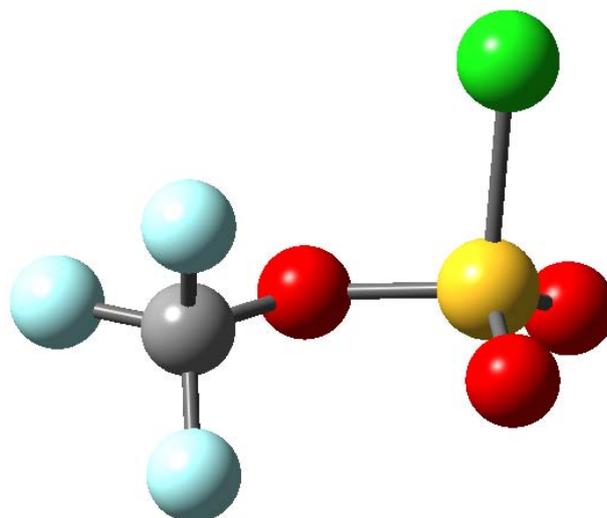


**11. CLOROSULFONATO DE TRIFLUOROMETILO,
CF₃OSO₂Cl**



11.1 Motivación

Dentro de las familias de compuestos covalentes sencillos que contienen átomos de azufre, el estudio estructural de sulfonatos, especies de fórmula general XOSO₂Y, significa tanto un desafío experimental como teórico. Dado el escaso número de estudios realizados hasta el momento se puede decir que aun no se ha logrado una sistematización de las características tanto estructurales como del comportamiento conformacional de este tipo de moléculas. En el marco de la presente tesis de doctorado, se encaró el estudio tanto experimental como teórico de las características estructurales y espectroscópicas de una molécula perteneciente a esta familia química, el clorosulfonato de trifluorometilo, CF₃OSO₂Cl. En esta especie el átomo de azufre se encuentra tetracoordinado, con un estado de oxidación formal igual a +6, sin la presencia de pares libres.

11.2 Introducción

Para compuestos del tipo XOSO₂Y, y tomando en consideración factores estéricos entre los grupos X e Y, se espera que las formas estables posean conformaciones del tipo anti ($\delta(\text{XO}-\text{SY}) = 180^\circ$) o gauche ($\delta(\text{XO}-\text{SY}) = 60^\circ$), en las cuales el simple enlace X-O está en posición anti o alternada respecto al simple enlace S-Y, respectivamente. Sin embargo, una conformación del tipo eclipsada, con orientación syn ($\delta(\text{XO}-\text{SY}) = 0^\circ$) no puede ser excluida *a priori*. Las proyecciones de Newman a lo largo del enlace O-S para estas conformaciones se muestran en la Figura 11.1.

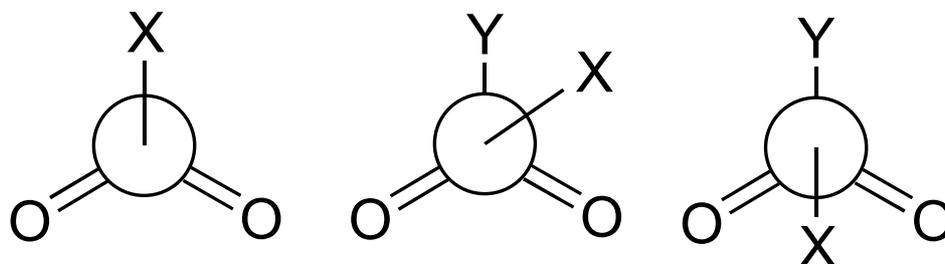


Figura 11.1. Proyecciones de Newman a lo largo del enlace O-S de las formas syn (izquierda), gauche (centro) y anti (derecha) para compuestos XOSO₂Y

Todas estas posibilidades han sido reportadas en la literatura como conformaciones estables de compuestos XOSO₂Y. Debido a la falta de acuerdo acerca de la preferencia conformacional de este tipo de compuestos, conviene en este punto realizar un análisis exhaustivo de los trabajos que se encuentran reportados en la literatura. Un estudio de difracción de electrones en fase gaseosa de clorosulfonato de metilo, CH₃OSO₂Cl, dio como resultado una mezcla de composición aproximada del 89(8) % para la forma gauche y el resto para la forma anti [1]. Por otro lado, el espectro de microondas del compuesto sustituido con flúor, fluorosulfonato de metilo, CH₃OSO₂F, fue interpretado en términos de la presencia de solamente la estructura anti, con simetría molecular C_s [2]. Los espectros Raman e IR de HOSO₂F en los estados sólido, líquido y gaseoso fueron interpretados y sus bandas asignadas por varios autores suponiendo una simetría molecular C_s, adquiriendo el enlace H–O una orientación ya sea anti [3, 4] o syn [5] con respecto al enlace S–F. La estructura en fase gaseosa del ácido triflico, HOSO₂CF₃ (ácido trifluoro metano sulfénico) fue estudiada mediante difracción de electrones, suponiendo la adopción de una conformación anti [6]. En contraste, la estructura cristalina del ácido hemi hidratado 2HOSO₂CF₃·H₂O resultó en una conformación gauche del enlace O–H respecto al enlace S–C [7]. Los resultados obtenidos mediante cálculos químico cuánticos concuerdan con una estructura del tipo gauche [8].

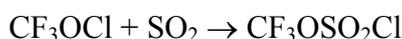
Recientemente se reportó un estudio experimental de la conformación en fase gaseosa del compuesto trifluorometilsulfonato de metilo, CH₃OSO₂CF₃, utilizando el método de difracción de electrones. El análisis reveló la presencia de un solo conformero a temperatura ambiente, con un ángulo diedro δ(CO–SC= 89(7)°), correspondiente a la forma gauche. La curva de energía potencial calculada al nivel B3LYP/6-31G* concordó con este resultado y predijo además la existencia de una única estructura estable [9]. De forma similar, para las especies fluorosulfonato de flúor y cloro, FOSO₂F y ClOSO₂F, respectivamente, el análisis de las funciones radiales de distribución obtenidas mediante difracción de electrones muestran la sola presencia del conformero gauche, con un valor de ángulo diedro δ(XO–SF) de aproximadamente 70 grados [10]. Para ambas sustancias, la curva de energía potencial obtenida para la variación del ángulo diedro δ(XO–SF) al nivel HF/6-31G* muestran la presencia un mínimo muy pronunciado para valores de ángulos diedro cercanos a los obtenidos experimentalmente, con el agregado de un segundo mínimo, situado a

mayores energías y que correspondería a la forma anti (2,4 kcal mol⁻¹ y 1,9 kcal mol⁻¹ para X= F y Cl, respectivamente). Los resultados obtenidos mediante la técnica de IR de las sustancias depositadas como matrices diluidas en gases nobles a temperaturas criogénicas, utilizando la técnica de deposición a diferentes temperaturas, concuerdan con la presencia de sólo un conformero a temperatura ambiente para ambas sustancias.

