la entrada lateral de la celda, se hacía entrar lentamente la sustancia a estudiar en cantidad conocida, que se medía llenando con el gas en cuestión un recipiente auxiliar de 10,9 ml de capacidad y midiendo la presión. La cantidad de sustancia que se hacía entrar estaba comprendida entre 0,004 y 0,04 milimoles; en realidad una parte apreciable condensaba inevitablemente en las zonas frías adyacentes a la placa de cloruro de sodio y no se aprovechaba en la obtención del espectro. Ya condensada la sustancia, se giraba el Dewar hasta ubicar a la ventana enfriada en el camino óptico de la celda, caldeando ligeramente la unión esmerilada si era necesario. A continuación se obtenía el espectro en la forma habitual, compensando la mejor transmisión de la celda en comparación con una celda común para gases mediante un diafragma ubicado en el haz de referencia.

En varios casos se intentó realizar un templado de la película sólida a fin de permitir el ordenamiento de las moléculas depositadas. Sin embargo, es probable que en las experiencias de este tipo el templado no fuera completo debido a la imposibilidad de regular adecuadamente la temperatura en esta celda. Esas experiencias

Detalles de la celda de infrarrojo para sólidos a baja temperatura (figura 6)

- a) Soporte enfriable de la ventana.
- b) Ventana externa de cloruro de sodio.
- c) Anillo de goma plano.
- d) Placa de bronce.
- e) Unión Kovar-Pyrex.
- f) Terminales de la termocupla.

Detalles del soporte g

- g) Piezas de aluminio.
- h) Ventana enfriable de cloruro de sodio.
- i) Pieza de ajuste de la ventana h.
- j) Escudo térmico de aluminio.

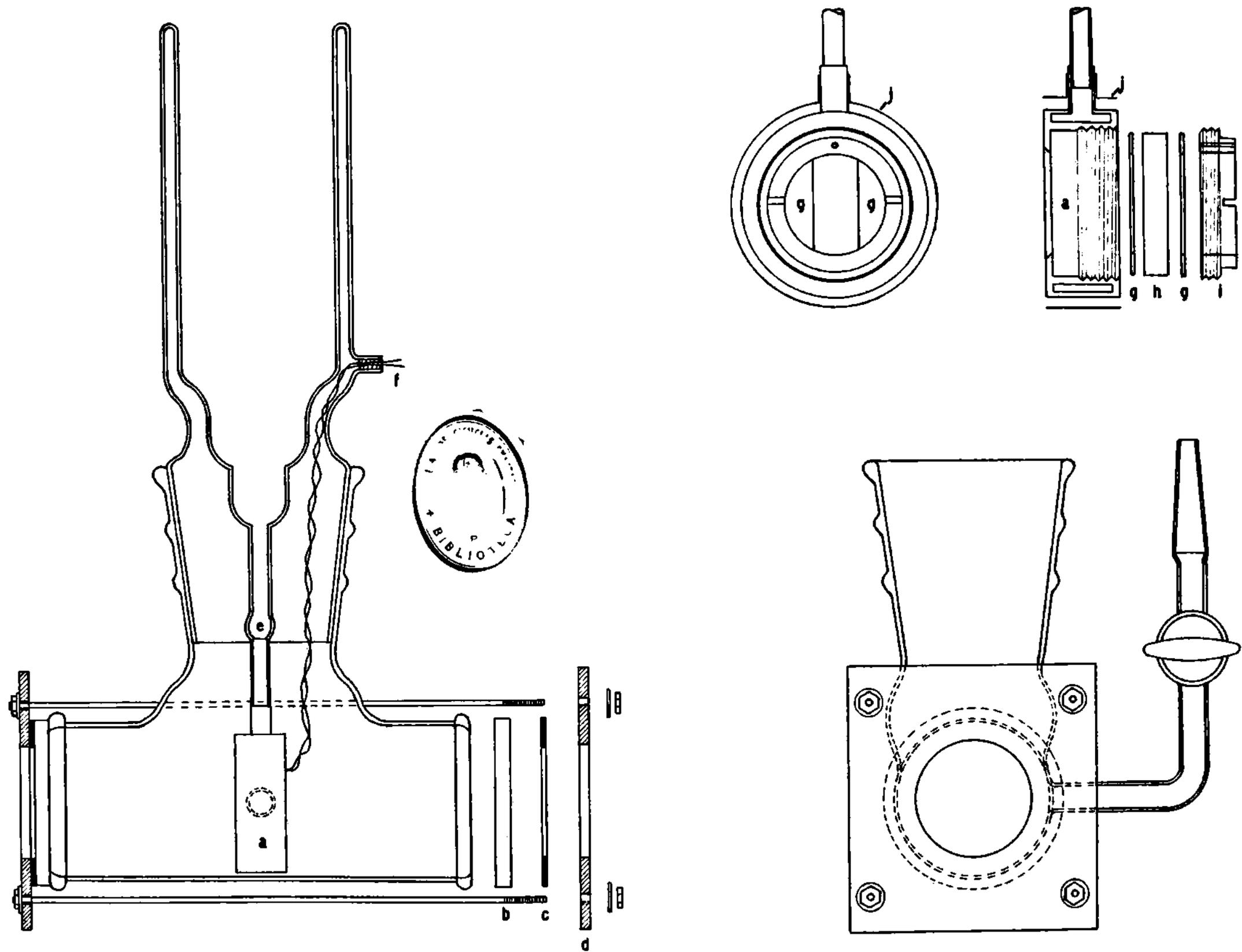


Fig. 6 -Celda para películas sólidas enfriadas.

consistieron en retirar el aire líquido del Dewar luego de efectuar el depósito y permitir el aumento lento y espontáneo de la temperatura hasta llegar a unos 10 ó 15°C por debajo de la temperatura de fusión de la sustancia, volviéndose entonces a enfriar rápidamente con aire líquido. Muchas veces ocurría que la sustancia se evaporaba parcialmente y era necesario recurrir a la expansión de ordenadas en el espectrofotómetro para observar los cambios ocurridos en las bandas de absorción.

iii) Celda calentable para gases.

Para comprobar la existencia eventual de isómeros rotacionales en equilibrio a temperatura ambiente, las mediciones realizadas con la celda enfriable para gases se complementaron con otras obtenidas a temperatura superior a la ambiente.

Para estas experiencias se utilizó la celda metálica de pequeño volumen (descrita en el punto b) a la que se proveyó de un arrollamiento de alambre de Nichrome de 0,2 mm, convenientemente aislado. La corriente circulante era controlada mediante un autotransformador y un amperímetro; la temperatura se medía potenciométricamente por medio de una termocupla de cobre-constantán adosada a una pared de la celda.

3.- Consideraciones sobre la asignación de bandas de absorción generadas por los grupos perfluorometilo.

Antes de iniciar el estudio de cada sustancia en particular, pareció conveniente discutir algunas tendencias generales que se observaron durante el transcurso de este trabajo referentes a las frecuencias de los modos de vibración asociados con los grupos perfluorometilo. Esas tendencias, juntamente con las observaciones similares publicadas por distintos autores, constituyeron una base adecuada para las asignaciones de las bandas correspondientes a los modos mencionados que aparecían en los espectros de las sustancias aquí estudiadas.

a) Modos de estiramiento.

Para un grupo perfluorometilo existen tres modos de estiramiento C-F: un modo simétrico y dos modos antisimétricos en relación con la simetría local del grupo. En moléculas de igual o mayor simetría que la que posee el grupo perfluorometilo, a los dos modos antisim-

metricos corresponde la misma frecuencia, esto es, son degenerados.

Tal como lo hicieron notar Hirschmann y col. (40), existe una notable falta de unanimidad en la asignación de las bandas de infrarrojo originadas por este grupo. Así, al realizar la asignación de cada una de las tres bandas que origina un grupo perfluro metilo en la zona de 1100 a 1360 cm^{-1} , muchos autores siguen la tendencia observada para las frecuencias análogas del grupo metilo y asignan la banda de menor frecuencia al modo simétrico mencionado más arriba. Según demostrara Barney (13) basándose en una revisión de datos publicados sobre compuestos orgánicos fluorados para los que se había efectuado un análisis vibracional, dicha asignación parece ser correcta sólo en aquellas moléculas en las que el grupo perfluorometilo está unido a un halógeno ó a hidrógeno. En los demás casos debe considerarse que el modo simétrico origina la banda de mayor frecuencia, criterio que se ha adoptado en el presente trabajo.

Por otra parte, resultaba de interés comprobar si era posible diferenciar las bandas originadas por un grupo perfluorometilo unido a un grupo carbonilo de las originadas por un grupo perfluorometilo, puesto que ambos casos se presentaban en las moléculas estudiadas. Con ese objeto, durante el transcurso de este trabajo fueron comparados los datos espectroscópicos disponibles para una serie de moléculas en las que se daban dichas situaciones (esas moléculas fueron enumeradas en el punto 1, b).

Al comparar los espectros de moléculas que poseían el grupo perfluorometilo unido a un carbonilo, se observó que en muchos casos (aunque no en todos) la banda de mayor frecuencia, relativamente débil en comparación con las otras atribuibles a las uniones C-F, aparecía en la zona comprendida entre 1300 y 1350 cm^{-1} . De acuerdo al criterio de Barney, dicha banda debe ser asignada al modo de estiramiento simétrico de esas uniones. Una banda con las mismas características ha sido citada también como típica de un grupo perfluorometilo unido a un perfluorometileno (19, 37).

Cuando el perfluorometilo se encontraba unido a un oxígeno no se observaron bandas en la región de 1300 a 1350 cm^{-1} ; en este caso la banda de frecuencia más alta del grupo considerado se hallaba en

la zona comprendida entre 1280 y 1300 cm^{-1} , siendo también atribuible al estiramiento simétrico de las uniones C-F.

Corresponde considerar a continuación los dos modos de estiramiento antisimétrico. Para la serie de moléculas con simetría C_{3v} que utilizó Barney como fundamento de la generalización que publica (13), los modos de vibración de especie g (doblemente degenerados) correspondientes a los estiramientos antisimétricos, caen dentro de una zona relativamente estrecha de números de onda: entre 1180 y 1230 cm^{-1} , si se exceptúa el CF_3H .

En los espectros de las moléculas que sirvieron como términos de comparación durante el presente trabajo y que poseían un solo grupo perfluorometilo aparecían dos bandas asignables a los modos de vibración antisimétricos; esto era de esperar debido a la remoción de la degeneración por la baja simetría de esas moléculas. El promedio aritmético de las frecuencias de dichas bandas se encontraba entre los 1180 y 1235 cm^{-1} , zona que coincide con la citada más arriba, lo que sirve de apoyo entonces a ^{la} asignación a la que recién se hizo referencia.

La comparación entre la frecuencia de los modos degenerados correspondientes a moléculas de simetría elevada y el promedio de frecuencias cuando se trata de moléculas de menor simetría es similar a aquellas que utilizara Lehman como base de su "regla del promedio" (54).

Queda por considerar la asignación de las bandas generadas por los modos antisimétricos a cada uno de ellos. En las moléculas ubicadas en el grupo puntual C_{3v} , que importan particularmente en este estudio, esos modos son de especie a' o a'' según que sean simétricos o antisimétricos con respecto al plano de simetría molecular.

Por lo menos en cuatro casos estudiados por Barney, a saber: $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ (14) (molécula de simetría C_{2v} ; se considera el promedio de los modos de especies a_2 y b_2), $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ (13), $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$ (15) y CF_3CCH (12), la depolarización o la intensidad relativa de las líneas Raman correspondientes llevaron a la conclusión de que la banda de menor frecuencia de las dos que consideramos es originada por el estiramiento antisimétrico con respecto al plano de simetría (de especie a'' cuando el grupo puntual es C_{3v}).

En cambio, para el $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ se ha propuesto a la banda de ma-

por frecuencia del par como la originada por esa vibración, tomándose como fundamento la forma de la banda (56).

Al realizar la asignación de estos modos de vibración para las moléculas que son objeto del presente trabajo se tuvo en cuenta fundamentalmente la forma de las correspondientes bandas: se espera que al modo antisimétrico con respecto al plano de simetría molecular σ origine una banda tipo G, con una rama G muy marcada.

Evidentemente serían necesarios datos adicionales para basar más concretamente la asignación de los modos de estiramiento antisimétricos del grupo perfluorometilo. Por ejemplo, debería esperarse que las líneas Raman correspondientes a las vibraciones de especie a' (grupo puntual C_g) fueran polarizadas ($\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} < \frac{6}{7}$) mientras que las líneas de modos a'' deberían ser despolarizadas ($\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{6}{7}$). De cualquier manera estas medidas serían dificultosas por la baja intensidad de las líneas Raman originadas por los estiramientos C-F.

Las observaciones realizadas durante el presente estudio, así como las que fueran publicadas por Barney respecto a las frecuencias de estiramiento del grupo perfluorometilo, pueden entonces resumirse como sigue:

- 1) La mayor frecuencia corresponde al modo simétrico.
- 2) Si el grupo perfluorometilo está unido a un grupo carbonilo el modo simétrico origina a menudo una banda relativamente débil en la zona de 1300 a 1350 cm^{-1} . En cambio cuando integra un grupo perfluorometilo la banda correspondiente se halla en $1280 - 1300 \text{ cm}^{-1}$.
- 3) Prácticamente en todas las moléculas estudiadas y utilizadas como terreno de comparación el promedio de frecuencia de las bandas asignables a los modos de estiramiento antisimétrico estuvo entre 1180 y 1235 cm^{-1} .
- 4) La asignación de las correspondientes bandas a cada vibración antisimétrica no es inmediata. Debe recurrirse a medidas de despolarización de las líneas Raman y al estudio de la forma de las bandas.

b) Modos de deformación.

Son posibles también tres modos de deformación para un grupo perfluorometilo: uno simétrico y dos antisimétricos con respecto a la simetría local del grupo.

En las moléculas que son objeto de este estudio así como en las

utilizadas como término de comparación, la simetría es lo suficientemente baja como para que no exista degeneración entre los dos modos antisimétricos, de manera que se esperan en principio tres bandas de absorción asociadas a estas vibraciones en la zona espectral de 500 a 790 cm^{-1} . En dicha zona han sido asignadas las bandas en cuestión en todos los estudios realizados por diversos autores sobre moléculas que poseen grupos perfluorometilo.

Es aceptado además en esos estudios que el modo de deformación simétrica es el mayor frecuencia de los tres, criterio sustentado en algunos casos por la extensión de los resultados obtenidos por cálculo de frecuencias normales de vibración de moléculas simples como el CF_3CH_3 (52) y en otros casos por medidas de despolarización de las líneas correspondientes en el espectro Raman (por ejemplo en el estudio del CF_3OOCF_3 por Durig y Wertz (25)).

Durante el transcurso del presente trabajo se compararon las frecuencias asignadas al modo simétrico de deformación de distintas moléculas para las que habían sido publicados los datos correspondientes, observándose una tendencia hacia frecuencias mayores cuando el grupo perfluorometilo estaba unido a un grupo carbonilo. Así por ejemplo, la banda correspondiente aparece en 760 cm^{-1} en el fluoruro de perfluoroacetilo (56), en 706 cm^{-1} en el perfluoroacetaldehído (15) y en 775 a 790 cm^{-1} en los perfluoroacetatos de metilo, etilo y nnililo (79). Han sido comunicados también valores relativamente altos (730 - 745 cm^{-1}) para moléculas en las que el perfluorometilo se encuentra unido a un grupo perfluorometileno (9).

Si el grupo perfluorometilo se halla unido a un oxígeno, integrando un grupo perfluorometoxilo, las frecuencias del modo simétrico son cercanas a los 700 cm^{-1} o menores; así, han sido comunicados valores de 699 cm^{-1} en el trióxido de perfluorometilo (40), 693 cm^{-1} en el peróxido de bis (perfluorometilo) (promedio de los modos simétricos) (2, 25) y 679 cm^{-1} en el fluoroxiperfluorometano (53).

Se observó también durante el presente estudio que esa disminución de la frecuencia del modo simétrico cuando el grupo perfluorometilo se hallaba unido a un oxígeno estaba acompañada de un aumento de las frecuencias atribuibles a los modos de deformación antisimétricos.

Durante el estudio de las moléculas que son el objeto del presente

side explicada por Owen y Sheppard(74) como una consecuencia de la repulsión entre los pares de electrones no ligantes de los átomos de oxígeno cuando la molécula adopta la configuración trans.

(figura 7,11). Dichos autores estudiaron el espectro infrarrojo de un apreciable número de ésteres simples (entre ellos el fluoroformiato y carbonato de metilo) sin hallar evidencias de la existencia del isómero trans.

Parece por lo tanto correcto suponer una configuración cis para la molécula que se estudia; el modelo adoptado se ilustra en la figura 8, a la que acompaña una fotografía del modelo a escala (Catalán) del fluoroformiato de perfluorometilo.

Mediante el programa descrito en el Apéndice I se calcularon para ese modelo la magnitud y ubicación de los momentos principales de inercia, el parámetro de asimetría S y la separación PR en las bandas sendo paralelas. El cálculo se realizó en base a longitudes y ángulos de enlace tomados de datos publicados para moléculas fluoradas estructuralmente relacionadas al fluoroformiato de perfluorometilo; esas moléculas fueron el fluoruro de perfluorocetilo (17), la perfluoroacetona (17) y el éter perfluorometílico (86). Los valores adoptados (en Angstrom o grados angulares) fueron los siguientes: C-F (grupo CF₃): 1,32; C-F (grupo C(O)F): 1,33; C-O: 1,36; C=O: 1,17; \widehat{FCF} : 109; \widehat{COO} : 125; \widehat{OCO} : 125; \widehat{FCO} : (grupo C(O)F): 120.

Los resultados obtenidos fueron:

A (una.Å ²)	B	C	S	ΔPR (cm ⁻¹)
120	358	391	-0,92	10,6

La ubicación espacial de los ejes principales de inercia puede apreciarse en la figura 8; en la misma el eje C es perpendicular al plano. Según se deduce del valor del parámetro de asimetría, la molécula resulta ser un trompo prolado casi simétrico.

b) Número y simetría de los modos normales de vibración. Tipo de bandas esperadas.

Por tratarse de una molécula compuesta por 8 átomos, deben existir 18 modos normales de vibración. Dado que la molécula se ubica en el grupo puntual C_{2v} tales modos pueden clasificarse en 12 a' + 6 a'' (22,39), correspondiendo la especie a' a las vibraciones simétricas con respecto al plano de simetría y la especie a'' a las vibraciones antisimétricas con respecto a dicho plano.

Todas las transiciones correspondientes a los modos fundamentales de vibración o sobretonos y combinaciones de los mismos

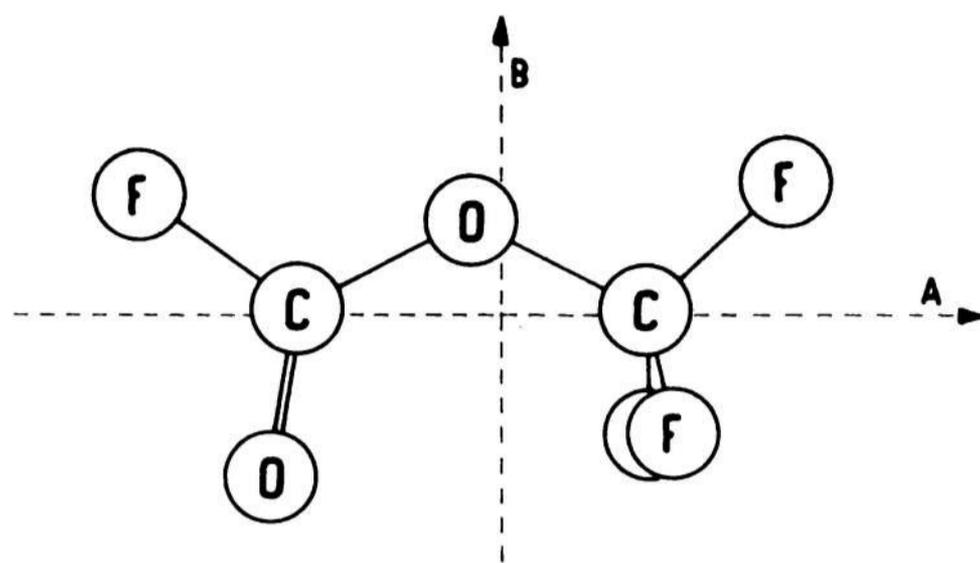
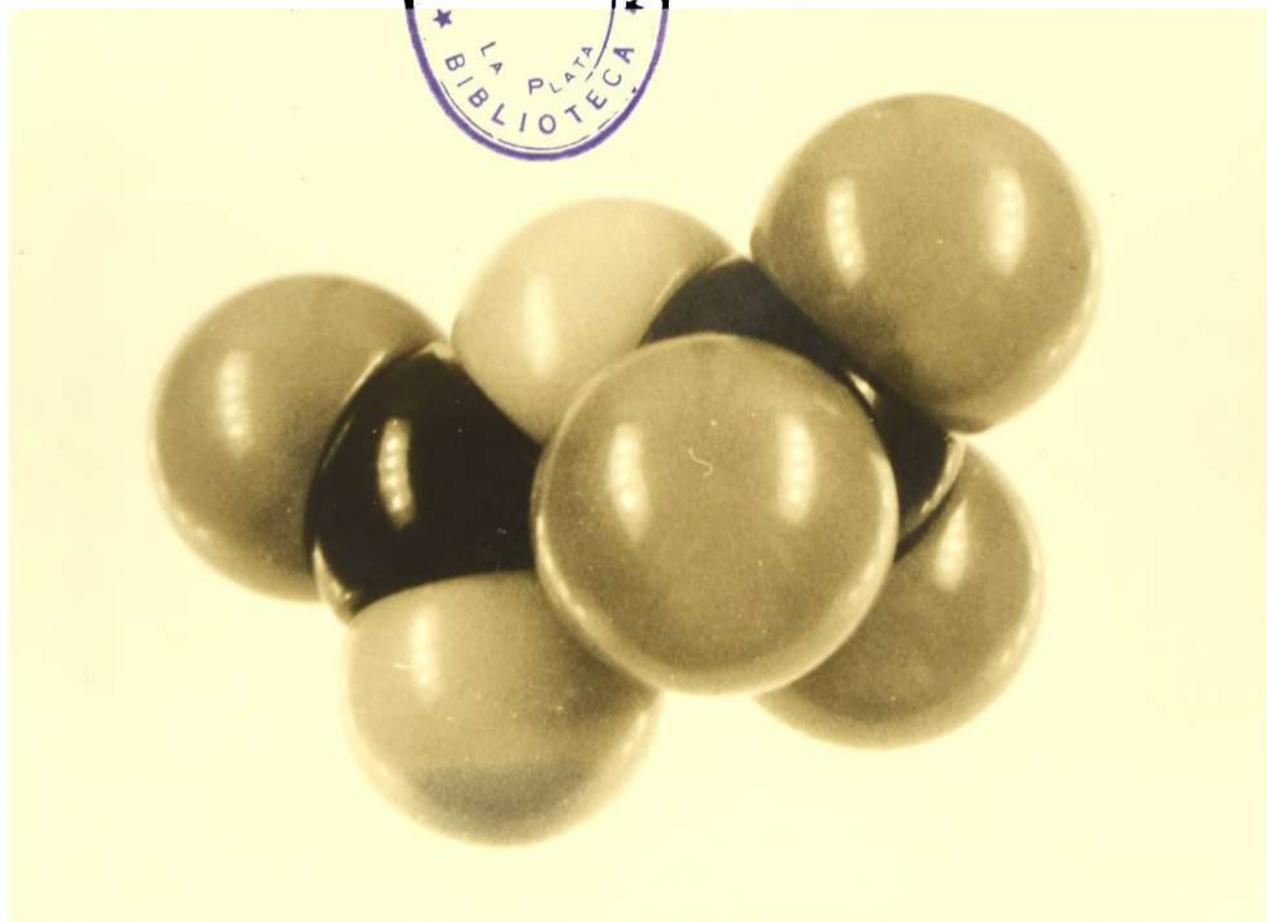


Fig. 8



son activos en el infrarrojo (y también en el Raman), de acuerdo a las reglas de selección que rigen para el mencionado grupo puntual.

Los modos de especie a' pueden originar bandas de tipo A o pseudo paralelas (estructura PQR), de tipo B o pseudo perpendiculares (rama Q prominente o eventualmente doblete QQ) o también bandas híbridas AB (ya que los ejes A y B se hallan en el plano de simetría, según se aprecia en la figura 8); por otro lado los modos de especie a'' deben conducir a variaciones del momento dipolar perpendiculares al plano, originando bandas de tipo C (pseudo perpendiculares) con una rama Q muy marcada.

En el espectro del gas (figura 9) se observan tres bandas con estructura PQR en 1020, 745 y 672 cm^{-1} ; en las mismas la separación PR es de unos 10 cm^{-1} ; que coincide prácticamente con el valor calculado.

c) Espectros obtenidos.

En la figura 9 puede apreciarse el espectro de absorción del fluorofornato ^{de} perfluorometilo en fase gaseosa y a distintas presiones, en la zona comprendida entre los 4000 y 250 cm^{-1} .

Fueron obtenidos además varios espectros de la sustancia pura como película condensada a baja temperatura. En este caso los resultados no fueron muy reproducibles; los espectros de películas condensadas bajo condiciones experimentales algo distintas (debido a la imposibilidad práctica de reproducir exactamente variables como la velocidad de condensación, temperatura de la ventana enfriable y templado de la película) sugirieron la existencia de por lo menos dos grupos de bandas, que se ponen de manifiesto principalmente en la región comprendida entre 1100 y 1400 cm^{-1} .

En la figura 10 pueden verse espectros en los que predomina cada grupo de bandas: 1167, 1255, 1025 y 1867 cm^{-1} (dobleto) en el espectro A y 1178, 1027 (dobleto) y 1873 cm^{-1} (dobleto) en el espectro B. El resto del espectro aparece muy similar en ambos casos.

Estas observaciones podrían explicarse en principio por la eventual existencia de dos distintos tipos de formas cristalinas u ordenamientos moleculares en el compuesto sólido.

En la figura 11 puede observarse un espectro del fluorofornato de perfluorometilo diluido en una matriz de SF_6 (dilución

molar:ca. 1/50; desgraciadamente el SF_6 presenta bandas de absorción en la zona de los estiramientos C-F, (señaladas con línea de puntos en dicha figura) donde se hace más necesaria la resolución de las bandas del compuesto que se estudia. De cualquier manera este espectro permitió explicar el desdoblamiento de algunas bandas en el sólido puro, según se verá más adelante.

La frecuencia de las bandas observadas, juntamente con las respectivas asignaciones, figuran en la tabla III.

d) Asignación de las frecuencias fundamentales.

En la discusión que sigue, los modos de vibración esperables son mencionados como estiramientos de enlaces o deformaciones angulares independientes; esta designación es naturalmente sólo una aproximación ya que en realidad cada modo de vibración involucra a toda la molécula.

Estiramiento carbonílico. El estiramiento del doble enlace carbono oxígeno origina una banda generalmente intensa que en los ésteres simples hidrogenados se encuentra entre 1720 y 1750 cm^{-1} (ref. 8, pag. 179). Esta frecuencia aumenta considerablemente al aumentar la electronegatividad de los sustituyentes en el grupo carbonilo. Así, por ejemplo, se observan valores de 1806 cm^{-1} en el cloroformiato de perclorometilo (34), 1830 cm^{-1} en el cloroformiato de perfluorometilo (98), 1895 cm^{-1} en el fluoruro de perfluoroacetilo (56) 1902 y 1934 cm^{-1} en el peróxido de bis (fluoroformilo) (2) y 1928 cm^{-1} en el fluoruro de carbonilo (66).

Todos estos datos llevaron a asignar la banda centrada en 1900 cm^{-1} en el fluoruro de perfluoroacetilo a la vibración en cuestión.

Es posible predecir aproximadamente la frecuencia del estiramiento carbonílico en un compuesto dado si se conoce la electronegatividad χ de los sustituyentes X e Y, mediante la siguiente fórmula derivada por Kagarise (47):

$$\nu_{\text{C=O}} = 1533 + 49,38 (\chi_{\text{X}} + \chi_{\text{Y}}), \text{ en } \text{cm}^{-1}.$$

Tomando la electronegatividad del flúor y del grupo perfluoroacetilo igual a 3,95 y 3,67, respectivamente, se calcula para el fluoruro de perfluoroacetilo una frecuencia carbonílica de 1909 cm^{-1} , valor muy próximo al observado. Las electronegatividades utilizadas corresponden a la escala de Gordy; el valor para el grupo

perfluorometilo fue estimado según se detalla en la tercera parte de este trabajo, punto 1,n.

La banda carbonílica aparece en este compuesto con estructura de doblete. Para comprobar la eventual existencia de una mezcla de isómeros rotacionales, que podría explicar el desdoblamiento de esta banda, se obtuvieron espectros del compuesto gaseoso a temperaturas comprendidas entre -78 y 110°C utilizando las caldas que fueron descritas en el punto 2,c; en ningún caso se observaron modificaciones de las estructuras o intensidades relativas de las bandas que confirmaran la suposición antedicha. En consecuencia se consideró a la estructura que presenta la banda carbonílica como resultante de las componentes rotacionales de la transición correspondiente.

En realidad la estructura de ésta y de otras bandas similares ($891,562, 1385 \text{ cm}^{-1}$) puede ser característica de vibraciones con momentos de transición sustancialmente paralelos al eje inercial B, o por lo menos de bandas híbridas AB originadas por vibraciones de especie a' .

Según se observa en los espectros A y B de la figura 10 en el sólido puro la banda carbonílica aparece también desdoblada; debe deducirse a tan baja temperatura la existencia de estructura rotacional, pero podría explicarse tal desdoblamiento como consecuencia del efecto de correlación (al que se hizo referencia en el punto 1,c). En el espectro de la sustancia diluida en matriz de SF_6 (figura 11) donde las moléculas se encontrarían aisladas en proporción apreciable, esta banda aparece simple, observación que apoya la posibilidad mencionada.

Estiramientos carbono-flúor. Se esperan cuatro modos fundamentales asociados con las uniones C-F: tres del grupo perfluorometilo ($2a' + a''$) y uno correspondiente al grupo C(O)F (especie a').

En la región comprendida entre 1100 y 1350 cm^{-1} se observan tres bandas intensas centradas en $1176, 1261$ y 1300 cm^{-1} que deben asociarse a los modos mencionados.

De acuerdo a la discusión que se hiciera previamente acerca de las frecuencias características del grupo perfluorometilo, debe asignarse la banda en 1300 cm^{-1} al modo de estiramiento totalmente simétrico (especie a'), la banda de 1261 cm^{-1} , con estructura C (rama Q pronunciada), al modo antisimétrico de especie a'' y la banda restan-

te en 1176 cm^{-1} , que es la más intensa de todo el espectro, al modo antisimétrico respecto a la simetría local del grupo perfluorometilo, aunque simétrico respecto al plano de simetría molecular y por lo tanto de especie a' .

Faltaría entonces ubicar la banda correspondiente a la unión C-F del grupo C(O)F.

Una revisión de los espectros de infrarrojo de varias moléculas que poseen ese grupo permitió comprobar que la frecuencia asignable a esa unión C-F presenta valores bastante constantes. Así, por ejemplo, el promedio de los modos simétrico y antisimétrico correspondientes es de 1199 y 1192 cm^{-1} en el peróxido de bis(fluroformilo) (2) y en el fluoruro de oxalilo (38), respectivamente; en el clorofluoruro de oxalilo la vibración C-F ha sido asignada a una banda en 1197 cm^{-1} (38); en compuestos que poseen el grupo $-N-C(O)F$ esa frecuencia cae en la zona comprendida entre 1177 y 1202 cm^{-1} (67); han sido comunicadas también frecuencias de 1190 cm^{-1} en el $\text{FSO}_2\text{OC(O)F}$, 1201 cm^{-1} en el $\text{SF}_5\text{OC(O)F}$ y 1196 cm^{-1} en el $\text{SF}_5\text{OOC(O)F}$ (24) como correspondientes al estiramiento C-F del grupo C(O)F.

Estos datos sugieren que en el fluoroformiato de perfluorometilo la banda en cuestión debe contribuir a la zona de intensa absorción centrada en 1176 cm^{-1} .

En esa zona aparecen tres bandas en los espectros de la sustancia pura mantenida como película sólida a baja temperatura y aparentemente dos bandas muy superpuestas en los espectros del compuesto en matriz de SF_6 (figuras 10 y 11). En lo que respecta a las bandas del sólido puro, se consideró que una de ellas (1157 cm^{-1}) puede deberse a una combinación de fundamentales con su intensidad incrementada por la proximidad a las bandas fuertes de 1139 y 1167 cm^{-1} , las que se asignaron tentativamente a modos fundamentales.

