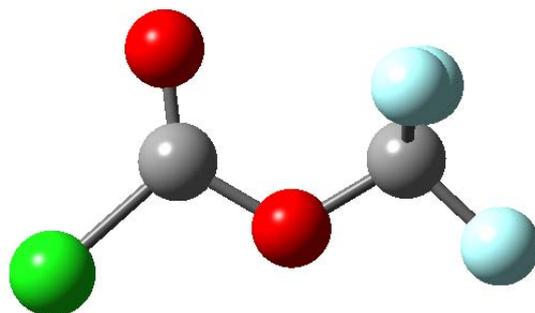


10. CLOROFORMIATO DE TRIFLUOROMETILO, ClC(O)OCF_3



10.1 Motivación

Las propiedades estructurales y conformacionales del clorotioformiato de trifluorometilo; ClC(O)SCF₃, fueron estudiadas en nuestro grupo de trabajo durante la realización de la tesis doctoral de la Dra. Gobbato. Estudios experimentales, complementados con métodos de la química computacional arrojaron como resultado que la geometría de la molécula puede caracterizarse como perteneciente al grupo puntual C_s, siendo la forma *syn* (orientación del enlace C=O *syn*periplanar respecto al enlace S–C), con un ángulo diedro $\delta(\text{C(O)}-\text{SC})=0^\circ$, la única conformación presente a temperatura ambiente [1].

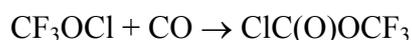
Por otro lado, recientemente se reportaron estudios estructurales y conformacionales de las especies formiato y fluoroformiato de trifluorometilo, XC(O)OCF₃, X= H, F [2]. La especie HC(O)OCF₃, recibió en los últimos años una importante atención por parte de investigadores dedicados al estudio de fenómenos relacionados con la química atmosférica, por cuanto sería un importante producto de la oxidación atmosférica de éteres fluorados, específicamente de CF₃OCH₃ (E143a) [3, 4]. Wallington y colaboradores [4], reportaron un estudio teórico acerca de la estabilidad conformacional de HC(O)OCF₃, en el cual la forma *syn* resultó ser aproximadamente 1 kcal mol⁻¹ más estable que la conformación *anti* [5]. La presencia de ambas formas en equilibrio a temperatura ambiente fue confirmada mediante espectroscopia infrarroja de la sustancia en fase gaseosa [6]. Similarmente, se encontró que el conformero *syn* ($\delta(\text{C(O)}-\text{OC})=0^\circ$) de FC(O)OCF₃ es la forma más estable a temperatura ambiente, con una contribución de aproximadamente 4 % de la forma *anti* ($\delta(\text{C(O)}-\text{OC})=180^\circ$). La investigación de marras resultó una elegante culminación de los trabajos pioneros acerca de FC(O)OCF₃ llevados a cabo desde los años '60 en La Plata por el Prof. Emer. Dr. Aymonino [7, 8].

En vista de estos resultados pareció interesante el estudio estructural y conformacional del compuesto cloroformiato de trifluorometilo, ClC(O)OCF₃. La extensa información experimental disponible para el análogo tioformiato ofrece un marco adecuado para el estudio del efecto que ejerce el calcógeno (azufre u oxígeno) unido al carbono carbonílico en la estructura molecular y en la preferencia conformacional. Asimismo, los resultados obtenidos para los análogos formiato y

fluoroformiato, ofrecen la oportunidad para estudiar influencias similares ejercidas por el átomo restante unido al doble enlace carbonilo.

10.2 Introducción

La síntesis de ClC(O)OCF₃ fue reportada en el año 1969 de manera simultánea por dos grupos de químicos inorgánicos relacionados con la química del flúor [9, 10]. El mecanismo de reacción involucra probablemente la participación de radicales CF₃O· y Cl·, sin embargo, la reacción global puede representarse en forma directa por la siguiente reacción:



La sustancia se presenta a temperatura ambiente como un líquido de color amarillo pálido. El compuesto fue caracterizado mediante sus espectros infrarrojo, de masas y de Resonancia Magnética Nuclear de ¹⁹F.

Si bien se ha reconocido que los cloroformiatos en general y ClC(O)OCF₃ en particular, son compuestos que tienen aplicación como catalizadores en reacciones de polimerización de compuestos insaturados y en la preparación de policarbonatos, poliésteres y polímeros del formaldehído [11], no se han reportado estudios posteriores acerca de sus propiedades químicas, fisicoquímicas ni espectroscópicas.

10.3 Síntesis

El compuesto ClC(O)OCF₃ se sintetizó siguiendo el método reportado en la referencia 9. Una experiencia típica se detalla a continuación: se condensaron 6 mmol de CF₃OCl en un reactor de acero de 60 cm³ de capacidad mantenido a -197 °C. Seguidamente se adicionó un exceso de CO (Linde, Munich, Alemania), se permitió que el reactor alcanzase lentamente los -20 °C y se mantuvo en este valor de temperatura durante aproximadamente 10 horas (toda una noche). Luego de transcurrido este tiempo se eliminó el exceso de CO mediante el bombeo del contenido del recipiente de reacción mantenido a -197 °C. Los productos se separaron en una línea de vacío utilizando el método de condensaciones sucesivas “trampa a trampa”, con las trampas en “U” mantenidas en baños refrigerantes a temperaturas de -90, -110 y -197 °C. El producto principal fue obtenido en la segunda trampa. El

rendimiento de la reacción fue cercano al 100%. La pureza de la sustancia se determinó por la comparación del espectro de IR obtenido en fase gaseosa y de ¹⁹F RMN de ClC(O)OCF₃, reportados en literatura [9].

El reactivo hipoclorito de trifluorometilo; CF₃OCl, fue sintetizado por reacción de fluoruro de carbonilo; OCF₂ (Messer Griesheim), y Fluoruro de cloro (I); ClF, en presencia de un catalizador de CsF (p.a. Fluka) a -20 °C utilizando un reactor metálico que permitió alcanzar altas presiones [12]. Luego de 10 horas de reacción, los productos se separaron en una línea de vacío utilizando el método de condensaciones sucesivas “trampa a trampa”, con las trampas en “U” mantenidas a -100, -140 y -197 °C. El producto principal fue obtenido en la segunda trampa.

10.4 Espectro de Resonancia Magnética Nuclear

Se midió por primera vez el espectro de ¹³C RMN para ClC(O)OCF₃. La medida se realizó según el método del estándar externo a -70 °C. El espectro mostró dos señales (cuartetos) a 118,6 y 143,4 ppm debidas a los grupos CF₃ y C=O, respectivamente. Las constantes de acoplamiento medidas fueron ¹J_{CF}= 270,6 Hz y ³J_{CF}= 1,9 Hz. Como resultados de esperar, estos valores de constantes de acoplamiento fueron iguales a los obtenidos a partir de las líneas satélites de ¹³C del espectro de ¹⁹F RMN. Los resultados mostraron acuerdo con aquellos reportados para sustancias conteniendo el grupo perfluorometóxido; CF₃O- [13].

10.5 Análisis teórico del espacio conformacional

La molécula presenta dos ángulos de torsión, uno de ellos alrededor del enlace simple C(sp²)-O y el otro alrededor del enlace simple O-C(sp³). Este último presenta menor interés desde el punto de vista conformacional, mostrando un mínimo para valores del ángulo diedro correspondiente a una conformación de tipo alternada entre los enlaces C-F del grupo CF₃ y el enlace carbonílico (C=O) (*vide infra*).

De manera similar a lo reportado para las especies relacionadas XC(O)OCF₃, X= H [5], F [2], se espera la presencia de dos conformeros estables para la rotación alrededor del enlace C(sp²)-O. Éstos corresponden a las formas *syn* y *anti*, para las cuales el valor de los ángulos diedro alrededor de este enlace δ(C(O)-OC), valen 0 y

180 grados, respectivamente. La representación esquemática de estas dos formas puede verse en la figura siguiente (Figura 10.1).

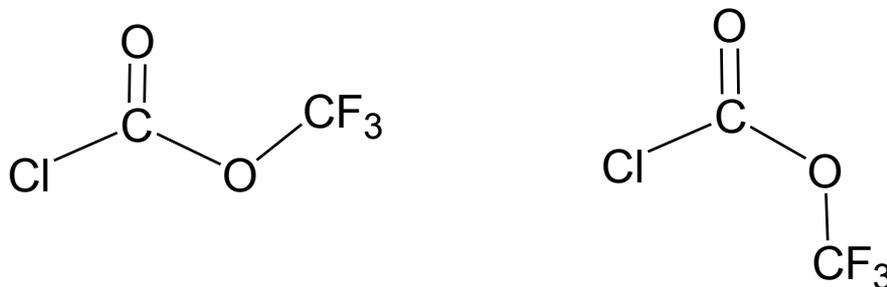


Figura 10.1. Representación esquemática de las formas syn (izquierda) y anti (derecha) para ClC(O)OCF₃

La curva de energía potencial originada por la variación del ángulo diedro $\delta(\text{C}(\text{O})\text{--OC})$ en pasos de 30°, que se obtuvo utilizando el método B3LYP/6-311G* se muestra en la Figura 10.2.