Un miembro sencillo de la familia de los sulfonatos cuyas propiedades estructurales no han sido estudiadas es CF₃OSO₂Cl. Esta sustancia fue sintetizada por primera vez en el año 1969 por el grupo de trabajo de la *Allied Chemical Corporation*, mediante la utilización del -por entonces recientemente descubierto- hipoclorito de perfluorometilo (CF₃OCl) y dióxido de azufre (SO₂) [11]. Los autores describieron la síntesis del compuesto, algunas de sus propiedades fisicoquímicas y su caracterización mediante análisis fundamental, espectros de ¹⁹F RMN e infrarrojo. No se encontraron posteriores estudios acerca de esta molécula. En el presente caso, la misma fue elegida debido a que representa un sulfonato con sustituentes X e Y relativamente sencillos y guarda similitud con la especie ClC(O)OCF₃, estudiada en el capítulo precedente de la presente tesis de doctorado.

11.3 Experimental

El clorosulfonato de trifluorometilo, CF₃OSO₂Cl, se sintetizó de acuerdo al método reportado por Young y colaboradores [11], mediante reacción de CF₃OCl con exceso de SO₂ (98,5 % Linde, Munich, Alemania) a altas presiones. La reacción global que da cuenta del proceso de síntesis puede escribirse como:



Cabe mencionar que una reacción similar fue reportada para la obtención del derivado perfluorado CF₃OSO₂F, mediante la reacción de CF₃OF y SO₂ [12].

Se utilizaron técnicas convencionales de vacío para condensar los reactivos en un recipiente cilíndrico de acero de 60 cm³ de capacidad. La mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura de aproximadamente -20°C durante 10 horas (toda una noche). Después de transcurrido este tiempo, los productos de reacción se separaron por destilación fraccionada mediante el método “trampa a trampa”, pasando la mezcla a través de trampas mantenidas a -110, -140 y -196 °C. La fracción obtenida a -110

°C fue redestilada varias veces hasta que se obtuvo el compuesto espectroscópicamente puro. El rendimiento global de la reacción fue de aproximadamente 60 %.

El reactivo hipoclorito de trifluorometilo; CF₃OCl, fue sintetizado por reacción del 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 [13]. 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 deseado se obtuvo en la segunda trampa.

11.4 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Se midió el espectro de ¹⁹F RMN a -70 °C de la muestra pura contenida en un tubo de 4 mm de diámetro externo, utilizando la técnica de la referencia externa. El espectro mostró una única señal localizada a -56,0 ppm que se caracterizó como un singlete. El valor reportado en literatura es sensiblemente diferente: -60,4 ppm. Con el fin de eliminar sospechas acerca de la naturaleza y/o pureza del compuesto sintetizado, se midió el espectro de ¹³C RMN de la misma muestra. Este espectro no había sido reportado con anterioridad para CF₃OSO₂Cl. Se obtuvo una única señal a 118,5 ppm que resultó ser un cuarteto con una constante de acoplamiento ¹J_{CF} de 272,5 Hz, que es idéntica a la obtenida en el espectro de ¹⁹F a partir de las señales debidas a los satélites de ¹³C. Estos valores mostraron acuerdo con los reportados para otros compuestos del tipo trifluorometóxidos, CF₃O- [14], en particular con aquellos obtenidos para el espectro de ¹³C RMN de ClC(O)OCF₃ (118,6 ppm, ¹J_{CF}= 270,6 Hz) mostrado en otro capítulo de esta tesis de doctorado.

11.5 Análisis teórico del espacio conformacional

Se obtuvo la curva de energía potencial alrededor del enlace simple O-S realizando optimizaciones de la geometría a medida que el ángulo diedro δ(CO-SCl) se varió en pasos de 20°. Se utilizó el nivel de aproximación B3LYP/6-311G*. La curva obtenida se muestra en la Figura 11.2.

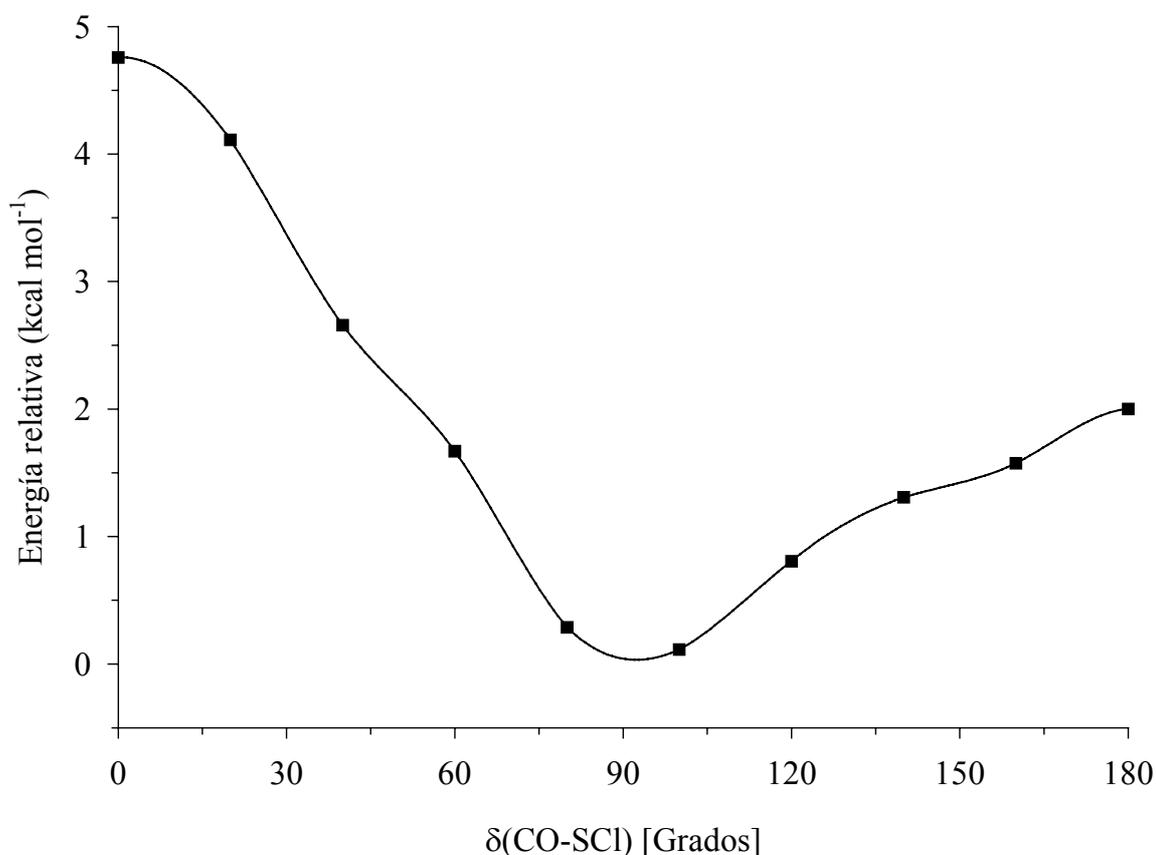


Figura 11.2. Curva de energía potencial de CF₃OSO₂Cl en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CO-S-Cl})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-311G*

La curva de energía potencial calculada resultó simétrica, por lo que ambos átomos de oxígeno unidos al azufre son equivalentes. De acuerdo con estos cálculos existe un solo isómero rotacional para la variación del ángulo diedro alrededor del enlace simple O-S de CF₃OSO₂Cl, caracterizado por un ángulo diedro $\delta(\text{CO-S-Cl})$ cercano a 90°, adoptando una conformación de tipo gauche. Para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-S-Cl})$ de 50 y 160 grados, se observó la presencia de hombros en la curva de energía potencial, similares a los reportados para CH₃OSO₂CF₃ [9], que no resultaron, no obstante, mínimos (Nimag= 0) ni estados de transición (Nimag= 1). Los máximos de la curva de energía potencial se observan para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-S-Cl})= 0^\circ$ y $\delta(\text{CO-S-Cl})= 180^\circ$. El primero de estos máximos corresponde a una estructura para la cual los enlaces simples C-O y S-Cl están eclipsados, mientras que en el segundo máximo se observa una orientación del tipo alternada entre los grupos

CF₃ y SO₂. Se calcularon los correspondientes estados de transición (Nimag= 1), con valores de barreras de energía de rotación interna de 4,52 kcal mol⁻¹ y 2,00 kcal mol⁻¹ para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-SO})= 0^\circ$ y $\delta(\text{CO-SO})= 180^\circ$, respectivamente.