Al comparar las variaciones que se observan en los espectros del sólido puro (figura 10, A y B), puede apreciarse que la banda de 1167 cm^{-1} del espectro A aparece corrida a 1178 cm^{-1} en el espectro B, y al mismo tiempo la banda de estiramiento carbonílico sufre un pequeño incremento en su frecuencia (1867 a 1872 cm^{-1}). Esta observación sugiere que la banda en cuestión ($1167-1178 \text{ cm}^{-1}$) está asociada también al grupo C(O)F.

La banda de 1139 cm^{-1} en el sólido puro se podría atribuir enton

ces al modo antisimétrico de especie a' del grupo perfluorometilo. Estiramientos carbono-oxígeno. Pueden esperarse dos modos de vibración asociados fundamentalmente a cada una de las uniones C-O simples.

Las bandas correspondientes de los ésteres simples hidrogenados se hallan en la zona comprendida entre 1000 y 1300 cm^{-1} (ref. 7, pág. 188). Thompson y Terkington (91), en un estudio que abarca un número considerable de ésteres, concluyen que la banda más intensa, con una frecuencia relativamente constante y cercana a 1200 cm^{-1} , estaría asociada a la unión C-O vecina al grupo carbonilo; por otra parte, la otra unión C-O originaría una banda de menor frecuencia cuya posición dependería en mayor grado de la naturaleza del resto de la molécula. Katritzky (48) explica la mayor frecuencia de la banda citada en primer término por el carácter parcial de doble enlace que posee la unión correspondiente (debido a la delocalización de los electrones π del enlace carbonílico); por otra parte y en concordancia con otros autores (68, 70) asocia dicha banda a un modo de vibración compuesto en el que un enlace C-O se acorta mientras que el otro se alarga. Probablemente debe atribuirse la mayor intensidad de la banda originada por este modo al hecho de que, tal como ha sido recién descrito el movimiento de los átomos, la vibración en cuestión implica un reforzarse en la variación de momento dipolar asociada.

La introducción de átomos de halógeno (cloro) en el grupo alquilo de cloroformatos alifáticos ocasiona un corrimiento de la banda de 1200 a 1056 cm^{-1} (34). Esta observación sugiere que en los compuestos fluorados puede producirse un fenómeno similar, con lo que las bandas asociadas a la unión C-O vecina al carbonilo se hallarían en regiones de menor frecuencia que en los ésteres hidrogenados. En varios compuestos que poseen dicha unión -por ejemplo en el $\text{CF}_3\text{OC(O)C(O)OCF}_3$ (93), $\text{CF}_3\text{C(O)OCF}_2\text{H}$ (78), $(\text{CF}_3\text{OO})_2\text{CO}$ (90) y también en el $\text{CF}_3\text{C(O)OCF}_3$ y $(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CO}$, moléculas que son estudiadas en el presente trabajo- se observa precisamente una banda intensa en la zona 1110-1120 cm^{-1} que puede ser asignada al modo en cuestión.

En el fluoroformiato de perfluorometilo la única banda atribuible por su frecuencia al estiramiento del enlace C-O vecino al carbonilo es la situada en 1020 cm^{-1} , con estructura PQR propia de una banda pseudo paralela, tal como se esperaba por estar las uniones C-O



orientación principalmente en la dirección del eje inercial A (figura 8).

La menor frecuencia de esta banda con respecto a las similares de las moléculas fluoradas antes citadas está acompañada por un mayor valor de la frecuencia de estiramiento carbonílico. Esta correlación entre las frecuencias asociadas a las uniones C-O doble y simple se observó en un apreciable número de moléculas; más adelante (tercera parte, punto 2) se discutirán las observaciones efectuadas sobre las moléculas fluoradas para las que se disponía de datos espectroscópicos al respecto.

La banda centrada en 891 cm^{-1} es asignada al modo restante de estiramiento C-O, o sea al localizado en el grupo perfluorometoxilo. La forma de la banda sugiere un híbrido AB, lo que está de acuerdo con la especie α' de la vibración. La frecuencia es cercana a la que fuera comunicada para el fluoroxiperfluorometano (880 cm^{-1}) (53).

En el espectro del sólido puro a baja temperatura la banda correspondiente a la de 1020 cm^{-1} en el gas aparece en algunos casos como un doblete (figura 10,B) posiblemente por efectos de correlación.

Deformación angular C-O-C. Se asigna tentativamente este modo de vibración de especie α' -con una variación de momento dipolar aproximadamente paralela al eje B- al doblete observado en 355 cm^{-1} . En la literatura se encuentran los siguientes valores para ese tipo de vibración: formiato de metilo, 325 cm^{-1} ; acetato de metilo, 303 cm^{-1} ; (95) perfluoroacetato de metilo, 357 cm^{-1} (79).

Deformaciones angulares que involucran al grupo carbonilo. Estas deformaciones son esencialmente el balanceo del grupo carbonilo tanto en el plano de simetría (especie α') como fuera del mismo (especie α'').

La banda centrada en 673 cm^{-1} en el espectro del gas muestra una estructura compleja, con máximos en $667, 669, 673$ y 678 cm^{-1} ; en la figura 12 se representa dicha banda obtenida con expansión de abscisas para lograr una mayor resolución de sus componentes. Esa estructura complicada puede ser explicada en principio como resultante de la superposición de dos bandas; en algunos de los espectros de la sustan-

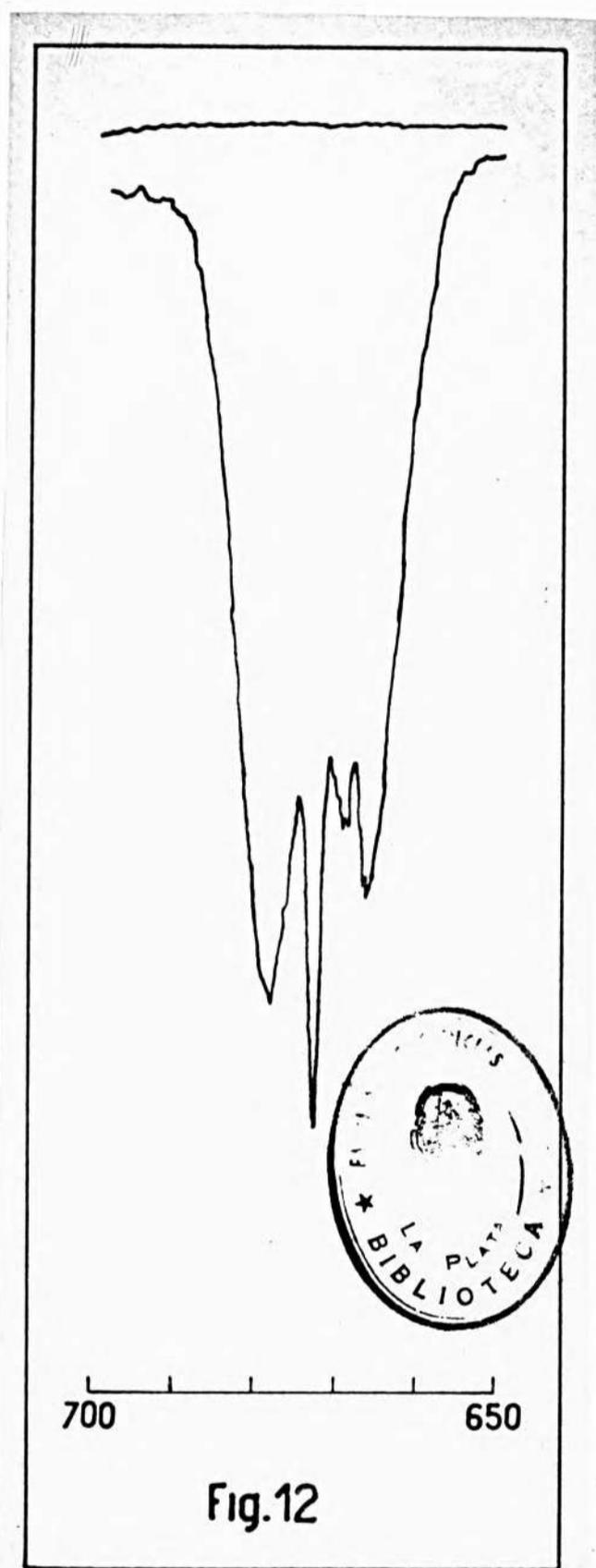


Fig.12

cia sólida a baja temperatura se observó una banda débil muy superpuesta a la banda más fuerte centrada en 672 cm^{-1} (figura 10, espectro B) lo que iría en apoyo de la explicación anterior.

Una de esas bandas fue asignada al modo de especie a' de los dos que aquí consideramos. La frecuencia es comparable a la correspondiente a asignaciones efectuadas en otras moléculas que poseen el grupo $C(O)F$: 660 cm^{-1} en el peróxido de bis(fluroformilo)(2) y 658 cm^{-1} en el fluroxifluro de carbonilo(20).

El modo de especie a'' , correspondiente a la deformación fuera del plano, origina generalmente bandas con estructura Q_2 con una rama Q muy prominente(26). En el espectro del fluroformiato de perfluroetileno se observa una banda con esas características en 767 cm^{-1} , que puede ser asignada entonces a la vibración en cuestión.

Esta banda aparece como la más intensa de la región comprendida entre 1000 y 650 cm^{-1} en el espectro del sólido puro a baja temperatura. En otros compuestos fluroados la deformación del esqueleto molecular fuera del plano genera bandas en la misma zona: 774 cm^{-1} en el fluro de carbonilo(56), 745 cm^{-1} en el fluroxifluro de carbonilo(20), 749 cm^{-1} en el peróxido de bis(fluroformilo)(2).

Deformación angular simétrica del grupo $C(O)F$. Se asigna a este modo la banda centrada en 745 cm^{-1} . Su estructura PQR está de acuerdo con la componente principal paralela al eje A que debe tener el momento de transición correspondiente a la variación del ángulo $F-C=O$ (ver figura 8).

Dicha banda aparece parcialmente superpuesta a la de 767 cm^{-1} en el espectro del gas pero ambas están claramente diferenciadas en el sólido puro.

El único término de comparación de que se dispone en este caso es la asignación hecha para dicha deformación de una banda en 690 cm^{-1} en el espectro del fluoruro de perfluoroacetilo -- (56).

Deformaciones de los grupos perfluorometilo: Se esperan tres bandas relativamente débiles asociadas a cada uno de los modos de deformación: uno simétrico (especie a') y dos antisimétricos (especies a' y a'') no degenerados en razón de la baja simetría de la molécula.

De acuerdo a la discusión efectuada anteriormente sobre las vibraciones características de los grupos perfluorometilo (punto 3, b), se supone que el modo simétrico es el mayor frecuencia y se le asigna una de las componentes de la banda centrada en 673 cm^{-1} . Por la orientación del grupo perfluorometilo (figura 8) se espera una estructura PQB para esta banda.

Al modo antisimétrico de especie a' (simétrico con respecto al plano de simetría) se asigna la banda de 560 cm^{-1} , con estructura híbrida AB, y al modo de vibración restante, de especie a'' (antisimétrico con respecto al plano de simetría) la banda de 615 cm^{-1} , que posee estructura de tipo C.

Balaceo del grupo perfluorometilo. Se esperan dos vibraciones de este tipo, de especies a' y a'' .

Bandas situadas entre 400 y 450 cm^{-1} han sido asignadas al balaceo de grupos perfluorometilo en moléculas tales como -- perfluorometilacetileno (12), los perfluoroacetatos de metilo y sililo (79), nitro y nitrosoperfluorometano (58, 59) y fluoroxipero fluorometano. (53). Sin embargo han sido comunicados también valores más bajos, principalmente entre 200 y 300 cm^{-1} , para el cloruro de perfluoroacetilo (13), fluoruro de perfluoroacetilo (56) y perfluoroacetona (14).

En la región comprendida entre los 250 y 300 cm^{-1} no se observaron bandas que por su intensidad pudieran ser atribuidas a los modos en cuestión; fueron asignadas a los mismos, en consecuencia, las bandas muy superpuestas con máximos en 415 y 428 cm^{-1} .

Torsiones alrededor de las uniones C-O. Estos modos generan bandas muy débiles y de frecuencias bajas. Una banda con esas características que aparece en 285 cm^{-1} podría ser asignada a la torsión alrededor de la unión C-O (O)F; tal carácter de fundamental asignado a esta banda permitiría explicar algunas bandas de combinación a frecuencias altas (tabla III). Sin embargo podría tratarse también de una frecuencia de combinación, y más precisamente, de diferencia entre dos fundamentales.

Las bandas asociadas a la torsión de grupos perfluorometilo aparecen por debajo de los 100 cm^{-1} (13, 14, 15, 25, 56) y por lo tanto fuera del alcance de los espectrofotómetros de que se disponía.

Resumen: Las asignaciones discutidas, así como las correspondientes a las bandas débiles atribuibles a sobretones y combinaciones, se detallan en la tabla III. Las asignaciones correspondientes a los modos normales de vibración están resumidos en la tabla IV.-

Tabla III a.- Bandas observadas en el espectro infrarrojo del fluoroformato de perfluorometilo en la región comprendida entre 4.000 y 2.100 cm^{-1} .

<u>Frecuencia</u>		<u>Asignación</u>
3786	} (doblete)	2 x 1900 = 3800
3779		
3495		2 x 1900 - 285 = 3515
3310		?
3195		2 x 1261 + 673 = 3195
3152		1900 + 1261 = 3161
3070		1900 + 1176 = 3076
2919	} (doblete)	1900 + 1020 = 2920
2913		
2785		1900 + 891 = 2791
2742		2 x 745 + 1261 = 2751
2654		?
2594		2 x 1020 + 552 = 2602
2549	(inflexión)	2 x 891 + 767 = 2549
2510		1900 + 616 = 2516
2429		1261 + 1176 = 2437
2319		1200 + 1020 = 2320
2274		1261 + 1020 = 2281
2184		1300 + 891 = 2191
2144		1261 + 891 = 2152

Tabla III, b.- Bandas observadas en los espectros de infrarrojo del fluoruro de perfluorometilo en la región comprendida entre 2100 y 250 cm^{-1} .

Gas	Sólido		Asignaciones
	Sustancia pura	Sust. en matriz de SF_6	
Frecuencia	Frecuencia (1)	Frecuencia	
2038 (PQR)	2050		$2 \times 1020 = 2040$
1967			$1300 + 673 = 1973$
1903 } (dobleto)	1872 (1877)	1879	ν_1
1898 }	1863 (1868)		
1859 } (dobleto)			$1300 + 562 = 1862$
1851 }			
	1840 }		ν_1 - frec. de vibración del cristal (11).
	1829 }		
	1770 }		
1790			$2 \times 616 + 562 = 1794$
1763 (PQR)			$1020 + 745 = 1765$
1689			$1020 + 673 = 1693$
1641 } (dobleto)			$1261 + 385 = 1646$
1633 }			
1581 (PQR)			$1020 + 562 = 1582$
1563 (inflexión)			$891 + 673 = 1564$
1552			$1176 + 385 = 1561$
1533			$2 \times 767 = 1534$
1505			$891 + 616 = 1507$
1445			$891 + 562 = 1453$
1426			$1020 + 415 = 1435$
1402 (PQR)			$1020 + 385 = 1405$
1355 (inflexión)			$745 + 616 = 1361$
1300	1300 (1304)	1300	ν_2
	1288 (1287)		
	1255		
1261 (tipo C)	1247 (1245)	1238	ν_{13}
	1230 (1226)		
	(1205)		?
1176	1167 (1178)	1158	ν_4
	1157 (1157)		$745 + 415 = 1160$
	1139 (1139)	1147	ν_3
1115 (inflexión)			$2 \times 562 = 1124$
1079 (PQR)	1081		$673 + 415 = 1088$
1055	1056		$673 + 385 = 1058$
1020	1025 (1030)	1022	ν_5
	(1025)		
950	970		$673 + 285 = 958$
891 (PQR)	891		ν_6
867 (inflexión)			$1300 - 428 = 872$
815 (inflexión)			$2 \times 415 = 830$
767 (tipo C)	767		ν_{14}
745 (PQR)	746		ν_8
673 (compleja)	673 (672)		ν_7
	(667; inflexión)		ν_9
616 (tipo C)			ν_{15}
562 (dobleto)			ν_{10}
428			ν_{16}
415			ν_{11}
389 } (dobleto)			ν_{12}
382 }			
372			$1261 - 891 = 370$
335			$767 - 428 = 339$
327			$891 - 562 = 329$
			$673 - 385 = 288$
			$1176 - 891 = 285$
285			ν_{17} ?

(1) Los valores entre paréntesis corresponden al espectro B de la figura 10.

(11) Ver punto 1, e.

Abreviaturas: dobl.:dobleto; e.e.:desdoblamiento por efecto de correlación (ver punto 1, e).

Tabla IV.- Frecuencias fundamentales del fluorometano de perfluorometilo (los valores entre paréntesis corresponden al sólido puro a baja temperatura; los demás valores corresponden al gas).

<u>Especie</u>	<u>Asignación</u>	<u>Descripción aproximada</u>	<u>Frecuencia (cm⁻¹)</u>
a'	v ₁	estiramiento C=O	1900
	v ₂	est. sim. CF ₃	1300
	v ₃	est. antisim. CF ₃	1176(1139)
	v ₄	estiramiento C-F	1176(1167)
	v ₅	estiramiento C-O	1020
	v ₆	estiramiento C-CF ₃	891
	v ₇	deformación F-C=O	745
	v ₈	def. sim. CF ₃	673(672)
	v ₉	balanceo C=O	673(667)
	v ₁₀	def. antisim. CF ₃	562
	v ₁₁	balanceo CF ₃	415
	v ₁₂	deformación C-O-C	385
a''	v ₁₃	est. antisim. CF ₃	1261
	v ₁₄	balanceo C=O	767
	v ₁₅	def. antisim. CF ₃	616
	v ₁₆	balanceo CF ₃	428
	v ₁₇	torsión s. C-O	285?
	v ₁₈	torsión s. C-CF ₃	?

Abreviaturas: est.: estiramiento; sim.: simétrico; antisim.: antisimétrico; def.: deformación angular; s.: sobre.

Presiones utilizadas en la obtención de los espectros del fluoracetato de perfluorometilo reproducidos en la figura 9:

Zona 4000- 2000 cm^{-1} :	345 mm Hg.
Zona 2000- 400 cm^{-1} :	a) 1,3 mm Hg.
	b) 10 mm Hg.
	c) 104 mm Hg.
Zona 500-250 cm^{-1} :	ca. 800 mm Hg.

Este último espectro fue redibujado en base a los espectros obtenidos mediante el espectrofómetro Beckman IR 9, -- eliminando la absorción debida a la humedad atmosférica.

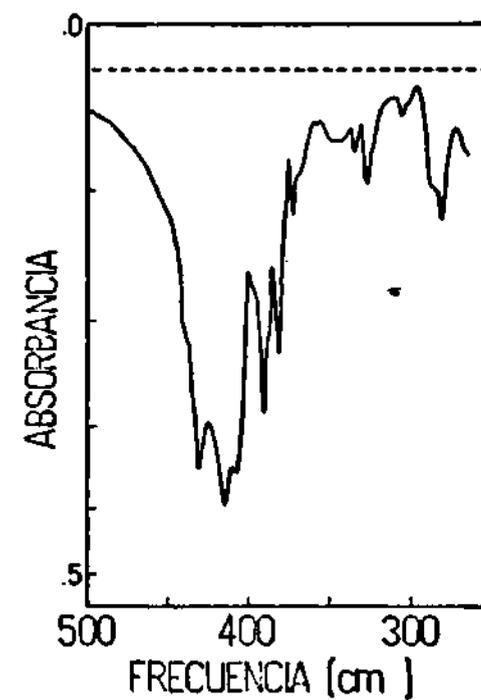
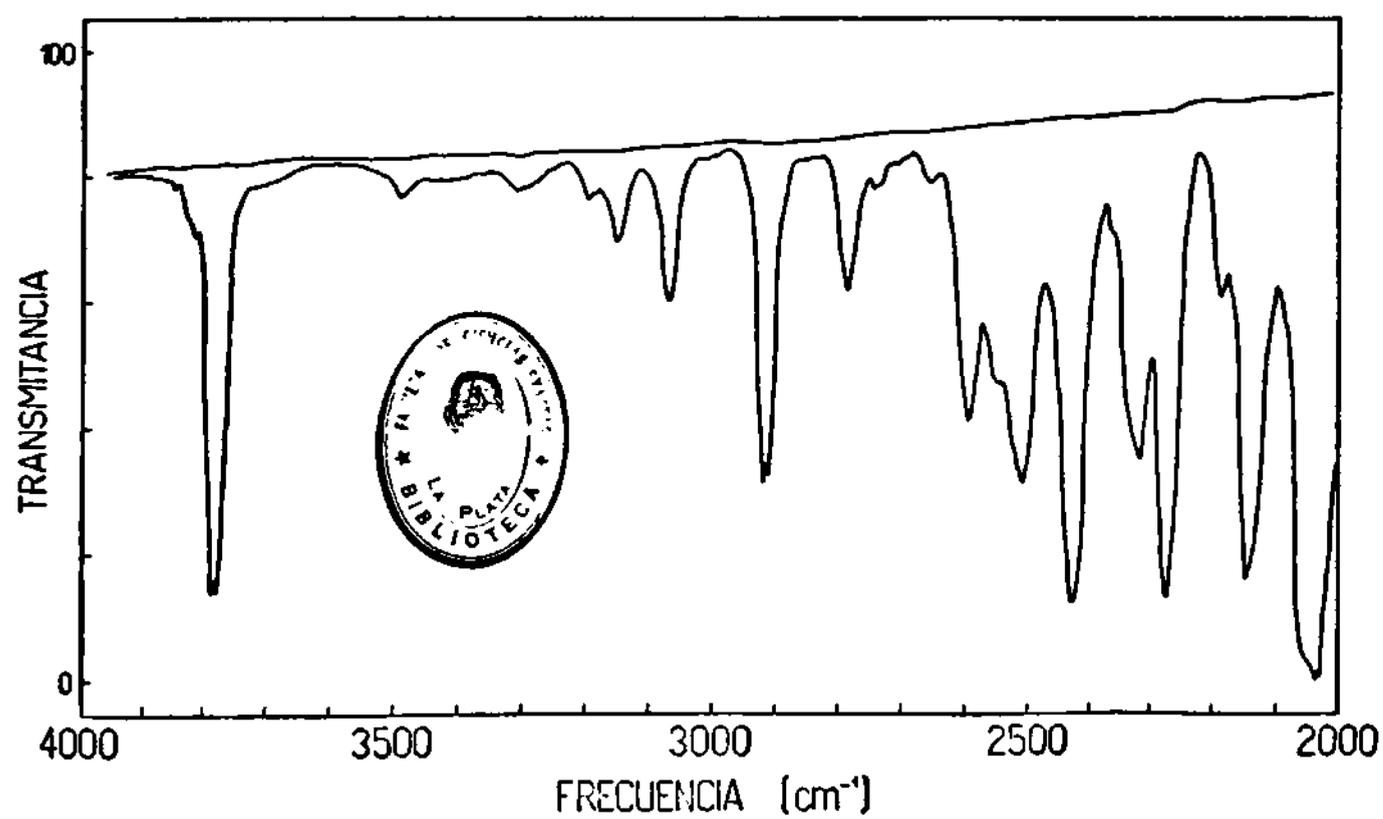
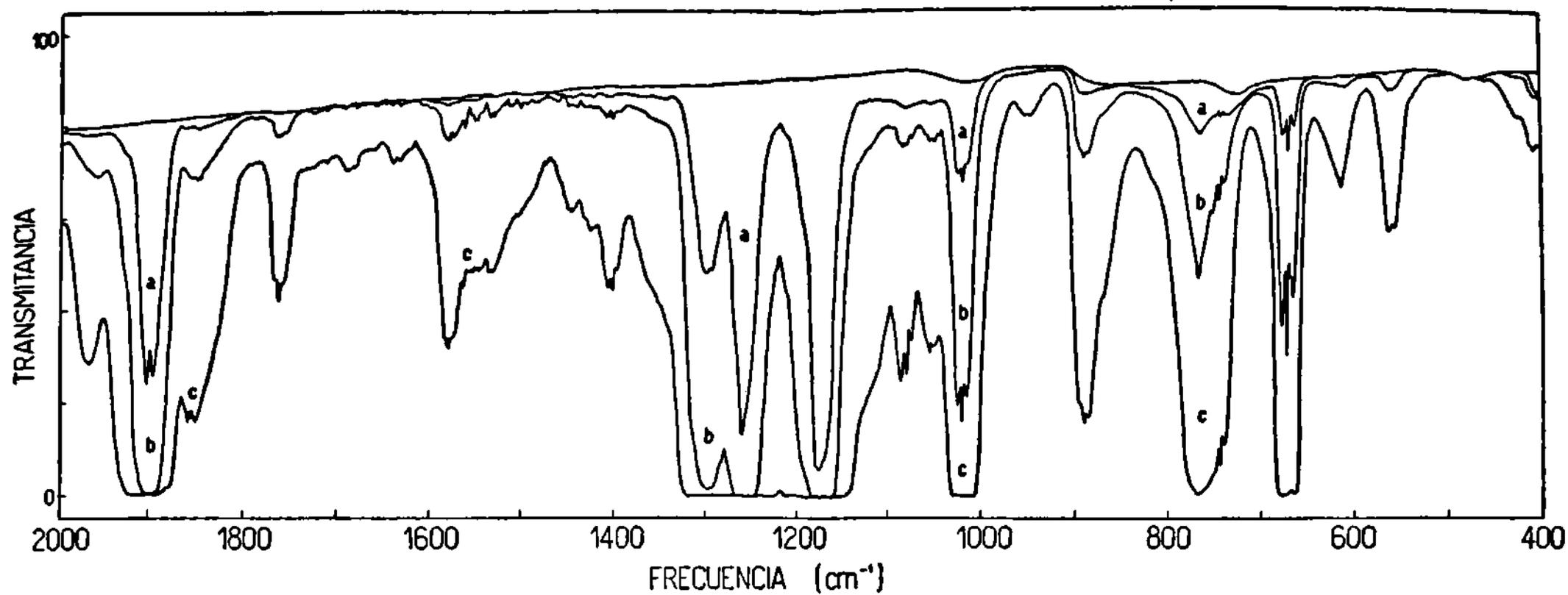


Fig. 9 - Espectros de infrarrojo del $\text{CF}_3\text{OC(OF)}$ en fase gaseosa.

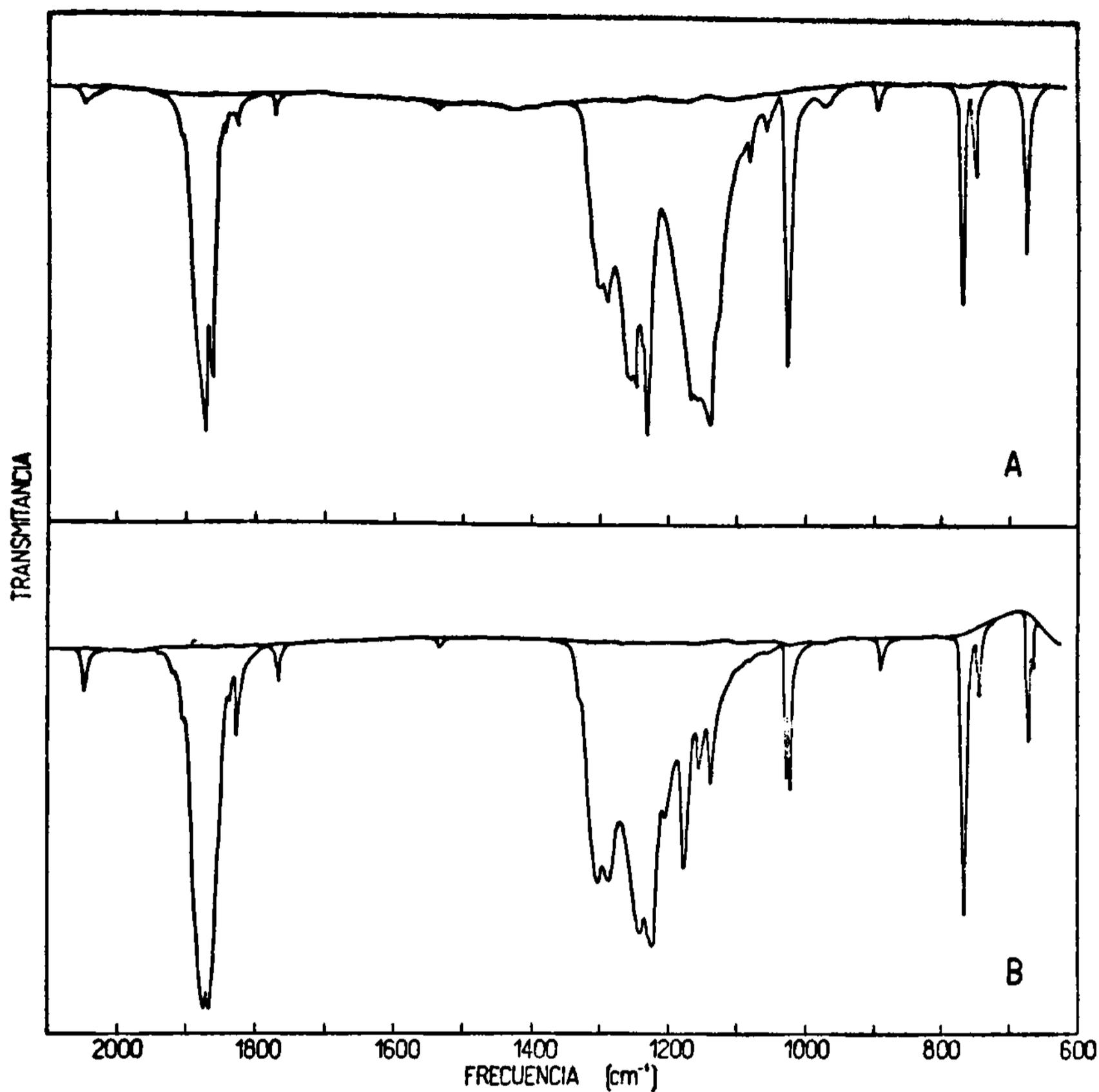


Fig.10 -Espectros de infrarrojo del $\text{CF}_2\text{OC(O)F}$ como solido puro.

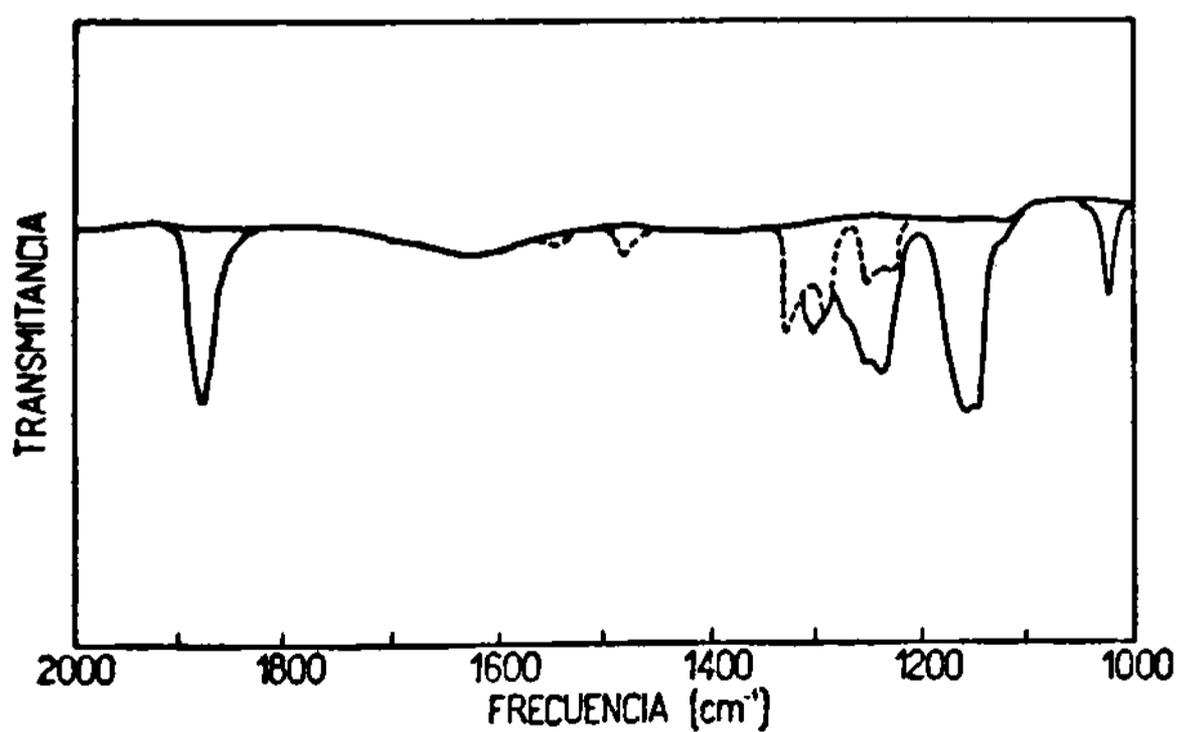


Fig.11 -Espectro de infrarrojo del $\text{CF}_2\text{OC(O)F}$ en matriz de SF_6 .