Así, de acuerdo con lo esperado, el análisis de los cálculos computacionales mostró la presencia de sólo dos mínimos en la superficie de energía potencial, ambos con simetría molecular plana, pertenecientes al grupo puntual C_s. El confórmero de menor energía corresponde a la forma syn, mientras que el segundo mínimo corresponde a la conformación anti de ClC(O)OCF₃. El valor calculado para la diferencia de energía entre ambas formas según el método B3LYP/6-311G* fue de 3,98 kcal mol⁻¹. Posteriormente se realizaron cálculos a los niveles HF y MP2 utilizando el mismo conjunto de funciones bases, obteniéndose valores de ΔE aún mayores que en el caso anterior: 5,66 y 5,13 kcal mol⁻¹ para los métodos HF y MP2 respectivamente. Los valores para las diferencias de energías libres de Gibbs estándar obtenidos a partir de estas mismas aproximaciones teóricas son similares a los valores de ΔE . Así, de acuerdo con la distribución poblacional de Boltzmann, la contribución a las propiedades termodinámicas de ClC(O)OCF₃ debida a la forma menos estable anti a temperatura ambiente, es demasiado baja como para que este rotámero pueda ser observado experimentalmente utilizando técnicas que analicen la fase gaseosa.

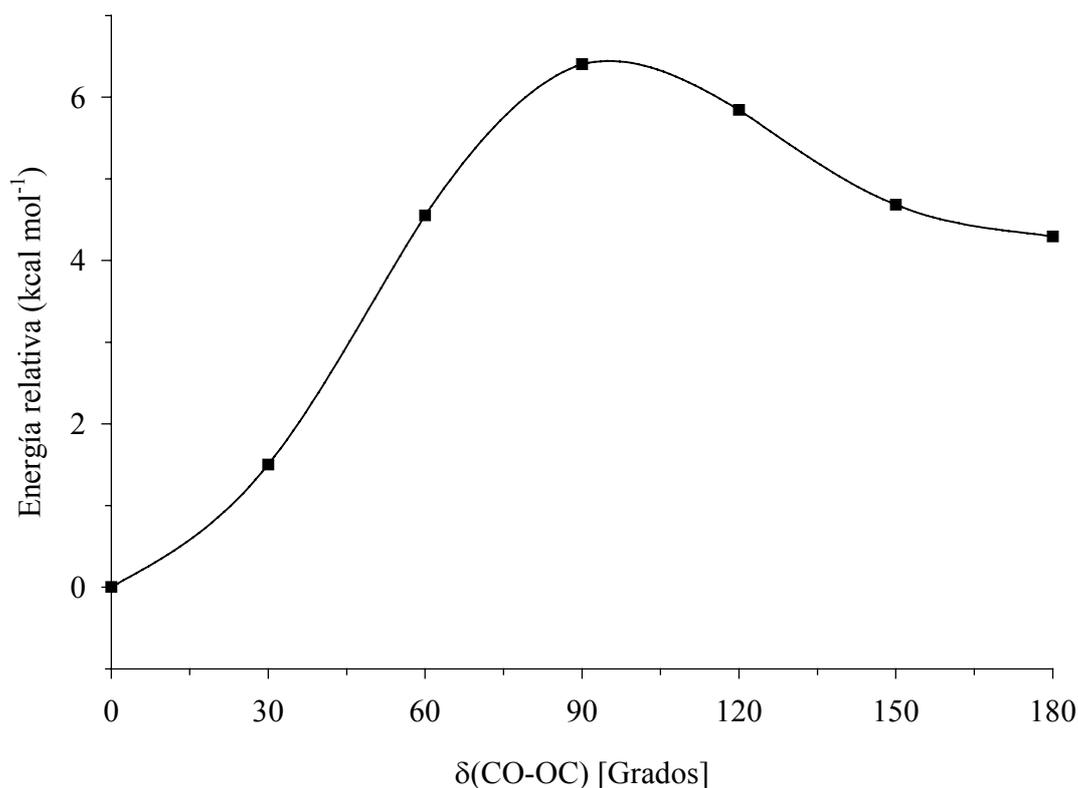


Figura 10.2. Curva de energía potencial de CIC(O)OCF₃ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{C(O)-OC})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-311G*

10.6 Estudio Vibracional

Aunque en los trabajos primigenios de la síntesis del compuesto se reportó el espectro IR de la especie en fase gaseosa, sólo se utilizó esta información como un criterio de pureza de la muestra, sin que existiese análisis alguno, ni asignación de las bandas [9, 10]. Si bien el estudio de las propiedades vibracionales de CIC(O)OCF₃ tiene un interés *per se*; ya que se trata de una molécula relativamente sencilla para la cual estas propiedades permanecen desconocidas, en el contexto del presente trabajo, la medición y análisis; tanto del espectro infrarrojo como Raman con la concomitante asignación de bandas, resulta insoslayable.

Se midió el espectro FTIR de la sustancia en fase gaseosa en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹ y el espectro FT-Raman de la sustancia en estado líquido, los cuales se muestran en la Figura 10.3.

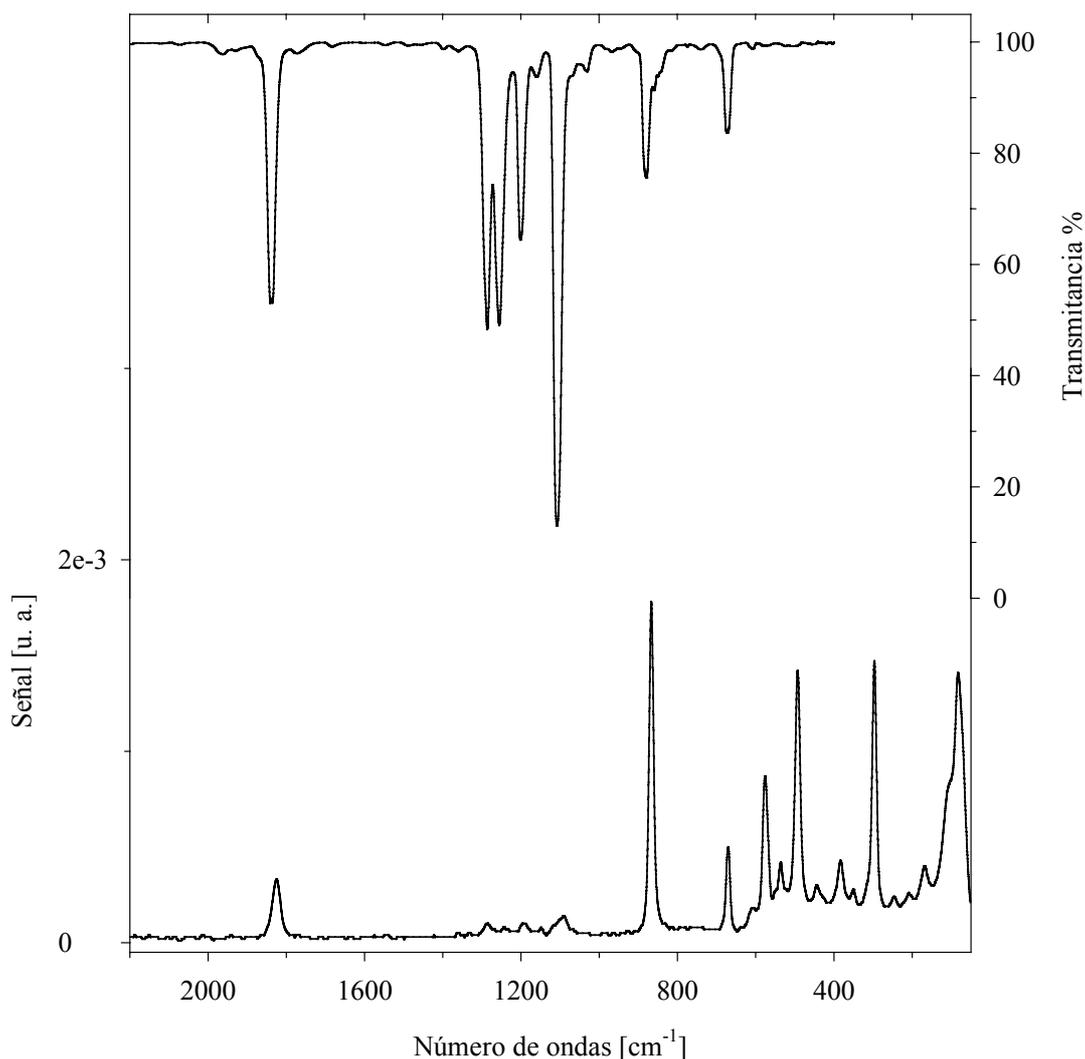


Figura 10.3. Espectros vibracionales de CIC(O)OCF₃. Trazo superior: espectro FTIR del gas, contenido en una celda de 20 cm de longitud, con ventanas de silicio, presión 3 mbar y 1 cm⁻¹ de resolución. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio de 4 mm de diámetro externo, tomado con la línea de excitación de 1064 nm de un láser de Nd-YAG con 100 mW de potencia y 2 cm⁻¹ de resolución

A fin de analizar el espectro infrarrojo de la especie con un mayor detalle, se se midió también el espectro de la sustancia aislada en una matriz de argón (relación CIC(O)OCF₃:Ar de 1:1000) a temperaturas criogénicas, cercanas a 15 K. Se calcularon los números de onda de los modos normales de vibración utilizando el método de cálculo B3LYP/6-311G*.

Los $3N-6=18$ modos normales de vibración del conformero más estable de CIC(O)OCF₃, perteneciente al grupo puntual de simetría C_s , son activos tanto en los espectros IR como Raman y pueden clasificarse en 12 modos de vibración en-el-plano (de simetría A') y 6 modos fuera-del-plano (de simetría A''). En la Tabla 10.1 se muestran los valores experimentales y calculados, como así también la asignación propuesta para las bandas observadas. Asimismo, en la Figura 10.4 se muestra el espectro IR de matriz y el espectro simulado a partir de los valores de frecuencias e intensidades predichos por el cálculo teórico.