11.6 Estudio Vibracional

Aunque el espectro infrarrojo de la especie CF₃OSO₂Cl en fase gaseosa fue reportado en los trabajos de síntesis del compuesto, el mismo sólo se utilizó como un criterio de pureza de la muestra, sin que exista un análisis, ni asignación de las bandas observadas. Por tanto se midió el espectro IR de la sustancia en fase gaseosa en el rango de 4000 a 400 cm⁻¹ y el espectro Raman de la sustancia en estado líquido, los cuales se muestran en la Figura 11.3.

También se midió el espectro de IR de la sustancia aislada y diluida en una matriz de argón (relación CF₃OSO₂Cl:Ar de 1:1000) a temperaturas criogénicas (aproximadamente 15 K). Se calcularon los modos normales de vibración utilizando el método de cálculo B3LYP/6-311+G(3df). En la Figura 11.4 se muestra el espectro infrarrojo del CF₃OSO₂Cl en una matriz de argón y el correspondiente espectro infrarrojo obtenido de una simulación de los valores de frecuencias e intensidades predichos por el cálculo teórico.

Los $3N-6= 21$ modos normales de vibración del conformero estable gauche del CF₃OSO₂Cl, perteneciente al grupo puntual de simetría C₁, son activos tanto en el espectro infrarrojo como en el espectro Raman. En la Tabla 11.1 se muestran los valores experimentales y calculados, y la asignación propuesta para las bandas observadas en los espectros vibracionales de CF₃OSO₂Cl.

La asignación tentativa de las bandas fue realizada mediante la comparación del espectro calculado y el experimental y la animación de los vectores de desplazamiento de los modos normales de vibración que se obtuvieron del cálculo teórico vibracional. También se compararon y estudiaron espectros IR reportados para moléculas similares, especialmente el derivado perfluorado fluorosulfonato de trifluorometilo CF₃OSO₂F [12].

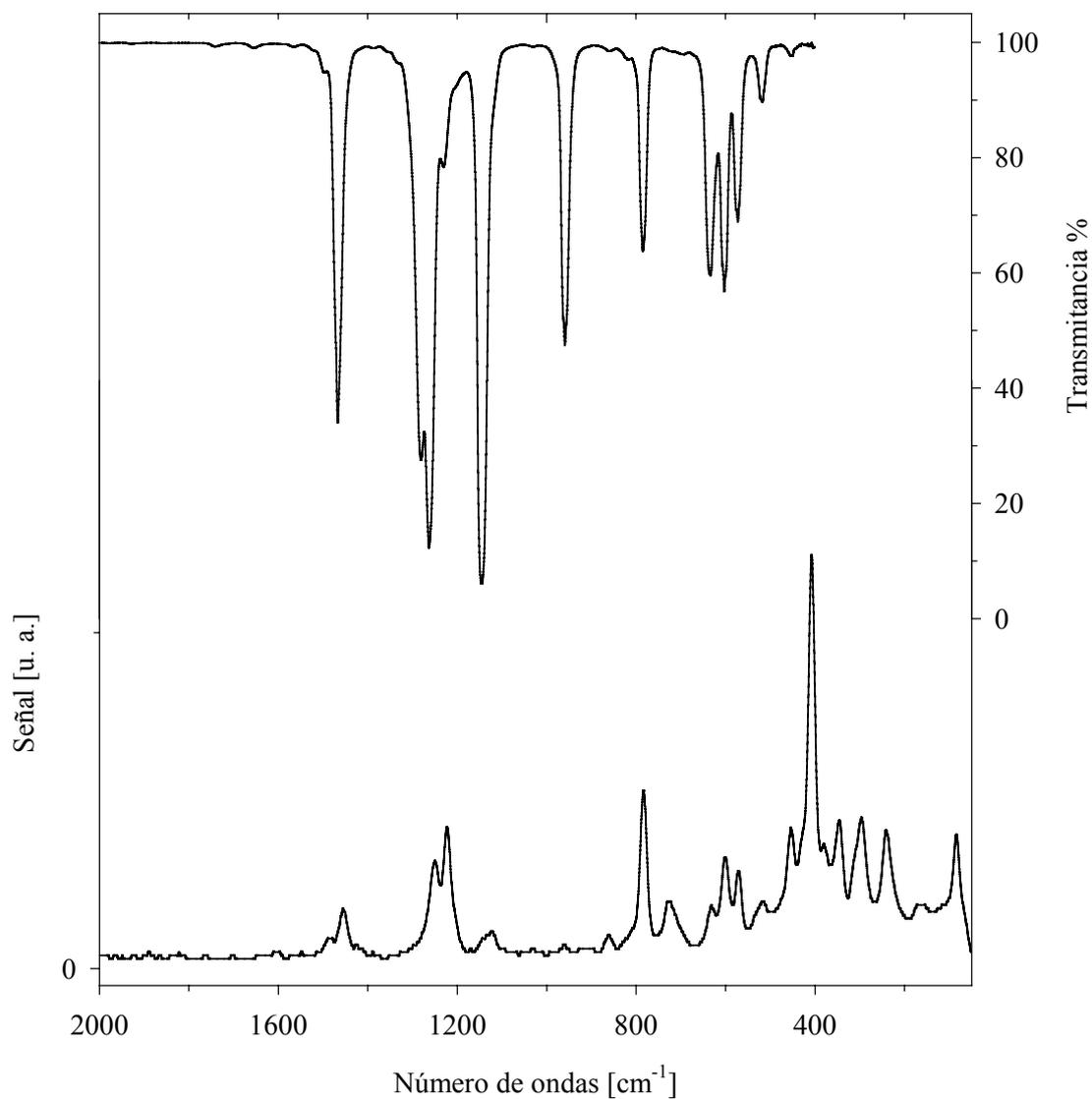


Figura 11.3. Espectros vibracionales de CF₃OSO₂Cl. Trazo superior: espectro FTIR del gas, contenido en una celda de 20 cm de longitud, con ventanas de silicio, presión 1,3 mbar y 1 cm⁻¹ de resolución. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido a temperatura ambiente contenido en un tubo de vidrio 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