5.- Los espectros de infrarrojo del perfluoroacetato de perfluorometilo.

a) El modelo adoptado. Para la interpretación del espectro infrarrojo del perfluoroacetato de perfluorometilo se aceptó por una parte la existencia de un plano de simetría molecular que contiene a los átomos de carbono y de oxígeno, y por otra parte, la configuración cis del oxígeno carbonílico con respecto al grupo perfluorometilo alquílico; en este caso son también válidas las consideraciones efectuadas anteriormente en relación con la estructura más probable para el fluoroformiato de perfluorometilo. Cabe destacar que un modelo a escala de la molécula (modelos Catalin) permitió comprobar que una eventual configuración trans sería muy improbable por impedimento estérico al interaccionar fuertemente ambos grupos perfluorometilo.

El modelo adoptado es entonces el esquematizado en la figura 13; en la misma hoja puede apreciarse una fotografía del modelo a escala de la molécula en su configuración más probable.

Las magnitudes adoptadas para las longitudes de enlace y ángulos de esta molécula fueron similares a las aceptadas para el fluoroformiato de perfluorometilo, tomándose además la distancia C-O igual a 1,54 Å por comparación con el fluoruro de perfluoroacetilo (17). Con esas dimensiones se calcularon los parámetros que siguen mediante el programa descrito en el apéndice I:

A (uma.Å ²)	B	C	S	$\Delta FR(\text{cm}^{-1})$
220	799	845	-0,95	7,0

En la figura 13 puede apreciarse la ubicación espacial de los ejes principales de inercia; el eje C. es perpendicular al plano de la figura. El valor negativo y cercano a la unidad del parámetro de asimetría hace que la molécula pueda ser considerada como un tronco proliado casi simétrico. Se esperan en consecuencia bandas sudeparalelas de tipo A (estructura PQR) y bandas sudeperpendiculares de tipo B y C.

b) Número y simetría de los modos normales de vibración.

Siendo un plano el único elemento de simetría de la molécula de perfluoroacetato de perfluorometilo, la misma se ubica en el grupo puntual C_s . Tratándose de una molécula formada por 11 átomos, tendrá 27 modos normales de vibración clasificables en $17 a' + 10''$ (ref.(39), pág. 134). Estos modos, así como sus sobretonos y combina-

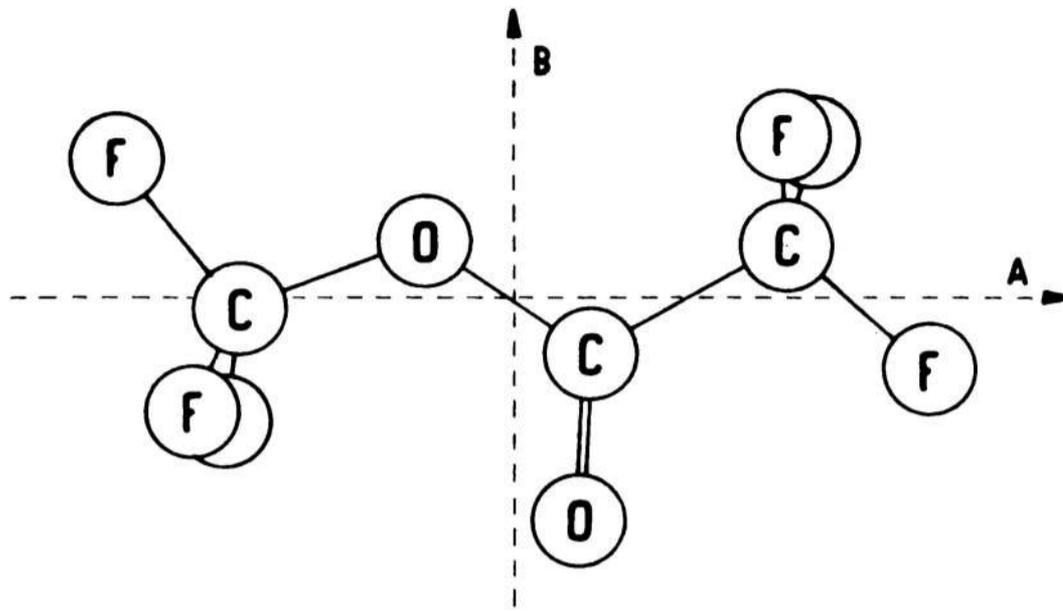
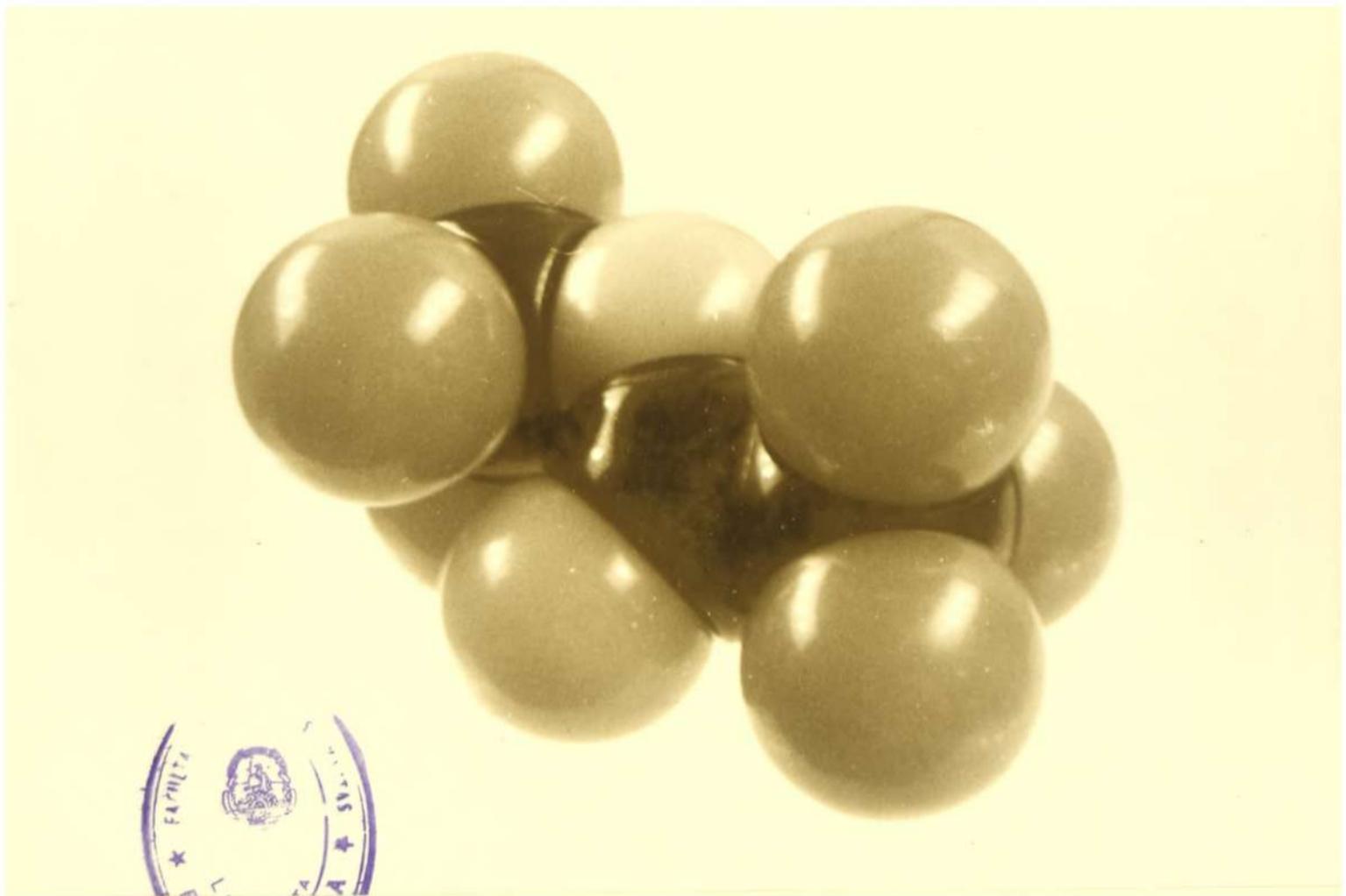


Fig. 13



ciones, serán todos activos en el infrarrojo (y también en el Raman).

En forma similar al fluoroformiato de perfluorometilo las vibraciones de especie a' , simétricas con respecto al plano, originarán bandas de tipo A, B o híbridas AB por estar ubicados los ejes inerciales A y B en dicho plano (figura 13); las vibraciones antisimétricas, de especie a'' , estarán asociadas a bandas de tipo C (pronunciada rama Q).

En el espectro del perfluoroacetato de perfluorometilo gaseoso (figura 14) aparecen tres bandas con marcada estructura FQR (582, 666 y 754 cm^{-1}); en todas ellas la separación FR es de 7 cm^{-1} , valor que coincide con el calculado.

c) Espectros obtenidos.

Se obtuvieron espectros de la sustancia en estado gaseoso a temperatura ambiente y a varias presiones en la región espectral de 4000 a 400 cm^{-1} ; los mismos pueden apreciarse en la figura 14.

También se corrieron espectros de la sustancia sólida, a baja temperatura, en la zona comprendida entre 650 y 2000 cm^{-1} . Como ya se mencionara durante la descripción de las técnicas experimentales de baja temperatura, el templado de la película sólida conduce a sustanciales modificaciones en la zona de absorción correspondiente a los estiramientos C-F. Esas modificaciones pueden apreciarse en la figura 15 para el caso del perfluoroacetato de perfluorometilo. El espectro reproducido en dicha figura en la zona comprendida entre 600 y 1000 cm^{-1} fue obtenido con 0,035 milimoles de sustancia, mientras que para correr la zona comprendida entre 1000 y 2000 cm^{-1} se utilizaron 0,013 milimoles. Debido a la volatilización parcial de la muestra, la zona de estiramientos C-F se corrió después del templado con expansión de 5 veces en ordenadas.

Las bandas observadas en los espectros de la sustancia así como las correspondientes asignaciones, se detallan en las tablas V,a y V,b.

d) Asignación de las frecuencias fundamentales.

Como siempre, la mención de un estiramiento o de una deformación aislados se refiere a la coordenada interna que contribuye en mayor grado a la distribución de la energía potencial correspondiente a un determinado modo normal de vibración de la molécula.

Estiramiento carbonílico. Como en el caso del fluoroformiato de perfluoro-

rometilo la asignación es inmediata y así la banda de mediana intensidad que está centrada en 1852 cm^{-1} puede ser atribuida con seguridad a esta vibración.

Al ser reemplazado formalmente el átomo del flúor unido al carbonilo en el fluoroformiato de perfluorometilo por un grupo perfluorometilo para formar el perfluoroacetato, la frecuencia de estiramiento característica de la unión C=O disminuye de 1900 a 1852 cm^{-1} ; esta observación está acorde con la correlación existente entre la frecuencia de esa vibración y la electronegatividad de los sustituyentes (46,47).

En los espectros obtenidos a temperatura ambiente la banda carbonílica no muestra estructura alguna. En cambio en los espectros del gas mantenido a -78°C la banda aparece como un doblete con máximos en 1852 y 1856 cm^{-1} . Esta estructura, típica de las bandas de tipo B, es precisamente la que se esperaría de acuerdo con la orientación de la doble unión (prácticamente paralela al eje de inercia B, según puede apreciarse en la figura 13).

Estiramientos carbono-flúor. Se observan cinco bandas atribuibles a las vibraciones de estiramiento C-F de los dos grupos perfluorometilo. Las mismas están ubicadas en $1342, 1285, 1258, 1202$ y 1190 cm^{-1} .

Al no ser equivalentes, ambos grupos pueden ser discutidos en forma independiente en una primera aproximación.

i) Grupo perfluorometilo alquílico ($\text{CF}_3(\text{O})$ en la tabla VI). De acuerdo con la discusión previa sobre las frecuencias características de los grupos perfluorometilo, se asigna la banda de 1285 cm^{-1} , al modo totalmente simétrico de especie a' , la banda de 1258 cm^{-1} al estiramiento antisimétrico de especie a'' (1261 cm^{-1} en el fluoroformiato de perfluorometilo) y la banda de 1190 cm^{-1} al modo de restante de especie a' .

ii) Grupo perfluorometilo acílico ($\text{CF}_3(\text{CO})$ en la tabla VI). La banda de 1342 debe ser asignada al modo de estiramiento totalmente simétrico (especie a') mientras que al otro modo de especie a'' le correspondería la banda de 1202 cm^{-1} .

En el espectro no es evidente la existencia de la banda correspondiente a la vibración antisimétrica de especie a'' ; es probable que esta banda contribuya a la zona de intensa absorción -

centrada en 1258 cm^{-1} , la que resultaría entonces de la superposición de dos bandas. Precisamente, en el fluoruro de perfluoroacetilo (56) el modo de especie a'' genera una banda en 1257 cm^{-1} .

La zona de estiramientos C-F resulta ser muy compleja en el espectro del sólido a baja temperatura (figura 15) y sufre modificaciones considerables al intentar el templado de la película por calentamiento. La probable correspondencia entre las bandas del espectro del gas a temperatura ambiente y las del espectro de la sustancia como sólido a baja temperatura se indica en la tabla V.

Estiramiento carbono-carbono. A este modo de vibración se asigna la banda centrada en 894 cm^{-1} . Su estructura PQR está de acuerdo con la orientación del enlace CC (figura 13), que sugiere el predominio de la componente del momento de transición paralela al eje de inercia A. La frecuencia asignada es próxima a la observada en compuestos relacionados: 873 cm^{-1} en el perfluoroacetato de metilo (79), 874 cm^{-1} en el perfluoroacetato de silylo (79), 937 cm^{-1} en el cloruro de perfluoroacetilo (13), 840 cm^{-1} en el perfluoroacetaldéhidó (15), 875 cm^{-1} en la perfluoroacetona (promedio de los modos simétrico y antisimétrico (14)).

Estiramientos C-O. Deben considerarse dos modos de vibración, que involucran al enlace C-O simple vecino al grupo carbonilo y al enlace similar en el grupo perfluorometoxilo.

i) Enlace C-O vecino al carbonilo. Se hizo referencia a la frecuencia asociada a este enlace al discutir la asignación del mismo en el caso del fluoroformiato de perfluorometilo. De acuerdo a lo dicho entonces, la banda intensa centrada en 1111 cm^{-1} puede ser asignada a un modo de vibración del perfluoroacetato de perfluorometilo que afecta fundamentalmente a esta unión.

ii) Enlace O-CF₃. En el espectro de la sustancia en estado gaseoso se observan bandas en 1021, 983 y 867 cm^{-1} que podrían estar relacionadas con el estiramiento de esta unión, de acuerdo a la zona en que se encuentran. Sin embargo en el espectro del sólido solamente aparece la banda de 867 cm^{-1} , aunque desplazada a 875 cm^{-1} y con una intensidad relativa considerablemente mayor que en el espectro del gas a temperatura ambiente, según puede apreciarse en la figura 15.

Esta observación hizo que se considerase a esta banda (por su intensidad y persistencia) como generada por un modo fundamental de

vibración, que sería precisamente el que involucra principalmente el estiramiento del enlace C-CF₃. Su frecuencia es comparable a la observada en el fluoroxiperfluorometano: 880 cm⁻¹ (53) y, como ya vimos, en el fluoroformiato de perfluorometilo: 891 cm⁻¹

Las bandas de 1021 y 983 cm⁻¹ asignadas a combinaciones de fundamentales (tabla V).

Deformaciones angulares que involucran al grupo carbónilo: En este tipo de vibraciones se consideran el balanceo del oxígeno carbonílico en el plano (especie a') y el balanceo del mismo fuera del plano (o deformación del esqueleto molecular fuera del plano) de especie a".

El primer modo conduciría a una variación del momento dipolar principalmente según el eje A y por consiguiente sería muy probable que originase una banda de tipo A (seudoparalela). Esta banda sería la centrada en 582 cm⁻¹ con estructura PQR y frecuencia cercana a la asignada para esa vibración en los perfluoracetatos de etilo: 586 cm⁻¹ y silito: 574 cm⁻¹ (79).

Se espera que el segundo modo considerado, de especie a", origine una banda de tipo C. Apparentemente una banda de esa clase (con un solo máximo pronunciado) aparece en el espectro del gas muy superpuesta con la centrada en 754 cm⁻¹; en el flanco de mayor frecuencia de esta última se observa una pequeña inflexión en 773 cm⁻¹, el que correspondería al máximo de la banda de tipo C. Las dos bandas aparecen claramente diferenciadas en los espectros del sólido a baja temperatura, según puede apreciarse en la figura 15.

La banda con máximo en 773 cm⁻¹ se asigna entonces al modo de deformación fuera del plano. Como en el caso del fluoroformiato de perfluorometilo, la cercanía de esta frecuencia a las observadas para el mismo modo de vibración en otras moléculas fluoradas va en apoyo de la asignación propuesta.

Es interesante hacer notar que en los tres compuestos estudiados en este trabajo, esta última banda aparece como la más intensa en los espectros de los sólidos a baja temperatura, dentro de la región 650-1000 cm⁻¹

Deformaciones de los grupos perfluorometilo. Existen seis modos de vibración asociados a estas deformaciones: dos de especie a' y uno de especie a" para cada grupo perfluorometilo.

Al no ser equivalentes, se considerará a cada grupo por separado:

i) Grupo perfluorometilo alquílico ($CF_3(O)$ en la tabla VI). La discusión general se hizo con anterioridad (punto 3,b); de acuerdo con las conclusiones allí alcanzadas, el modo totalmente simétrico (especie a') debe tener la mayor frecuencia y por ello se le asigna la banda centrada en 666 cm^{-1} cuya estructura PQE está de acuerdo con la orientación del grupo con respecto a los ejes inerciales (el eje de simetría del grupo se halla orientado en la dirección del eje inercial A; ver figura 13).

Por comparación con el espectro del fluoroformiato de perfluorometilo se asignan las bandas débiles de 556 y de 620 cm^{-1} (esta última de tipo C) a los modos restantes de especie a' y a'' , respectivamente; en el fluoroformiato las frecuencias correspondientes fueron 562 y 616 cm^{-1} .

ii) Grupo perfluorometilo acílico ($CF_3(C=O)$ en la tabla VI). De acuerdo a las tendencias generales observadas, la banda de 754 cm^{-1} , con estructura PQE debe ser atribuida a la deformación totalmente simétrica (especie a').

En algunas moléculas que poseen un grupo perfluorometilo ha sido asignada una sola banda a ambos modos de deformación antisimétrica, ya sea porque la segunda banda es muy débil y se halla enmascarada por otras bandas o porque la degeneración de ambos modos de vibración no se encuentra efectivamente removida; las frecuencias de la banda mencionada son de 523 cm^{-1} en el perfluoroacetato de metilo (79), 517 cm^{-1} en el perfluoroacetato de silylo (79), 542 cm^{-1} en el nitrosoperfluorometano (58) y 530 cm^{-1} en el nitroperfluorometano (59). Aparentemente una situación análoga se tiene en el caso del perfluoroacetato de perfluorometilo, en cuyo espectro sólo la banda ubicada en 520 cm^{-1} puede ser asignada a los dos modos de deformación antisimétrica.

Balaceo de los grupos perfluorometilo. Estos dos grupos originan cuatro vibraciones de balanceo: dos simétricas (especie a') y dos antisimétricas (especie a'') con respecto al plano de simetría molecular. De las bandas observadas la única asignable a estos modos es la ubicada en 433 cm^{-1} , de frecuencia comparable a las que se asociaron a dichas vibraciones en el fluoroformiato de perfluorometilo (415 y 428 cm^{-1}). Si existen otras bandas asignables en forma similar, es-

tarán posiblemente por debajo de los 400 cm^{-1} , límite inferior de los espectros del perfluoroacetato de perfluorometilo.

Deformaciones angulares C-C-C, O-C-O y torsiones. Estas vibraciones de deformación del esqueleto molecular, así como las tres torsiones asociadas a cada grupo perfluorometilo y a la unión C-O vecina al carbonilo, deben originar bandas de frecuencias bajas que quedaron fuera del alcance de las facilidades experimentales disponibles.

Resumen. Las conclusiones alcanzadas respecto a la asignación de los modos normales de vibración se resumen en la tabla VI. Las asignaciones efectuadas para las bandas de sobretonos y combinaciones parecen en la tabla V.

Tabla V, a.- Bandas observadas en el espectro de infrarrojo del perfluoroacetato de perfluorometilo en la región comprendida entre 4000 y 2000 cm^{-1} .

<u>Frecuencia</u>	<u>Asignación</u>
3665	$2 \times 1852 = 3704$
3635	$2 \times 894 + 1852 = 3640$
3588	$3 \times 1202 = 3606$; $2 \times 1202 + 1190 = 3594$
3193	$1852 + 1342 = 3194$
3139	$2 \times 1202 + 754 = 3158$
2963	$1852 + 1111 = 2963$
2743	$1852 + 894 = 2746$
2719	$1852 + 867 = 2719$
2590 (inflexión)	$1342 + 1258 = 2600$
2567	$2 \times 1285 = 2570$
2536	$1342 + 1202 = 2544$; $1285 + 1258 = 2543$
2503	$2 \times 1258 = 2516$
2443	$1258 + 1190 = 2448$
2392	$1285 + 1111 = 2396$
2291	$1190 + 1111 = 2301$
2209	$2 \times 1111 = 2222$
2175	$1285 + 894 = 2179$
2150	$1258 + 894 = 2152$
2119	$1258 + 867 = 2125$
2092 (inflexión)	$1342 + 754 = 2096$
2079	$1190 + 894 = 2084$
2043	$1190 + 867 = 2057$

Tabla V,b.- Bandas observadas en los espectros de infrarrojo del perfluoroacetato de perfluorometilo en la región comprendida entre 2000 y 400 cm^{-1} .

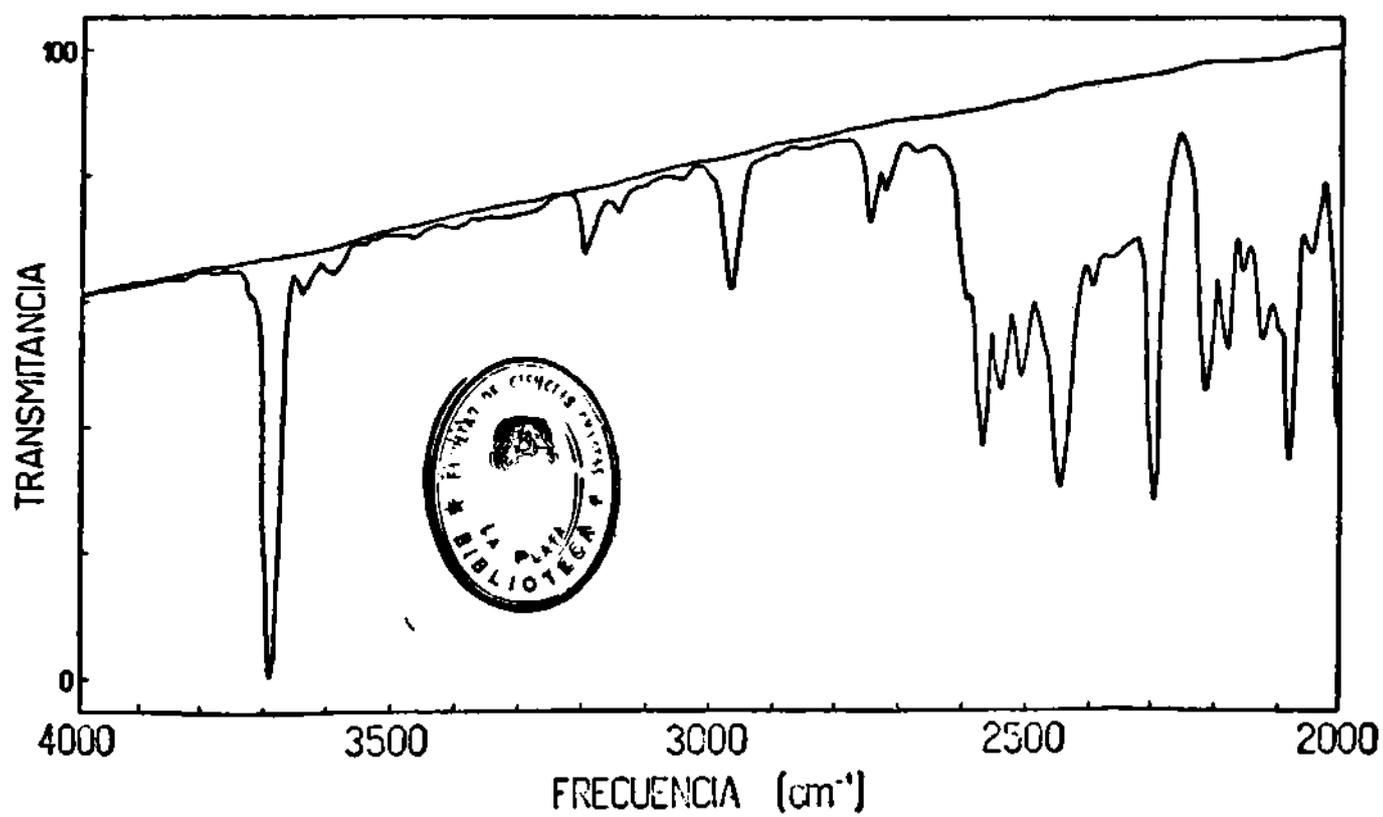
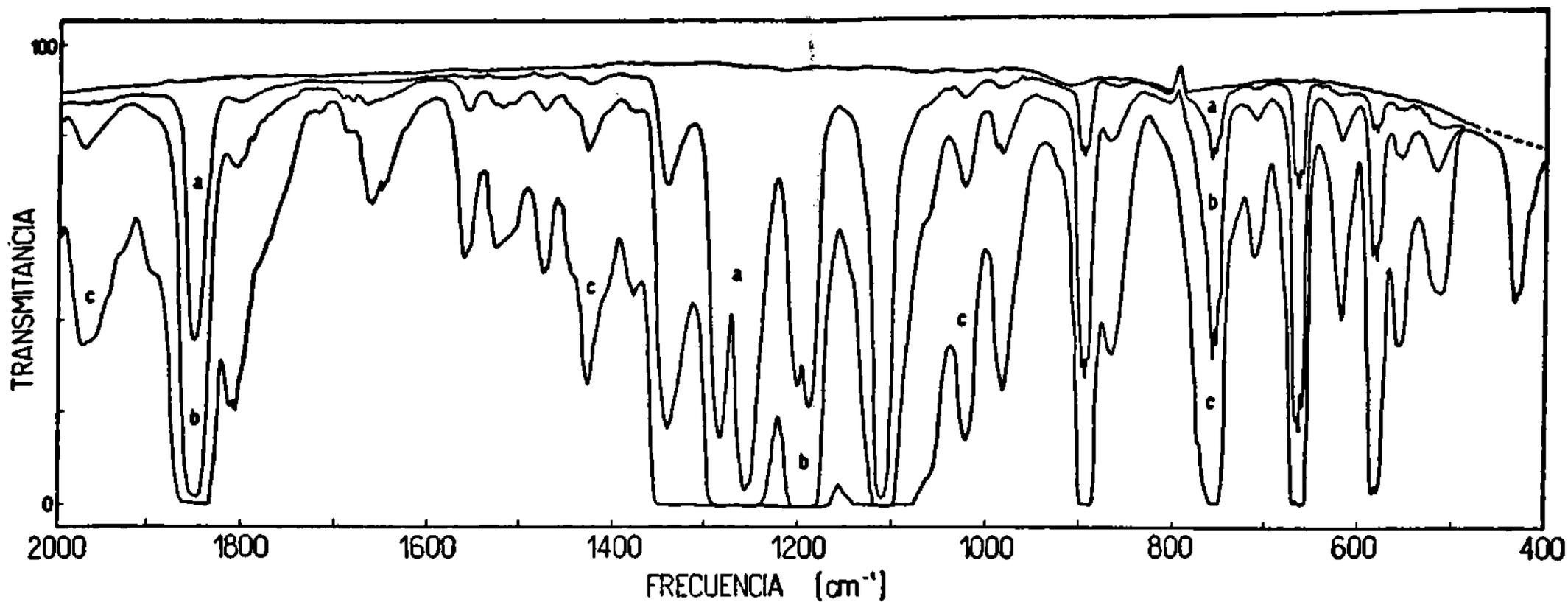
<u>Gas</u>	<u>Sólido</u>		<u>Asignaciones</u>
	Sin templar	Templado	
<u>Frecuencia</u>	<u>Frecuencia</u>	<u>Frecuencia</u>	
1972			1111+867= 1978
1897			1285+620= 1905
1852	1840		ν_1
1807(doblete)			1258+557= 1815
1690			1111+582=1693
1662			1111+556=1667
1651 (inflexión)			894+773=1667
1559			894+665=1559
1526			2 x 773= 1546; 867 + 665=1532
1514 (doblete)			773+754=1527
1475			894+582=1476
1428			773+665=1438
1378			773+620=1393
1342	1345		ν_2
	1332	1330	754+582=1336
1285	1270	1277	ν_3
		1270	?
1258	1224	1235	ν_{18}, ν_{19}
1202	1176	1200	ν_4
1190	1165	1185	ν_5
1111	1105	1124	ν_6
1021			2 x 520= 1040
983			556+433=989 1852-867=985
894(tipo A)	897	897	ν_7
866	875	875	ν_8
	744	744	?
773(inflexión)	767	767	ν_{20}
754(tipo A)	756	756	ν_9
712			2 x 665-620=710
666(tipo A)	668	668	ν_{10}

<u>Can</u>	<u>Sólido</u>		<u>Asignaciones</u>
	Sin templar	Templado	
<u>Frecuencia</u>	<u>Frecuencia</u>	<u>Frecuencia</u>	
619 (tipo C)			V ₂₁
582 (tipo A)			V ₁₁
557			V ₁₂
520			V ₁₃
433			(V ₁₄ , V ₁₅ , V ₂₃ , V ₂₄)

Tabla VI.-Frecuencias fundamentales del perfluoroacetato de perfluorometilo en fase gaseosa.

<u>Especie</u>	<u>Asignación</u>	<u>Descripción aproximada</u>	<u>Frecuencia (cm⁻¹)</u>
a'	v ₁	estiramiento C=O	1852
	v ₂	est. sim CF ₃ (C=O)	1342
	v ₃	est. sim CF ₃ (O)	1265
	v ₄	est. antisim. CF ₃ (C=O)	1202
	v ₅	est. antisim. CF ₃ (O)	1190
	v ₆	estiramiento C-O	1111
	v ₇	estiramiento C-C	894
	v ₈	estiramiento O-CF ₃	867
	v ₉	def. sim. CF ₃ (C=O)	754
	v ₁₀	def. sim. CF ₃ (O)	665
	v ₁₁	balanceo C=O	582
	v ₁₂	def. antisim. CF ₃ (O)	556
	v ₁₃	def. antisim. CF ₃ (C=O)	520
	v ₁₄	balanceo CF ₃ (C=O)	} 433
	v ₁₅	balanceo CF ₃ (O)	
	v ₁₆	def. C-O-C.	?
	v ₁₇	def. O-C-O.	?
a''	v ₁₈	est. antisim. CF ₃ (C=O)	1258
	v ₁₉	est. antisim. CF ₃ (O)	1258
	v ₂₀	balanceo C=O	773
	v ₂₁	def. antisim. CF ₃ (O)	620
	v ₂₂	def. antisim. CF ₃ (C=O)	520
	v ₂₃	balanceo CF ₃ (C=O)	} 433
	v ₂₄	balanceo CF ₃ (O)	
	v ₂₅	torsión s. C-O	?
	v ₂₆	torsión s. C-CF ₃	?
	v ₂₇	torsión s. O-CF ₃	?

Abreviaturas: est.: estiramiento; sim. simétrico; antisim.: antisimétrico; def.: deformación angular; s.: sobre.



Los espectros fueron obtenidos con las siguientes presiones de sustancia:

Region de 2000 a 400 cm^{-1}

a: 2 mmHg

b: 12,4 mmHg

c: 100 mmHg

Region de 4000 a 2000 cm^{-1}

202 mmHg

Fig. 14 - Espectros de infrarrojo del $\text{CF}_3\text{C}(\text{Cl})\text{CCl}_3$ en fase gaseosa.