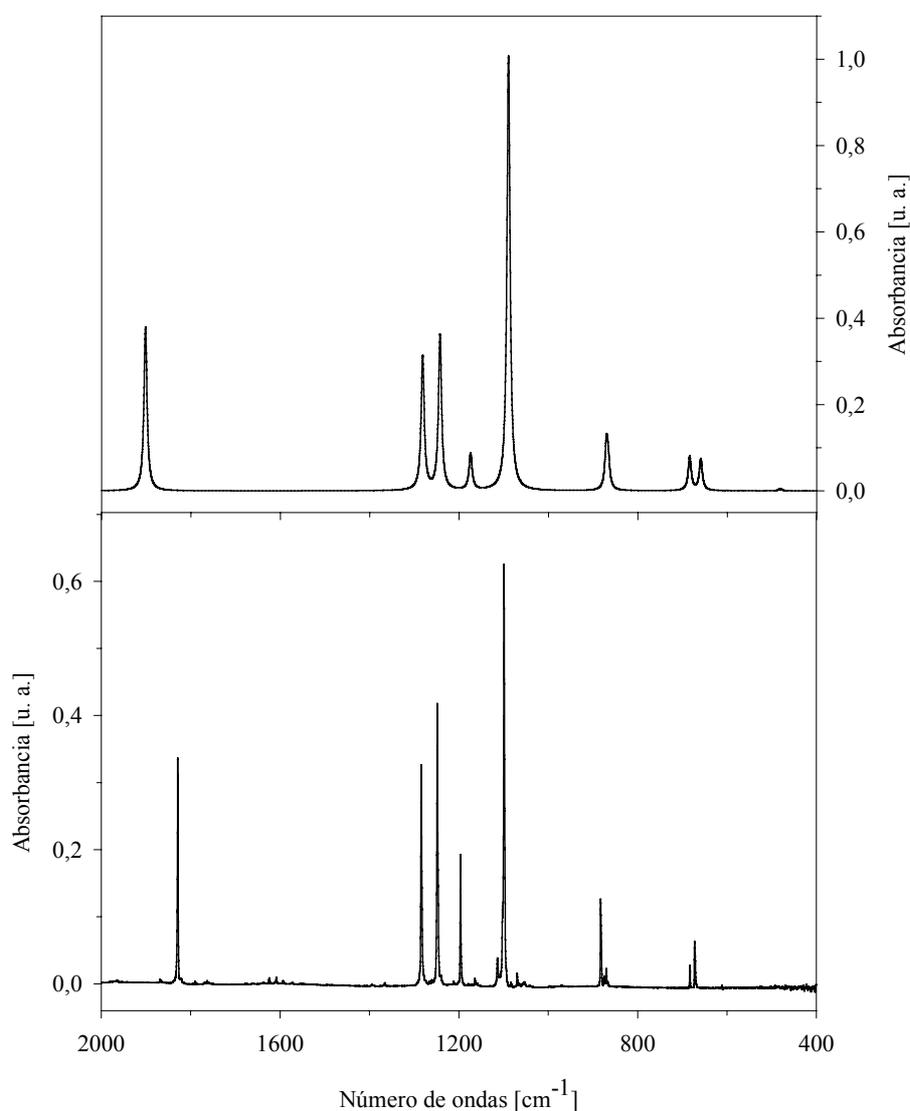


Figura 10.4. Arriba: espectro infrarrojo simulado a partir de los valores teóricos (B3LYP/6-311G*) obtenidos para el conformero syn CIC(O)OCF₃. Abajo: espectro FTIR a 15 K de CIC(O)OCF₃ diluido en matriz de argón (relación CIC(O)OCF₃:Ar= 1:1000) depositado a 300 K

Tabla 10.1. Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración de CIC(O)OCF₃

Experimental				Teórico ^e		Δs ^f		Simetría/ Asignación/ Descripción aproximada
IR gas ^a	Raman ^b	Matrices de Ar ^c		syn	anti	Exp.	Calc.	
		syn	anti					
3656 (0,5)								2 × ν ₁ (3674)
2200 (0,4)								2 × ν ₄ (2212)
1837 (34) ^g	1824 s	1829 (39)	1838	1902 (38)	1911 (82)	-9	-9	A'/ ν ₁ / ν (C=O)
1771 (1.2)								ν ₄ + ν ₇ (1778)
1286 (38)	1286 vw	1284 (36)	1280	1281 (31)	1276 (100)	4	5	A'/ ν ₂ / ν _{as} (CF ₃)
1199 (24)	1193 vw	1196 (23)	1204	1174 (8)	1182 (97)	-8	-9	A'/ ν ₃ / ν _s (CF ₃)
1106 (100)	1090 vw	1099 (100)	1113	1089 (100)	1103 (80)	-14	-14	A'/ ν ₄ / ν _{as} (C-O-C)
879 (17)	867 vs	882 (15)	913	870 (11)	896 (37)	-31	-26	A'/ ν ₅ / ν _s (C-O-C)
850 (3)				866 (5)	741 (9)			A'/ ν ₆ / ν (C-Cl)
672 (13)	671 m	672 (13)		659 (7)	653 (4)			A'/ ν ₇ / δ _s (CF ₃)
	576 s			570 (0,1)	531 (3)			A'/ ν ₈ / δ _{as} (CF ₃)
	492 s			481 (0,5)	489 (0,6)			A'/ ν ₉ / δ (O=C-Cl)
	382 w			378 (<0,1)	406 (0,1)			A'/ ν ₁₀ / ρ (CF ₃)
	296 s			287 (0,1)	311 (0,1)			A'/ ν ₁₁ / ρ (F-C-O)
	168 w			164 (0,1)	163 (0,2)			A'/ ν ₁₂ / δ (C-O-C)
1255 (37)		1248 (46)	1237	1243 (36)	1231 (76)	11	12	A''/ ν ₁₃ / ν _{as} (CF ₃)
		683 (7)		684 (8)	656 (8)			A''/ν ₁₄ /oop ^h δ (C=O)
				601 (0,1)	606 (0,3)			A''/ ν ₁₅ / δ _{as} (CF ₃)
	443 w			425 (0,2)	425 (0,2)			A''/ ν ₁₆ / ρ (CF ₃)
	106 sh			99 (0,2)	93 (<0,1)			A''/ν ₁₇ / τ (O=C=OCl)
				63 (<0,1)	35 (0,1)			A''/ ν ₁₈ / τ (O-CF ₃)

^a Los valores relativos de absorbancia en el máximo de la banda se dan en paréntesis; ^b Líquido, temperatura ambiente, intensidad de las bandas: vs = muy fuerte, s = fuerte; m = medio; w = debil vw = muy débil; ^c Los valores de absorbancia integrada para el confórmero syn se muestran entre paréntesis. La temperatura del dispositivo de deposición de muestra se mantuvo a temperatura ambiente. La posición de las bandas del confórmero anti corresponden a una mezcla Ar/CIC(O)OCF₃ depositada manteniendo el dispositivo de deposición de muestra a 565 K; ^d superpuesta con la correspondiente absorción del confórmero syn; ^e B3LYP(6-311G*). En paréntesis se muestra la intensidad relativa respecto al máximo: syn 100 ≡ 1101,0 km mol⁻¹ y anti 100 ≡ 523,5 km mol⁻¹, ^f diferencias experimentales y teóricas de los números de onda de las conformaciones syn y anti; ^g Banda de tipo B (ver texto); ^h oop: deformación “fuera del plano”.

Dada la simplicidad del espectro vibracional, la asignación de las bandas de los espectros de infrarrojo en fase gaseosa y de la sustancia en matriz de argón pudo llevarse a cabo suponiendo la presencia de un solo conformero. Esta asignación de bandas, presentada en la Tabla 10.1, se basa en la comparación entre aquellas observadas en ambos espectros experimental y calculado, como en la observación de los vectores desplazamiento calculados para los modos fundamentales y la comparación con los espectros reportados para moléculas similares, especialmente FC(O)OCF₃ [2] y ClC(O)OCH₃ [14, 15].

La banda más intensa del espectro infrarrojo a 1106 cm⁻¹ se asignó al estiramiento antisimétrico C–O–C, modo característico de compuestos de la familia de los ésteres. La zona del espectro comprendida entre 1190 y 1300 cm⁻¹ mostró tres absorciones muy intensas que se asignaron a los estiramientos C–F del grupo CF₃, que se encuentran a valores muy cercanos a los reportados para el derivado perfluorado FC(O)OCF₃. El estiramiento característico para la molécula estudiada $\nu(\text{C–Cl})$ aparece como una banda de baja intensidad a 850 cm⁻¹, en acuerdo con el valor reportado para ClC(O)OCH₃ de 821 cm⁻¹ [14].

La zona del espectro IR correspondiente al estiramiento carbonílico mostró la presencia de sólo una banda centrada a 1837 cm⁻¹. Es interesante notar el corrimiento hacia menores números de onda, respecto del valor reportado para el estiramiento carbonílico de FC(O)OCF₃ de 1906 cm⁻¹. Este corrimiento es el esperado de acuerdo a la mayor electronegatividad del átomo de flúor comparado con el átomo de cloro unido al carbono carbonílico [16]. Como puede observarse en la Figura 10.5, el contorno mostrado por la banda correspondiente al estiramiento del enlace carbonílico del ClC(O)OCF₃ es característico de una banda de “tipo B”. En esta misma figura se representan los ejes principales de inercia de la molécula. Los ejes A y B se encuentran en el plano de simetría molecular, mientras que el eje C es perpendicular a dicho plano. Los valores de momentos principales de inercia calculados para la forma *syn* de ClC(O)OCF₃, optimizada con el modelo de cálculo B3LYP/6-311G*, son: I_A= 502,4, I_B= 1761,1 e I_C= 1941,8 uma×Å² (trompo asimétrico). Así, el contorno de la banda se origina por la vibración del enlace carbonílico de la forma *syn* de ClC(O)OCF₃, para la cual el vector desplazamiento es casi paralelo al eje de rotación principal B.