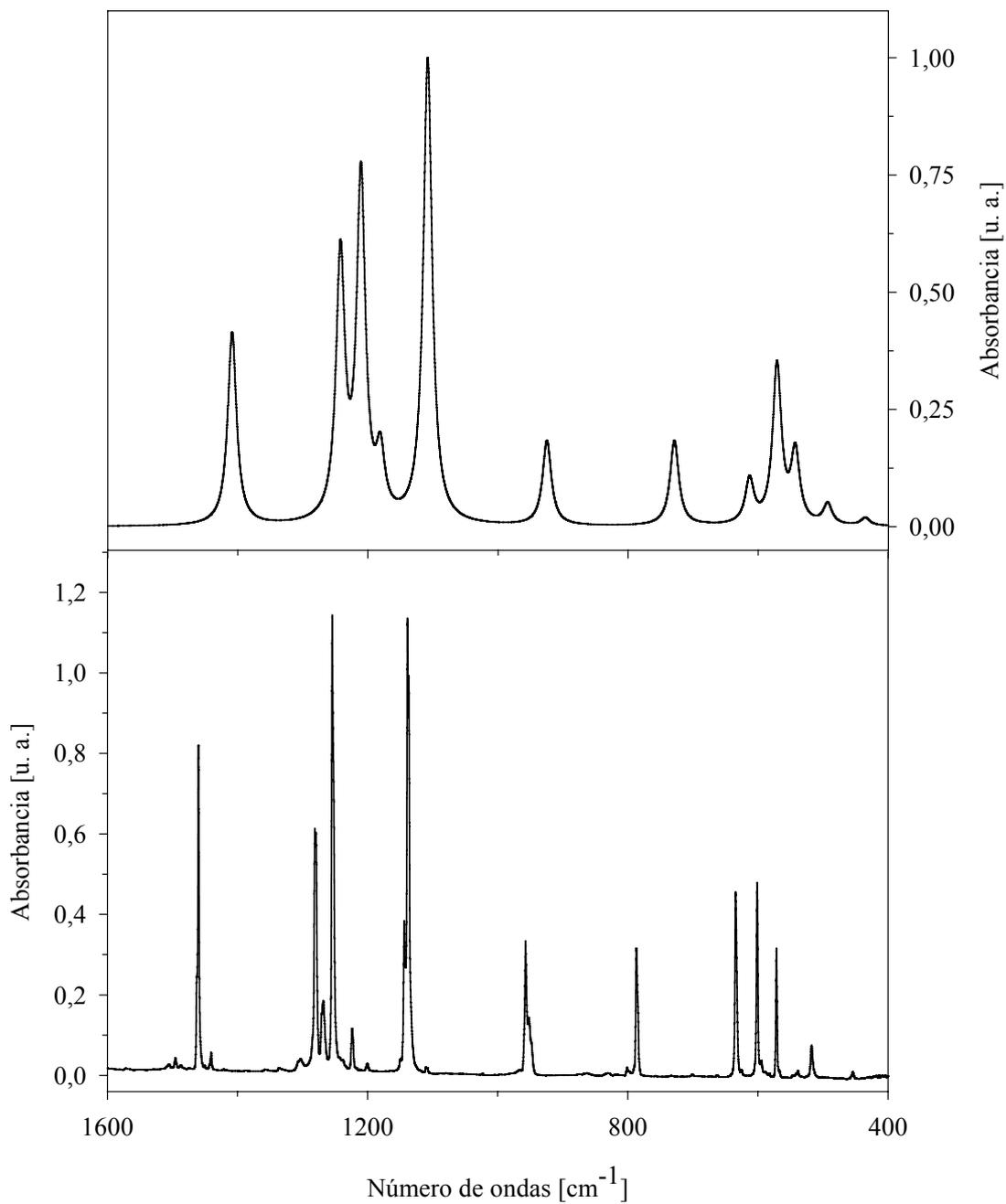


Figura 11.4. Arriba: espectro infrarrojo simulado a partir de los valores teóricos (B3LYP/6-311G*) obtenidos para CF₃OSO₂Cl. Abajo: espectro FTIR a 15 K de la especie diluida en una matriz de argón (relación CF₃OSO₂Cl:Ar= 1:1000) depositado a 300 K

Los modos de vibración que presentaron mayor interés fueron, entre otros, los estiramientos simétricos y antisimétricos del grupo SO₂. En el espectro IR de CF₃OSO₂F en fase gaseosa, estos modos aparecen a 1493 y 1269 cm⁻¹, respectivamente. Así, la banda localizada a 1467 cm⁻¹ en el espectro de IR del CF₃OSO₂Cl en fase gaseosa pudo asignarse con confianza al modo $\nu_{as}(\text{SO}_2)$. Sin embargo, la banda perteneciente al estiramiento simétrico del grupo SO₂ no puede asignarse tan fácilmente ya que el espectro infrarrojo de CF₃OSO₂Cl en fase gaseosa muestra varias absorciones en la zona comprendida entre 1300-1200 cm⁻¹ debido a superposiciones con modos normales de vibración pertenecientes al grupo trifluorometoxido CF₃O-.

Como se observa en la Figura 11.4, el espectro infrarrojo obtenido para la sustancia aislada en la matriz de argón resolvió muy claramente esta zona del espectro y muestra la presencia de cuatro bandas. Dos de estas bandas, de alta intensidad y centradas a 1280 cm⁻¹ y 1254 cm⁻¹ se asignaron como estiramientos de enlaces C-F del grupo CF₃-. La banda situada a 1224 cm⁻¹, de baja intensidad en el espectro de matrices y que aparece como un hombro en el espectro IR en fase gaseosa se asignó al estiramiento simétrico de los enlaces S=O del grupo SO₂. Este modo de vibración se encontró claramente como una banda de intensidad media en el espectro Raman del líquido. Una cuarta banda de baja intensidad observada en el espectro de matrices a 1268 cm⁻¹ se asignó como perteneciente a un modo de combinación ($\nu_7 + \nu_{12}$).

Los modos restantes de vibración característicos para esta molécula, como el modo de estiramiento S-Cl y el modo de estiramiento simétrico C-F aparecen en el espectro IR a 603 cm⁻¹ y 1145 cm⁻¹ respectivamente. Esta última banda corresponde a la señal más intensa que se observa tanto en el espectro IR de la sustancia en fase gaseosa, como en el espectro de matrices.

El espectro Raman de CF₃OSO₂Cl en fase líquida mostró una señal muy intensa a 408 cm⁻¹ asignada a la deformación antisimétrica del grupo SO₂Cl. Las señales correspondientes a los modos de vibración de los estiramientos S-O y S-Cl aparecieron a 784 y 601 cm⁻¹ como bandas de intensidad alta y media respectivamente. La zona comprendida entre 1300 y 1200 cm⁻¹ mostró dos señales superpuestas, con máximos centrados en 1250 y 1223 cm⁻¹, asignadas a los modos de estiramiento asimétrico del grupo CF₃ y de estiramiento simétrico del grupo SO₂.