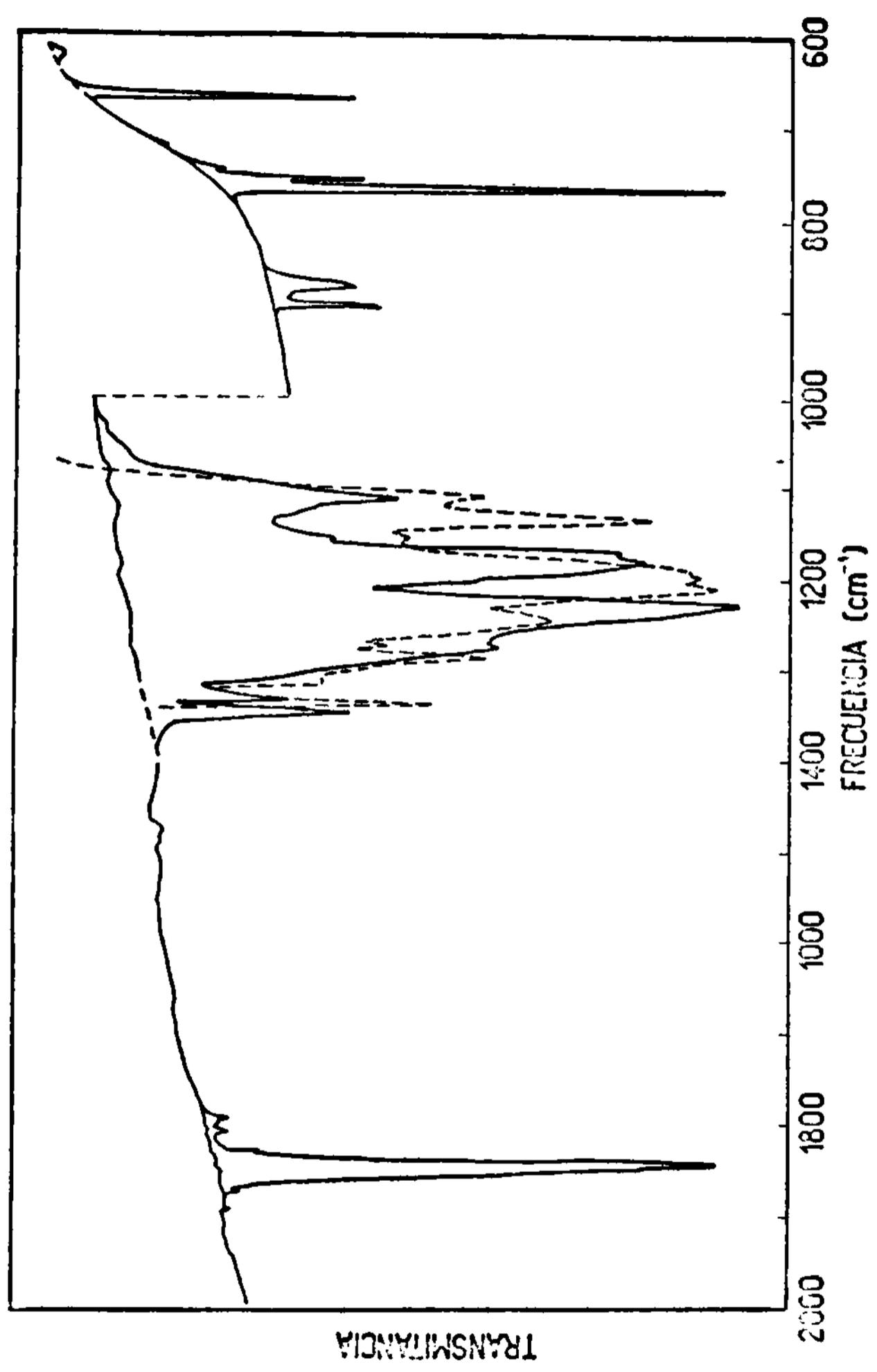
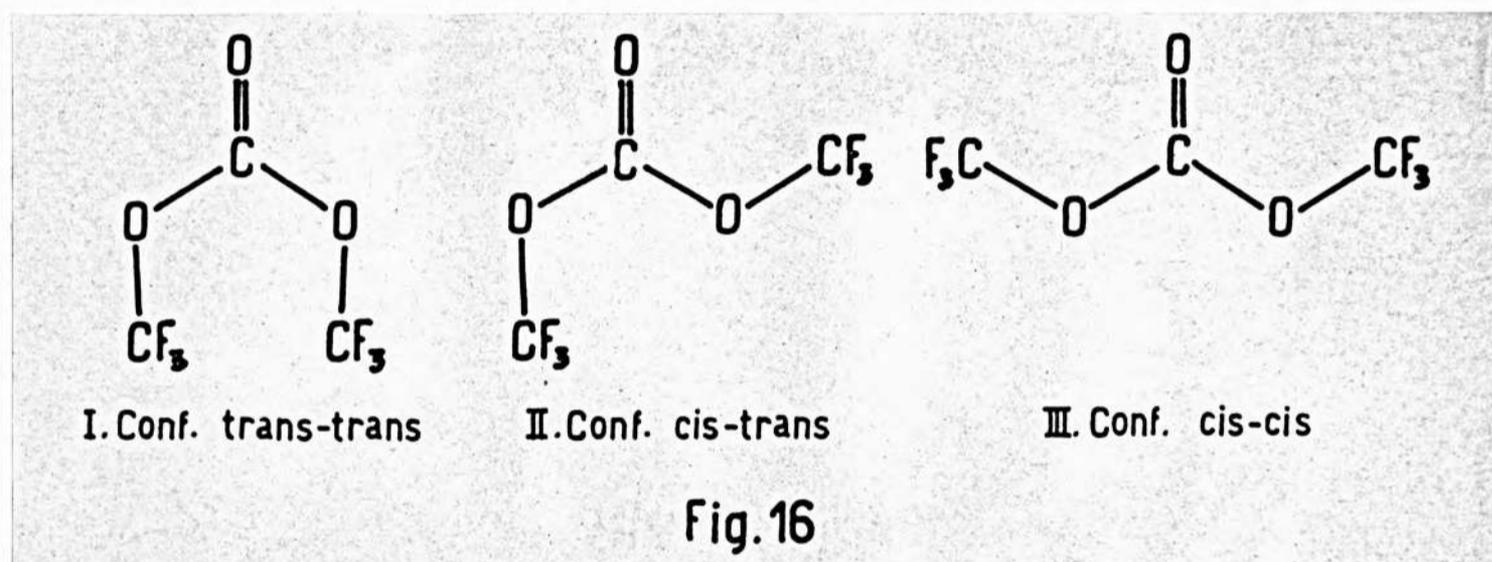


Fig. 15 - Espectros de infrarrojo del $CF_3C(O)OCCF_3$, como sólido a baja temperatura.
— : sin templar, - - - - : luego del templado.

6.- Los espectros de infrarrojo del carbonato de perfluoroacetilo.

a) El modelo adoptado

Las consideraciones efectuadas en el caso del fluoroformiato y perfluoroacetato de perfluoroacetilo pueden hacerse extensibles a esta molécula, para la cual se aceptó por consiguiente la existencia de un plano de simetría molecular sobre el que se encontrarían los átomos de carbono y oxígeno. Cabe considerar entonces tres configuraciones, según sea la ubicación relativa de los dos grupos perfluoroacetilo con respecto al oxígeno carbonílico:



La configuración trans-trans (figura 16, I) es inaceptable por la gran interacción de ambos grupos perfluoroacetilo, según puede comprobarse mediante un modelo a escala de la molécula (modelos Cg talin); de las otras dos configuraciones posibles, es decir la cis-trans (figura 16, II) y la cis-cis (figura 16, III), debe considerarse como más probable la citada en último término, de acuerdo a la tendencia general observada en la configuración de los éteres (23, 71, 95). Por otra parte, Owen y Sheppard (74) no hallaron evidencia de la existencia de la forma trans al estudiar el espectro del carbonato de metilo, entre otros éteres alifáticos.

El carbonato de metilo fue estudiado en detalle por Wilmshurst y col. (21); estos autores asignaron las bandas del espectro infrarrojo en base a un modelo de configuración cis-cis. Dicha configuración ubica a la molécula en el grupo puntual C_{2v} , dado que el plano que contiene a los átomos de carbono y oxígeno se suman un plano perpendicular al anterior y un eje binario, como elementos de simetría. Sin embargo, aparentemente debido a la repulsión mutua de los pares electrónicos no ligantes pertenecientes a los oxígenos metoxílicos, ambos grupos metilo se sitúan ligeramente fuera del plano, dig

minuyendo la simetría de la molécula a C_2 . Mediciones del momento dipolar del carbonato de metilo apoyan esta suposición, a la cual hacen mención los autores citados.

Es muy factible entonces que la molécula del carbonato de perfluorometilo posea una configuración no muy diferente de la que se ubicaría en el grupo puntual C_{2v} . Un esquema de la molécula con dicha configuración se presenta en la figura 17. Puede apreciarse también en la misma página la fotografía de un modelo a escala de la molécula que se estudia.

Tomando valores de longitudes y ángulos de enlace similares a los utilizados en el caso del fluoroforniato de perfluorometilo, se calcularon los parámetros siguientes mediante el programa descrito en el Apéndice I:

A (uma. \AA^2)	B	C	S	$\Delta PR(\text{cm}^{-1})$
186	1021	1033	-0,99	5,9

La ubicación espacial de los ejes principales de inercia se aprecia también en la figura anterior, donde el eje C es perpendicular al plano de la misma.

b) Número y simetría de los modos normales de vibración. Tipo de bandas esperadas.

Las reglas de selección válidas para el grupo puntual C_{2v} predicen que las vibraciones de especie a_2 son inactivas en el infrarrojo, aunque si en realidad la molécula perteneciera al grupo puntual C_2 , esas vibraciones pasarían ser de especie a y serían activas.

Por otra parte, en el caso particular del carbonato de perfluorometilo, la asignación de las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos perfluorometilo se realizó aceptando que entre dichas vibraciones prácticamente no existe interacción debido a la distancia que media entre ellos. Si esta suposición es correcta y si la molécula posee efectivamente simetría C_{2v} , las vibraciones de especie a_2 asociadas a los grupos perfluorometilo deben coincidir en frecuencia con las vibraciones de especie b_2 , también de dichos grupos. (la especie y descripción de los modos de vibración pueden apreciarse en la tabla VIII).

De tal manera, no podría recurrirse a la observación de la actividad o inactividad de bandas aisladas originadas por vibraciones de especie a_2 para sacar conclusiones respecto al grupo puntual en

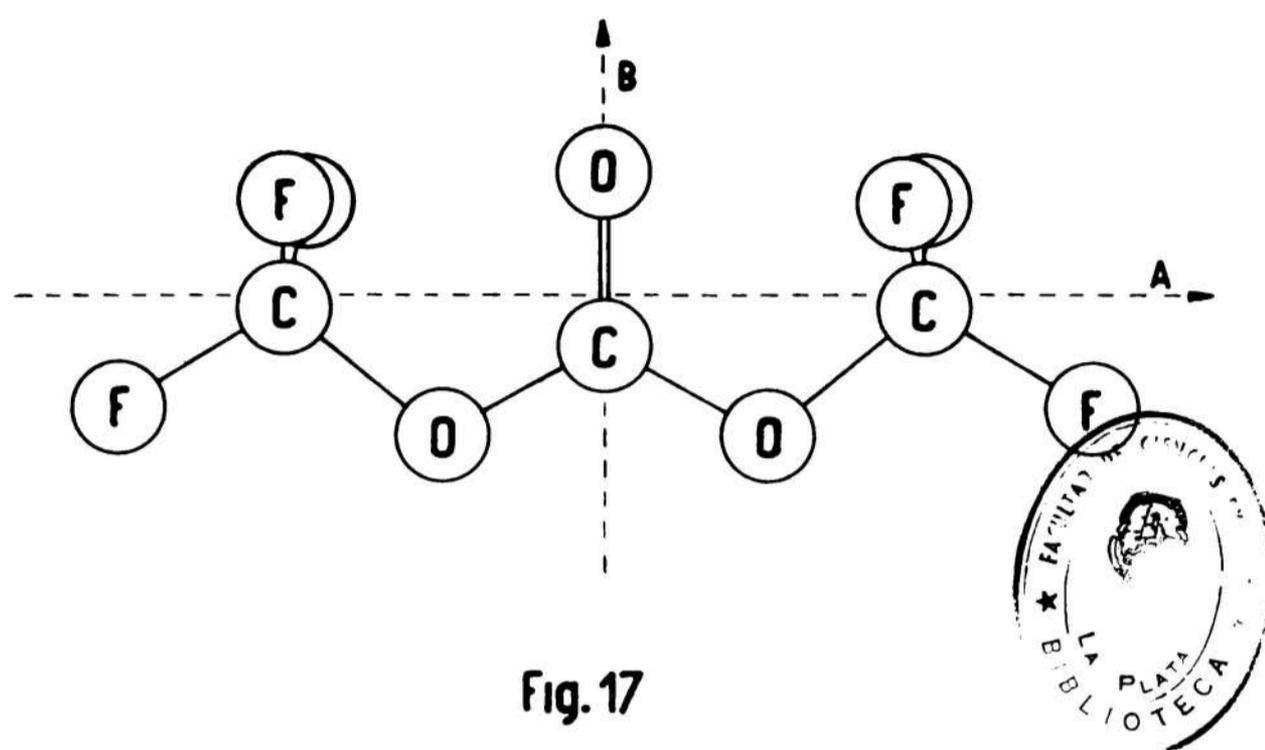


Fig. 17



el que debe ser ubicada la molécula en definitiva.

El espectro de la sustancia fue estudiado aceptando entonces -al menos en primera aproximación- el modelo de simetría C_{2v} . Estando constituida la molécula por 12 átomos deberá tener 30 modos normales de vibración, clasificables en $10 a_1 + 5a_2 + 9b_1 + 6b_2$ (ref. 39), pág. 134). Las vibraciones correspondientes a cada especie tienen, en el carbonato de perfluorometilo, la siguiente simetría:

- a_1 : simétricas respecto al eje binario (eje inercial B) y al plano que contiene a los ejes de inercia A y B.
- a_2 : simétricas con respecto al eje binario y antisimétricas con respecto al plano antedicho.
- b_1 : antisimétricas con respecto al eje binario y simétricas con respecto al plano antedicho.
- b_2 : antisimétricas con respecto a los dos elementos de simetría citados.

De acuerdo al signo y magnitud del parámetro de asimetría S, la molécula es un trompo prolado simétrico casi perfecto. De acuerdo con ello se esperan bandas pseudoparalelas de tipo A (estructura PQR), bandas pseudoperpendiculares de tipo B (un solo máximo) y eventualmente bandas híbridas AB, para los modos de especies a_1 y b_1 ; a los modos de especies a_2 y b_2 corresponderían bandas pseudoperpendiculares de tipo C (un solo máximo).

c) Espectros obtenidos.

Los espectros del carbonato de perfluorometilo en fase gaseosa y a distintas presiones se reproducen en la figura 18.

También se obtuvieron espectros de la sustancia para condensada a baja temperatura; los que se aprecian en la figura 19 fueron obtenidos con 0,025 milimoles de sustancia en la zona de 600 a 1000 cm^{-1} y con 0,016 milimoles entre los 1000 y 2000 cm^{-1} . Luego del templado debió recurrirse a una expansión de 5 veces en ordenadas para observar los cambios sufridos, debido a la volatilización parcial de la muestra. Estos cambios fueron importantes en la zona de estiramientos C-F, como ocurrió con las moléculas antes estudiadas.

En la figura 19 se han superpuesto al espectro de la sustancia recién depositada los correspondientes a dos muestras distintas luego de ser depositadas y sometidas al templado. Se observa que algunas bandas de esos dos espectros no coinciden en frecuencia o en su inten-

idad relativa con respecto a las bandas vecinas. Posiblemente esas diferencias no representen más que distintos grados de templado de la película sólida. Entre paréntesis se han indicado en la tabla VII, b las frecuencias correspondientes a las bandas no coincidentes.

Las bandas observadas en los espectros de las sustancias, así como sus correspondientes asignaciones, se detallan en la tabla VII.

d) Asignación de las frecuencias fundamentales.

Para cada modo normal de vibración, designado mediante las coordenadas internas que contribuirán en mayor grado a la correspondiente distribución de energía potencial, se realizaron las asignaciones que siguen:

Estiramiento carbonílico. La banda ubicada en 1863 cm^{-1} es sin duda alguna originada por este tipo de vibración. Su frecuencia es intermedia entre las del fluoracetato y del perfluoroacetato de perfluorometilo; esta observación se explica por los valores de las electronegatividades de los sustituyentes, que poseen las siguientes magnitudes relativas: $\chi_F > \chi_{\text{OCF}_3} > \chi_{\text{CF}_3}$

Estiramientos carbono-flúor. Según se dijo anteriormente puede esperarse un mínimo de interacción entre los dos grupos perfluorometilo, equivalentes y relativamente alejados entre sí; deberán existir entonces tres modos de vibración debilmente degenerados y por lo tanto sólo tres bandas debidas a estas vibraciones.

Cabe mencionar que han sido hechas consideraciones similares en la interpretación del espectro infrarrojo del trióxido de bis (perfluorometilo) (40), sustancia que está estructuralmente muy relacionada con el carbonato de perfluorometilo.

El espectro del carbonato de perfluorometilo presenta tres bandas asignables a las vibraciones que consideramos; las mismas están situadas en 1291 , 1261 y 1209 cm^{-1} . La asignación a cada tipo de vibración es inmediata, de acuerdo a lo discutido previamente (punto 3,a): la banda de mayor frecuencia correspondería al par de modos simétricos (especies a_1 y b_1) mientras que la banda en 1261 cm^{-1} , con estructura C, estaría asociada a los modos antisimétricos con respecto al plano que contiene a los átomos de carbono y oxígeno (especies a_2 y b_2). Queda entonces la banda débil en 1209 cm^{-1} para ser asignada a los modos restantes de especies a_1 y b_1 ; el hecho

de que esta banda aparezca con intensidad considerable cuando se pasa del estado gaseoso al estado sólido parece confirmar el carácter de fundamental que se le asigna (comparar los espectros correspondientes en las figuras 18 y 19).

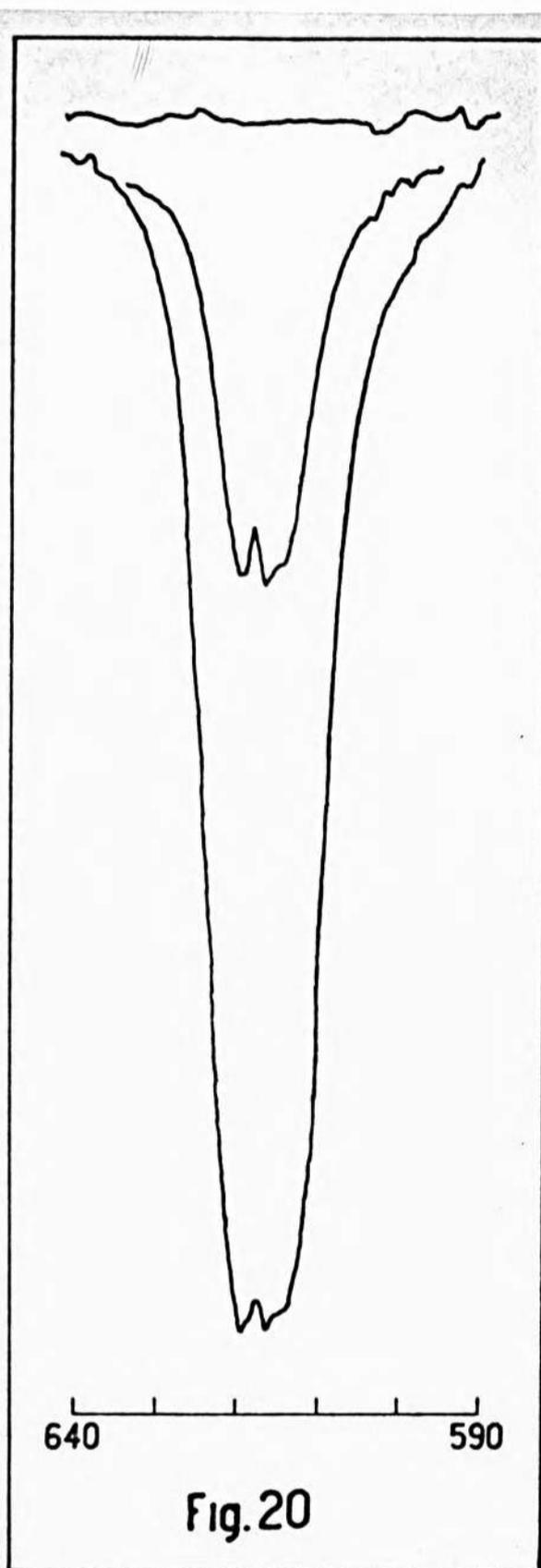
Estiramiento carbono-oxígeno. Los cuatro enlaces carbono-oxígeno de la molécula deben contribuir fundamentalmente a cuatro modos normales de vibración de la misma.

La asignación de las correspondientes bandas no es inmediata debido a la falta de términos de comparación en número suficiente. Las dos bandas centradas en 1138 y 1116 cm^{-1} estarían relacionadas principalmente con el estiramiento de las uniones vecinas al grupo carbonilo, por analogía con la banda de 1111 cm^{-1} que presenta el perfluoroacetato de perfluorometilo. Es interesante destacar en apoyo de esta asignación el hecho de que se observen dos bandas similares ubicadas en 1140 y 1118 cm^{-1} en el espectro del diperoxocarbonato de perfluorometilo (90).

Las bandas situadas en 872 y 1057 cm^{-1} son asignadas tentativamente al estiramiento de las uniones C-O de los dos grupos perfluorometoxilo. En apoyo de su asignación como fundamentales puede mencionarse por una parte las intensidades apreciables de las bandas en el gas y en el sólido a baja temperatura (figuras 18 y 19) y, por otra parte, el hecho de que explican la aparición de algunas bandas atribuibles a combinación de fundamentales (tabla VII).

Deformaciones angulares que involucran al grupo carbonilo. Los dos modos de vibración esperables son el balanceo en el plano que contiene a los ejes de inercia A y B (figura 17), vibración de especie b_1 , y el balanceo fuera de dicho plano (especie b_2).

El balanceo del grupo carbonilo en el plano originaría la banda centrada en 617 cm^{-1} la que, especialmente en espectros obtenidos con expansión de abscisas (figura 20), aparece con la estructura de marcado carácter, A, esperable para un movimiento de ese tipo. La separación entre las ramas P y R es de unos 6 cm^{-1} , coincidente con el valor calculado con las fórmulas de Gerhard y Dennison (ref.(30), Apéndice I.).



Al balanceo fuera del plano le fue asignada la banda de 769 cm^{-1} , con estructura G característica de este tipo de vibración. Como ya se observara en las dos moléculas estudiadas anteriormente, esta banda resulta ser la más intensa en el espectro del sólido puro a baja temperatura entre los 650 y 1000 cm^{-1} .

Deformaciones de los grupos perfluorometilo. Por las razones aducidas al discutir las vibraciones de estiramiento inherentes a estos grupos, se esperan también tres modos doblemente degenerados correspondientes a las deformaciones angulares. Dichos modos son las deformaciones simétricas (especies a_1 y b_1), las deformaciones antisimétricas respecto a la simetría local de los grupos pero simétricas respecto al plano que contiene a los ejes inerciales A y B (especies a_1 y b_1) y las deformaciones antisimétricas con respecto a la simetría local de los grupos y al citado plano (especies a_2 y b_2).

A estos dos últimos tipos de deformaciones se asignan las bandas de 555 y 661 cm^{-1} , respectivamente, por analogía con las asignaciones efectuadas en las dos moléculas anteriormente estudiadas.

La banda centrada en aproximadamente 735 cm^{-1} , muy superpuesta a la de 769 cm^{-1} en el gas pero netamente diferenciada en el espectro del sólido, se atribuye a las vibraciones de deformación simétrica. Dicha frecuencia es algo elevada para los modos mencionados por tratarse de grupos perfluorometilo unidos a oxígenos (ver consideraciones hechas en el punto 3,b) pero aparece como la única posibilidad.

Balanceo de los grupos perfluoroestilo. En la zona investigada del

espectro no se observaron bandas asignables a estas vibraciones. De cualquier manera, ciertas bandas de combinación sugieren la existencia de una fundamental en aproximadamente 380 cm^{-1} , la que se debería a alguno de los modos en cuestión.

Deformación del ángulo O-C-O. En el carbonato de metilo se asigna a esta deformación angular una frecuencia de 857 cm^{-1} (21). Parece aceptable para este modo de vibración en el carbonato de perfluorometilo la banda centrada en 795 cm^{-1} , aunque la asignación es tentativa por carecerse de ejemplos de moléculas fluoradas que puedan servir como términos de comparación. La banda citada está superpuesta con la centrada en 769 cm^{-1} en el gas pero se diferencia bien al pasar al estado sólido.

Deformación angular C-O-C y torsiones alrededor de los enlaces C-O. La baja frecuencia de estas vibraciones hace que las correspondientes bandas se encuentren en zonas del espectro no accesibles al instrumental del que se disponía.

Resumen. Las asignaciones efectuadas para los modos fundamentales de vibración se resumen en la tabla VIII. Las asignaciones correspondientes a los sobretonos y combinaciones, realizadas con ayuda del programa descrito en el Apéndice II, aparecen en la tabla VII.

Tabla VII, a.- Bandas observadas en el espectro infrarrojo del carbonato de perfluorometilo en la región comprendida entre 4000 y 2000 cm^{-1} .

<u>Frecuencia</u>	<u>Asignación</u>
3710	$2 \times 1863 = 3726$
3565	$2 \times 1138 + 1291 = 3567$
3335	$3 \times 1116 = 3348$
3157	$3 \times 1057 = 3171$
3123	$1863 + 1261 = 3124$
2977	$1863 + 1116 = 2979$
2917	$1863 + 1057 = 2920$
2772	?
2658	$1863 + 795 = 2658$
2584	$2 \times 1291 = 2582$
2553	$1291 + 1261 = 2552$
2500	$1291 + 1209 = 2500$
2370	$1261 + 1116 = 2377$
2340	$1291 + 1057 = 2348;$ $1209 + 1138 = 2347$
2311	$1261 + 1057 = 2318$
2218	$2 \times 1116 = 2232$
2164	$1116 + 1057 = 2173$
2122	$1261 + 872 = 2133$
2108	$2 \times 1057 = 2114$
2024	$1261 + 769 = 2030$

Tabla VII, b.- Bandas observadas en los espectros de infrarrojo del carbonato de perfluorometilo en la región comprendida entre 2000 y 400 cm^{-1} .

<u>Gas</u>	<u>Sólido</u>		<u>Asignaciones</u>
	Sin templar	Templado	
<u>Frecuencia</u>	<u>Frecuencia</u>	<u>Frecuencia</u>	
1964			1209 + 769=1978
1915	1925		1261+661=1922
1864	1849	1849	fundamental
1823	1810		1209+617=1826
1793	1794		1057+736=1793
1742			1138+617=1755
1700			1057+661=1718
1672			1057+617=1674
1632			872+769=1641
1607			1057+555=1612
			872+737=1609
1526	1529		872+661=1533
			2 x 769=1538
1486	1491		872+617=1489
1410			769+661=1430
			795+617=1412
1384			736+661=1397
1352			736+617=1353
1320(inflexión)	1315		769+555=1324
1291	1280	1281	fundamental
1261		1249(1246)	fundamental
		1231(inflexión)	2 x 617=1234
1209	1226	1214(1205)	fundamental
1155(inflexión)	1141	1142	617+555=1172
1138		1120(1123)	fundamental
1116	1096	1088(1092)	fundamental
1057	1056	1057	fundamental
978			617+380=997(?)
911			1291-380=911(?)
888			?
872	873		fundamental

Frecuencia

846

820

795

769

737

661

617

574

554

802

766

736

666

620

Asignaciones $2 \times 736 - 617 = 855$ $1209 - 380 = 829$ (?)

fundamental

fundamental

fundamental

fundamental

fundamental

 $1138 - 555 = 583$

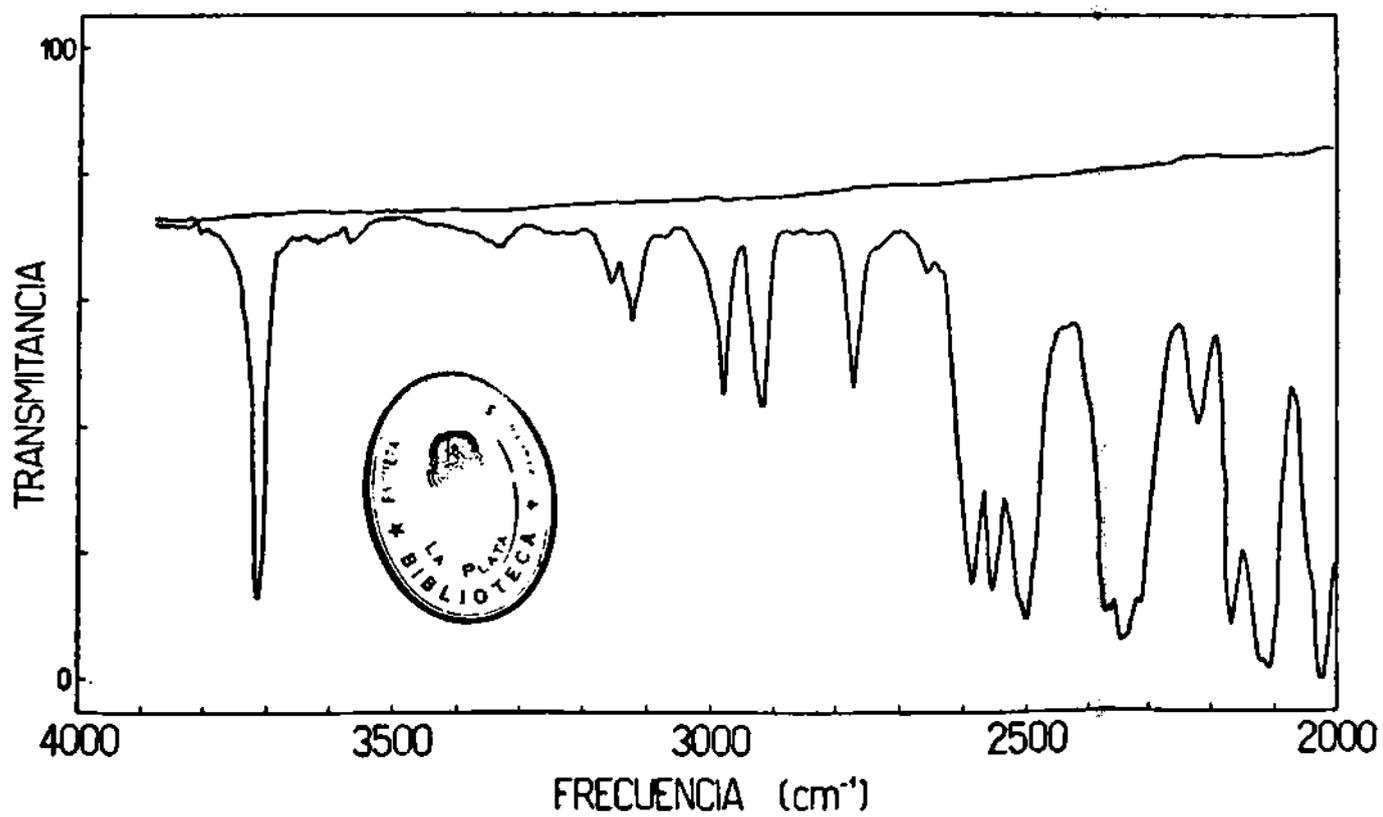
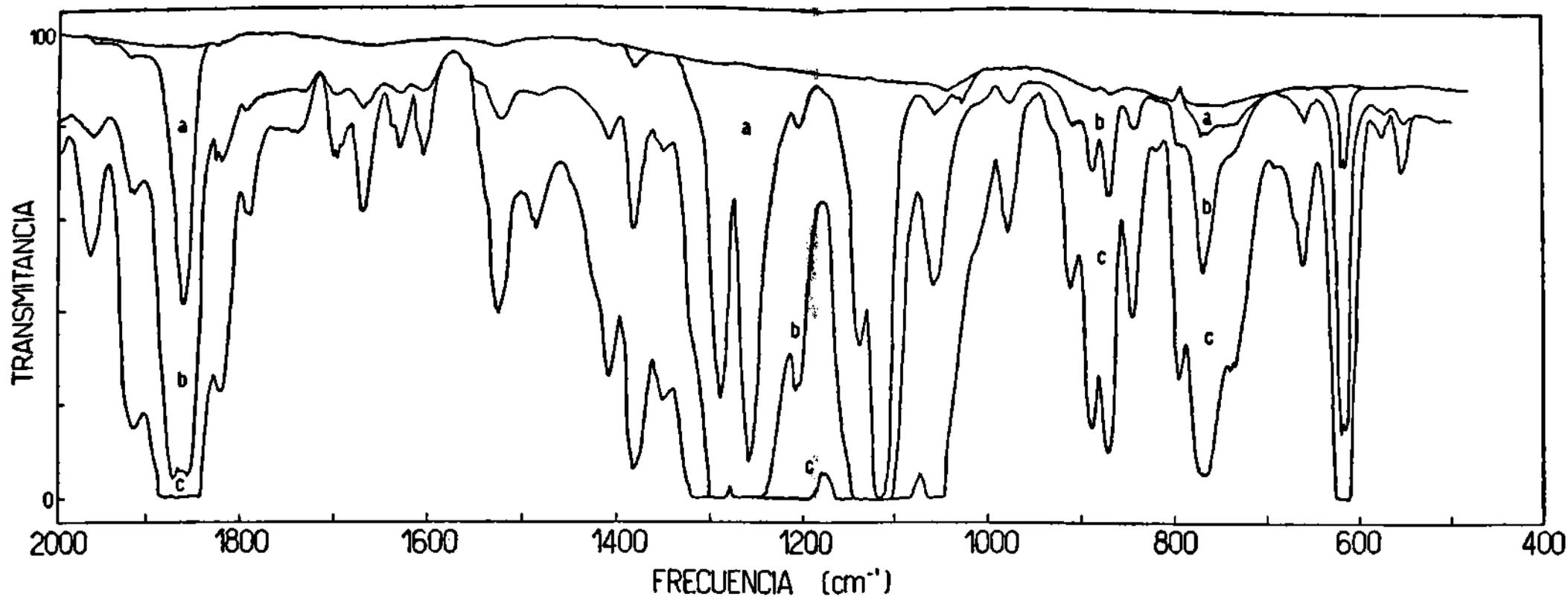
fundamental

Los valores entre paréntesis corresponden a bandas cuya posición e intensidad dependen aparentemente del grado de templado de la película sólida (ver punto c).