El espectro Raman de CIC(O)OCF₃ en estado líquido mostró una señal muy intensa centrada en 867 cm⁻¹ que fue asignada al estiramiento simétrico C–O–C. Asimismo, se encontraron otras dos señales de alta intensidad localizadas a 576 y 492 cm⁻¹, que fueron asignadas a los modos normales de vibración correspondientes a la deformación antisimétrica del grupo CF₃ y a la deformación O=C–Cl, respectivamente. El modo de estiramiento carbonílico aparece en el espectro Raman como una señal intensa a 1824 cm⁻¹.

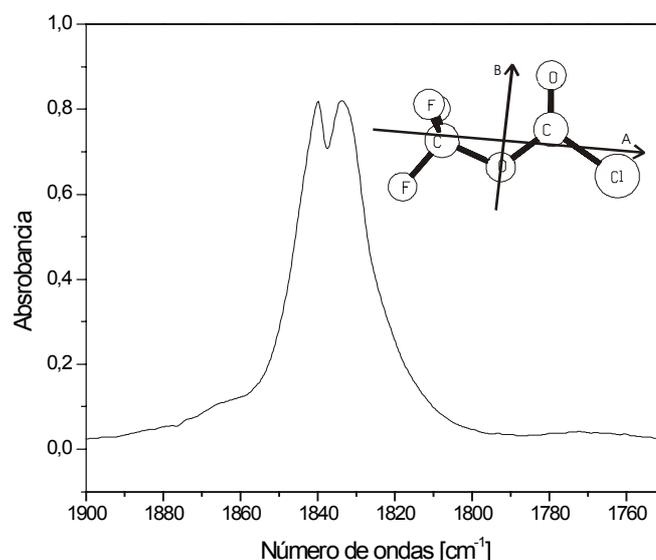


Figura 10.5. Región del estiramiento carbonílico $\nu(\text{C}=\text{O})$ del espectro FTIR de CIC(O)OCF₃ en fase gaseosa. Ejes principales de inercia calculados para el conformero syn CIC(O)OCF₃

10.7 Espectroscopia FTIR de matrices de argón a distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra

Se obtuvieron espectros de matrices de argón aumentando la temperatura del dispositivo de deposición de muestra hasta alcanzar 565 K. Resulta remarcable que para temperaturas superiores a aproximadamente 400 K se observó la aparición de seis nuevas bandas, que aumentan su intensidad a medida que se aumenta la temperatura de deposición. La totalidad de estas bandas observadas en el espectro IR de matriz pudieron asignarse al conformero menos estable, el anti CIC(O)OCF₃. Se analizó la diferencia de los valores de frecuencias observados experimentalmente y las

calculadas según el método B3LYP/6-311G* entre ambos conformeros. Como puede observarse en la Tabla 10.1, se advierte un excelente acuerdo tanto en el sentido del cambio de frecuencias, como en el valor absoluto esperado. Es de recalcar que las bandas observadas experimentalmente y asignadas al conformero menos estable corresponden a las bandas de intensidad media o alta predichas por el cálculo de frecuencias para la forma anti de CIC(O)OCF₃. En la Figura 10.6 se muestra la región comprendida entre 1300 y 1180 cm⁻¹ para los espectros IR de matrices de argón de mezclas CIC(O)OCF₃:Ar depositadas a diferentes temperaturas.

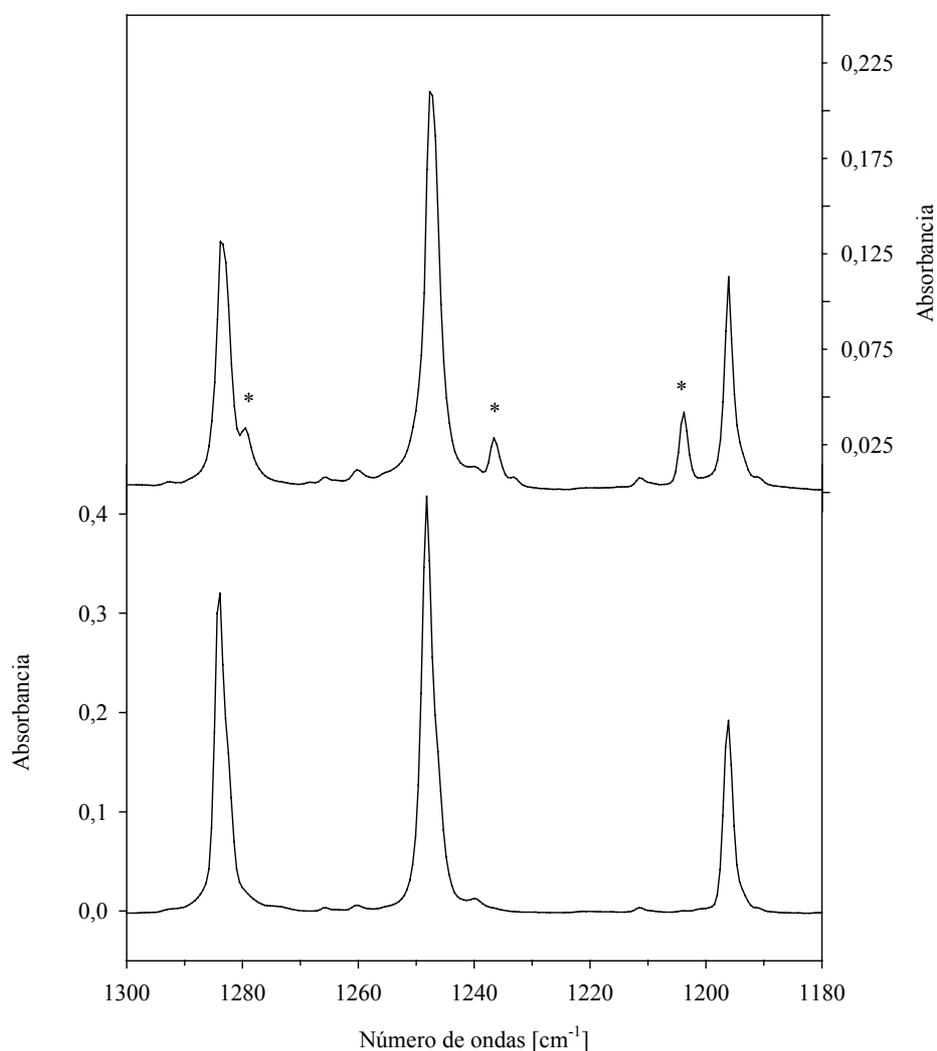


Figura 10.6. Espectro de FTIR de matrices de CIC(O)OCF₃ diluido en argón (relación 1:1000) en la región de los modos estiramientos $\nu(\text{C-F})$ obtenidos para distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra. Arriba: 565 K Abajo: 300 K. Las bandas marcadas con asterisco corresponden a modos de vibración pertenecientes a la forma anti

Como se mencionó anteriormente, los espectros infrarrojos de matrices obtenidos manteniendo el dispositivo de deposición de muestra a temperaturas inferiores a 400 K no mostraron la presencia de ninguna de las bandas asignadas a la forma menos estable. Por tanto, en el rango de temperaturas $298 < T < 400$ K la contribución de la forma anti al equilibrio conformacional de CIC(O)OCF₃ debe ser menor que el límite de detección de la experiencia. Una estimación conservadora coloca este límite por encima de una concentración relativa aproximada del 2 % [17]. A partir de la distribución de Boltzmann, puede estimarse una diferencia de energía libre de Gibbs estándar; $\Delta G^0 = G^0_{\text{anti}} - G^0_{\text{syn}}$, de 3,1 kcal mol⁻¹. Este resultado concuerda cualitativamente con aquellos obtenidos de los cálculos químico cuánticos, con un valor de ΔG^0 cercano a 4 kcal mol⁻¹.

10.8 Estabilidad térmica

La descomposición térmica en fase gaseosa de cloroformatos de alquilo; CIC(O)OR, R= grupos alquilo, para dar el cloruro de alquilo RCl y dióxido de carbono CO₂, ha sido considerada como un ejemplo de reacción que ocurre siguiendo un mecanismo SN_i, caracterizado por ser un mecanismo unimolecular de un solo paso, que involucra un estado de transición cíclico [18]. Así a 240 °C, la constante de velocidad reportada para CIC(O)OCH₃ es de $0,533(22) \times 10^{-5}$ s⁻¹, y este valor disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena carbonada del resto unido al grupo cloroformiato [19]. Sin embargo, muestras gaseosas del derivado perclorado CIC(O)OCCl₃ descomponen siguiendo una cinética de primer orden en el rango de temperaturas entre 260 a 310 °C originando fosgeno; OCCl₂, como único producto de reacción, sin que se detecten CCl₄ ni CO₂, los productos esperados de una reacción del tipo SN_i [20]. Esta diferencia pudo comprenderse sobre la base del estudio de los estados de transición que conectan a los reactivos y productos para estas reacciones. Las propiedades de donante o aceptor de electrones del grupo -R ejercen un efecto importante en la estabilidad del estado de transición, en particular, el estado de transición es más estable cuanto mayor sea la capacidad dadora de electrones del grupo -R. En consonancia con estos resultados, se observó que el CIC(O)OCF₃, muestra una estabilidad térmica muy elevada y aún manteniendo la temperatura del dispositivo de deposición a 565 K, no se observaron productos de descomposición.