Tabla 11.1. Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración de CF₃OSO₂Cl

Experimental			Calculado ^d	Asignación/ Descripción aproximada
IR gas ^a	Raman ^b	Ar matrix ^c		
2095 (0,6)				v ₅ + v ₆ (2104)
1741 (0,3)				v ₅ + v ₉ (1779)
1467 (38)	1455 w	1460 (79)	1465 (39)	v ₁ / v _{as} (SO ₂)
1281 (46)		1280 (49)	1251 (62)	v ₂ / v _{as} (CF ₃)
		1268 (9)		v ₇ + v ₁₂ (1304)
1263 (74)	1250 m	1254 (75)	1234 (57)	v ₃ / v _{as} (CF ₃)
1231 (9) sh	1223 m	1224 (8)	1218 (15)	v ₄ / v _s (SO ₂)
1145 (100)	1123 vw	1138 (100)	1119 (100)	v ₅ / v _s (CF ₃)
959 (26)	960 vw	957 (28)	944 (29)	v ₆ / v (O-CF ₃)
785 (16)	784 s	787 (27)	763 (18)	v ₇ / v (O-S)
	727 w		690 (<0,1)	v ₈ / δ _s (C-O-S)
634 (18)	631 w	634 (37)	624 (19)	v ₉ / δ _s (CF ₃)
603 (20)	601 m	601 (36)	590 (26)	v ₁₀ / v (S-Cl)
573 (13)	571 m	571(25)	563 (14)	v ₁₁ / δ _s (SO ₂)
519 (4)	517 w	517 (6)	509 (3)	v ₁₂ / δ _{as} (CF ₃)
453 (0,8)	454 m	454 (2)	441 (2)	v ₁₃ / δ (O-CF ₃)
			386 (0,3)	v ₁₄ / δ _s (SO ₂ Cl)
	408 vs		368 (0,5)	v ₁₅ / δ _{as} (SO ₂ Cl)
	346 m		338 (0,2)	v ₁₆ / ρ _s (CF ₃)
	296 m		284 (<0,1)	v ₁₇ / ρ _{as} (SO ₂)
	241 m		228 (<0,1)	v ₁₈ / δ (O-S-Cl)
	168 w		156 (0,1)	v ₁₉ / ρ (C-O-S)
			73 (0,1)	v ₂₀ / τ (O-CF ₃)
			50 (<0,1)	v ₂₁ / τ (C-S)

^a Se dan en paréntesis los valores relativos de absorbancia en el máximo de la banda, ^b líquido, temperatura ambiente, intensidad de las bandas: vs= muy fuerte, s= fuerte, m= medio, w= debil, vw= muy debil, ^c posición de la banda más intensa en el sitio de matriz. Los valores de absorbancia integrada se muestran entre paréntesis. La temperatura del dispositivo de deposición de muestra se mantuvo a temperatura ambiente, ^d B3LYP/6-311+G(3df). En paréntesis se muestra la intensidad relativa respecto al máximo 100≐ 570,3 Km mol⁻¹.

Las bandas correspondientes a los modos de vibración normales para las deformaciones simétricas del grupo CF₃ aparecen típicamente en el espectro de infrarrojo a valores de número de ondas cercanos a 750 cm⁻¹ [15]. Por otro lado, los cálculos teóricos de frecuencias de vibración para el CF₃OSO₂Cl predijeron la presencia de una banda de mediana intensidad a 763 cm⁻¹ debida al modo de estiramiento S–O (B3LYP/6-311+G(3df)). Puede observarse en las Figura 11.3 y Figura 11.4 que tanto el espectro infrarrojo de la sustancia en fase gaseosa como el espectro de matrices a bajas temperaturas, muestran sólo una banda de absorción en la zona comprendida entre 950 y 650 cm⁻¹. Surge de este modo la cuestión acerca de a cuál de estos dos modos debe asignarse esta banda, y más importante aún, dónde aparece el modo restante. A fin de esclarecer estos aspectos, se estudió el espectro IR reportado para el CF₃OCl. Teniendo en cuenta la similitud entre las masas de los átomos de cloro y azufre, se espera que los modos de estiramiento relacionados con el grupo trifluorometóxido sean similares para ambas moléculas. Dicho espectro no muestra ninguna banda en la zona 950-650 cm⁻¹ [13], mientras que los modos de deformación CF₃ fueron asignados a bandas ubicadas a menores valores de números de onda [16, 17]. Así se asigna la banda localizada a 785 cm⁻¹ en el espectro IR del CF₃OSO₂Cl en fase gaseosa al modo de estiramiento $\nu(\text{O-S})$, mientras que la deformación simétrica del grupo CF₃ ($\delta_s(\text{CF}_3)$) se asigna a la banda del espectro infrarrojo ubicada en 634 cm⁻¹.

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

En base a los resultados obtenidos del conjunto de técnicas espectroscópicas utilizadas para el análisis del comportamiento vibracional de CF₃OSO₂Cl, puede plantearse como hipótesis de trabajo la presencia de un único conformero. En efecto, los espectros vibracionales pudieron interpretarse con ayuda de los cálculos químico cuánticos y la comparación con moléculas similares suponiendo la presencia de sólo una conformación a temperatura ambiente. A fin de dar un sustento experimental más fuerte a esta hipótesis se realizaron experiencias variando la temperatura de deposición de la mezcla Ar/CF₃OSO₂Cl y midiendo espectros IR de dicha mezcla como matrices a temperaturas criogénicas. Se obtuvieron espectros IR para mezclas

depositadas a 66, 142, 199, 248 y 300 °C. No se registraron cambios entre estos espectros y el obtenido a temperatura ambiente, por lo que se descarta la presencia de una segunda conformación de CF₃OSO₂Cl aún a altas temperaturas. Asimismo se procedió a irradiar la matriz del compuesto con luz UV proveniente de una lámpara de alta presión de mercurio. Aún después de 90 minutos de irradiación no se observaron cambios en el espectro IR. Se destaca así la alta estabilidad térmica y fotoquímica mostrada por el compuesto.

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

Fue posible cristalizar la sustancia utilizando un procedimiento de fusión zonal, obtener un monocristal de CF₃OSO₂Cl y medir *in situ* el patrón de difracción de rayos X. La sustancia cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1c$, mostrando las siguientes dimensiones en su celda unidad: $a= 5,079(2)\text{Å}$, $b= 22,922(9)\text{Å}$, $c= 5,192(2)\text{Å}$, $\alpha= \gamma= 90^\circ$ y $\beta= 112,651(6)^\circ$. La totalidad de los datos cristalográficos de relevancia; coordenadas atómicas, coeficientes de desplazamiento isotrópico equivalentes y coeficientes de desplazamientos anisotrópicos, obtenidos del análisis de difracción de rayos X a baja temperatura de CF₃OSO₂Cl se presentan en el Apéndice II.

La estructura cristalina se presenta en la Figura 11.5 junto con la numeración atómica utilizada, mientras que en la Tabla 11.2 se listan los valores para los parámetros geométricos de CF₃OSO₂Cl en estado cristalino.

El empaquetamiento cristalino de CF₃OSO₂Cl se muestra en la Figura 11.6. La celda unidad contiene 4 moléculas. Se observa un arreglo molecular que da lugar a la presencia de capas alternadas de moléculas donde los grupos extremos -CF₃ y -SO₂Cl se orientan siguiendo la dirección del plano ac enfrentando los grupos extremos de igual naturaleza, dando lugar a un arreglo del tipo cabeza-cola...cola-cabeza. Las distancias más cortas de no-enlace entre dos grupos -CF₃ y -SO₂Cl (o distancia entre capas) son de 3,138 Å y 3,196 Å respectivamente.