Tabla VIII.- Frecuencias fundamentales del carbonato de perfluorometilo en fase gaseosa.

<u>Especie</u>	<u>Descripción aproximada</u>	<u>Frecuencia (cm⁻¹)</u>
a ₁	estiramiento C=O	1863
a ₁ , b ₁	est. sim CF ₃	1291
a ₂ , b ₂	est. antisim. CF ₃	1261
a ₁ , b ₁	est. antisim. CF ₃	1209
2a ₁ , 2b ₁	estiramientos C-O	1138, 1116, 1057, 872
a ₁	def. O-C-O	795
b ₂	balanceo C=O	769
a ₁ , b ₁	def. sim. CF ₃	736
a ₂ , b ₂	def. antisim. CF ₃	661
b ₁	balanceo C=O	617
a ₁ , b ₁	def. antisim. CF ₃	555
a ₁ , a ₂ , b ₁ , b ₂	balanceo CF ₃	380 (?)
a ₁ , b ₁	def. C-O-O	?
a ₂ , b ₂	torsión sobre C-O	?
a ₂ , b ₂	torsión sobre O-CF ₃	?

Abreviaturas: est.: estiramiento; sim.: simétrico; antisim.: antisimétrico; def.: deformación angular.



Los espectros fueron obtenidos con las siguientes presiones de sustancia:

Región de 2000 a 400 cm^{-1}

a : 1,7 mm Hg

b : 12,4 mm Hg

c : 105 mm Hg

Región de 4000 a 2000 cm^{-1}

329 mm Hg

Fig. 18 - Espectros de infrarrojo del $(\text{CF}_3\text{O})_2\text{CO}$ en fase gaseosa.

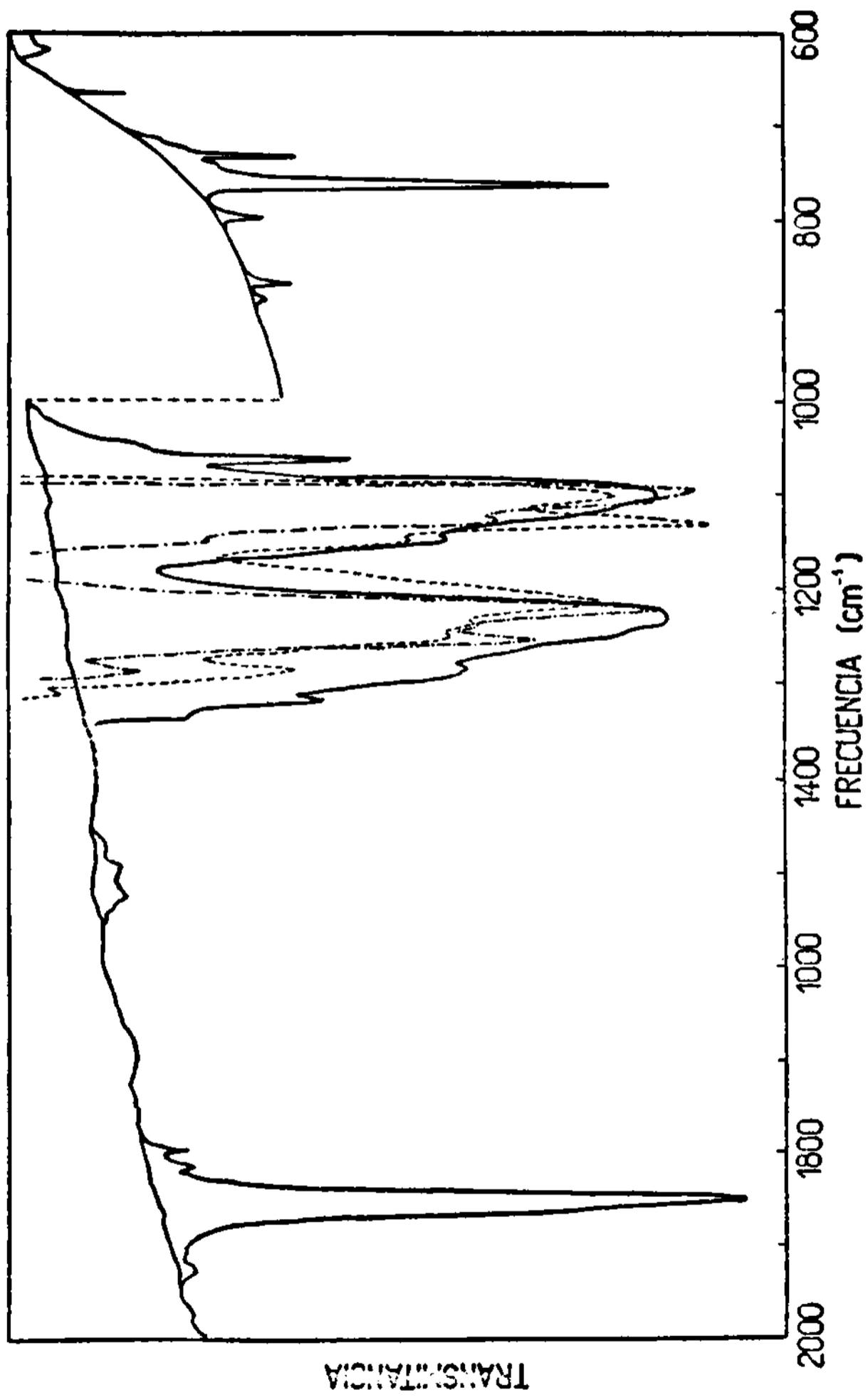


Fig. 19 - Espectros de infrarrojo del $(CF_3O)_2CO$ como sólido a baja temperatura.
 — : sin templar , - - - - : luego del templado.

7.- Comparación de los espectros de infrarrojo estudiados.

En la figura 21 se han representado esquemáticamente los espectros de las tres sustancias estudiadas, habiéndose unido mediante líneas de puntos las bandas que fueron asignadas a modos de vibración similares en lo que respecta a las coordenadas internas involucradas. Pueden apreciarse en ese gráfico algunas regularidades, que se consideran a continuación.

La frecuencia de estiramiento carbonílico va disminuyendo, como era de esperar por la disminución de la electronegatividad de los sustituyentes (46,47) al pasar del fluoroformiato al carbonato y luego al perfluoroacetato de perfluorometilo (en ese orden se citarán las distintas frecuencias que se comparan en adelante); los valores correspondientes son 1900, 1863 y 1852 cm^{-1} . La misma tendencia se observa en la frecuencia de las bandas generadas por el balanceo del grupo carbonilo en el plano que contiene a los ejes de inercia A y B; en la secuencia que consideramos esas bandas se hallan a 673, 617 y 582 cm^{-1} , respectivamente.

También disminuye la frecuencia de estiramiento carbono-flúor totalmente simétrica del grupo $\text{C}-\text{CF}_3$ (bandas en 1300, 1291 y 1285 cm^{-1}) mientras que la frecuencia de estiramiento antisimétrico con respecto al plano que contiene a los ejes A y B permanece prácticamente constante (1261, 1261, 1258 cm^{-1}). Esta última observación podría explicarse en base al hecho de que, por tratarse de una vibración de distinta simetría que aquellas más cercanas en frecuencia (simétricas respecto al plano citado), estará menos sujeta a la influencia del resto de las vibraciones por acoplamiento mecánico.

Cabría una explicación similar para la relativa constancia de la frecuencia de balanceo del grupo carbonilo fuera del plano (767, 769 y 773 cm^{-1}), vibración que tiene la misma simetría que la de estiramiento carbono-flúor recién mencionada.

Es notable la constancia de las frecuencias asignadas al modo de deformación antisimétrica, pero simétrica con respecto al plano que contiene a los ejes de inercia A y B, del grupo $\text{C}-\text{CF}_3$: 562, 555, 556 cm^{-1} . Podría esperarse, por las razones citadas anteriormente, que en realidad correspondiesen al modo antisimétrico con respecto a ese plano aunque la forma de las bandas no apoya esta última asignación.

La frecuencia de estiramiento de la unión carbono-oxígeno vecina al grupo carbonilo va aumentando a medida que disminuye la frecuencia carbonílica, según se observa en la figura (bandas en 1020, 1138-1116, 1111 cm^{-1}); las bandas del carbonato no siguen exactamente el orden creciente pero en realidad debe considerarse a esta molécula como una excepción por existir en la misma dos uniones C-O vecinas al carbonilo. Esta relación entre las vibraciones de las uniones carbono-oxígeno doble y simple será discutida más adelante (tercera parte, punto 2).

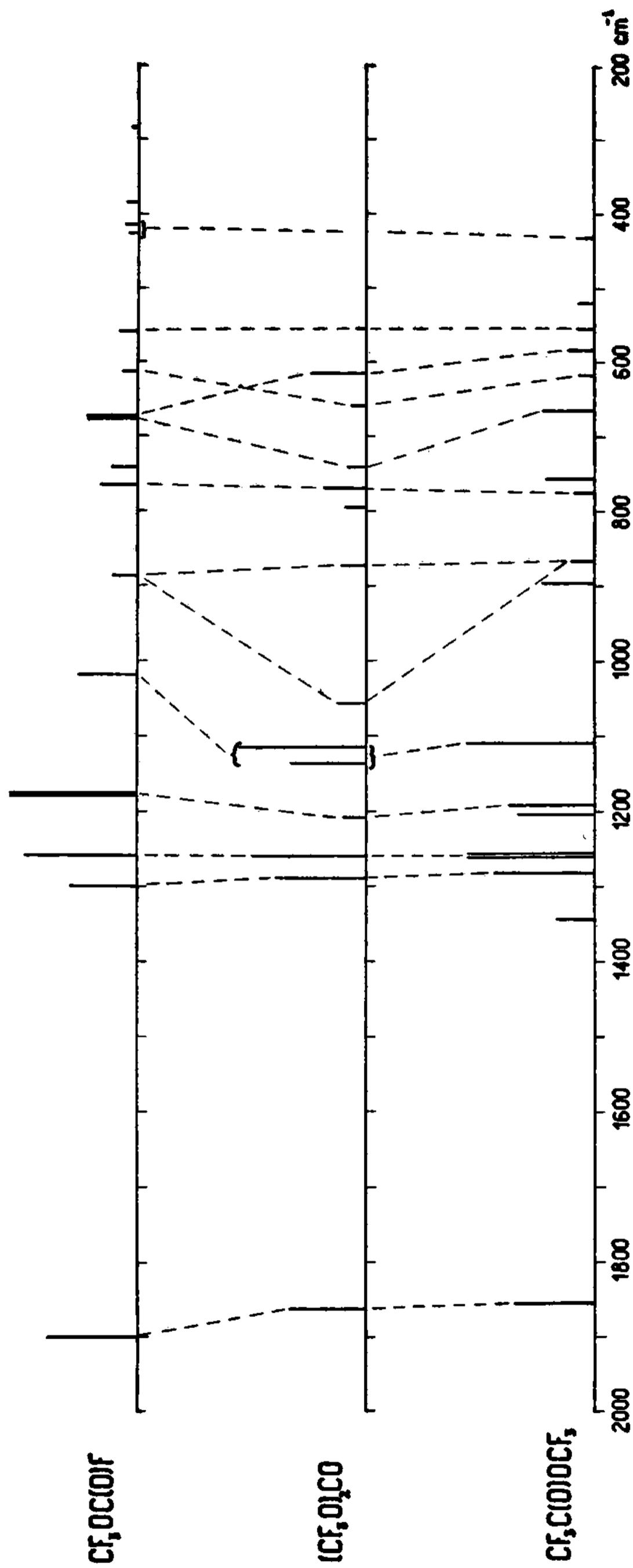


Fig.21 - Comparación de los espectros obtenidos.

TERCERA PARTE

Correlaciones que involucran a la frecuencia de estiramiento del grupo carbonilo.

1.- Correlación entre la frecuencia de estiramiento carbonílico y algunos parámetros característicos de sustituyentes perfluorados.

La frecuencia de estiramiento del grupo carbonilo ha sido objeto de numerosos estudios en relación con su dependencia con respecto a ciertos parámetros característicos de los grupos sustituyentes, tales como la electronegatividad (46,47), las constantes de Taft (72), las constantes σ_m de Hammett (55) y también con el orden de enlace de la doble unión carbono-oxígeno (27).

Como parte del presente trabajo se consideró de interés comprobar si esas correlaciones son válidas en los casos de moléculas perfluoradas tales como las que aquí se estudian. A estas moléculas se agregaron otras a fin de completar en lo posible la serie de compuestos carbonílicos que poseen los siguientes átomos y grupos atómicos como sustituyentes: F, CF, OCF₃, CF₃. Se dispone de datos espectroscópicos de 8 de los 10 compuestos teóricamente posibles, los que se presentan en la tabla X.

La naturaleza de los compuestos y el hecho de que se disponga de datos obtenidos en fase gaseosa hace que no deban considerarse efectos como la formación de puentes de hidrógeno y otros tipos de interacción intermolecular; las variaciones de la frecuencia carbonílica dependerán entonces principalmente de dos factores:

- i) Los efectos mecánicos de masa de los distintos sustituyentes y de acoplamiento con las coordenadas internas vecinas.
- ii) Los efectos electrónicos que fundamentalmente son de dos tipos, a saber: a) efectos inductivos (transmitidos a través de los enlaces y del espacio); b) efectos mesoméricos o de delocalización electrónica.

Se considerarán en detalle ambos factores:

- 1) Los efectos mecánicos. Según demostrara Halford (35), cuando la masa de los sustituyentes es mayor de 12 unidades de masa atómica, una variación en las mismas no conduce a alteraciones importantes de la frecuencia carbonílica. Los distintos autores que han

Tabla IX.-Parámetros característicos de los sustituyentes en el carbonilo.

Sustituyentes	Electronegatividades		Ctas σ_m de Hammett ⁽ⁱⁱⁱ⁾
	Gordy	Huheey ⁽ⁱⁱ⁾	
OF	4,04(1)	12,95+8,70	—
F	3,95	12,18+17,36	0,337
OCF ₃	3,67(1)	11,75+3,30	0,38
CF ₃	3,25	10,90+4,03	0,415
Cl	2,97	9,38+11,30	0,373
Br	2,75	8,40+9,40	0,391
H	2,13	7,17+12,85	0,0

(i) valores estimados según se explica en el texto (punto a,1).

(ii) en unidades de Mulliken.

(iii) valores tomados de la compilación de Jaffé (44), excepto el correspondiente al OCF₃ que procede de la referencia 75.

Tabla X.- Frecuencias carbonílicas y valor de los parámetros de los sustituyentes en las moléculas consideradas.

Molécula	$\nu_{C=O}$	Ref.	$\sum \chi_{Gordy}$	$\sum \chi_{Huheey}^{(ii)}$	$\sum \sigma_m$	Orden de enlace
FOC(O)F	1930	(20)	7,99	7,84	—	0,911
FC(O)F	1928	(66)	7,90	7,60	0,674	0,908
CF ₃ OC(O)F	1900	(1)	7,62	7,50	0,717	0,899
CF ₃ C(O)F	1895	(56)	7,20	7,18	0,752	0,886
CF ₃ C(O)OF	1869	(92)	7,29	7,36	—	0,889
CF ₃ OC(O)OCF ₃	1863	(1)	7,34	7,48	0,760	0,891
CF ₃ C(O)OCF ₃	1852	(1)	6,92	7,26	0,795	0,877
CF ₃ C(O)CF ₃	1807	(14)	6,50	7,02	0,830	0,863
FC(O)Br	1874	(73)	6,70	6,70	0,728	0,870
FC(O)Cl	1868	(47)	6,92	7,02	0,710	0,877
ClC(O)Cl	1827	(47)	5,94	6,54	0,746	0,844
ClC(O)Br	1828	(73)	5,72	6,28	0,764	0,837
FC(O)H	1850	(111)	6,08	6,60	0,337	0,854
HC(O)H	1771	(111)	4,26	5,76	0,0	0,768

(i) de este trabajo.

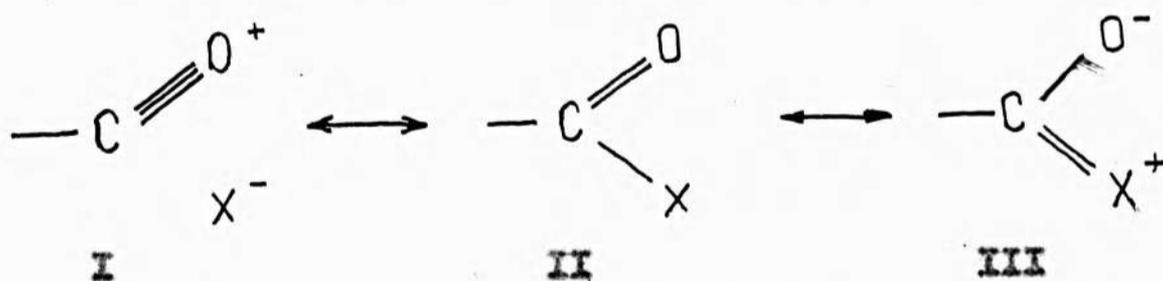
(ii) valores corregidos por carga parcial sobre ambos sustituyentes y el grupo carbonilo; expresado en unidades de Pauling.

(iii) frecuencias tomadas de un trabajo de Bellamy (11); están corregidas por efecto de masa

estudiado la dependencia de esta frecuencia con parámetros característicos de los sustituyentes, generalmente dejan por ello de lado la corrección por efecto de masa (cuando los sustituyentes así lo justifican).

Otro factor que tiene influencia sobre la frecuencia de estiramiento del grupo carbonilo es el acoplamiento entre esta vibración y las que involucran a las coordenadas internas vecinas al mismo (uniones entre el carbono y los sustituyentes y ángulo existente entre dichas uniones). Este fenómeno fue puesto en evidencia por Overend y Scherer (73). Según estos autores, la influencia de las propiedades electrónicas de los sustituyentes se debería ^{en} gran parte a las alteraciones de las constantes de fuerza de esas coordenadas vecinas más que a modificaciones sustanciales de la constante de fuerza del doble enlace propiamente dicho. El método desarrollado por Overend y col. permite calcular una frecuencia carbonílica ν^* corregida por los acoplamientos antedichos; sin embargo, algunos autores no hallaron gran ventaja en usar esos valores corregidos en sus correlaciones (26,10).

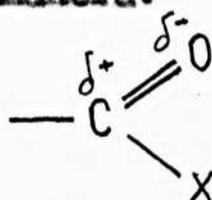
ii) Los efectos electrónicos. La influencia de las características electrónicas de los sustituyentes sobre la frecuencia carbonílica es discutida corrientemente (27,47) en base al formalismo de las estructuras resonantes, que serían fundamentalmente las siguientes:



Un sustituyente muy electronegativo haría que la contribución relativa de la estructura I fuese importante, aumentando en consecuencia la frecuencia de estiramiento de la unión carbonilo-oxígeno. Por otra parte, si predomina el efecto mesomérico del sustituyente tendría más importancia la forma III, con la consiguiente disminución de la frecuencia carbonílica al disminuir el orden de enlace carbonilo-oxígeno.

Ha sido propuesta por Liler (55) otra interpretación de las influencias de carácter electrónico sobre la frecuencia carbonílica. Según la misma, las variaciones en la estructura electrónica del gru-

po carbonilo y en consecuencia de su frecuencia característica, pueden ser descritas adecuadamente a través de las variaciones de la polaridad del doble enlace por efectos del carácter aceptor o dador de electrones de los sustituyentes. El grupo carbonilo estaría polarizado de la siguiente manera:



Según esta concepción, una mayor electronegatividad de los sustituyentes aumentaría la carga parcial positiva sobre el carbono carbonílico y en consecuencia la polaridad de la unión, lo que se traduciría en su acortamiento y en el aumento de la frecuencia de estiramiento. Por otra parte, una mayor capacidad de donación coordinativa de electrones por parte de los sustituyentes iría acompañada de una disminución de la polaridad del enlace, con el consecuente aumento de su longitud y disminución de su frecuencia de estiramiento.

Liler ha propuesto esta última interpretación en base a los resultados obtenidos en sus trabajos de correlación de la frecuencia carbonílica con las constantes σ_m de Hammett; fundamentalmente da cuenta del hecho de que las formas mesoméricas que involucran a la doble unión y a las uniones vecinas no son tan importantes como lo sugieren los esquemas anteriores, excepción hecha de los casos en que el o los sustituyentes son anillos bencénicos.

Una correlación con las constantes σ_m para los compuestos aquí estudiados se verá más adelante (punto b).

La interpretación simplificada del efecto de los sustituyentes tal como se ha visto hasta ahora, se complica por factores como las interacciones a distancia entre esos sustituyentes y el grupo carbonilo. Según hiciera notar Bellamy (7,8), las discrepancias que se observan a veces en el "poder inductivo" de un grupo situado en diferentes entornos moleculares pueden explicarse por los efectos de campo a distancia ("non-bonded interactions"). Según este autor, cuando el sustituyente está relativamente alejado del grupo vibrante (en este caso el carbonilo) de manera que ese efecto es mínimo, se encuentra un orden de poder inductivo común a todos los sustituyentes (el de las constantes σ^* de Taft, parámetro que mide fundamentalmente los efectos inductivos o polares de un sustituyente sobre un cen-

tro de reacción en las reacciones orgánicas (87)). En cambio, cuando la interacción a distancia es apreciable, el orden del poder inductivo es distinto al anterior y está más relacionado a las electronegatividades de los sustituyentes.

En las moléculas que aquí se estudian, esa interacción entre átomos no ligados directamente debe ser muy importante, según puede comprobarse mediante modelos a escala de las mismas (ver figuras 8, 13 y 17). Cabe señalar por otra parte que el diámetro efectivo del grupo perfluorometilo es considerablemente mayor que el del metilo (5,1 y 4,0 Å, respectivamente (64)). Esas observaciones harían esperar, en estos compuestos, una dependencia significativa de la frecuencia carbonílica con la electronegatividad de los sustituyentes, según las conclusiones de Bellamy recién citadas.

A fin de extender a los compuestos perfluorados aquí estudiados los resultados más significativos obtenidos por otros autores en la correlación de la frecuencia carbonílica con diversos parámetros característicos de los sustituyentes, como parte de este trabajo se intentaron correlaciones similares para los compuestos carbonílicos presentados en la tabla X. Los parámetros usados fueron: a) la suma de las electronegatividades de los sustituyentes; b) la suma de las constantes σ_m de Hammett de los sustituyentes; c) el orden de enlace del grupo carbonilo. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

a) Correlación con las electronegatividades.

El trabajo más importante en este campo fue realizado por Kagari (46,47), quién encontró una dependencia aproximadamente lineal entre la frecuencia de estiramiento del grupo carbonilo y la suma de las electronegatividades de Gordy (31) de los sustituyentes.

La escala de Gordy, sin embargo, comprende solamente las electronegatividades de sustituyentes monoatómicos. Es posible calcular ese valor para grupos metilo sustituidos (-CXYZ) mediante la siguiente fórmula, debida a Kagari (47):

$$\chi = \chi_c / 2 + 1/6 (\chi_x + \chi_y + \chi_z)$$

donde χ_0 es la electronegatividad del carbono y los otros valores corresponden a los sustituyentes X, Y, Z. De cualquier manera esta fórmula no resuelve el problema de determinar un valor aproximado de la electronegatividad de grupos como el perfluorometoxilo (OCF₃).

Huheey (42,43), ha desarrollado una escala consistente de electronegatividades que comprende tanto a los átomos individuales (y en distintos grados de hibridación) como a los grupos atómicos. Los valores de dicha escala pueden ser además corregidos por las cargas mutuamente inducidas al unirse dos átomos o grupos atómicos. Las electronegatividades ^{de} Huheey pueden calcularse como:

$$\chi = a + b \cdot \delta$$

donde a es un valor constante, aproximadamente comparable a las electronegatividades "fijas" desarrolladas por otros autores (Huheey lo denomina "electronegatividad intrínseca"), b es un coeficiente de carga, también constante, y δ es el valor de la carga inducida a la que se hizo referencia antes. Este último valor puede calcularse aceptando que al unirse dos átomos o grupos atómicos se igualan sus respectivas electronegatividades.

En este trabajo se compararon las correlaciones existentes entre la frecuencia de estiramiento carbonílico y la suma de las electronegatividades de ambos sustituyentes, cuando se usan — los valores de Gordy y de Huheey (valores que figuran en la tabla IX).

1) Correlación con las electronegatividades de Gordy. Según puede apreciarse en la figura 22, se encontró una correlación aproximadamente lineal (recta A) entre las frecuencias carbonílicas de los compuestos perfluorados y las electronegatividades de los sustituyentes. Con fines de comparación se han incluido en este gráfico y en los siguientes al formaldehído y a algunos de sus derivados halogenados (recta B). Debe notarse que el fluoruro de perfluoroacetilo cae sobre esta última recta, hecho que pareciera confirmar los resultados de Kagarise quien encontró que el formaldehído, el acetaldéhído y sus derivados halogenados determinan una recta distinta a aquella generada por los ésteres (46).

En las figuras 22, 23, 24 y 25 se han representado con círcu los aquellos puntos correspondientes al formaldehído y sus derivados halogenados, con círculos llenos los correspondientes a los compuestos perfluorados que figuran en la tabla X y con un triángulo el que representa al fluoruro de perfluoroacetilo.

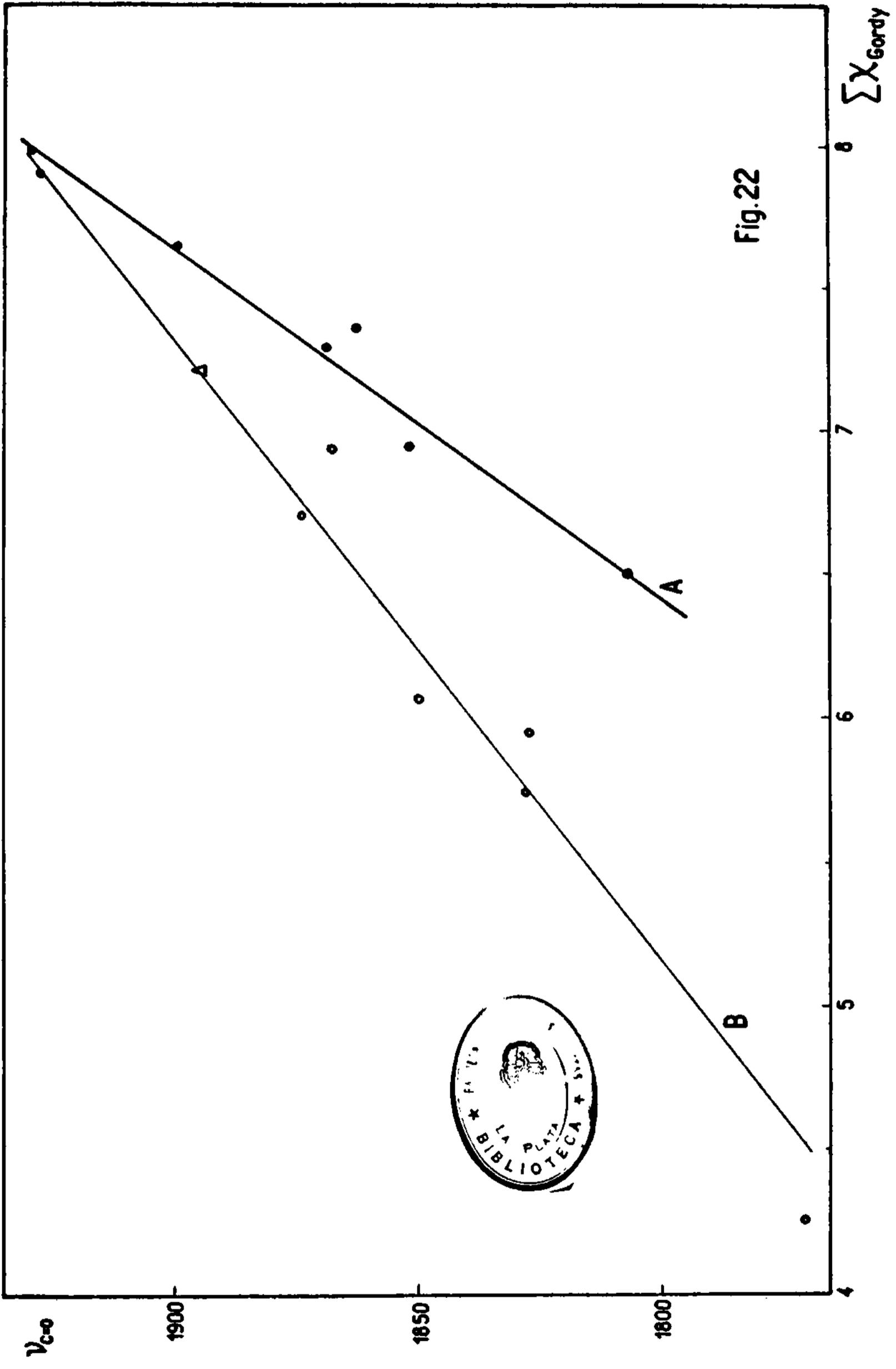


Fig. 22



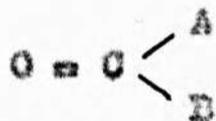
Se obtuvo un valor estimativo para la electronegatividad de los grupos $\text{OCF}_3^{\text{y OF}}$ en la escala de Gordy por interpolación en el gráfico aproximadamente lineal que resulta al representar las electronegatividades de Gordy versus las "electronegatividades intrínsecas" de Huheey.