10.9 Determinación de la estructura cristalina a bajas temperaturas por difracción de rayos X

Debido a que; en general, los compuestos sencillos que contienen un grupo perfluorometilo –CF₃ o perfluorometoxido –OCF₃ presentan a temperatura ambiente estados de agregación líquido o gaseoso, muy pocas de estas sustancias han podido cristalizarse y por tanto, son muy escasas las estructuras cristalinas que se conocen. A fin de comparar los resultados experimentales que se obtienen para las estructuras en fase cristalina y en fase sólida para este tipo de compuestos, se estudió la estructura cristalina de la molécula CIC(O)CF₃, especie íntimamente relacionada con el CIC(O)OCF₃, y para la cual se conoce además la estructura en fase gaseosa [21]. Asimismo se realizaron cálculos químico cuánticos a fin de comparar el efecto del método de aproximación utilizado en ambos conjuntos de datos (fase gaseosa y cristalina).

10.9.1 Cloruro de trifluoroacetilo, CIC(O)CF₃

El CIC(O)CF₃ cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$, con cuatro moléculas por celda unidad. Las dimensiones de la celda unidad son las siguientes: $a= 5,7258(9)\text{Å}$, $b= 5,7258(9)\text{ Å}$, $c= 14,796(2)\text{ Å}$, $\alpha= \gamma= 90^\circ$ y $\beta= 99,362(12)^\circ$. El modelo molecular obtenido del análisis de difracción de rayos X se representa en la Figura 10.7. Asimismo, en la Figura 10.8 se presenta una vista del empaquetamiento cristalino de CIC(O)CF₃.

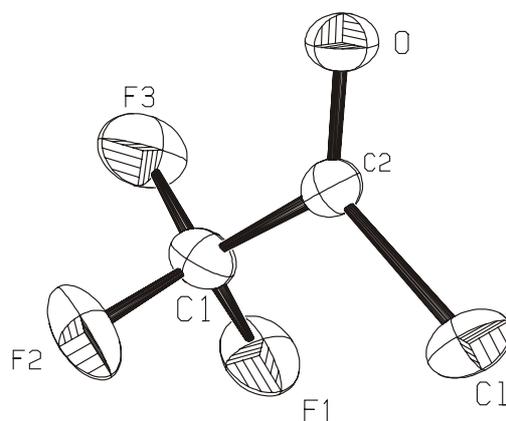


Figura 10.7. Estructura de CIC(O)CF₃ determinada por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

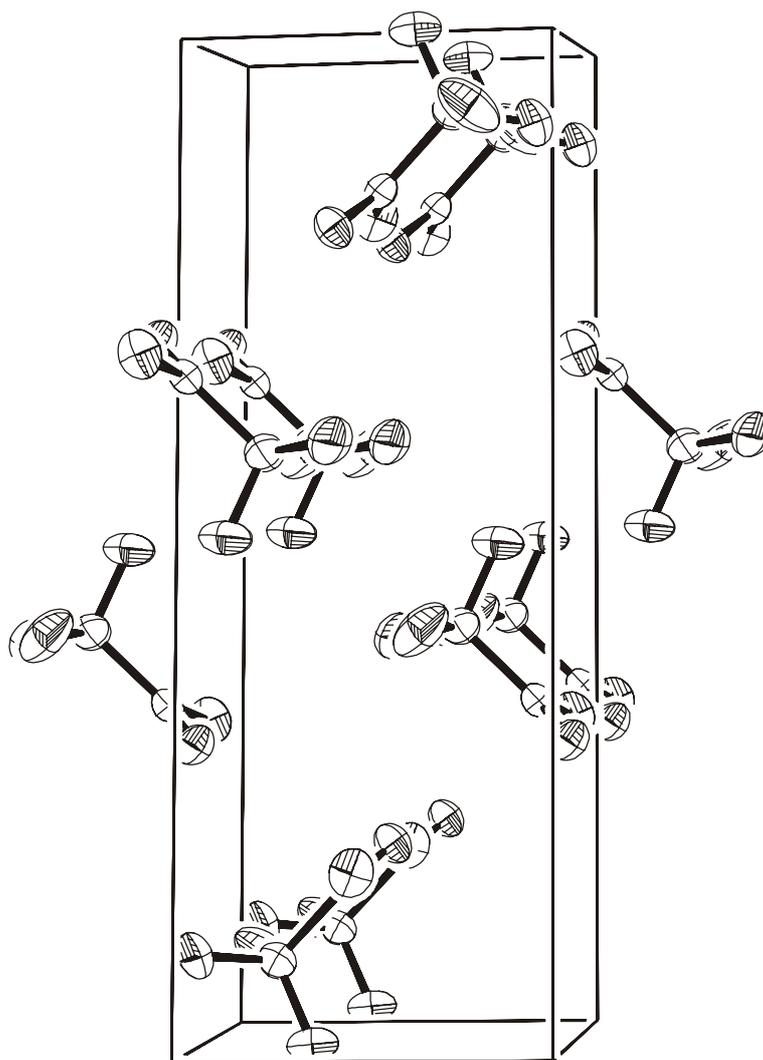


Figura 10.8. Vista del empaquetamiento cristalino de ClC(O)OCF₃ determinado por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

Los resultados obtenidos para los parámetros geométricos de ClC(O)OCF₃ en fase cristalina se resumen en la Tabla 10.2 junto con los datos experimentales reportados de su estructura en fase gaseosa [21] y los valores calculados con diferentes modelos teóricos. Se observó que los parámetros obtenidos para la molécula en fase cristalina son muy similares a los reportados para la molécula en fase gaseosa. Sin embargo, debe mencionarse una diferencia importante respecto a la orientación del grupo CF₃. En efecto, mientras que para el análisis de la curva de distribución radial reportada en la experiencia de difracción de electrones en fase gaseosa se supuso una orientación del tipo eclipsada entre el enlace carbonilo y el grupo CF₃ ($\delta(\text{FC}-\text{C}(\text{O}))=0^\circ$), la molécula en estado cristalino mostró en valor de 15°

para este ángulo. Los resultados teóricos obtenidos para la estructura de la molécula coinciden con la suposición realizada en la determinación de la estructura en fase gaseosa. Por tanto, es probable que este desvío de la planaridad observado en la estructura cristalina se deba a efectos de empaquetamiento. Los restantes parámetros geométricos son reproducidos correctamente por el método de cálculo MP2/6-311G*, mientras que el método B3LYP/6-311G* predice una longitud de enlace C–Cl que resultó 0,04 Å más larga que los valores experimentales.

Tabla 10.2. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) derivados del análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas de CIC(O)CF₃. Se incluyen los valores experimentales provenientes del análisis de difracción de electrones en fase gaseosa y los valores calculados utilizando diferentes niveles de aproximación teórica

	GED ^a	HF/ 6-31G* ^a	B3LYP/ 6-311G*	MP2/ 6-311G*	Rayos X
C–Cl	1,742(4)	1,741	1,782	1,752	1,724
C=O	1,186(4)	1,164	1,177	1,190	1,171
C–C	1,533(6)	1,519	1,555	1,547	1,535
(C–F) _{promedio}	1,329(2)	1,340	1,336	1,330	1,313
Cl–C=O	123,1(7)	123,7	123,8	124,4	124,49
C–C–Cl	110,9(5)	113,5	112,3	112,1	112,85
C–C=O	126,2(8)	122,8	123,9	123,6	122,62
(F–C–C) _{promedio}			111,7	110,0	109,65
(F–C–F) _{promedio}	108,7(2)	109,0	109,0	109,0	108,22
δ(FC–C(O)) ^b		0,0	0,0	0,0	15,0
δ(CIC–CF) ^b		180,0	180,0	180,0	–167,3

^a Referencia [21] ^b En el análisis de la estructura en fase gaseosa se supuso simetría C₃.

10.9.2 Cloroformiato de trifluorometilo, CIC(O)OCF₃

Se obtuvo la estructura cristalina a bajas temperaturas de CIC(O)OCF₃. La sustancia cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial P2₁/n, con un total de 8 moléculas por celda unidad, que mostró las siguientes dimensiones: *a*= 8,917(3)Å, *b*= 8,085(2) Å, *c*= 13,960(4) Å, α= γ= 90° y β= 99,260(7)°. La totalidad de los datos cristalográficos de relevancia se presentan en el Apéndice II. La estructura cristalina presentó dos moléculas de CIC(O)OCF₃ cristalográficamente no equivalentes en la celda unidad, con una estructura de tipo dimérica presentada en la

Figura 10.9. En la Tabla 10.3 se listan los valores para los parámetros geométricos promediados a partir de las dos estructuras. En la Figura 10.10 se muestra una vista del empaquetamiento cristalino. Finalmente, en el Apéndice II se muestran las coordenadas atómicas, los coeficientes de desplazamiento isotrópicos equivalentes y los coeficientes de desplazamientos anisotrópicos obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de CIC(O)OCF₃.

Tabla 10.3. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) derivados de los análisis de difracción de rayos X y de difracción de electrones en fase gaseosa de CIC(O)OCF₃. Se incluyen los valores teóricos provenientes de distintos niveles de aproximación ^a

	GED(r_{α}) ^b		Rayos X ^c	MP2 ^d	B3LYP ^d
C=O	1,185(5)	<i>p</i> 1	1,164(4)	1,186	1,178
(C–O) _{promedio}	1,383(6)	<i>p</i> 2	1,377(4)	1,379	1,380
C2–O1	1,371(6)		1,367(4)	1,367	1,364
C1–O1	1,394(6)		1,386(3)	1,390	1,396
(C–F) _{promedio}	1,322(3)	<i>p</i> 3	1,310(4)	1,320	1,328
C2–Cl	1,726(4)	<i>p</i> 4	1,716(3)	1,735	1,761
O=C–O	126,6(8)	<i>p</i> 5	126,9(3)	127,2	127,6
O=C–Cl	125,6(5)		125,3(2)	125,4	125,0
Cl–C–O1	107,7(7)	<i>p</i> 6	107,8(2)	107,4	107,5
C–C=O	117,6(6)	<i>p</i> 7	116,9(3)	116,5	118,2
(F–C–F) _{promedio}	109,1(5)	<i>p</i> 8	109,1(3)	109,2	109,3
tilt (CF ₃) ^e	4,0(7)	<i>p</i> 9	3,9(5)	3,9	3,8

^a Para la numeración de los átomos ver Figura 10.12. ^b El error máximo puede alcanzar el valor de 3σ .