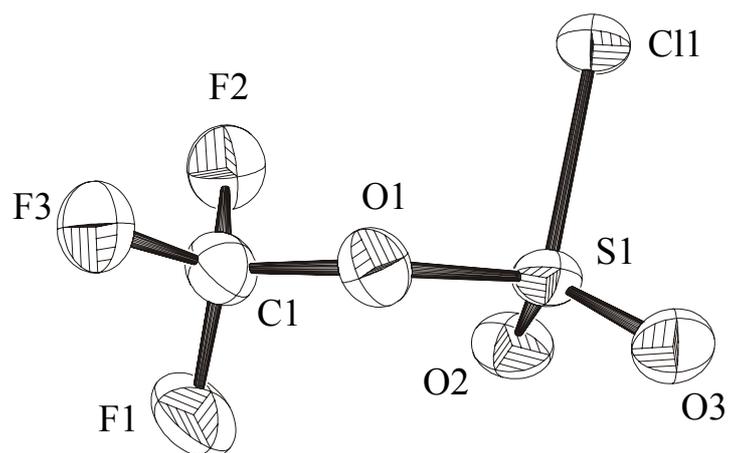


Figura 11.5. Estructura de CF₃OSO₂Cl determinada por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

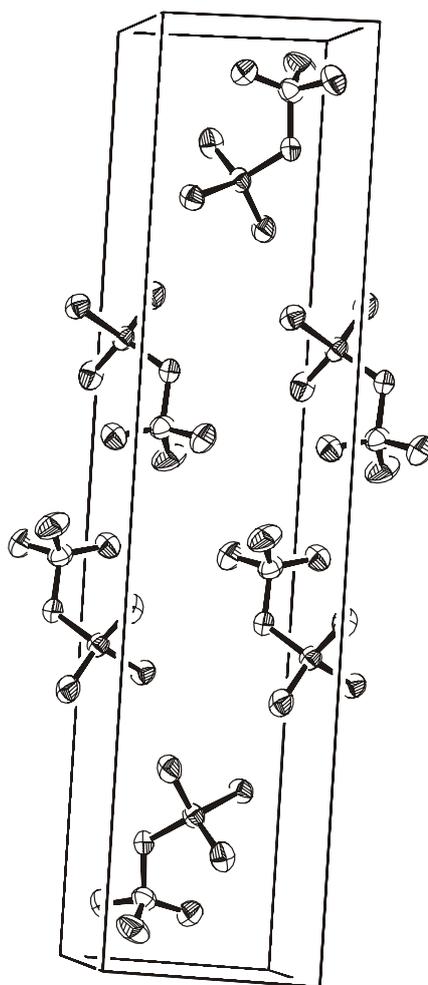


Figura 11.6. Vista del empaquetamiento cristalino de CF₃OSO₂Cl determinado por el análisis de difracción de rayos X a bajas temperaturas

11.9 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 \AA^{-1} , en intervalos de $0,2 \text{\AA}$, se muestran en la Figura 11.7.

La función de distribución radial que se obtiene luego de la aplicación de la transformada de Fourier de las intensidades moleculares se muestra en la Figura 11.8.

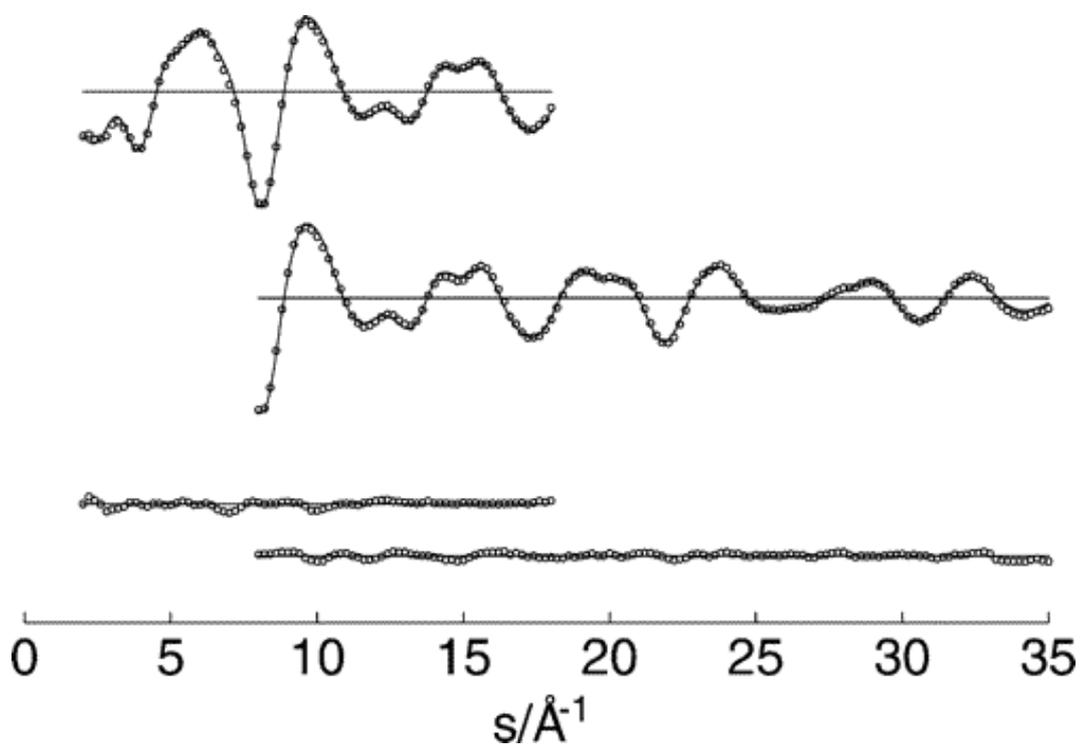


Figura 11.7. Intensidades moleculares experimentales (···) y teóricas (—) y curva diferencia para el CF₃OSO₂Cl. Las distancias al plato fotográfico son 25 y 50 cm para las gráficas superior e inferior, respectivamente.

En una primera aproximación, se observó que la RDF obtenida experimentalmente era reproducida satisfactoriamente con la conformación gauche del grupo CF₃. Pudo derivarse un modelo estructural preliminar a partir del análisis por cuadrados mínimos de la curva de intensidades moleculares, con el agregado de las siguientes suposiciones respaldadas por los resultados obtenidos mediante cálculos químico cuánticos: (i) respecto al grupo SO₂Cl, se supuso que tanto las distancias de

enlace S=O como los ángulos de enlace S=O–Cl son iguales, o dicho de otra manera, los átomos de oxígeno son equivalentes. (ii) El grupo CF₃ se mantuvo fijo adoptando una simetría C_{3v} con un ángulo de tilt entre el eje C₃ y la dirección del enlace O–C fijado al valor calculado. (iii) La diferencia entre los ángulos de enlace O–S=O, fue fijada al valor calculado. (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 en los valores calculados. Con las anteriores suposiciones se refinaron simultáneamente 12 parámetros geométricos (*p1-p12*) y 6 amplitudes vibracionales (*l1-l6*).