El coeficiente de correlación (80) resultó ser igual a 0,986 para la recta A (exceptuando al fluoruro de perfluoroacetilo). Este coeficiente toma el valor 1 cuando la correlación entre las variables es exactamente lineal y es igual a 0 si no existe correlación alguna entre las mismas.

ii) Correlación con las electronegatividades de Huheey. A fin de establecer comparaciones con el resultado obtenido utilizando las electronegatividades de Gordy, se ensayó la correlación con electronegatividades de Huheey corregidas por las cargas inducidas recíprocamente sobre ambos sustituyentes y sobre el grupo carbonilo. Las electronegatividades respectivas se expresaron como:

$$\begin{aligned} \chi_A &= a_A + b_A \cdot \delta_A \\ \chi_B &= a_B + b_B \cdot \delta_B \\ \chi_C = \chi_{\text{C=O}} &= 11,70 + 7,94 \cdot \delta_{\text{C=O}} \quad (43) \end{aligned}$$

para la molécula

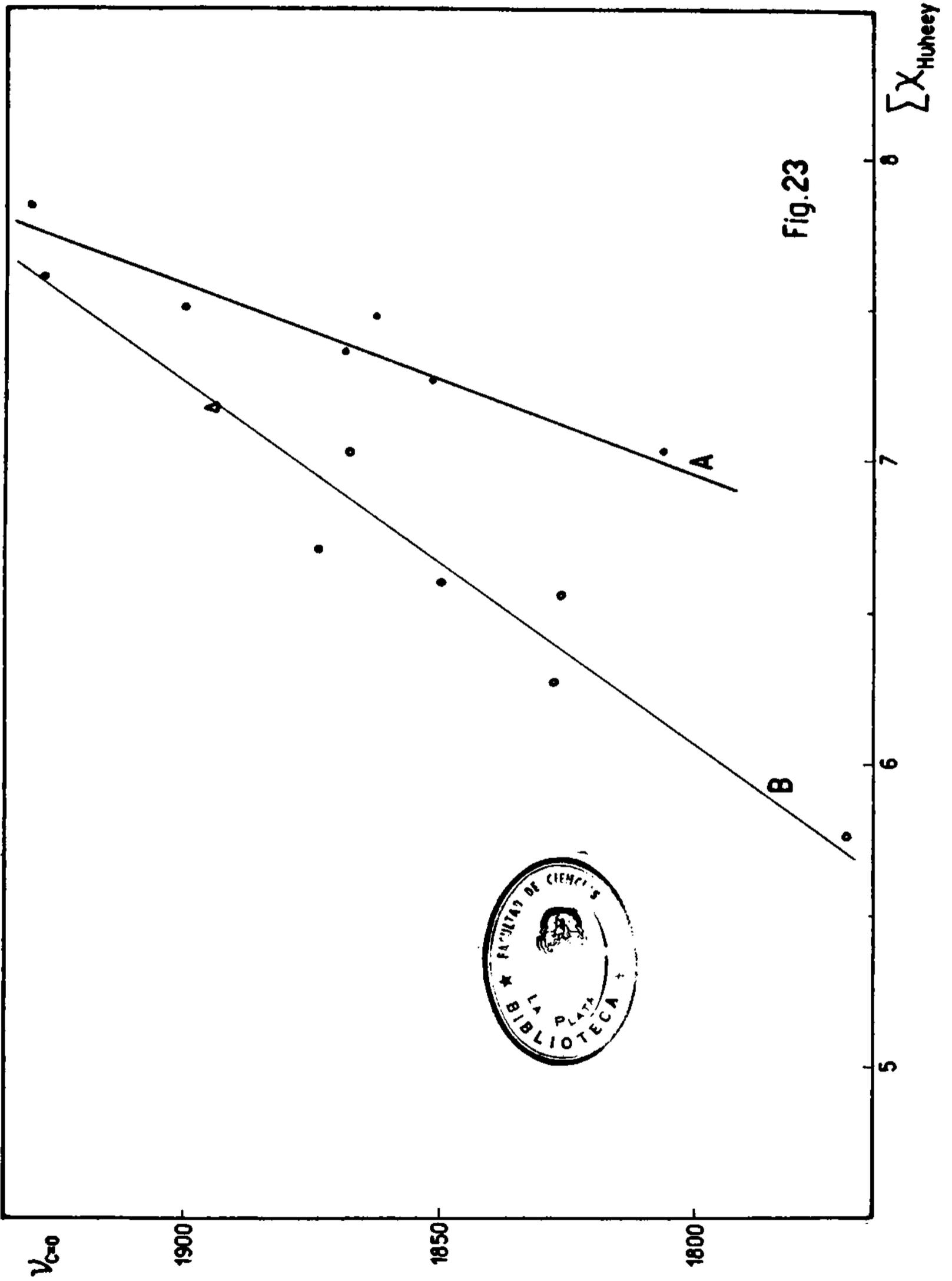


En base al principio de igualación de electronegatividades por una parte y al equilibrio de cargas eléctricas por la otra, resulta el siguiente sistema de tres ecuaciones:

$$\begin{aligned} a_A + b_A \cdot \delta_A &= 11,70 + 7,94 \cdot \delta_{\text{C=O}} \\ a_B + b_B \cdot \delta_B &= 11,70 + 7,94 \cdot \delta_{\text{C=O}} \\ \delta_A + \delta_B + \delta_{\text{C=O}} &= 0 \end{aligned}$$

La resolución del mismo permite calcular la magnitud de las cargas inducidas y en consecuencia el valor de la electronegatividad común a los tres grupos atómicos. Esos últimos valores figuran en la tabla X y en base a los mismos se realizó la figura 23.

Las electronegatividades de la escala de Huheey están expresadas en unidades de Mulliken. Los valores que figuran en la tabla X, sin embargo, están en unidades de Pauling para hacerlas más fáciles



clmente comparables con las escalas corrientes de electronegati-
vidad. La relación existente entre ambas escalas viene dada por
la siguiente expresión (42):

$$\chi_{\text{Pauling}} = 0,336 (\chi_{\text{Mulliken}} - 0,615)$$

Según puede apreciarse, el fluoruro de perfluoroacetilo si-
gue correlacionándose mejor con la recta correspondiente a los ha-
luros de carbonilo. El coeficiente de correlación, sin considerar
al compuesto recién citado, resultó ser igual a 0,939. Se deduce
de esta cifra que la correlación no es mejor que la obtenida con
las electronegatividades de Gordy.

b) Correlación con las constantes σ_m de Hammett. Las constantes
 σ_m de Hammett constituyen una medida del efecto de un sustituyen-
te de un anillo bencénico sobre la densidad electrónica del carbo-
no ubicado en la posición meta. Aunque no es posible la conjuga-
ción directa entre el sustituyente y un centro de reacción ubica-
do en esa posición, Taft ha demostrado que el efecto de resonan-
cia contribuye en forma apreciable a los valores de σ_m , sumándo-
se al efecto puramente inductivo del sustituyente (53).

Las constantes σ_p en cambio se refieren a la influencia de
un sustituyente bencénico en la posición/para. En las mismas el e-
fecto de resonancia es mucho más importante que en las σ_m e in-
clusivo predomina por sobre el efecto inductivo.

Liler ha demostrado (55) que se consigue una buena correla-
ción lineal entre la frecuencia carbonílica y los valores σ_m de
los sustituyentes para una serie de compuestos de acetilo y ben-
zoilo, correlación que no se logra utilizando los σ_p . Esta ob-
servación ha llevado a este autor a suponer que los efectos de
conjugación entre el doble enlace carbono-oxígeno y los enlaces
entre el carbonilo y los sustituyentes no son tan importantes co-
mo generalmente se acepta; en consecuencia propuso una nueva in-
terpretación del efecto de los sustituyentes sobre la frecuencia
carbonílica, la que fue expuesta anteriormente.

Las constantes σ_m utilizadas como parámetro de correlación
tendrían entonces sobre las electronegatividades la ventaja de
que miden no sólo el efecto inductivo sino también un eventual e-
fecto mesomérico de los sustituyentes.

Al representar gráficamente la frecuencia carbonílica de los

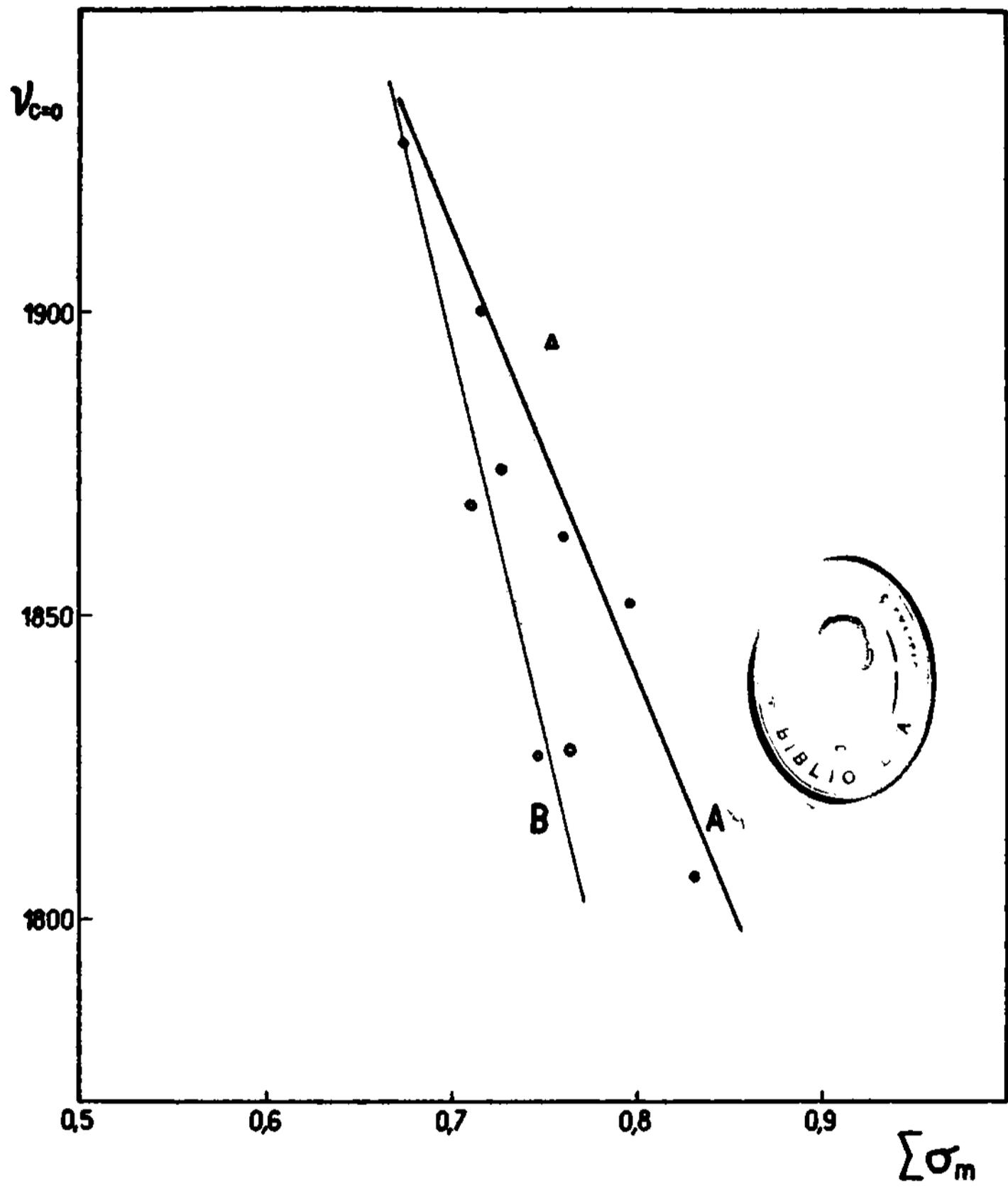


Fig. 24

compuestos que aquí se estudian en función de la suma de las correspondientes constantes σ_m , se obtuvieron las rectas que se observan en la figura 24. Si se exceptúan los compuestos con hidrógeno como sustituyentes se comprueba que la correlación es bastante buena y que el fluoruro de perfluoroacetilo cae ahora sobre la recta A, generada por los compuestos que interesan.

Debe notarse además que la recta B, correspondiente a los haluros de carbonilo, se acerca a la anterior; este hecho sugiere la validez de los σ_m como parámetros de correlación común para todos estos compuestos.

El coeficiente de correlación de la recta A (incluyendo al fluoruro de perfluoroacetilo) resultó ser igual a 0,965.

c) Correlación con el orden de enlace carbonílico. Las variaciones en la distribución electrónica del grupo carbonilo y por consiguiente de su frecuencia característica de vibración están determinadas en gran parte, al menos en primera aproximación, por las variaciones en la distribución de los electrones π .

Distintos autores han estudiado la correlación entre la frecuencia de estiramiento del grupo carbonilo y las constantes de fuerza u órdenes de enlace calculados por el método de las orbitales moleculares. En particular, Forsén (27) aplicó el método de Hückel (85) para calcular el llamado "orden de enlace móvil" de varios compuestos carbonílicos en los que predomina el efecto inductivo de los sustituyentes, hallando una relación lineal entre dicho orden de enlace y la correspondiente frecuencia carbonílica.

Siguiendo los lineamientos del trabajo de Forsén, se realizó un cálculo similar para los compuestos aquí estudiados. Los valores de los parámetros necesarios para aplicar el método de Hückel fueron los siguientes:

Integrales coulombicas:

$$\alpha_c = \alpha + \delta \cdot \beta \quad (\text{átomo de carbono})$$

$$\alpha_o = \alpha + 2 \cdot \beta \quad (\text{átomo de oxígeno})$$

donde se toma $\delta = 0,5 \left[\frac{1}{2} (\chi_A + \chi_B) - \chi_C \right]$

siendo χ_A , χ_B y χ_C las electronegatividades de Gordy de los sustituyentes A y B del carbono, respectivamente (ver Tabla IX; la electronegatividad del carbono es igual a 2,55 en esa escala).

Integral de resonancia:

$$\beta_{C=O} = \sqrt{2} \cdot \beta$$

De acuerdo con una de las aproximaciones del método las integrales de superposición se suponen nulas, con lo que se facilitan los cálculos sin introducir errores apreciables.

Reemplazando los parámetros así definidos en el determinante secular correspondiente, que es el siguiente:

$$\begin{vmatrix} \alpha_C - E & \beta_{C=O} \\ \beta_{C=O} & \alpha_O - E \end{vmatrix} = 0$$

se obtiene la siguiente expresión para la energía de los niveles (ligante y antiligante):

$$E = \alpha + \left[1 + \delta / 2 \pm 1/2 (\delta^2 - 4\delta + 12)^{1/2} \right] \cdot \beta$$

Si se definen:

$$F = 1 + \delta / 2 \pm 1/2 (\delta^2 - 4\delta + 12)^{1/2}$$

$$y \quad R = \frac{F - 0,5858}{\sqrt{2} + F - \delta}$$

los coeficientes que dan la contribución de las orbitales p_π de los átomos de carbono y oxígeno a la función orbital π del grupo carbonilo:

$$\psi_\pi = c_1 \psi_C + c_2 \psi_O$$

quedan dados por las expresiones:

$$c_1 = \left[\frac{1}{1 + R^2} \right]^{1/2} \cdot R \quad ; \quad c_2 = \left[\frac{1}{1 + R^2} \right]^{1/2}$$

Estos coeficientes permiten calcular el "orden de enlace móvil", magnitud que es interpretada como una medida de la fuerza del enlace y que viene definida por la expresión:

$$P_{ij} = \sum_r n_r c_{ri} c_{rj} \quad ,$$

siendo n_r el número de electrones en la orbital r (igual a 2 en el grupo carbonilo), que se extiende entre los átomos i y j .

Los resultados numéricos obtenidos en estos cálculos pueden apreciarse en la Tabla X.

El gráfico que se obtiene al representar la frecuencia carbónica en función del orden de enlace calculado (figura 25) no difiere mayormente del que se encontró al utilizar las electronega-

tividades de Gordy como parámetro de correlación (figura 22). Esta observación sugiere que el método de Hückel, tal como es aquí aplicado, no es capaz de describir la estructura electrónica del grupo carbonilo con la precisión suficiente como para mejorar correlaciones más simples.

En realidad parece esencial tener en cuenta no sólo el carácter inductivo de los sustituyentes sino también su capacidad de compartir electrones por un proceso de mesomería; este último aspecto es menos importante que el carácter inductivo en los sustituyentes perfluorados, pero no despreciable, según lo sugieren los resultados aquí obtenidos utilizando los σ_m de Hammett como parámetros de correlación.

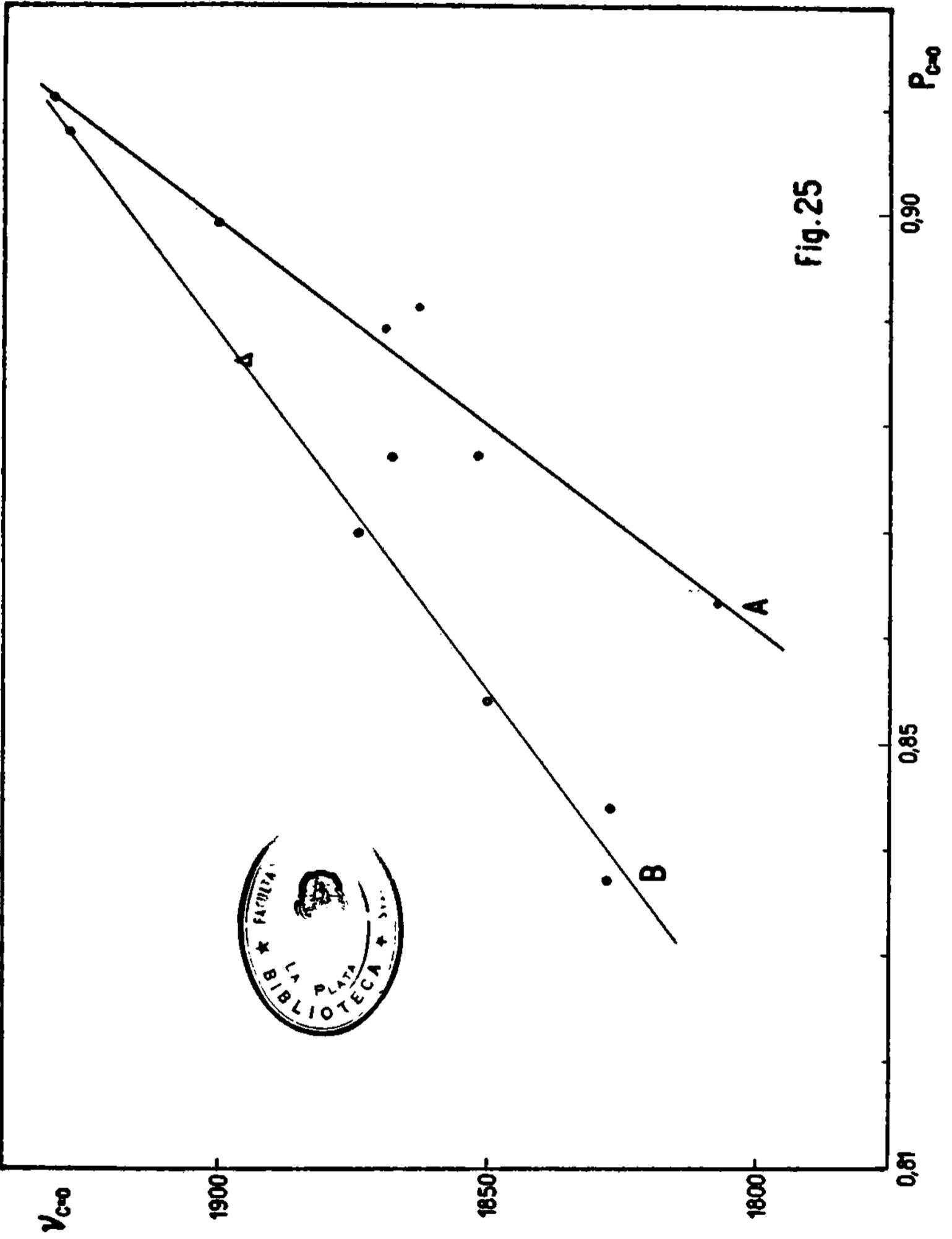
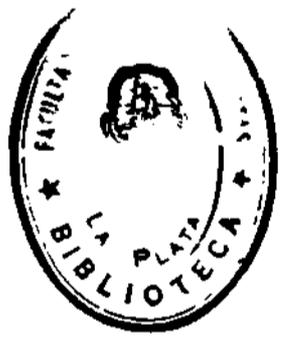


Fig. 25



2.- Correlación existente entre las frecuencias de estiramiento del grupo carbonilo y de la unión carbono-oxígeno simple vecina al mismo.

Tal como se mencionara anteriormente al discutir la asignación de las bandas originadas por las uniones simples C-O (segunda parte, punto 4,d; estiramientos carbono-oxígeno) se observó que el aumento de la frecuencia de vibración del grupo carbonilo está acompañado por una disminución de la frecuencia de estiramiento de la unión C-O entre el carbono de ese grupo y un sustituyente oxigenado. Este fenómeno se presenta en los espectros del fluoroformiato y perfluoracetato de perfluorometilo.

A fin de comprobar la validez de una correlación que puede resultar útil en la asignación de bandas de infrarrojo, se buscaron los datos correspondientes a varios compuestos que posean sustituyentes unidos por átomos de oxígeno al carbonilo. Estos datos son los que figuran en la Tabla XI.

La frecuencia debida al grupo carbonilo en los compuestos para los que no ha sido realizada una asignación de las bandas de infrarrojo es bastante segura debido a que la banda correspondiente es muy característica por su ubicación e intensidad. En cambio, la banda originada por la unión C-O no puede asignarse con tanta seguridad; durante este trabajo se encontraron asignaciones dudosas o falta de información al respecto para algunas moléculas. En esos casos la frecuencia en cuestión fue adjudicada tentativamente como sigue:
 $\text{CF}_3\text{C(O)OF}$: Entre los 1000 y 1150 cm^{-1} sólo existe una banda intensa en 1073 cm^{-1} la que por su frecuencia puede ser asociada al estiramiento del enlace C-O.

$\text{CF}_3\text{OC(O)Cl}$: Se observan bandas en 1200 (fuerte), 1100 (muy fuerte), 878 (mediana) y 665 cm^{-1} (mediana). Parece evidente que la única asignable a la unión C-O vecina al carbonilo es, por su frecuencia, la de 1100 cm^{-1} .

$\text{F}_2\text{NOC(O)F}$: Fox y col. (29) asignan una banda situada en 887 cm^{-1} a la unión C-O por comparación con el espectro del CF_3ONF_2 . Esa comparación evidentemente no es válida ya que se trata de una unión de características muy distintas en ambos compuestos. Una banda fuerte ubicada en 1037 cm^{-1} aparece como más correctamente asignable a esta unión.

$\text{CF}_3\text{COOC(O)F}$: Posee una banda de intensidad media con una frecuencia de 1005 cm^{-1} que está de acuerdo con lo esperado para una unión C-O vecina al carbonilo.

$\text{C}_2\text{F}_5\text{COOC(O)Cl}$: Este compuesto presenta bandas en 1210 (mediana), 1178 (mediana), 1110 (muy fuerte), 1075 (muy fuerte), 860 cm^{-1} (débil). En principio podrían asignarse al estiramiento en cuestión las bandas de 1110 ó 1075 cm^{-1} , por su ubicación, aunque la primera se correlaciona mejor con la frecuencia carbonílica.

$(\text{CF}_3)_2\text{CFOC(O)Cl}$: Presenta bandas en 1192 (débil), 1170 (mediana), 1118 (med.fuerte), 1068 (med.fuerte), 1010 (fuerte) y 835 cm^{-1} (mediana). La banda de 1118 cm^{-1} es la que más se aproxima a la correlación y se asignó en principio a la unión que se considera.

Un gráfico de la frecuencia carbonílica en función de la correspondiente a la unión C-O vecina resulta en una relación aproximadamente lineal, según puede apreciarse en la figura 26.

Una correlación similar fue descrita por N. Jones y Herling en un estudio sobre el espectro de infrarrojo de varios acetoxisteroides (69). En una serie de cloroformatos estudiados por Hales y col. (34) también puede observarse una tendencia similar, aunque la misma no es mencionada por estos autores; las frecuencias publicadas en ese trabajo fueron obtenidas en medio líquido o en solución y por lo tanto no son comparables con los valores medidos en fase gaseosa que figuran en la tabla XI.

En principio, la correlación que aquí se estudia podría explicarse si se tiene en cuenta el carácter parcial de doble enlace que posee la unión C-O vecina al carbonilo debido a la delocalización de los electrones π de la doble unión (48). De tal manera, al aumentar la electronegatividad de los sustituyentes en el carbonilo aumenta la carga parcial positiva sobre el carbono de ese grupo; esto trae aparejado un aumento de la frecuencia de estiramiento del doble enlace, (ver punto 1,11) pero también debería disminuir la contribución de la orbital p_π de ese carbono a la delocalización electrónica sobre ambos oxígenos. En consecuencia disminuye el carácter parcial de doble enlace de la unión simple C-O vecina al carbonilo y lo mismo ocurre con su constante de fuerza y frecuencia de estiramiento.

Tabla XI.- Frecuencias de estiramiento C=O y C-O correspondientes a algunos compuestos carbonílicos fluorados.

<u>Compuesto</u>	<u>$\nu_{C=O}$</u>	<u>ν_{C-O}</u>	<u>Referencia</u>
FOC(O) F	1930	993	20
SF ₅ COO(O) F	1922	998	24
CF ₃ COO(O) F	1920	1005	89
F ₂ SO ₂ CO(O) F	1910	992	28
SF ₅ CO(O) F	1900	1022	24
CF ₃ CO(O) F	1900	1020	este trabajo
F ₂ NOC(O) F	1890	1037	29
CF ₃ C(O) OF	1869	1073	92
CF ₃ C(O)OCF ₃	1852	1111	este trabajo
(CF ₃) ₂ CFOC(O)Cl	1845	1118	98
C ₂ F ₅ CO(O)Cl	1840	1110	98
CF ₃ CO(O)Cl	1830	1100	98

Las frecuencias están expresadas en cm^{-1} .

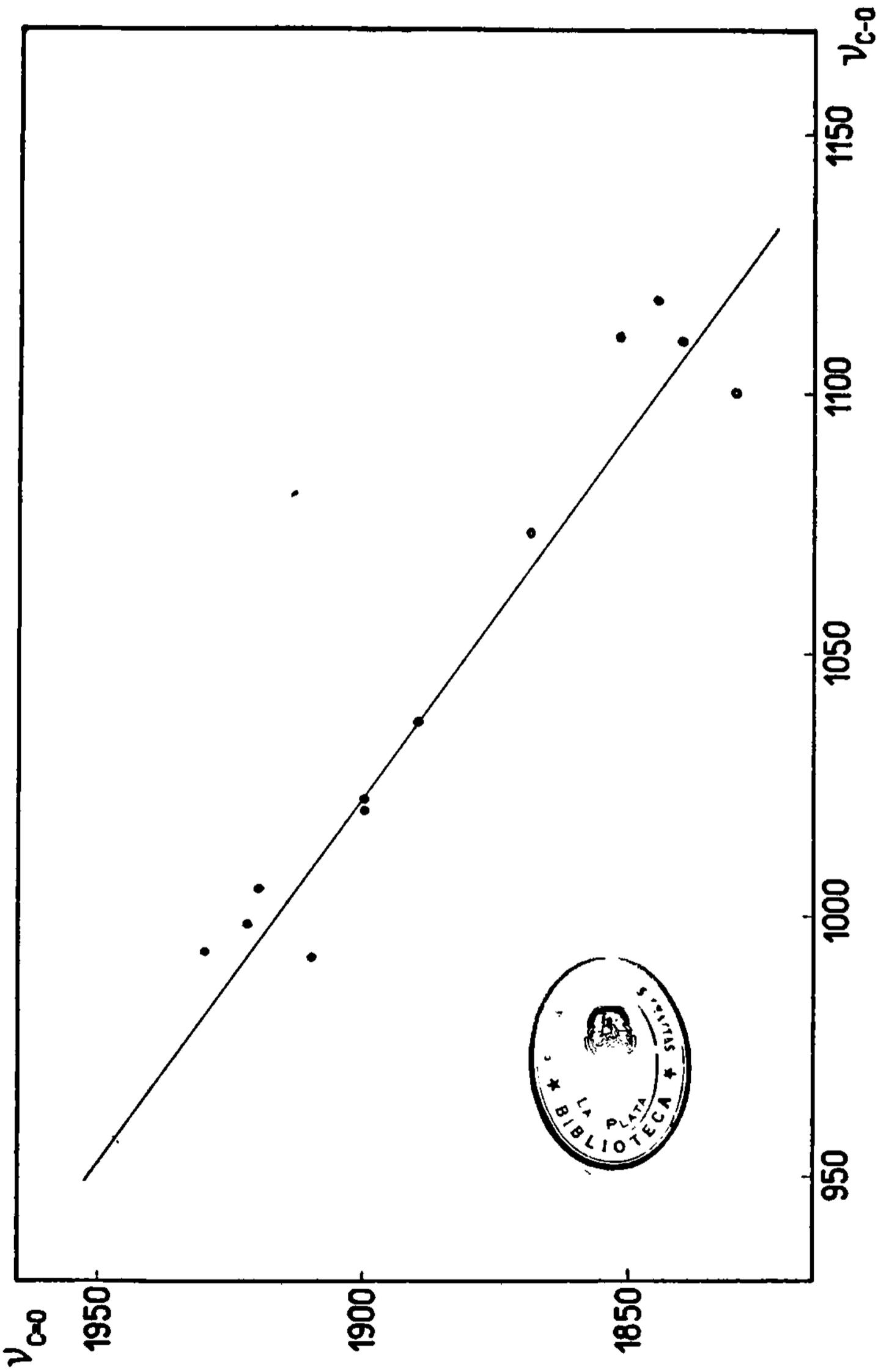


Fig.26 - Correlación entre las frecuencias de estiramiento carbono-oxígeno.

C U A R T A P A R T E

El espectro de ultravioleta de las sustancias.

1.- Instrumental y celdas utilizadas.

a) Espectrofotómetros de ultravioleta.

Para la obtención de los espectros en la zona del ultravioleta se utilizaron los instrumentos Perkin-Elmer 450 del Instituto Superior de Investigaciones de esta Facultad y Beckman DK-2 de la Comisión de Investigaciones de la Provincia de Buenos Aires.

Ambos son aparatos de doble haz capaces de trabajar hasta los 185 nm como límite inferior de longitudes de onda.

b) Celdas para muestras caseosas.

Se utilizaron celdas de cuarzo con ventanas planas paralelas y 10 cm. de longitud, provistas de llaves comunes también de cuarzo que se lubricaban con grasa Halocarbon.

La celda de referencia se evacuaba perfectamente antes de realizar las mediciones en el espectrofotómetro.

2.- Los espectros obtenidos y su interpretación.

Se obtuvieron los espectros que se reproducen en las figuras 27, 28 y 29. Según puede apreciarse, solamente en el caso del perfluoroacetato de perfluorometilo (figura 28) se observa un máximo bien definido en 223 nm ($\epsilon_m = 39 \text{ l. cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Para el fluorofenolato y carbonato de perfluorometilo es probable que exista también un máximo en la zona que está por debajo de los 185 nm, inaccesible al instrumental antes mencionado. En ningún caso se observa estructura fina en las citadas bandas de absorción.

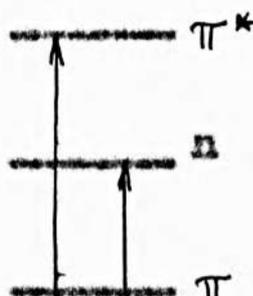
Los compuestos carbonílicos poseen bandas en el ultravioleta cuyo origen se atribuye a transiciones electrónicas entre los niveles de energía correspondientes a las orbitales asociadas con el doble enlace y con el átomo de oxígeno. Esas transiciones son fundamentalmente de dos tipos (16,65):

Transiciones $n \longrightarrow \pi^*$: desde una orbital n no ligante perteneciente al átomo de oxígeno a la orbital pi-antiligante del doble enlace. Los coeficientes de extinción molar de las bandas que origina esta transición son del orden de $10^{-1} - 10^2$ (16).

Transiciones $\pi \longrightarrow \pi^*$: desde la orbital pi-ligante a la orbital

π -antiligante, estas pertenecientes al doble enlace. En este caso los coeficientes de extinción molar están en el orden 10^3 - 10^4 (16).

Estas transiciones pueden indicarse de la siguiente manera en un esquema muy simplificado de niveles de energía:



De acuerdo a su frecuencia, las bandas originadas por los compuestos que se estudian en este trabajo deben ser atribuidas a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ (16). El valor del coeficiente de extinción molar medido para el perfluoroacetato de perfluoracetilo está de acuerdo con esta asignación. Probablemente estos compuestos poseen zonas de absorción debidas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, de mayor energía, con longitudes de onda que se hallan fuera del alcance de los instrumentos empleados.

Los sustituyentes en el carbonilo tienen un marcado efecto sobre la posición de las bandas que se consideran. De acuerdo con la ecuación que da la energía de los niveles π del grupo carbonilo en función de la electronegatividad de los sustituyentes, según el método de Hückel (tercera parte, punto c) un aumento de la electronegatividad se traduciría en un aumento correlativo de la energía correspondiente al nivel π -antiligante y por consiguiente en un corrimiento de la banda $n \rightarrow \pi^*$ hacia menores longitudes de onda. En principio esta predicción se cumple para los compuestos perfluorados, según puede comprobarse al comparar los escasos datos disponibles referentes a la posición del máximo de absorción en las siguientes sustancias:

$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$: 302 nm (ref. 57).

$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCF}_3$: 223 nm (este trabajo.).

$\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3$: comienza a absorber en ca. 230 nm (este trabajo)

$\text{FC}(\text{O})\text{OCF}_3$: comienza a absorber en ca. 225 nm (este trabajo)

$\text{FC}(\text{O})\text{F}$: absorbe entre los 180 y 210 nm (ref. 61).

La situación real es más complicada pues entra a jugar también

la influencia de los sustituyentes sobre la posición del nivel n (electrones no ligantes del oxígeno). De tal manera, los sustituyentes con poder inductivo de signo negativo (elevada electronegatividad) provocan una depresión energética de ese nivel n con el consiguiente corrimiento de la banda de absorción $n \rightarrow \pi^*$ hacia menores longitudes de onda. La existencia de mesomería o resonancia entre el doble enlace carbonílico y los sustituyentes se traduce en la elevación del nivel π -antiligante, mientras que en este caso el nivel n prácticamente no es afectado. Si el efecto inductivo es de signo positivo, aumenta la energía del nivel n ; tal efecto puede ser eventualmente compensado, en algunos sustituyentes, por la elevación del nivel π -antiligante por mesomería (60).