^c Valor medio de las dos moléculas presentes en la celda unidad, el error máximo puede alcanzar el valor de σ . ^d conjunto de funciones base 6-311G*. ^e Ángulo de tilt entre el eje C₃ del grupo CF₃ y la dirección del enlace O1–C1 apartándose del enlace C=O.

La estructura del dímero corresponde a un arreglo de moléculas de CIC(O)OCF₃ que permite una interacción intermolecular a través del átomo de oxígeno de un grupo C=O y el átomo de carbono carbonílico de la otra molécula, con una distancia de no enlace C=O...C=O de 2,983 Å. Cada sub-unidad corresponde a una especie de estructura plana, con una conformación syn. Los planos de simetría molecular entre ambas sub-unidades en el dímero no son paralelos, como se observa en la

Figura 10.9.

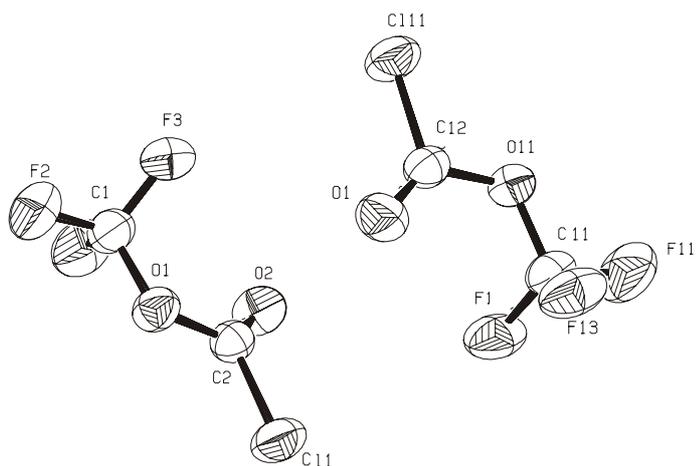


Figura 10.9. Estructura de tipo dimérica determinada por el análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de CIC(O)OCF₃

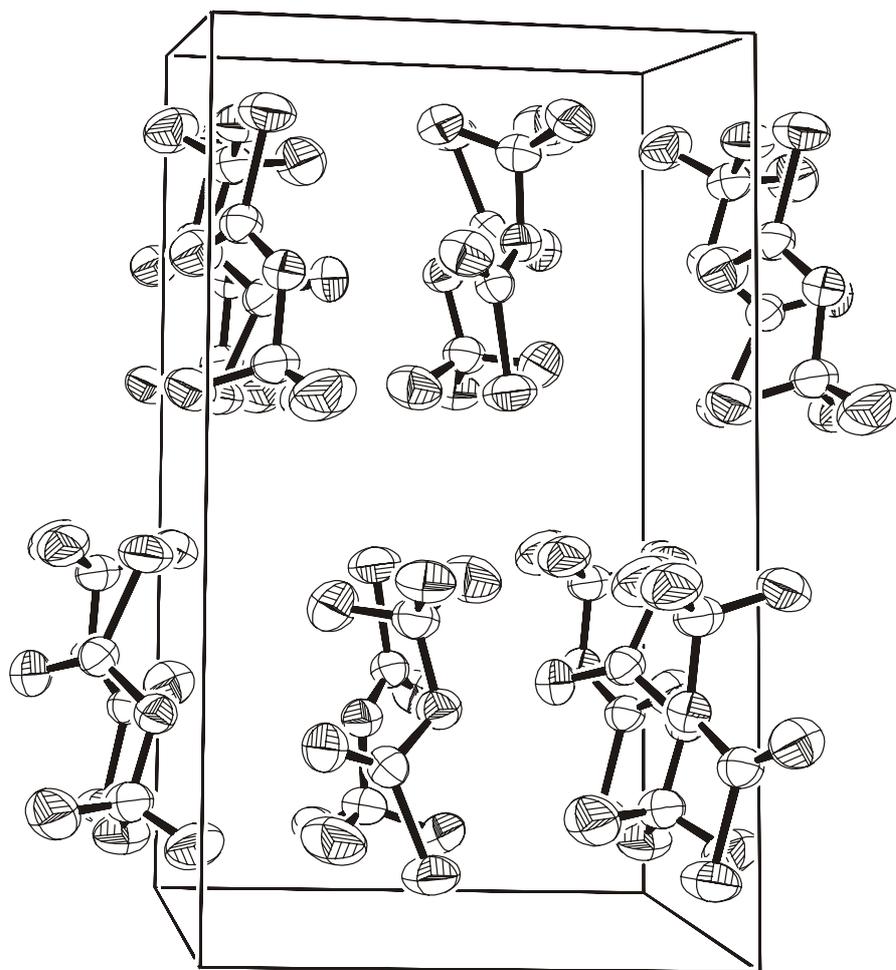


Figura 10.10. Vista del empaquetamiento cristalino de CIC(O)OCF₃ determinado por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

10.10 Determinación de la estructura en fase gaseosa por difracción de electrones

Las intensidades moleculares promediadas obtenidas en la experiencia de difracción de electrones en fase gaseosa, en los rangos de s entre 2 y 18 y entre 8 y 35 Å⁻¹, en intervalos de 0,2 Å, se muestra en la Figura 10.11. La función de distribución radial (RDF) que se obtiene luego de la aplicación de la transformada de Fourier de las intensidades moleculares se muestra en la Figura 10.12.

Se observó que la RDF obtenida experimentalmente es reproducida satisfactoriamente con la sola inclusión de la forma *syn* CIC(O)OCF₃. Pudo derivarse un modelo estructural preeliminar a partir del ajuste por cuadrados mínimos de la curva de intensidades moleculares, con el agregado de las siguientes suposiciones respaldadas en los resultados obtenidos mediante cálculos químico cuánticos: (i) Se asumió una simetría molecular C_s . (ii) El grupo CF₃ se mantuvo fijo adoptando una simetría local C_{3v} . (iii) En el análisis se refinó el valor medio para los enlaces simples C–O, fijando la diferencia $\Delta CO = (C1-O1) - (C2-O1)$ al valor calculado según el método MP2/6-311G*. (iv) Las amplitudes vibracionales fueron refinadas en grupo. Las amplitudes que mostraron correlaciones importantes con los parámetros geométricos y/o que fueron pobremente determinadas en el patrón de intensidades moleculares fueron mantenidas fijas a los valores calculados.

Con las anteriores suposiciones se refinaron simultáneamente 9 parámetros geométricos ($p1$ - $p9$) y 10 amplitudes vibracionales ($l1$ - $l10$). Los coeficientes de correlación siguientes mostraron valores superiores a $|0,6|$: $p2/p3 = -0,72$, $p3/p8 = 0,84$, $p2/l1 = -0,84$, $p5/l6 = -0,72$ y $l5/l6 = 0,83$. Los resultados experimentales obtenidos para las distancias interatómicas y amplitudes vibracionales se muestran en la Tabla 10.4, juntamente con los correspondientes valores teóricos calculados al nivel MP2/6-311G*.

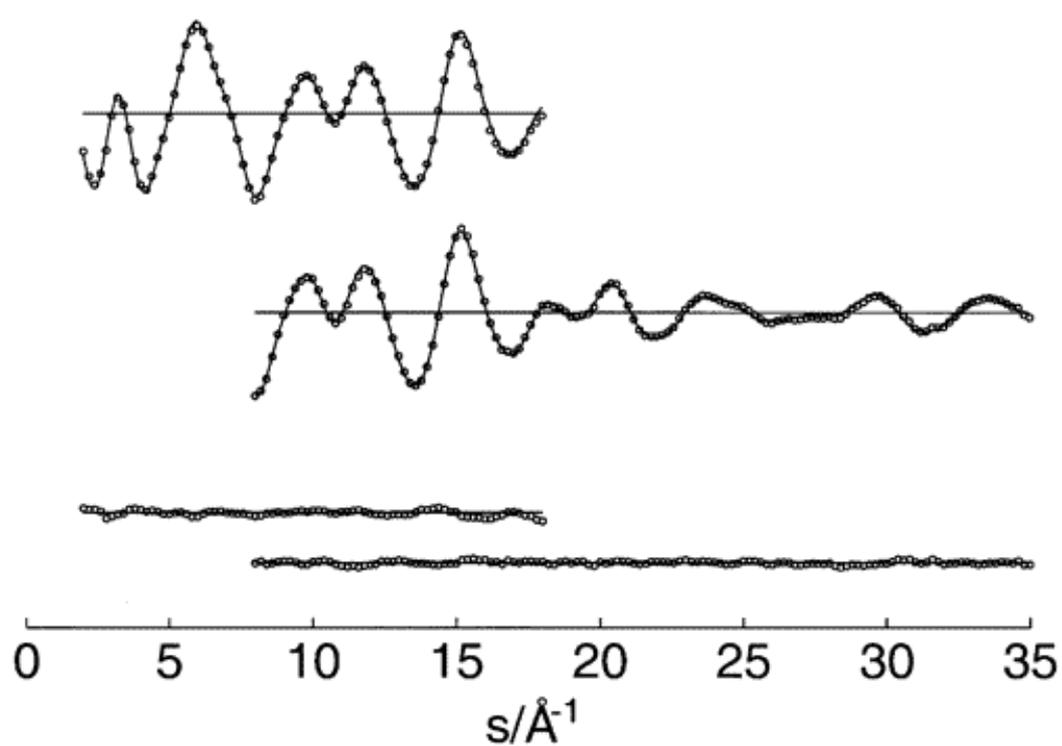


Figura 10.11. Intensidades de difracción moleculares experimentales (···), teóricas (—) y curva diferencia para CIC(O)OCF₃. Las distancias al plato fotográfico son 25 y 50 cm para las gráficas superior e inferior, respectivamente.