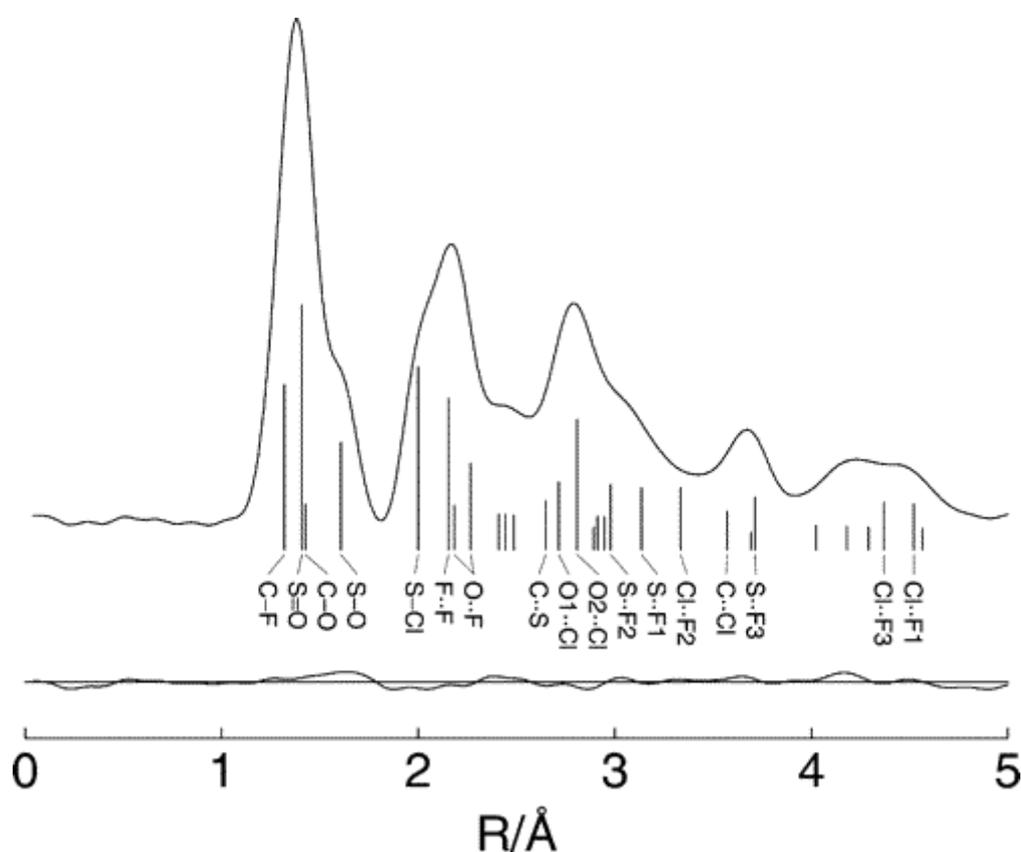


Figura 11.8. Función de distribución radial experimental y curva diferencia para la estructura gauche CF₃OSO₂Cl. Las distancias interatómicas se indican con barras verticales

Los parámetros geométricos de CF₃OSO₂Cl en fase gaseosa se muestran en la Tabla 11.2, junto con los valores calculados al nivel B3LYP utilizando el conjunto de

funciones base 6-311G* y 6-311+G(3df). Asimismo en la Tabla 11.3 se listan las amplitudes vibracionales y distancias interatómicas deducidas del análisis de la curva de distribución radial y los correspondientes valores teóricos calculados al nivel B3LYP/6-311G*.

Tabla 11.2. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) y distancias interatómicas de CF₃OSO₂Cl derivados de los análisis de difracción de rayos X y de difracción de electrones en fase gaseosa (GED). Se incluyen los valores teóricos provenientes de distintos niveles de aproximación.

Parámetro ^a	Rayos X ^b	GED ^c		B3LYP 6-311G*	B3LYP 6-311G+(3df)
(S=O) promedio	1,404(3)	1,406(3)	<i>p</i> 1	1,434	1,416
S–O	1,595(3)	1,606(6)	<i>p</i> 2	1,667	1,628
S–Cl	1,9724(14)	1,999(3)	<i>p</i> 3	2,0824	2,0316
O–C	1,406(4)	1,420(12)	<i>p</i> 4	1,396	1,393
(C–F) promedio	1,305(5)	1,318(3)	<i>p</i> 5	1,328	1,324
O3–S–O2	122,94(19)	120,2(28)		124,70	124,09
O3–S–O1	103,72(19)	105,8(21)	<i>p</i> 6	103,83	104,12
O2–S–O1	109,84(16)	111,3(21)	<i>p</i> 6	109,90	109,64
(O=S–Cl) promedio	108,65(13)	110,1(5)	<i>p</i> 7	108,0	108,1
O1–S–Cl	100,75(12)	97,3(19)	<i>p</i> 8	99,43	100,22
C–O–S	121,3(3)	122,2(12)	<i>p</i> 9	122,3	122,9
(F–C–F) promedio	108,8(3)	109,0(5)		109,4	109,3
F–C–O	111,9(3)	109,0	<i>p</i> 10	109,6	109,7
δ(O3S–OC)	–156,1(3)			–157,3	–158,4
δ(O2S–OC)	–23,0(3)	–21(3)	<i>p</i> 11	–21,8	–23,7
δ(CO–SCl)	91,7(3)	94(3)	<i>p</i> 11	91,5	90,1
δ(SO1–CF2)	–49,6(4)			–53,2	–50,9
δ(SO1–CF3)	–169,3(2)	177(6)	<i>p</i> 12	–172,4	–170,0
δ(SO1–CF3)	–169,3(2)			–172,4	–170,0

^a Para la numeración de los átomos ver Figura 11.5. ^b El error máximo puede alcanzar el valor de σ ^c El error máximo de r_{α} puede alcanzar el valor de 3σ .

Tabla 11.3. Distancias interatómicas y amplitudes vibracionales experimentales y teóricas para CF₃OSO₂Cl en fase gaseosa ^a

	Distancia	Amplitud (GED)		Amplitud(B3LYP)	$\Delta r = r_a - r_\alpha$
C–F	1,32	0,045 ^b		0,045	0,000
S=O	1,41	0,037(6)	11	0,035	0,000
O–C	1,42	0,050 ^b		0,050	0,000
S–O1	1,61	0,051 ^b		0,051	0,000
S–Cl	1,10	0,056(4)	12	0,054	0,000
(F...F) _{promedio}	2,15	0,055 ^b		0,055	-0,002
O1...F	2,18 – 2,26	0,059 ^b		0,059	-0,002
O1...O2	2,40	0,068 ^b		0,068	-0,002
O2...O3	2,44	0,056 ^b		0,056	-0,002
O1...O3	2,49	0,069 ^b		0,069	-0,001
S...C	2,64	0,082(17)	13	0,063	-0,005
Cl...O1	2,71	0,089 ^b		0,089	-0,004
Cl...O2	2,80	0,067(9)	14	0,075	-0,002
O2...F1	2,81	0,248 ^b		0,248	-0,013
O2...C	2,91	0,117 ^b		0,117	0,001
O2...F2	3,08	0,210 ^b		0,210	0,006
S...F2	3,07	0,128 ^b		0,128	-0,007
S...F1	3,06	0,131 ^b		0,131	-0,005
Cl...F2	3,28	0,191(50)	15	0,183	-0,030
Cl...C	3,53	0,149 ^b		0,149	-0,001
O3...C	3,70	0,067(9)	14	0,077	-0,016
S...F3	3,70	0,082(17)	13	0,064	-0,015
O3...F1	4,01	0,112 ^b		0,112	-0,022
O2...F3	4,18	0,110 ^b		0,110	-0,016
O3...F2	4,30	0,171 ^b		0,171	-0,021
Cl...F3	4,41	0,191(50)	15	0,188	-0,023
Cl...F1	4,40	0,232(54)	16	0,269	-0,004
O3...F3	4,52	0,094 ^b		0,094	-0,024

^a Valores en Å, para la numeración de los átomos ver Figura 11.5. El error máximo puede alcanzar el valor de 3σ , ^b Sin refinar.