Los factores señalados hacen que no resulte sencillo encontrar una correlación simple que permita predecir, aún en forma aproximada, la posición de las bandas de absorción en el ultravioleta para un compuesto determinado. Así por ejemplo, durante el transcurso de este trabajo se intentó correlacionar la posición del máximo de absorción de varios compuestos carbonílicos halogenados e hidrogenados con la electronegatividad de los sustituyentes, comprobándose que no existía una relación simple con ese parámetro. Cabe mencionar sin embargo que Zandán y col. (99) han hallado una relación lineal entre la posición de la transición $0-0$ (entre los niveles vibracionales inferiores de los dos estados electrónicos involucrados) y la suma de las electronegatividades de los sustituyentes en el caso de compuestos muy relacionados entre sí, como lo son el formaldehído y algunos de sus derivados halogenados.

Parece evidente entonces que una predicción y explicación adecuada de los corrimientos observados en las bandas generadas por compuestos carbonílicos en el ultravioleta cuando se cambian los sustituyentes, puede ser realizada sólo en base a un cálculo relativamente detallado de las energías de los niveles electrónicos involucrados. Un cálculo semejante fue publicado recientemente por Yates y col. (97); estos autores utilizaron el método de Hückel con refinamientos adicionales (extended Hückel method) para obtener valores teóricos de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ en compuestos derivados del acetilo, que resultaron comparables con los medidos.

No ha sido realizado aún un estudio similar para los compuestos

carbonílicos altamente fluorados; de todas maneras tal estudio debería estar basado en una serie suficientemente amplia de datos experimentales sobre tales compuestos, que no existe hasta el momento.

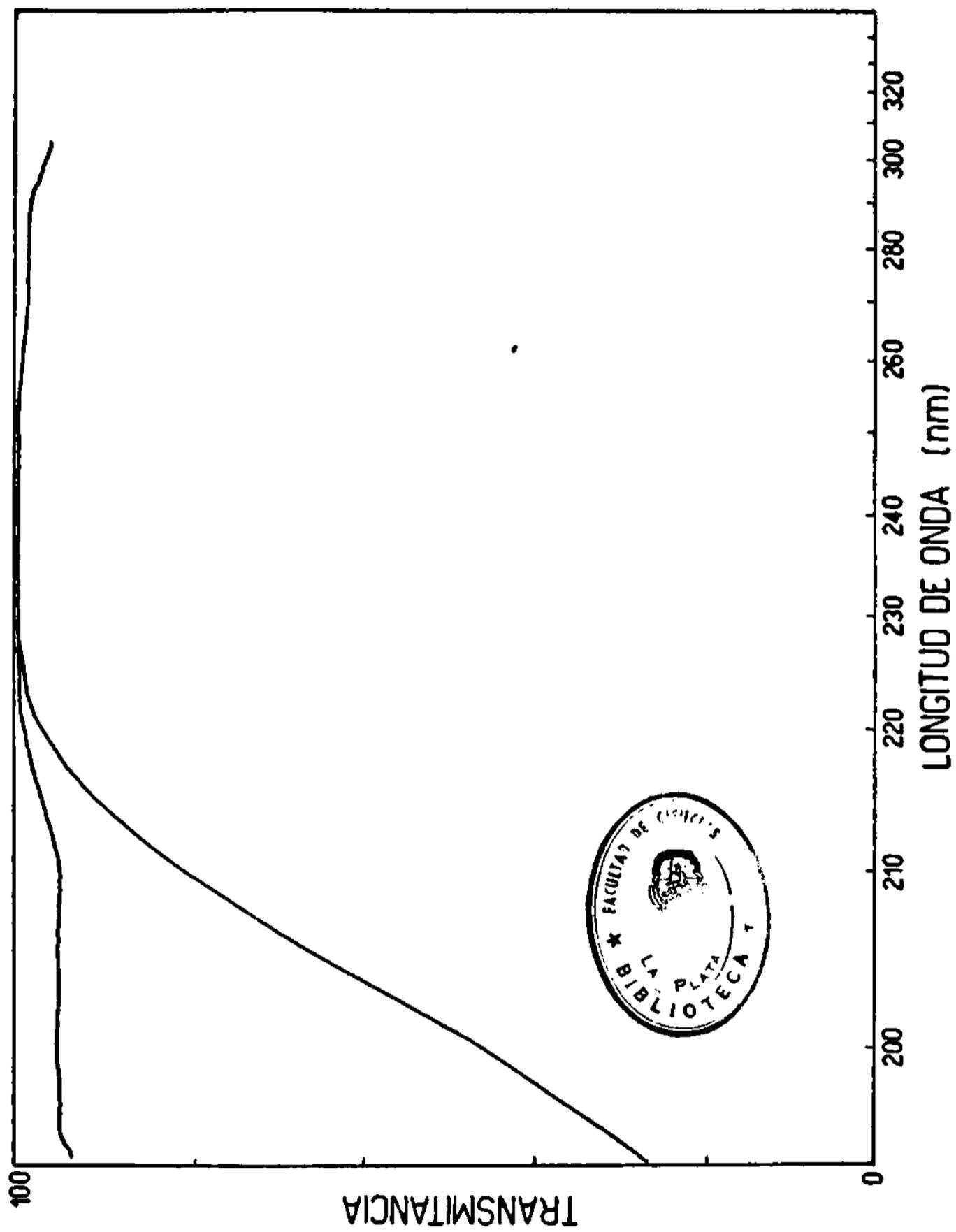


Fig.27 - El espectro de ultravioleta del CF_3OClOIF ($p = 99 \text{ mm Hg}$).

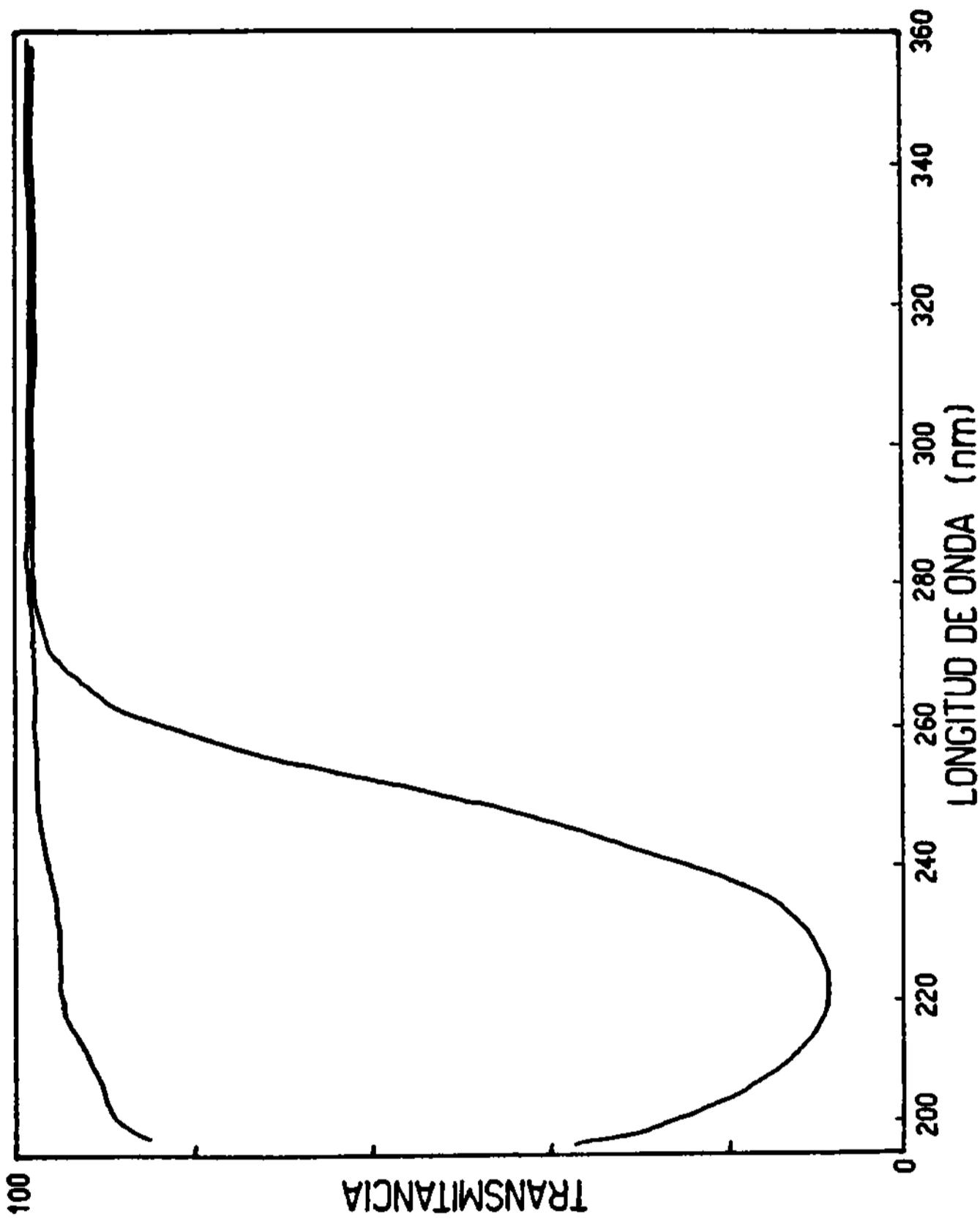


Fig. 28 - El espectro de ultravioleta del $\text{CF}_3\text{C1010CF}_3$, ($p = 50 \text{ mm Hg}$).

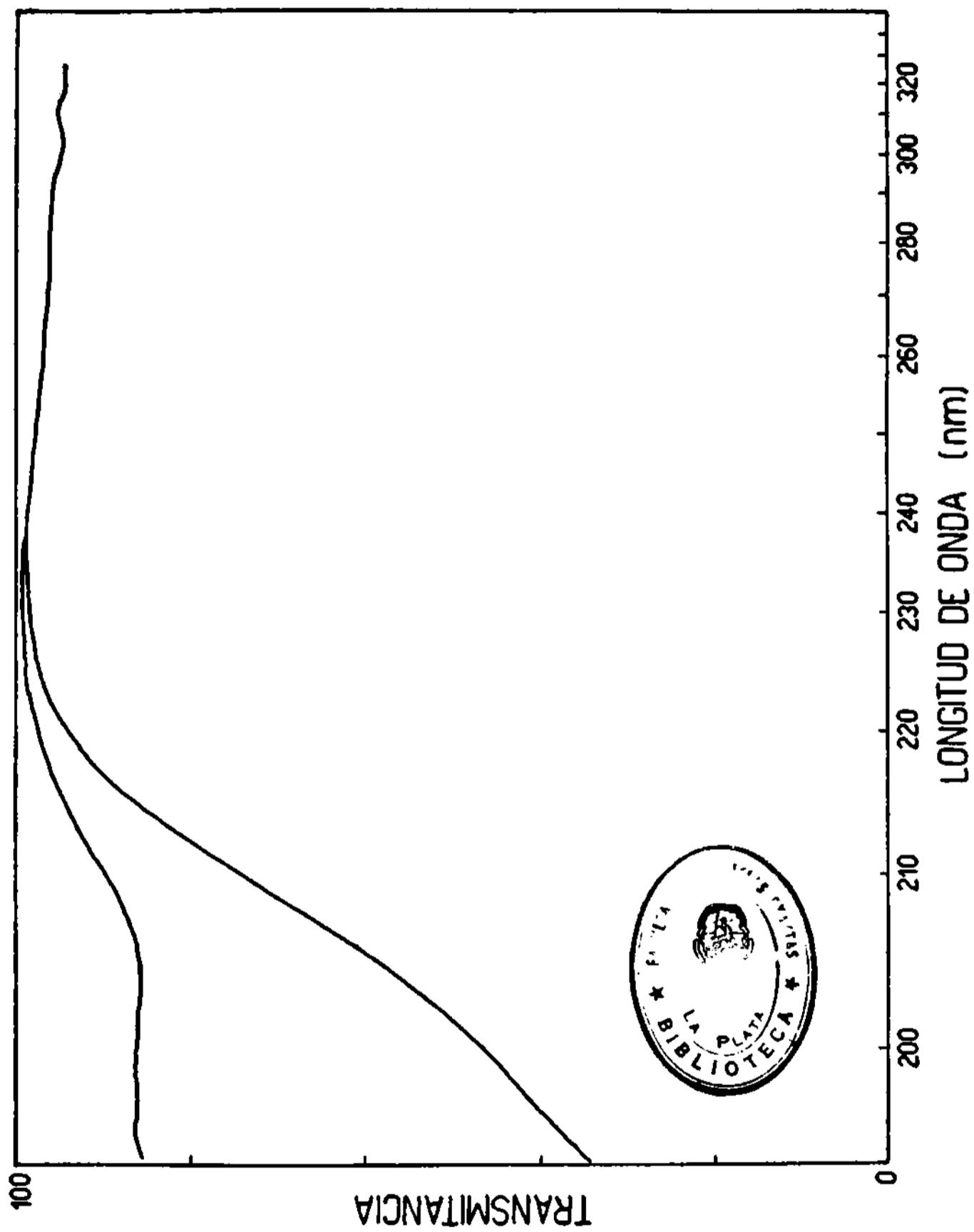


Fig. 29 -El espectro de ultravioleta del $(CF_3O)_2CO$ ($p = 46$ mm Hg).

A P E N D I C E S

En los dos apéndices que siguen se presentan en forma detallada dos programas de cálculo utilizados como auxiliares para la asignación de bandas en los espectros de infrarrojo. Los mismos están escritos en FORTRAN II para ser utilizados en la computadora IBM 1620 de la Universidad, que está provista de 60.000 posiciones de memoria.

Juntamente con un listado de dichos programas se describen brevemente el principio de cálculo, la forma de suministrar los datos, el uso de las llaves de lógica y la presentación de los resultados.

APENDICE I

Programa para el cálculo de momentos de inercia y parámetros relacionados de una molécula.

Objeto y principios del cálculo.

El programa está basado en otro previamente existente (82) destinado al cálculo de la magnitud y ubicación de los momentos principales de inercia y de las coordenadas del baricentro de un sistema rígido de N partículas. En el mismo se modificaron los formatos de entrada de datos e impresión de resultados y se agregó además el cálculo del parámetro de asimetría S según lo definen Dagher y Zuzwilt (5) y la determinación de la separación entre las ramas P y R de bandas paralelas pertenecientes a moléculas que son troncos simétricos (39).

Se incluyó también la determinación de todas las distancias interatómicas en la molécula problema, cálculo opcional que permite comprobar la corrección del cálculo manual previo de las coordenadas cartesianas de cada átomo que se suministran como datos a la máquina. Estas coordenadas son referidas a una terna de ejes ortogonales completamente arbitrario, elegida en forma tal de simplificar al máximo el cálculo de dichas coordenadas. La ubicación de los ejes principales de inercia es suministrada en los resultados en forma de los correspondientes conos directores respecto al sistema de ejes vitados.

El cálculo en conjunto puede dividirse en cuatro secciones principales:

- 1) Determinación de las distancias interatómicas a partir de las coordenadas de cada átomo por medio de las fórmulas del álgebra vectorial.
- 2) Determinación de los elementos del tensor de inercia de la molécula referido a la terna arbitraria de ejes. La diagonalización de la matriz de 3×3 resultante da como resultado los momentos principales de inercia. Se determinan luego de las coordenadas del centro de masa y la posición de los ejes principales de inercia referida a la terna arbitraria elegida originalmente.
- 3) Ordenamiento de los momentos principales de inercia en forma creciente para determinar los ejes $A < B < C$, según la convención adoptada corrientemente.

4) Cálculo del parámetro de asimetría, definido como:

$$S = (2b - a - c) / (a - c)$$

donde $a = l/A$, etc.; y de la separación PR en las bandas paralelas utilizando las fórmulas de Gerhard y Dennison (30):

$$\Delta v(\text{PR}) = S(\beta) / \pi \left[2kT / (B+C) \right]^{1/2}$$

siendo $\log_{10} S(\beta) = 0,721 / (\beta + 4)^{1,13}$

y $\beta = ((B+C)/2A) - 1$

Datos a suministrar.

a) Una tarjeta de control y referencia. En los tres primeros campos de tres espacios cada uno se suministran los siguientes datos: N, número de átomos que constituyen la molécula (15 como máximo); TEMP, temperatura en grados centígrados (sin decimales) a la que quiere calcularse la separación PR; KOD, un parámetro de control — que vale 1 para la primera configuración molecular a considerar y 0 para las restantes (de una misma molécula). Los espacios sin perforar son leídos como ceros. Los 60 espacios siguientes pueden quedar en blanco o utilizarse para suministrar datos que identifiquen el cálculo (fórmula de la molécula, fecha, operador, etc.), los que serán impresos juntamente con los resultados. Esos datos van en la tarjeta de control correspondiente a la primer configuración que se considere (o sea para KOD=1). Formato: 3I3, 3OAR.

b) N. tarjetas con la masa en unidades de masa atómica (10 primeros espacios; hasta 6 decimales) y las coordenadas cartesianas x, y, z — (3 campos de 3 espacios; hasta 4 decimales) de cada átomo. Previamente los átomos se numeran desde 1 hasta N y esa numeración se respeta en el orden de las N tarjetas. Formato: F10.6, 3F8.4.

Uso de las llaves de lógica.

La consola de control de la computadora está provista de cuatro llaves de lógica que permiten controlar ciertos pasos de un programa, aún estando éste en marcha. En este programa es activa solo la llave 1: cuando la misma se encuentra en ON, se calculan e imprimen las distancias interatómicas para cada configuración que se considere; en la posición OFF dicho cálculo es omitido.

Impresión de los resultados

Se imprimen en primer lugar los datos que identifican al

cálculo, suministrados en la primer tarjeta. Si la llave de lógica 1 está en la posición ON, se imprimen a continuación las distancias entre los átomos que componen la molécula, identificado cada uno por el número que se le asignara según se indicó anteriormente. Se imprimen después el tensor de inercia diagonalizado; las coordenadas del baricentro y los ejes directores de los ejes principales de inercia. A continuación aparecen, juntamente con el número que individualiza a cada configuración de una determinada molécula (1 para la primera serie de datos, 2 para la segunda serie, etc.) los momentos principales de inercia ordenados en forma creciente (A, B, C), el parámetro de asimetría S, el espaciado entre las ramas P y R en las bandas paralelas (expresado en cm^{-1}) y la temperatura en grados centígrados a que fue calculado el mismo.

En realidad este espaciado se calcula mediante fórmulas estrictamente válidas para moléculas que son trompos simétricos, lo que implica dos momentos de inercia iguales y un parámetro de asimetría igual a la unidad (en valor absoluto). Aunque ese cálculo se realiza cualquiera sea el valor de S, cuando ocurre que $|S| \leq 0,8$ la molécula en cuestión ya no puede ser considerada como un trompo casi simétrico (41) y por consiguiente el cálculo pierde validez. En esas circunstancias la máquina imprime una advertencia al respecto.

Este programa utiliza 19.236 posiciones de memoria. El tiempo requerido para su lectura y compilación es de ca. 10 minutos. El tiempo de ejecución para una molécula de 8 átomos, incluyendo el cálculo de distancias interatómicas fue de ca. 1 minuto.

A continuación se presenta un listado del programa y un ejemplo de aplicación.

```

C   PROGRAMA QUIMINOR 8.CALCULA DISTANCIAS INTERATOMICAS,
C   MAGNITUD Y UBICACION ESPACIAL DE LOS MOMENTOS DE INERCIA
C   PRINCIPALES Y DELTA(P,R) EN BANDAS PARALELAS.)
      DIMENSION MOLEC(30),X(3,15),WASA(15)
      1  SM=0.0
        SMX=0.0
        SMY=0.0
        SMZ=0.0
        SMXY=0.0
        SMXZ=0.0
        SMYZ=0.0
        SMIXX=0.0
        SMIYY=0.0
        SMIZZ=0.0
        READ10,N,TEMP,KOD,MOLEC
      10  FORMAT(3I3,30A2)
        DO60 J=1,N
      60  READ101,WASA(J),(X(I,J),I=1,3)
      101  FORMAT(F10.6,3F8.4)
        IF(KOD)30,31,30
      30  PRINT900
      900  FORMAT(1H0)
        PRINT74,MOLEC
      74  FORMAT(1H0,10HQIMINOR 8,30A2)
        KID=0
      31  KID=KID+1
        IF(SENSE SWITCH 1)871,872
      871  PRINT75
      75  FORMAT(1H0,24HDISTANCIAS INTERATOMICAS)
C   CALCULO DE DISTANCIAS INTERATOMICAS
      DIMENSION D(15,15),R(3)
      DO406 I=1,N
        DO406 J=1,N
          DSQ=0.
          DO405 M=1,3
            R(M)=X(M,J)-X(M,I)
      405  DSQ=DSQ+R(M)*R(M)
      406  D(I,J)=SQRT(DSQ)
          DO407 I=1,N
      407  PRINT110,I,(J,D(I,J),J=1,N)
      110  FORMAT(1H0,5HATOMO I3/1H ,14(1H(,I2,1H),F5.2,1X))
      872  I=0
      20  I=I+1
        XA=X(1,I)
        Y=X(2,I)
        Z=X(3,I)
        ATMAS=WASA(I)
        SM=SM+ATMAS
        SMX=SMX+ATMAS*XA
        SMY=SMY+ATMAS*Y
        SMZ=SMZ+ATMAS*Z
        SMXY=SMXY+ATMAS*XA*Y
        SMXZ=SMXZ+ATMAS*XA*Z
        SMYZ=SMYZ+ATMAS*Y*Z
        SMIXX=SMIXX+ATMAS*(Y*Y+Z*Z)
        SMIYY=SMIYY+ATMAS*(XA*XA+Z*Z)
        SMIZZ=SMIZZ+ATMAS*(XA*XA+Y*Y)
        IF(I-N)20,21,21
      21  TXX=SMIXX-(SMY*SMY+SMZ*SMZ)/SM
        TYY=SMIYY-(SMX*SMX+SMZ*SMZ)/SM

```

```

TZZ=SMIZZ-(SMX*SMX+SMY*SMY)/SM
TXY=(SMX*SMY)/SM-SMXY
TXZ=(SMX*SMZ)/SM-SMXZ
TYZ=(SMY*SMZ)/SM-SMYZ
DIMENSIONH(3,3),HPI(3),HPM(3)
H(1,1)=TXX
H(1,2)=TXY
H(1,3)=TXZ
H(2,1)=TXY
H(2,2)=TYY
H(2,3)=TYZ
H(3,1)=TXZ
H(3,2)=TYZ
H(3,3)=TZZ
UNU=SQRT(2.*(TXY**2+TXZ**2+TYZ**2))
UNUFI=0.000000001*UNU
115 UNU=UNU/3.
116 INDIC=0
DO 190 M=2,3
L=M-1
DO 190 I=1,L
IF(H(I,M))120,190,121
120 A=-1.0*H(I,M)
GO TO 122
121 A=H(I,M)
122 IF(A-UNU)190,125,125
125 INDIC=1
IF(H(I,I)-H(M,M))130,126,130
126 IF(H(I,M))127,350,128
127 T=0.78539816
GO TO 140
128 T=-0.78539816
GO TO 140
130 F=-H(I,M)*2.0/(H(I,I)-H(M,M))
IF(F)131,350,133
131 IF(1.0E+15+F)128,128,132
132 IF(1.0E-15+F)135,190,190
133 IF(1.0E+15-F)127,127,134
134 IF(1.0E-15-F)135,190,190
135 T=ATAN(F)/2.
140 DO 150 J=1,3
HPI(J)=H(J,I)*COS(T)-H(J,M)*SIN(T)
150 HPM(J)=H(J,I)*SIN(T)+H(J,M)*COS(T)
DT=T*2.0
HPI(I)=H(I,I)*COS(T)**2+H(M,M)*SIN(T)**2-H(I,M)*SIN(DT)
HPM(M)=H(M,M)*COS(T)**2+H(I,I)*SIN(T)**2+H(I,M)*SIN(DT)
DO 185 J=1,3
H(J,I)=HPI(J)
185 H(J,M)=HPM(J)
H(I,M)=0.0
H(M,I)=0.0
DO 186 J=1,3
H(I,J)=H(J,I)
186 H(M,J)=H(J,M)
190 CONTINUE
100 IF(INDIC)350,250,116
250 IF(UNU-UNUFI)300,300,115
300 XB=SMX/SM
YB=SMY/SM
ZB=SMZ/SM

```

```

DIMENSION ZAB(3),EN(3),EM(3),EL(3),A2(3),B2(3),C2(3)
ZAB(1)=H(1,1)
ZAB(2)=H(2,2)
ZAB(3)=H(3,3)
PRINT402
402 FORMAT(1H0,4X 31HMOMENTOS PRINCIPALFS DE INERCIA,19X 26HCOORDENADA
1S DEL BARICENTRO,10X 42HCOSEÑOS DIRECTORES DE LOS EJES PRINCIPALES
2/1H ,96X 1HX,13X 1HY,13X 1HZ)
DO423I=1,3
EN(I)=0.5
A2(I)=TYY*TXX-TYY*ZAB(I)-TXX*ZAB(I)+ZAB(I)*ZAB(I)-TXY*TXY
B2(I)=TXX*TYZ-ZAB(I)*TYZ-TXZ*TXY
C2(I)=TXX-ZAB(I)
ATRN=ABS(A2(I))
CTRN=ABS(C2(I))
IF(ATRN-1.E-6)500,500,490
500 IF(CTRN-1.E-9)502,502,503
502 EL(I)=1.
EM(I)=0.
EN(I)=0.
GO TO 510
503 EL(I)=0.
EM(I)=1.
EN(I)=0.
GO TO 510
490 EM(I)=-EN(I)*B2(I)/A2(I)
EL(I)=[-(EM(I)+TXY+EN(I)*TXZ)]/C2(I)
Q=EL(I)**2+EM(I)**2+EN(I)**2
Q=SQRT(Q)
EL(I)=EL(I)/Q
EM(I)=EM(I)/Q
EN(I)=EN(I)/Q
510 GOTO(850,860,870),I
850 PRINT305,H(I,1),H(I,2),H(I,3),XB,EL(I),EM(I),EN(I)
GOTO423
860 PRINT401,H(I,1),H(I,2),H(I,3),YB,EL(I),EM(I),EN(I)
GOTO423
870 PRINT403,H(I,1),H(I,2),H(I,3),ZB,EL(I),EM(I),EN(I)
305 FORMAT(1H ,4X 3(E12.6,2X),17X 2HX=F7.3,14X 3F14.6)
401 FORMAT(1H0,4X 3(E12.6,2X),17X 2HY=F7.3,14X 3F14.6)
403 FORMAT(1H0,4X 3(E12.6,2X),17X 2HZ=F7.3,14X 3F14.6)
423 CONTINUE
IF(ZAB(1)-ZAB(2))5,5,2
5 IF(ZAB(1)-ZAB(3))4,4,6
4 A=ZAB(1)
IF(ZAB(2)-ZAB(3))7,9,9
9 C=ZAB(2)
B=ZAB(3)
GOTO49
7 C=ZAB(3)
B=ZAB(2)
GOTO49
6 A=ZAB(3)
B=ZAB(1)
C=ZAB(2)
GOTO49
2 IF(ZAB(1)-ZAB(3))80,80,82
82 C=ZAB(1)
IF(ZAB(2)-ZAB(3))83,83,15
15 B=ZAB(2)

```

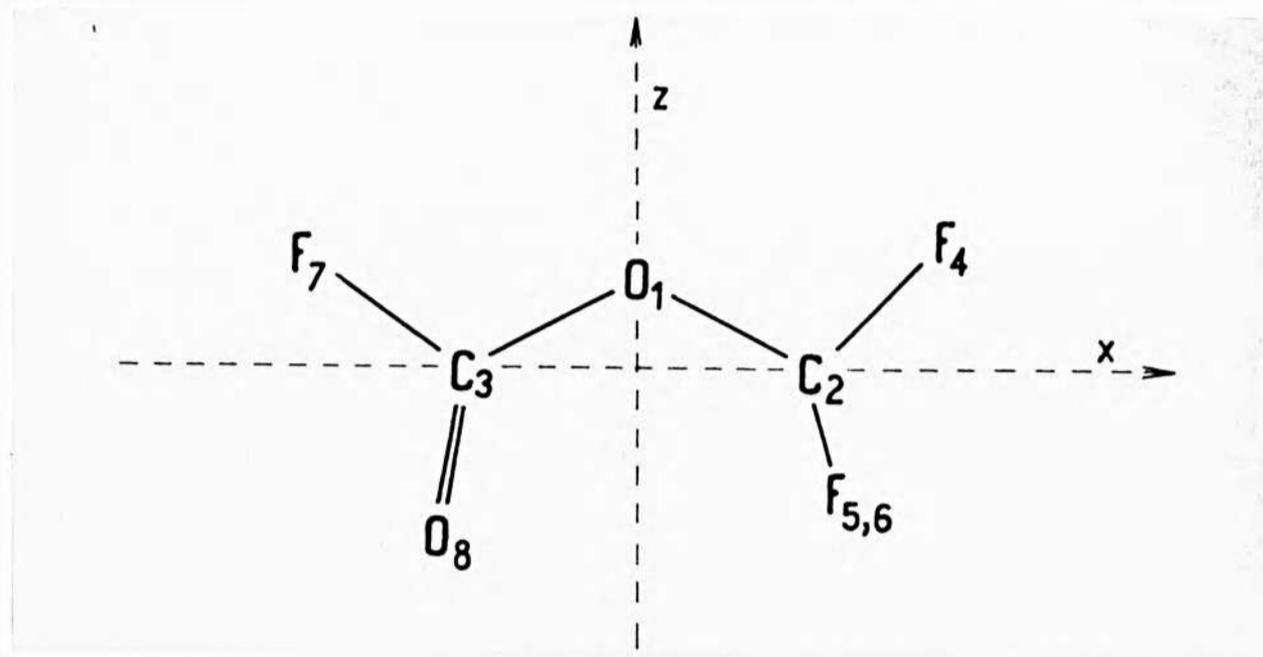
```

      A=ZAB(3)
      GOTO49
83  B=ZAB(3)
      A=ZAB(2)
      GOTO49
80  A=ZAB(2)
      B=ZAB(1)
      C=ZAB(3)
49  AI=1./A
      BI=1./B
      CI=1./C
      S=(2.*BI-AI-CI)/(AI-CI)
      IF(ABS(S)-0.80)51,50,50
51  PRINT71
71  FORMAT(1H0,59HS MENOR QUE 0.8.LA MOLECULA NO ES UN CUASI SYMMETRIC
      1AL TOP.)
50  IF(S)52,52,53
52  AK=B
      BK=C
      EJE=A
      GOTO54
53  AK=A
      BK=B
      EJE=C
54  PROM=(AK+BK)/2.
      BETA=(PROM/EJE)+3.
      SLOG=0.721/(BETA**1.13)
      SE=10.**SLOG
      TK=273.+TEMP
      DELTA=(SE/9.4248)*((8317.8*TK/PROM)**0.5)
65  PRINT72
72  FORMAT(1H0,21X 1HA,7X 1HB,7X 1HC,7X 1HS,4X 10HDELTA(P,R))
66  PRINT73,KID,A,B,C,S,DELTA,TEMP
73  FORMAT(1H0,14HCONFIGURACION I1,2X F7.1,1X F7.1,1X F7.1,3X F5.2,4X
      1F5.1,10X 3H(A ,14,11H GRADOS C.))
350 GOT01
      END

```

Ejemplo de coordenadas cartesianas de los átomos de una molécula, que se utilizaron como datos para este programa.

Se esquematiza la molécula del fluorocromato de perfluorometilo ubicada respecto a una terna arbitraria de ejes y se presentan las coordenadas de cada átomo, calculadas mediante trigonometría elemental. El eje Z es perpendicular al plano de la figura.



Átomo	X	Y	Z
O ₁	0	0	0,63
O ₈	- 1,36	0	- 1,16
C ₂	1,21	0	0
C ₃	- 1,21	0	0
F ₄	2,10	0	0,89
F ₅	1,32	1,07	- 0,76
F ₆	1,32	- 1,07	- 0,76
F ₇	- 2,27	0	0,81

En los cálculos se utilizaron las siguientes masas atómicas: C:12, O:16, F:18,998, O: 15,999.

QUIMINOR B FLUOROFORMIATO DE PERFLUOROMETILO - E.L.VARETTI

DISTANCIAS INTERATOMICAS

ATOMO 1
 (1) 0.00 (2) 1.36 (3) 1.36 (4) 2.19 (5) 2.19 (6) 2.19 (7) 2.27 (8) 2.24 (

ATOMO 2
 (1) 1.36 (2) 0.00 (3) 2.42 (4) 1.31 (5) 1.31 (6) 1.31 (7) 3.57 (8) 2.81 (

ATOMO 3
 (1) 1.36 (2) 2.42 (3) 0.00 (4) 3.50 (5) 2.85 (6) 2.85 (7) 1.33 (8) 1.16 (

ATOMO 4
 (1) 2.19 (2) 1.31 (3) 3.50 (4) 0.00 (5) 2.14 (6) 2.14 (7) 4.45 (8) 4.09 (

ATOMO 5
 (1) 2.19 (2) 1.31 (3) 2.85 (4) 2.14 (5) 0.00 (6) 2.14 (7) 4.06 (8) 2.91 (

ATOMO 6
 (1) 2.19 (2) 1.31 (3) 2.85 (4) 2.14 (5) 2.14 (6) 0.00 (7) 4.06 (8) 2.91 (

ATOMO 7
 (1) 2.27 (2) 3.57 (3) 1.33 (4) 4.45 (5) 4.06 (6) 4.06 (7) 0.00 (8) 2.17 (

ATOMO 8
 (1) 2.24 (2) 2.81 (3) 1.16 (4) 4.09 (5) 2.91 (6) 2.91 (7) 2.17 (8) 0.00 (

MOMENTOS PRINCIPALES DE INERCIA

.120229E+03 .000000E-99 .000000E-99
 .000000E-99 .390896E+03 .000000E-99
 .000000E-99 .000000E-99 .357670E+03

A B C S DELTA(P,R)

CONFIGURACION 1 120.2 357.6 390.8 -.91 10.6 (A 20 GRADOS C.)