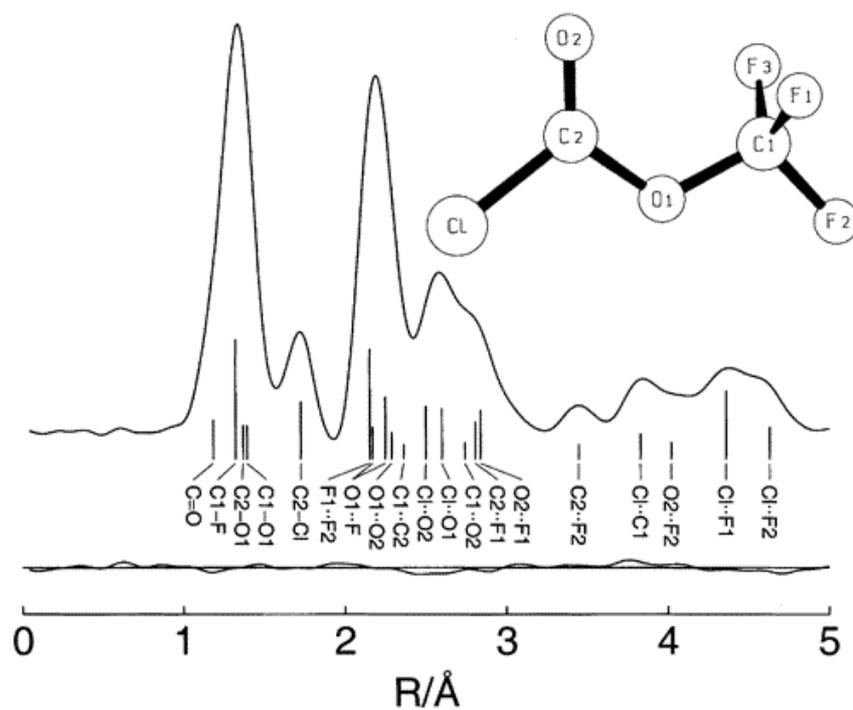


Figura 10.12. Función de distribución radial experimental y curva diferencia para la estructura syn CIC(O)OCF₃. Las distancias interatómicas se indican con barras verticales

Tabla 10.4. Distancias interatómicas y amplitudes vibracionales experimentales y calculadas para CIC(O)OCF₃ en fase gaseosa

	Distancia	Amplitud (GED) ^b		Amplitud (MP2)	$\Delta r = r_{\alpha} - r_a$
C=O	1,18	0,036 ^c		0,036	0,0011
(C-F) _{promedio}	1,32	0,047(4)	/1	0,044	0,0014
C-O	1,37-1,39	0,047 ^c		0,047	0,0016
F1...F2	2,15	0,052(5)	/2	0,048	0,0013
C-Cl	1,73	0,055(3)	/3	0,055	0,0035
O1...F	2,17-2,25	0,058 ^c		0,058	0,0037
O1...O2	2,29	0,052 ^c		0,052	0,0040
C1...C2	2,36	0,069(10)	/4	0,061	0,0031
Cl...O2	2,50	0,066(15)	/5	0,059	0,0043
Cl...O1	2,60	0,056(12)	/6	0,055	0,0048
C1...O2	2,74	0,088 ^c		0,088	-0,0037
C2...F1	2,81	0,091(15)	/7	0,110	0,0040
O2...F1	2,84	0,192(36)	/8	0,164	-0,0039
C2...F2	3,45	0,069(10)	/4	0,061	0,0118
Cl...C1	3,83	0,069(10)	/4	0,063	0,0178
O2...F2	4,02	0,095(16)	/9	0,082	0,0078
Cl...F2	4,36	0,134(13)	/10	0,137	0,0225
Cl...F1	4,63	0,095(16)	/9	0,082	0,0286

^a Distancias en Å. Para la numeración de los átomos ver Figura 10.12. ^b El error máximo puede alcanzar el valor de 3σ . ^c Sin refinar.

El ángulo de tilt del grupo CF₃ se define como el ángulo formado por el eje C₃ del grupo CF₃ y la dirección del enlace O1-C1, y puede calcularse a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Tilt (CF}_3\text{)} = \frac{2}{3} [\alpha(\text{F1-C1-O1}) - \alpha(\text{F2-C1-O1})]$$

La orientación del grupo CF₃ respecto al enlace O1-C2 mostró ser de tipo alternada, con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{CO-CF}_2) = 180^\circ$. Según los resultados teóricos (B3LYP/6-311G*), la altura de la barrera potencial que separa a conformaciones alternadas equivalentes tiene un valor de 3,4 kcal mol⁻¹.

Los parámetros geométricos de CIC(O)OCF₃ en fase gaseosa se muestran en la Tabla 10.4, junto con los correspondientes valores encontrados en el análisis de la

estructura cristalina y los calculados utilizando los niveles de aproximación B3LYP y MP2 y el conjunto de funciones base 6-311G*.

10.11 Análisis de NBO

Las propiedades estructurales y conformacionales encontradas concuerdan con aquellas reportadas previamente para moléculas similares, como el análogo clorotioformiato CIC(O)SCF₃ y la especie perfluorada FC(O)OCF₃ [2]. En la Figura 10.13 se muestran las curvas de energía potencial para la variación del ángulo diedro calculadas al nivel B3LYP/6-311G* para las especies mencionadas.

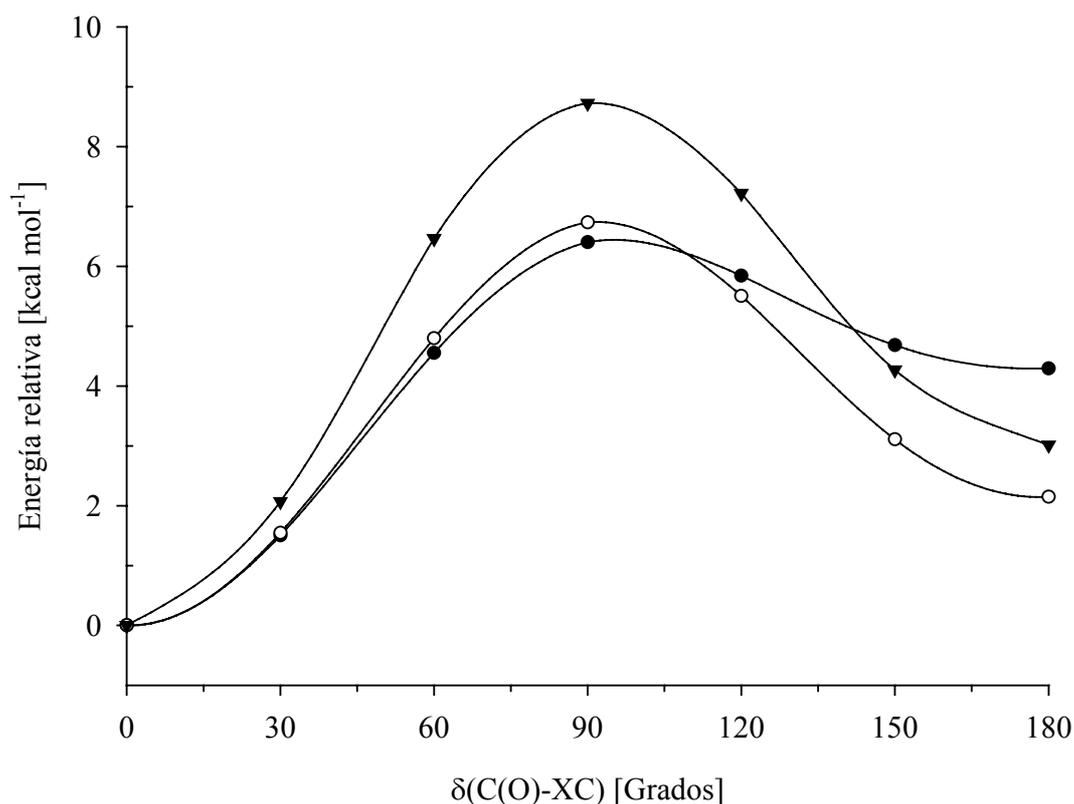


Figura 10.13. Curvas de energía potencial para las especies CIC(O)XCF₃, X= O (—○—), S (—▼—) y FC(O)OCF₃ (—●—) en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{C}(\text{O})\text{-XC})$ calculadas con la aproximación B3LYP/6-311G*

Mientras la altura de la barrera en el estado de transición ($\delta(\text{C}(\text{O})-\text{XC})=90^\circ$) es similar para las especies CIC(O)OCF₃ y FC(O)OCF₃, aumenta considerablemente para el CIC(O)SCF₃. Es un hecho conocido la mayor altura de las barreras de rotación alrededor de enlaces que involucran átomos de azufre, respecto a compuestos similares conteniendo átomos de oxígeno.

En un trabajo previo, se reportó un análisis utilizando el método de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO) tendiente a la racionalización de la preferencia conformacional del compuesto FC(O)OCF₃ [2]. Mediante la evaluación de las energías de interacción donante→ aceptor con mayor relevancia conformacional se logró dar una explicación cualitativa de la diferencia energética de la conformación syn en FC(O)OCF₃. Se realizaron cálculos químico cuánticos de análisis poblacional NBO al nivel B3LYP/6-311G* para la especie CIC(O)OCF₃ y los compuestos relacionados FC(O)OCF₃ y CIC(O)SCF₃. Las interacciones evaluadas fueron las del tipo hiperconjugativas $\text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C=O}}^*$ y $\text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C-F/Cl}}^*$, y la interacción de resonancia $\text{lp}\pi_{\text{O/S}} \rightarrow \pi_{\text{C=O}}^*$. En la Tabla 10.5 se muestran las energías de interacción seleccionadas para el análisis de preferencia conformacional. Cabe mencionar que cuanto mayor sea la energía de interacción electrónica donante→ aceptor (valores con signo positivo) que presente un conformero, más estable se espera que sea dicho conformero (es decir más negativa será su energía electrónica total).

Tabla 10.5. Energías de interacción (kcal mol⁻¹) relevantes para las conformaciones syn y anti de FC(O)OCF₃, CIC(O)OCF₃ y CIC(O)SCF₃, calculadas mediante la aproximación B3LYP/6-311G*

	FC(O)OCF ₃		CIC(O)OCF ₃		CIC(O)SCF ₃	
	syn	anti	syn	anti	syn	anti
$\text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C=O}}^*$	7,07	1,06	7,08	2,14	4,31	
$\text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C-F/Cl}}^*$	3,34	7,31	0,97	9,58		4,94
$\text{lp}\pi_{\text{O/S}} \rightarrow \pi_{\text{C=O}}^*$	39,97	38,33	40,40	36,56	31,24	28,24
$\Delta\text{Anomérico}^a$	-2,04		+3,67		+0,63	
$\Delta\text{Mesomérico}^b$	-1,64		-3,84		-3,00	
ΔTotal^c	-3,68		-0,17		-2,37	
ΔE^0	2,00		3,98		3,01	

$$^a \Delta\text{Anomérico} = (\text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C-F/Cl}}^* + \text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C=O}}^*)_{\text{anti}} - (\text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C-F/Cl}}^* + \text{lp}\sigma_{\text{O/S}} \rightarrow \sigma_{\text{C=O}}^*)_{\text{syn}}$$

$$^b (\text{lp}\pi_{\text{O/S}} \rightarrow \pi_{\text{C=O}}^*)_{\text{anti}} - (\text{lp}\pi_{\text{O/S}} \rightarrow \pi_{\text{C=O}}^*)_{\text{syn}}. \Delta\text{Total}^c = \Delta\text{Anomérico} + \Delta\text{Mesomérico}.$$

A diferencia de lo reportado para FC(O)OCF₃ [2], las interacciones del tipo anomérico presentes en el CIC(O)OCF₃ favorecen la estabilización de la forma anti respecto de la syn. Tal como se espera a partir de la orientación espacial de los orbitales de las formas syn y anti existe una diferencia marcada entre las interacciones anoméricas seleccionadas para ambas moléculas. Sin embargo, deben intervenir otros factores, ya que teniendo en cuenta las interacciones analizadas, el cambio del halógeno produciría una inversión en la preferencia conformacional. Los valores de energía de interacción evaluados para CIC(O)SCF₃ son sensiblemente inferiores a los encontrados para los derivados formiatos, debido a la mayor distancia de enlace S–C comparada con la distancia de enlace O–C y a la menor superposición entre orbitales pares libres del azufre (con altas contribuciones provenientes de orbitales atómicos 3p) con los orbitales que actúan como aceptores. La forma syn CIC(O)SCF₃ se encuentra favorecida por efectos mesoméricos.

Debe recalcar la importancia de efectos mesoméricos, o interacciones resonantes, las cuales favorecen a la forma syn en todos los casos evaluados. No obstante, la ausencia de correlación encontrada entre los valores de energía electrónica y la suma de las energías de interacción evaluadas pone de manifiesto la importancia de efectos del tipo estéricos en las propiedades conformacionales de estos compuestos.

10.12 Conclusiones

El cloroformiato de trifluorometilo; CIC(O)OCF₃, mostró poseer una clara preferencia conformacional por la forma syn, siendo éste el único conformero que pudo observarse a temperatura ambiente. Las propiedades estructurales fueron extensamente estudiadas tanto en fase gaseosa como cristalina. A partir de un exhaustivo estudio del espectro vibracional, y la utilización de la técnica de infrarrojo de matrices depositadas a diferentes temperaturas, fue posible caracterizar la presencia de la forma menos estable anti, presente en el equilibrio conformacional a temperaturas superiores a 400 K, con un valor estimado de $\Delta G^0 = 3,1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

10.13 Referencias

- [1] Gobbato, K. I.; Mack, H.-G.; Oberhammer, H.; Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Willner, H., Structures and Conformations of CF₃SC(O)F and CF₃SC(O)Cl: Gas-Phase Electron Diffraction, Vibrational Analysis, and Theoretical Calculations. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, (11), 2173-2177.
- [2] Hermann, A.; Trautner, F.; Gholivand, K.; von Ahsen, S.; Varetto, E. L.; Della Védova, C. O.; Willner, H.; Oberhammer, H., Structures and Conformations of Trifluoromethyl Fluoroformate and Perfluorodimethyl Carbonate. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, (16), 3979-3985.
- [3] Chen, L.; Kutsuna, S.; Nohara, K.; Takeuchi, K.; Ibusuki, T., Kinetics and mechanisms for the reactions of CF₃OCH₃ and CF₃OC(O)H with OH radicals using an environmental reaction chamber. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, (48), 10854-10859.
- [4] Christensen, L. K.; Wallington, T. J.; Guschin, A.; Hurley, M. D., Atmospheric Degradation Mechanism of CF₃OCH₃. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, (21), 4202-4208.
- [5] Wallington, T. J.; Schneider, W. F.; Sehested, J.; Bilde, M.; Platz, J.; Nielsen, O. J.; Christensen, L. K.; Molina, M. J.; Molina, L. T.; Wooldridge, P. W., Atmospheric Chemistry of HFE-7100 (C₄F₉OCH₃): Reaction with OH Radicals, UV Spectra and Kinetic Data for C₄F₉OCH₂· and C₄F₉OCH₂O₂· Radicals, and the Atmospheric Fate of C₄F₉OCH₂O· Radicals. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, (44), 8264-8274.
- [6] Good, D. A.; Kamboures, M.; Santiago, R.; Francisco, J. S., Atmospheric Oxidation of Fluorinated Ethers, E143a (CF₃OCH₃), E134 (CHF₂OCHF₂), and E125 (CHF₂OCF₃). *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, (46), 9230-9240.
- [7] Aymonino, P. J., Trifluoromethyl Fluoroformate. *Chem. Commun.* **1965**, 12, 241-241.
- [8] Varetto, E. L.; Aymonino, P. J., The IR spectra of perfluoromethyl perfluoroacetate and perfluoromethyl carbonate. *J. Mol. Struct.* **1971**, 7, (1-2), 155-171.
- [9] Young, D. E.; Anderson, L. R.; Gould, D. E.; Fox, W. B., Perfluoroalkyl chloroformates and chlorosulfates. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 9, 723-726.

- [10] Schack, C. J.; Maya, W., Chloroxyperfluoroalkanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, (11), 2902-2907.
- [11] Gould, D. E.; Anderson, L. R.; Fox, W. B., U.S. Patent 3,769,312. *Chem. Abstr.* **1973**, 72, 54743.
- [12] Gould, D. E.; Anderson, L. R.; Young, D. E.; Fox, W. B., Trifluoromethyl Hypochlorite. *Chem. Commun.* **1968**, 1564-1564.
- [13] Argüello, G. A.; Willner, H.; Malanca, F. E., Reaction of CF₃ radicals with CO and O₂. Isolation of bis(trifluoromethyl)peroxydicarbonate, CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃, and identification of bis(trifluoromethyl)trioxydicarbonate, CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, (6), 1195-1199.
- [14] Katon, J. E.; Griffin, M. G., Vibrational spectra and structure of methyl chloroformate and methyl chloroformate-d₃. *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, (11), 5868-5876.
- [15] Nyquist, R. A., The vibrational spectra of methyl and 3-propynyl chloroformate. *Spectrochim. Acta* **1972**, 28A, 285-293.
- [16] Kagarise, R. E., Relation between the Electronegativities of Adjacent Substituents and the Stretching Frequency of the Carbonyl Group. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, (5), 1377-1379.
- [17] Aubke, F.; Casper, B.; Müller, H. S. P.; Oberhammer, H.; Willner, H., Vibrational spectra and gas phase structures of fluorine fluorosulfate (FOSO₂F) and chlorine fluorosulfate (ClOSO₂F). *J. Mol. Struct.* **1995**, 346, 111-120.
- [18] Kice, J. L.; Bartsch, R. A.; Dankleff, M. A.; Schwartz, S. L., Mechanisms of S_Ni Reactions. The Decomposition of Alkyl Thiocarbonates. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, (8), 1734-1739.
- [19] Lewis, E. S.; Herndon, W. C., The Decomposition of Gaseous Chloroformates. I. The Rates of Simple Alkyl Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, (8), 1955-1958.
- [20] Ramsperger, H. C.; Waddington, G., The Kinetics of the Thermal Decomposition of Trichloromethyl Chloroformate. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, (1), 214-220.
- [21] Gobbato, K. I.; Leibold, C.; Centeno, S.; Della Védova, C. O.; Mack, H.-G.; Oberhammer, H., Gas phase structures of trifluoroacetyl chloride, CF₃C(O)Cl,

and chlorodifluoroacetyl chloride, $CF_2CIC(O)Cl$. *J. Mol. Struct.* **1996**, 380, (1-2), 55-61.