COORDENADAS DEL BARICENTRO

X= -.202
 Y= 0.000
 Z= -.038

COSENOS DIRECTORES DE LOS EJES PRINCIPALES

^X
 .999124 0.000000 .041842
 0.000000 1.000000 0.000000
^Z
 -.041842 0.000000 .999124

APENDICE II

Programa destinado al cálculo de posibles sobretonos y combinaciones de frecuencias fundamentales y la asignación de las correspondientes bandas.

Objeto del programa y método de cálculo.

En primera instancia se calculan los siguientes valores: $2v_1$, $v_1 + v_j$, $v_1 - v_j$, $2v_1 + v_j$, $2v_1 - v_j$, siendo v_1 y v_j frecuencias correspondientes a los modos fundamentales de vibración, que se suministran como datos. Las frecuencias de las bandas débiles observadas, asignables a sobretonos y combinaciones, se suministran también como datos y en una segunda parte del programa se compara cada una de ellas con los valores calculados ($v_{calc.}$) en la primera parte según se mencionó más arriba. En esta comparación es registrada una coincidencia cuando la frecuencia observada $v_{exp.}$ se halla entre $v_{calc.} + 4$ y $v_{calc.} - 20$ (en cm^{-1}); esos márgenes se fijaron en base al hecho de que por lo general las frecuencias de combinación experimentales son numéricamente menores (hasta $20\ cm^{-1}$ (6)) que las calculadas a partir de las fundamentales por simples sumas y restas (al menos en ausencia de perturbaciones desusadas como la resonancia de Fermi). En realidad esas consideraciones mantienen toda su validez en el caso de sobretonos y sumas; las frecuencias experimentales de bandas de diferencia de fundamentales prácticamente coinciden con los valores teóricos (ref. 39, pág. 269)

Debido a que la máquina IBM 1620 es relativamente lenta, la comparación de los $v_{exp.}$ con la totalidad de los $v_{calc.}$ llevaba un tiempo excesivo, según se pudo comprobar en los primeros ensayos realizados. Se aprovechó entonces la regularidad que presentan las tablas de valores calculados en la primera parte cuando las frecuencias fundamentales se suministran ordenadas en forma decreciente en magnitud: la comparación con el primer y último número de cada fila en esas tablas permite ubicar rápidamente las filas integradas por valores cercanos al $v_{exp.}$ para el que se buscan coincidencias y por lo tanto la comparación de los valores uno a uno queda limitada solo a esas filas, procedimiento que acelera enormemente el proceso.

A fin de abreviar algo más el cálculo, en la búsqueda de

coincidencias con $2v_1 - v_j$ no se consideran las combinaciones para las cuales $v_j > v_{\text{limite}}$, donde este último valor se determina "a priori" mediante su número de orden (NULIM en la tarjeta de control) en la lista de frecuencias fundamentales. Generalmente se elige $v_{\text{limite}} \approx 800 \text{ cm}^{-1}$, ya que a temperatura ambiente es muy improbable un tránsito a niveles superiores desde un nivel ubicado a 800 o más cm^{-1} por arriba del estado fundamental. Este límite está de acuerdo con las asignaciones publicadas para -- bandas atribuidas a diferencias de fundamentales, según se comprobó mediante una revisión de la bibliografía.

Denominación de las principales variables utilizadas en el programa.

- NUA: número de frecuencias fundamentales que se suministran como dato. Pueden ser 25 como máximo.
- NUB: número de frecuencias experimentales de combinación que se suministran como datos. Pueden ser 70 como máximo.
- NULIM: número de orden de una frecuencia fundamental límite. El significado de éste número se explicó antes.
- FUND (I): frecuencias fundamentales.
- COMB(I): frecuencias experimentales de sobretones y combinaciones.
- SUM(I,J): valores de $v_i + v_j$
- DIF(I,J): valores de $v_i - v_j$.
- SUMST(I,J): valores de $2v_i + v_j$
- DIFST(I,J): valores de $2v_i - v_j$.
- COINC(I,J): valores que se registran al hallar una coincidencia y se imprimen para cada COMB (I) luego de ser recorridas las tablas.

Datos a suministrar

- a) Una tarjeta de referencia. En los 48 primeros espacios pueden escribirse datos que sirvan para identificar el cálculo (fórmula de la molécula, fecha, operador, etc.). Estos datos serán impresos en forma previa a la impresión de los resultados. Formato: 24A2.
- b) Una tarjeta de control. En tres campos sucesivos de tres espacios cada uno se suministran los siguientes datos: NUA, NUB, NULIM. Un espacio no perforado es leído como cero. Formato: 3I3.
- c) Tarjetas con los valores de las frecuencias fundamentales en cm^{-1} a razón de 10 valores por tarjeta, cada uno en un campo de

7 espacios e incluyendo una cifra decimal. Formato: 10F7.0.

Según se vió anteriormente al discutir los principios del cálculo, es de la mayor importancia que las frecuencias fundamentales se suministren en orden decreciente de magnitud. De cualquier manera, si se deslizara un error en ese sentido, la lectura de datos se interrumpe y la máquina imprime una advertencia al respecto, quedando en modo manual; si a continuación se presiona la tecla START en la consola de control, la computadora queda en condiciones de leer una nueva serie de datos (o la anterior, una vez corregido el error).

d) Tarjetas con las frecuencias de las bandas atribuibles a sobretonos y combinaciones, a razón de 10 valores (en cm^{-1}) por tarjeta, con el mismo formato indicado en c). El orden en que se suministran estas frecuencias no es importante.

Uso de las llaves de lógica:

En este programa es activa solo la llave 1: si se encuentra en ON, no se imprimen las tablas de combinaciones calculadas en la primera parte; si está en OFF (posición usual) dichas tablas son impresas antes de comenzar con la segunda parte del programa.

Impresión de los resultados:

En condiciones normales (llave de lógica 1 en OFF) luego de impresos los datos de la tarjeta de referencia, se imprimen cuatro tablas:

- 1) Sobretonos y sumas. En cada fila aparecen v_1 (frecuencia fundamental), $2v_1$, v_1+v_{1+1} , v_1+v_{1+2} , ..., v_1+v_{NUA} .
- 2) Diferencias. En cada fila aparecen: v_1 , v_1-v_{1+1} , v_1-v_{1+2} , ...
..., v_1-v_{NUA} .
- 3) Sumas $2v_1+v_j$. En cada fila aparecen: v_1 , $2v_1+v_{1+1}$, $2v_1+v_{1+2}$, ...
..., $2v_1+v_{NUA}$.
- 4) Diferencias $2v_1-v_j$. En cada fila aparecen: v_1 , $2v_1-v_{1+1}$,
 $2v_1-v_{1+2}$, ..., $2v_1-v_{NUA}$. Cuando ocurre que $(2v_1-v_j) < 0$, en el lugar correspondiente aparece un cero.

A continuación comienza la segunda parte del programa, sien-

de impresoras las coincidencias halladas para cada frecuencia de combinación. El orden de impresión, en cada fila, es el siguiente: v_{COMB} (frecuencia de combinación experimental), v_k (frecuencia fundamental de la cual es sobratono v_{COMB}), $v_1+v_j=v_{\text{SUM}}$ (v_1 y v_j son frecuencias fundamentales), $v_{\text{SUM}}-v_{\text{COMB}}$ (este valor aparece con su signo, entre paréntesis, bajo el encabezamiento DELTA), $v_1-v_j=v_{\text{DIF}}$, $v_{\text{DIF}}-v_{\text{COMB}}$ (DELTA), $2v_1+v_j=v_{\text{STONO}}$, $v_{\text{STONO}}-v_{\text{COMB}}$ (DELTA), $2v_1-v_j=v_{\text{DSTONO}}$, $v_{\text{DSTONO}}-v_{\text{COMB}}$ (DELTA).

En caso de no registrarse coincidencias en cualquiera de las tablas, se imprimen coros en los lugares respectivos. Está previsto el registro de un máximo de 10 coincidencias por tabla para cada frecuencia experimental de combinación. Si se hallan más de 10 coincidencias en alguna tabla, se imprimen las 10 primeras y a continuación una advertencia al respecto.

En este programa se utilizan 41.938 posiciones de memoria. Tiempo de lectura, listado y compilación del programa: 10,5 minutos. Tiempo de ejecución, con 15 frecuencias fundamentales y 11 frecuencias de combinación como datos: ca. 3 minutos. El tiempo de ejecución es muy variable, estando determinado principalmente, para un cierto número de datos, por el número de coincidencias que se hallen; en la segunda parte del programa.

Sigue un listado del programa y a continuación dos hojas que ejemplifican los resultados que se obtienen en la primera y segunda parte del programa, respectivamente. Dichos resultados se obtuvieron con frecuencias correspondientes al fluorocromato de perfluorometilo como datos.

```

C   PROGRAMA QUIMINOR 2
C   DATOS. FRECUENCIAS FUNDAMENTALES Y DE BANDAS DE COMBINACION EN IR.
C   TABULA Y BUSCA COINCIDENCIAS DENTRO DE +4 Y -20 KAYSER CON SUMAS,
C   DIFERENCIAS, 2NU(1)+NU(2) Y 2NU(1)-NU(2).
      DIMENSION FUND(25), COMB(70), SUM(25,25), DIF(25,25), SUMST(25,25),
      IDIFST(25,25), COINC(10,16), MOLEC(24)
80  READ91, MOLEC
91  FORMAT(24A2)
      PRINT92, MOLEC
92  FORMAT(1H1, 10HQIMINOR 2, 5X 24A2)
      READ3, NUA, NUB, NULIM
      3  FORMAT (3I3)
      DO101I=1, NUA
101  FUND(I)=0.
      DO102K=1, NUB
102  COMB(K)=0.
      READ1, (FUND(I), I=1, NUA)
      READ1, (COMB(K), K=1, NUB)
      1  FORMAT(10F7.0)
      DO888I=2, NUA
      LE=I-1
      IF(FUND(LE)-FUND(I))890, 890, 888
888  CONTINUE
      GOTO892
890  PRINT 891
891  FORMAT(1H0, 59HERROR ENTRE LOS VALORES DE FUNDAMENTALES SUMINISTRAD
      10S HAY /1H , 56HALGUNO REPETIDO O NO ESTA ORDENADO EN FORMA DECRECI
      2ENTE.)
      PAUSE
      GOTO80
892  PRINT4
      4  FORMAT(1H0, 50X 18HSOBRETONOS Y SUMAS/1H , 2X 4HFUND, 5X 5HSTOND)
      DO666I=1, NUA
      DO7J=1, NUA
      SUM(I, J)=0.
      7  SUM(I, J)=FUND(I)+FUND(J)
      IF(SENSE SWITCH 1)666, 6
      6  PRINT66, FUND(I), (SUM(I, J), J=1, NUA)
      66  FORMAT(1H0, F7.1, 3X F7.1, 3X 15(F7.1, 1X)/1H , 20X 15(F7.1, 1X))
666  CONTINUE
      PRINT9
      9  FORMAT(1H0/1H0, 55X 11HDIFERENCIAS/1H , 2X 4HFUND)
      MAD=NUA-1
      DO11I=1, MAD
      NAD=I+1
      DO10J=NAD, NUA
      DIF(I, J)=0.
      10  DIF(I, J)=FUND(I)-FUND(J)
      IF(SENSE SWITCH 1)11, 120
120  PRINT121, FUND(I), (DIF(I, J), J=NAD, NUA)
121  FORMAT(1H0, F7.1, 4X 16(F7.1, 1X)/1H , 11X 16(F7.1, 1X))
      11  CONTINUE
      PRINT15
      15  FORMAT(1H0/1H0, 50X 19H2 FUND(I) + FUND(J)/1H , 1X 7HFUND(I))
      DO19M=1, NUA
      DO18N=1, NUA
      SUMST(M, N)=0.
      18  SUMST(M, N)=SUM(M, M)+FUND(N)

```

```

      IF(SENSE SWITCH 1)19,122
122 PRINT121,FUND(M),(SUMST(M,N),N=1,NUA)
      19 CONTINUE
      PRINT21
      21 FORMAT(1H0/1H0,50X 19H2 FUND(I) - FUND(J)/1H 0,1X 7HFUND(I))
      DO27M=1,NUA
      DO26N=1,NUA
      DIFST(M,N)=0.
      IF(SUM(M,M)-FUND(N))26,26,25
      25 DIFST(M,N)=SUM(M,M)-FUND(N)
      26 CONTINUE
      IF(SENSE SWITCH 1)27,125
125 PRINT121,FUND(M),(DIFST(M,N),N=1,NUA)
      27 CONTINUE
C     COMPARACION DE COMB(K) CON LOS VALORES TABULADOS
      PRINT105
105 FORMAT(1H0/1H0,2X 4HCOMB,2X 8HSTONO DE, 9X 3HSUM,12X5HDELTA,10X
      13HDIF,13X 5HDELTA, 9X 8HSUMSTONO,9X 5HDELTA, 9X 8HDIFSTONO,9X 5HDE
      2LTA)
      DO28K=1,NUB
      MA=0
      ME=0
      MI=0
      MO=0
      STONO=0.
      DO50M=1,10
      DO50N=1,16
      50 COINC(M,N)=0.
      DO29I=1,NUA
      RSTO=SUM(I,I)+4.
      DRSTO=RSTO-COMB(K)
      IF(DRSTO)129,902,902
902 IF(DRSTO-24.)903,903,29
903 STONO=FUND(I)
      GOTO129
      29 CONTINUE
129 JA=0
      MADIL=NUA-NULIM+1
      M=1
      DO341 M=1,MAD
      I=M
      RSUM=SUM(M,NUA)-20.
      IF(COMB(K)-RSUM)341,13,13
341 CONTINUE
      GOTO 38
      13 DO 342 I=M,MAD
      L=I+1
      J=L
      IF(COMB(K)-SUM(I,I))14,38,38
      14 DO34 J=L,NUA
      RSUM=SUM(I,J)+4.
      DRSUM=RSUM-COMB(K)
      IF(DRSUM)342,904,904
904 IF(DRSUM-24.)905,905,34
905 IF(MA-10)35,100,100
100 JA=JA+1
      GOTO38
      35 MA=MA+1

```

```

      COINC(MA,1)=FUND(I)
      COINC(MA,2)=FUND(J)
      COINC(MA,3)=SUM(I,J)
      COINC(MA,4)=DRSUM-4.
34  CONTINUE
342 CONTINUE
38  JE=0
     I=1
     DO37 I=1,MAD
     RDIF=DIF(I,NUA)+4.
     IF(COMB(K)-RDIF)351,351,40
351 M=1
     MAD I=NUA-I
     DO36 M=1,MAD I
     J=(NUA-M)+1
     RDIF=DIF(I,J)+4.
     DRDIF=RDIF-COMB(K)
     IF(DRDIF)37,906,906
906 IF(DRDIF-24.)907,907,36
907 IF(ME-10)39,200,200
200 JE=JE+1
     GOTO40
39  ME=ME+1
     COINC(ME,5)=FUND(I)
     COINC(ME,6)=FUND(J)
     COINC(ME,7)=DIF(I,J)
     COINC(ME,8)=DRDIF-4.
36  CONTINUE
37  CONTINUE
40  JI=0
     M=1
     DO350 M=1,NUA
     I=M
     RSST=SUMST(M,NUA)-20.
     IF(COMB(K)-RSST)350,2,2
350 CONTINUE
     GOTO44
2   DO500 I=M,NUA
     RSST=SUMST(I,1)+4.
     IF(COMB(K)-RSST)700,700,44
700 J=1
     DO41 J=1,NUA
     RSST=SUMST(I,J)+4.
     DRSST=RSST-COMB(K)
     IF(DRSST)500,908,908
908 IF(DRSST-24.)909,909,41
909 IF(MI-10)43,300,300
300 JI=JI+1
     GOTO44
43  MI=MI+1
     COINC(MI,9)=SUM(I,I)
     COINC(MI,10)=FUND(J)
     COINC(MI,11)=SUMST(I,J)
     COINC(MI,12)=DRSST-4.
41  CONTINUE
500 CONTINUE
44  JO=0
     M=1

```

```

00360 M=1, NUA
      I=M
      RDST=DIFST(M, NULIM)-20.
      IF (COMB(K)-RDST) 360, 710, 710
360  CONTINUE
      GOTO48
710  00470 I=M, NUA
      RDST=DIFST(I, NUA)+4.
      IF (COMB(K)-RDST) 720, 720, 48
720  L=1
      00450 L=1, MADIL
      J=(NUA-L)+1
      RDST=DIFST(I, J)+4.
      DRDST=RDST-COMB(K)
      IF (DRDST) 470, 910, 910
910  IF (DRDST-24.) 911, 911, 450
911  IF (MO-10) 47, 400, 400
400  JO=JO+1
      GOTO48
      47  MO=MO+1
      COINC(MO, 13)=SUM(I, I)
      COINC(MO, 14)=FUND(J)
      COINC(MO, 15)=DIFST(I, J)
      COINC(MO, 16)=DRDST-4.
450  CONTINUE
470  CONTINUE
48  PRINT51, COMB(K), STONO, (COINC(I, N), N=1, 16)
51  FORMAT(1H0, F7.1, 1X F7.1, 1X2(F7.1, 1H+, F7.1, 1H=, F7.1, 1H(F5.1, 1H), 1X
1  F7.1, 1H-, F7.1, 1H=, F7.1, 1H(F5.1, 1H), 1X))
      DO52 INK=2, 10
      IF (MA-INK) 54, 57, 57
54  IF (ME-INK) 55, 57, 57
55  IF (MI-INK) 56, 57, 57
56  IF (MO-INK) 52, 57, 57
57  PRINT53, (COINC(INK, N), N=1, 16)
53  FORMAT(1H0, 16X2(F7.1, 1H+, F7.1, 1H=, F7.1, 1H(F5.1, 1H), 1X F7.1, 1H-, F7.
1  1, 1H=, F7.1, 1H(F5.1, 1H), 1X))
52  CONTINUE
      IF (JA-1) 59, 60, 60
60  PRINT58
58  FORMAT(1H0, 16X 39HCOINCIDE CON MAS DE 10 VALORES DE SUMAS)
59  IF (JE-1) 62, 61, 61
61  PRINT63
63  FORMAT(1H0, 16X 45HCOINCIDE CON MAS DE 10 VALORES DE DIFERENCIAS)
62  IF (JI-1) 64, 65, 65
65  PRINT660
660  FORMAT(1H0, 16X 42HCOINCIDE CON MAS DE 10 VALORES DE SUMSTONO)
64  IF (JO-1) 28, 68, 68
68  PRINT69
69  FORMAT(1H0, 16X 42HCOINCIDE CON MAS DE 10 VALORES DE DIFSTONO)
28  PRINT70
70  FORMAT(1H0)
      GOTO80
      END

```


COMB	STONO DE	SUM		DELTA		DIF		DELTA		SUMSTONO		DELTA		DIFSTONO		DELTA	
3782.0	1900.0	0.0+	0.0=	0.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	2522.0+	1261.0=	3783.0(1.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
3495.0	0.0	0.0+	0.0=	0.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	2600.0+	891.0=	3491.0(-4.0)	3800.0-	285.0=	3515.0(20.0)
3310.0	0.0	0.0+	0.0=	0.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	0.0+	0.0=	0.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
3195.0	0.0	1900.0+	1300.0=	3200.0(5.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	2522.0+	473.0=	3195.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
3152.0	0.0	1900.0+	1261.0=	3161.0(9.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	2600.0+	562.0=	3162.0(10.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
3070.0	0.0	1900.0+	1176.0=	3076.0(6.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	2522.0+	562.0=	3084.0(14.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
		0.0+	0.0=	0.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	1782.0+	1300.0=	3082.0(12.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
2916.0	0.0	1900.0+	1020.0=	2920.0(4.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	2352.0+	562.0=	2914.0(-2.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
		0.0+	0.0=	0.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	2040.0+	891.0=	2931.0(15.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
2785.0	0.0	1900.0+	891.0=	2791.0(6.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	2040.0+	745.0=	2785.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
		0.0+	0.0=	0.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	1782.0+	1020.0=	2802.0(17.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
		0.0+	0.0=	0.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	1534.0+	1261.0=	2795.0(10.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
		0.0+	0.0=	0.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	1490.0+	1300.0=	2790.0(5.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
2742.0	0.0	0.0+	0.0=	0.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	1490.0+	1261.0=	2751.0(9.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
		0.0+	0.0=	0.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	856.0+	1900.0=	2756.0(14.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
2654.0	0.0	1900.0+	767.0=	2667.0(13.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	2040.0+	616.0=	2656.0(2.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
		0.0+	0.0=	0.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	1782.0+	891.0=	2673.0(19.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
		0.0+	0.0=	0.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	1490.0+	1176.0=	2666.0(12.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)
		0.0+	0.0=	0.0(0.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)	770.0+	1900.0=	2670.0(16.0)	0.0-	0.0=	0.0(0.0)

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "J. H. [unclear]". The signature is written in black ink and is located in the lower right quadrant of the page.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Anderson, B.C. y Morlock, G.R.: U.S. Patent 3,226,418 (1965); Chem. Abst., 64, P 9598h (1966).
- 2.- Arvia, A.J. y Aymonino, P.J.: Spectrochim. Acta, 18, 1299 (1962).
- 3.- Aymonino, P.J.: Chem. Comm., 1965, 241.
- 4.- Aymonino, P.J.: J. Inorg. Nucl. Chem. 227, 2675 (1965).
- 5.- Badger, R.M. y Zimm, L.R.: J. Chem. Phys., 6, 711 (1938).
- 6.- Bauman, R.P.: "Absorption Spectroscopy", pág. 508, John Wiley & Sons, 1962.
- 7.- Bellamy, L.J.: "The Infrared Spectra of Complex Molecules", 2a. ed., Methuen & Co., 1960.
- 8.- Bellamy, L.J. en "Spectroscopy" (editado por H.J. Wells), pág. 205, Institute of Petroleum, London, 1962.
- 9.- Bellamy, L.J. y Branch, R.F.: Nature, 173, 633 (1954).
- 10.- Bellamy, L.J. y Pace, R.J.: Spectrochim. Acta, 19, 1831 (1963).
- 11.- Bellamy, L.J. y Williams, R.L.: J. Chem. Soc., 1957, 4294.
- 12.- Berney, C.V., Cousins, L.R. y Miller, F.A.: Spectrochim. Acta, 19, 2019 (1963).
- 13.- Berney, C.V.: Spectrochim. Acta, 20, 1437 (1964).
- 14.- Berney, C.V.: Spectrochim. Acta, 21, 1809 (1965).
- 15.- Berney, C.V.: Spectrochim. Acta, 25A, 793 (1969).
- 16.- Berthier, G. y Serre, J. en "The Chemistry of the Carbonyl — Group" (Editado por S. Patai) cap. 1. Interscience Publishers, 1966.
- 17.- Boulet, G.A.: Dissertation Abstr., 25, 3283 (1964).
- 18.- Brooks, W.V. y Haas, C.M.: J. Phys. Chem. 71, 650 (1967).
- 19.- Brown, J.K. y Morgan, K.J. en "Advances in Fluorine Chemistry" (Edit.: M. Stacey, J.C. Tatlow y A.G. Sharpe), vol. 4, Butterworths, 1965.
- 20.- Caulton, R.L. y Cady, G.H.: J. Am. Chem. Soc., 89, 5151 (1967).
- 21.- Collingwood, B., Lee, H. y Wilmshurst, J.K.: Austr. J. Chem. 19, 1637 (1966).
- 22.- Cotton, F.A.: "Chemical Applications of Group Theory". Interscience Publishers, 1963.

- 23.- Carl, R.F.: *J. Chem. Phys.*, 30, 1531 (1959).
- 24.- Czerepinaki R. y Cady, G.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 3954 (1968).
- 25.- Durig, J.R. y Wertz, D.W.: *J. Mol. Spectry*, 25, 467 (1968).
- 26.- Evans, J.C. y Overend, J.: *Spectrochim. Acta*, 19, 701 (1963).
- 27.- Forsén, B.: *Spectrochim. Acta*, 18, 595 (1962).
- 28.- Fox, W.B. y Franz, G.: *Inorg. Chem.*, 5, 946 (1966).
- 29.- Fox, W.B., y Franz, G. y Anderson, L.R.: *Inorg. Chem.*, 7, 382 (1968).
- 30.- Gerhardt, S.L. y Dennison, D.M.: *Phys. Rev.*, 43, 197 (1933).
- 31.- Gordy, W.: *J. Chem. Phys.*, 14, 305 (1946).
- 32.- Gould, D.E.; Anderson, L.R.; Young, D.W. y Fox, W.B., *Chem. Comm.*, 1968, 1564.
- 33.- Guillemin, C.L., Auricot, F. y Blaise, P.: *J. Gas Chromat.*, 4, 338 (1966).
- 34.- Hales, J.L., Idris Jones, J. y Kynaston, W.: *J. Chem. Soc.*, 1957, 618.
- 35.- Halford, J.O.: *J. Chem. Phys.*, 24, 830 (1956).
- 36.- Hasseldine, B.N.: *Nature*, 168, 1028 (1951).
- 37.- Hauptschein, M.; Stokes, O.S. y Hodiff, E.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4005 (1952.)
- 38.- Hencher, J.L. y King, G.W.: *J. Mol. Spectry*, 16, 168 (1965).
- 39.- Hersberg, G.: "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. Van Nostrand Co., 1945.-
- 40.- Hirschmann, R.F., Fox, W.B. y Anderson, R.L.: *Spectrochim. Acta* 25A, 811 (1969).
- 41.- Hollas, J.M.: *Spectrochim. Acta*, 22, 81 (1966).
- 42.- Huhney, J.E.: *J. Phys. Chem.*, 69, 3284 (1965).
- 43.- Huhney, J.E.: *J. Phys. Chem.*, 70, 2086 (1966).
- 44.- Jaffé, H.H.: *Chem. Rev.*, 53, 191 (1953).
- 45.- Jeremy Jones, W.: en "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure" (editado por M. Davies), Elsevier Publishing Co., 1963.-
- 46.- Kagarise, R.B.: *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1377 (1955).
- 47.- Kagarise, R.B.; Naval Research Laboratory Report 4752, Washington, D.C.; (1956).
- 48.- Katrinzky, A.R., Logowsky, J.M. y Beard, J.A.T.: *Spectrochim. Acta*, 16, 964 (1960)
- 49.- Kollog, K.B. y Cady, G.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3986 (1948).

- 50.- Kolthoff, I.M. y Stenger, V.A.: "Volumetric Analysis", vol.II, 2a. ed., pág. 320, Interscience, 1947.
- 51.- Krim, S. en "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", (editado por M. Davies), Elsevier Publishing Co., 1963.
- 52.- Lafon, B. y Nielsen, J.R.: J.Mol.Spectry, 21, 175 (1966).
- 53.- Lagemann, R.T., Jones, R.A. y Wolts, P.J.H.: J.Chem.Phys., 20 1768 (1952).
- 54.- Lehman, W.J.: J.Mol.Spectry, 7, 261 (1961).
- 55.- Liler, M.: Spectrochim.Acta, 21A, 139 (1967).
- 56.- Lees, E.R. y Lord, R.C.: Spectrochim.Acta 21, 119 (1965).
- 57.- Major, J.H. y Simmons, J.F. en "Advances in Photochemistry", (editado por W.A. Noyes, G.S. Hammond y J.H. Pitts) Vol.2, pág. 137, Interscience, 1964.
- 58.- Mason, J. y Dunderdale, J.: J.Chem.Soc., 1956, 754.
- 59.- Mason, J. y Dunderdale, J.: J.Chem.Soc., 1956, 759.
- 60.- Matsen, F.A. en "Technique of Organic Chemistry" (editado por A. Weissberger), vol.IX, pág. 660, Interscience, 1956.
- 61.- D.E. Milligan, M.E. Jacox, A.M. Bass, J.J. Cornford y D.E. Mann: J.Chem.Phys., 42, 3187 (1965).
- 62.- Miyazawa, T.: Bull.Chem.Soc.Japan, 34, 691 (1961).
- 63.- Morgan, H.W., Staats, P.A. y Goldstein, J.H.: J.Chem.Phys., 25, 337 (1956).
- 64.- Mosher, H.S., Stevenot, J.E. y Kimble, D.O.: J.Am.Chem.Soc., 78, 4374 (1956).
- 65.- Murrell, J.N.: "The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules", pág. 158, Methuen & Co., 1963.
- 66.- Nielsen, A.H., Burke, T.G., Wolts, P.J.H. y Jones, R.A.; J.Chem.Phys., 20, 596 (1952).
- 67.- Nofhle, R.E. y Shreeve, J.M.: Inorg.Chem., 7, 687 (1968).
- 68.- Nolin, E. y Jones, R.N.: Can.J.Chem., 34, 1382 (1956).
- 69.- Norman Jones, R. y Herling, F.: J.Am.Chem.Soc., 78, 1152 (1956)
- 70.- Norman Jones, R. y Sanderfy, C. en "Technique of Organic Chemistry" (editado por A. Weissberger) Vol. IX, pág. 502, Interscience, 1956.-

- 71.- O'Gorman, J.M.; Shand, W. y Schomaker, V.: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4222 (1950).
- 72.- O'Sullivan, B.G. y Sadler, P.W.: *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4144.
- 73.- Overend, J. y Scherer, J.R.: *Spectrochim. Acta*, **16**, 773 (1960).
- 74.- Owen, N.L. y Sheppard, N.: *Proc. Chem. Soc. (L)*, 1963, 264.
- 75.- Fellet, R., Van Foucke, R. y De Cat, A.: *Bull. Soc. Chim. Belges*, **75** 40 (1966).
- 76.- Porter, R.S. y Cady, G.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5625 (1957).
- 77.- Porter, R.S. y Cady, G.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5628 (1957).
- 78.- Fritchard, H.: Comunicación privada (espectro infrarrojo del $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OCF}_2\text{H}$).
- 79.- Robiette, A.G. y Thompson, J.C.: *Spectrochim. Acta*, **21**, 2023 (1965).
- 80.- Saunders, L. y Fleming, R.: "Mathematics and Statistics", pág. 161, The Pharmaceutical Press, 1966.
- 81.- Seth Paul, W.A. y Dijkstra, G.: *Spectrochim. Acta*, **23A**, 2861 (1967)
- 82.- Serarrain, O.M. y Hoggis, L.M.: Del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas (U.N. L.P.) Comunicación privada.
- 83.- Spinner, E.: *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4217.
- 84.- Stewart, J.E.: *Anal. Chem.*, **30**, 2073 (1958).
- 85.- Streitwieser, A.: "Molecular orbital Theory for Organic Chemists" pág. 33, John Wiley & Sons, 1961.
- 86.- Sutton, L.E.: "Tables of Interatomic Distances", The Chemical Society, Londres, 1958.
- 87.- Taft, R.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4231 (1953).
- 88.- Taft, R.W.: *J. Phys. Chem.*, **64**, 1805 (1960).
- 89.- Talbot, R.L.: *J. Org. Chem.*, **33**, 2095 (1968).
- 90.- Talbot, R.L.: Comunicación privada (espectro infrarrojo del $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{CO}$).
- 91.- Thompson, H.W. y Terkington, P.: *Proc. Chem. Soc.*, **1945**, 640.
- 92.- Thompson, P.H.: Comunicación privada (datos de infrarrojo del $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OF}$).
- 93.- Varetti, H.L. y Aymonino, P.J.: *Anales Asoc. Quím. Argentina*, **25**, 153 (1957).
- 94.- Weiblen, D.G.: en "Fluorine Chemistry" (editado por J.H. Simons) Academic Press, 1954.
- 95.- Wilshurst, J.K.: *J. Mol. Spectry*, **1**, 201 (1957).

- 96.- Yarovenko, N.N., Raksha, M.A., Shevanina, V.H. y Vasilyeva, A.S.
J.Gen.Chem.USSR, 27, 2305 (1957).
- 97.- Yates, K., Klemenko, S.L. y Coismadiz, I.G.: Spectrochim.Acta.
25A, 765 (1969).
- 98.- Young, D.E., Andersen, L.R.; Gould, D.E. y Fox, W.B.: Tetrahedron
Letters, 2, 723
(1969).
- 99.- Zanen, I.; Giacometti, G. y Picciol, D.: Spectrochim.Acta. 19 ,
301 (1963).-