Los valores obtenidos para las distancias de enlace y ángulos de enlace en CF₃OSO₂Cl están de acuerdo con los obtenidos en el caso de compuestos similares, como el CH₃OSO₂Cl [1], CH₃OSO₂CF₃ [9], FOSO₂F y ClOSO₂F [10]. Asimismo, si

se tienen en cuenta las diferencias sistemáticas encontradas entre los datos obtenidos en fase gaseosa y cristalina, se encuentra concordancia entre los parámetros geométricos derivados de las experiencias de difracción de rayos X y de electrones en fase gaseosa. El método B3LYP reproduce bien estos valores, excepto aquellas distancias de enlace relacionadas con el átomo de azufre. Esta discrepancia se acentúa para el caso de los resultados obtenidos con el conjunto de funciones bases menos extendido (6-311G*), evidenciando la necesidad de utilizar conjuntos de funciones bases que contengan funciones tanto de polarización como difusas para una correcta descripción de las propiedades estructurales de compuestos conteniendo átomos más allá del segundo período de la Tabla Periódica de los Elementos.

11.10 Análisis de NBO

De acuerdo con los resultados experimentales, la molécula de CF₃OSO₂Cl tanto en estado sólido como en estado gaseoso presenta un único conformero caracterizado por una orientación relativa gauche entre el grupo trifluorometilo CF₃– y el átomo de cloro. El ángulo diedro entre el par de enlaces simples C–O y S–Cl ($\delta(\text{CO–SCl})$) tiene un valor de 91,7(3)° y 94(3)° para las fases cristalina y gaseosa respectivamente. Estos resultados experimentales fueron reproducidos por cálculos llevados a cabo utilizando el método B3LYP/6-311+G(3df), que predice la existencia de un solo mínimo en la curva de energía potencial alrededor del enlace O–S, con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{CO–SCl})$ de 90,1°. Estas propiedades conformacionales mostradas por la molécula de CF₃OSO₂Cl son bastante inesperadas. En efecto, de acuerdo con la intuición química se espera la presencia de al menos dos formas estables, correspondientes a orientaciones alternadas de los grupos CF₃ y SO₂Cl, con valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO–SCl})$ cercanos a 180° y 60°, para los cuales existe una menor repulsión tanto estérica entre ambos grupos como entre los enlaces C–F y S=O.

Conviene estudiar las interacciones electrónicas conformacionalmente relevantes. Los orbitales de CF₃OSO₂Cl cuya interacción de tipo donante→ aceptor puede influenciar en la conformación molecular actuando como donantes electrónicos son aquellos orbitales no enlazantes formalmente localizados en el átomo de oxígeno. En efecto, de acuerdo al cálculo poblacional NBO, los orbitales correspondiente a los electrones pares libre del átomo de oxígeno del grupo trifluorometóxido, CF₃O–

tienen una población electrónica de 1,955 y 1,895 e, por lo que se prevé la existencia de interacciones en las cuales estos orbitales, en especial el segundo de ellos, actúan como donantes electrónicos. Se evaluaron las principales energías de interacción “vecinales” involucrando los pares libres del átomo de oxígeno y los orbitales antienlazantes del grupo –SO₂Cl. Se calcularon estas energías para la conformación estable de CF₃OSO₂Cl y los estados de transición caracterizados por valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-S-Cl})$ iguales a 0° y 180°, correspondientes, respectivamente, a las conformaciones syn y anti mostradas en la Figura 11.1. Estas formas corresponden a estructuras de simetría molecular C_s, por lo que los dos electrones pares libres del oxígeno correspondientes a orbitales no enlazantes, pueden identificarse –de acuerdo a la orientación relativa respecto al plano molecular– en orbitales σ (en el plano molecular) y π (perpendicular al plano molecular), siendo el primero de estos orbitales más interno que el segundo. Siguiendo esta representación, el orbital de mayor energía de la forma estable del CF₃OSO₂Cl (con simetría C₁) se designará como lp π _O. En la Tabla 11.4 se muestran las energías de interacción donante→ aceptor calculadas al nivel B3LYP/6-311G* para las tres formas mencionadas.

Tabla 11.4. Energías de interacción (kcal mol⁻¹) relevantes para las conformaciones syn, gauche y anti de CF₃OSO₂Cl, calculadas al nivel B3LYP/6-311G*

Interacción	syn CF ₃ OSO ₂ Cl ($\delta(\text{CO-S-Cl})=0^\circ$)	gauche CF ₃ OSO ₂ Cl ($\delta(\text{CO-S-Cl})\approx 90^\circ$)	anti CF ₃ OSO ₂ Cl ($\delta(\text{CO-S-Cl})=180^\circ$)
lp σ _O → σ^* _{S=O}	-	4,18	1,30
lp π _O → σ^* _{S-Cl}	4,36	8,60	1,36
lp π _O → σ^* _{S=O}	9,40	2,41	10,46
Total	13,76	15,19	13,12

Se observa que la interacción lp π _O→ σ^* _{S=O} favorece ambas formas planas del CF₃OSO₂Cl, mientras la interacción que involucra al orbital σ^* _{S-Cl} como aceptor resulta en una estabilización de la forma gauche sobre las restantes syn y anti, a través del denominado “Efecto anomérico generalizado” [18]. Conjuntamente con la interacción donante→ aceptor lp σ _O→ σ^* _{S=O}, estas interacciones dan cuenta de la preferencia conformacional para CF₃OSO₂Cl hacia una estructura de tipo gauche.

11.11 Conclusiones

A partir del estudio de los espectros vibracionales de IR para la sustancia en estado gaseoso y del espectro Raman para la sustancia en estado líquido, se pudo confirmar la presencia de un conformero único para CF₃OSO₂Cl a temperatura ambiente. Del estudio de los espectros de IR de la sustancia diluida y aislada en matrices de argón a temperaturas criogénicas, pudo comprobarse similares resultados respecto a la presencia de un solo conformero, no solamente a temperatura ambiente, sino también a temperaturas más elevadas.

El presente estudio, conjuntamente con el realizado recientemente para el caso de CH₃OSO₂CF₃ [9] pone de manifiesto que los compuestos XOSO₂Y tienen una preferencia conformacional hacia conformeros del tipo gauche, con un valor del ángulo diedro $\delta(\text{XO-SY})$ cercano a 90°. De esta manera, los trabajos previos reportados para moléculas de este tipo, en los cuales se supuso la adopción de estructuras moleculares con simetría C_s merecerían una revisión.

11.12 Referencias

- [1] Hargittai, I.; Schultz, G.; Kolonits, M., Electron-diffraction investigation of the molecular structure of methyl choro-sulphate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1299-1302.
- [2] Hargittai, I.; Seip, R.; Rajappan Nair, K. P.; Britt, C. O.; Boggs, J. E.; Cyvin, B. N., On the molecular structure of fluorosulphuric acid methyl ester as studied by microwave spectroscopy and electron diffraction. *J. Mol. Struct.* **1977**, 39, 1-13.
- [3] Chackalackal, S. M.; Stafford, F. E., Infrared Spectra of Methane-, Fluoro-, and Chlorosulfonic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, (21), 4816-4819.
- [4] Gillespie, R. J.; Robinson, E. A., *Can. J. Chem.* **1962**, 40, 644.
- [5] Savoie, R.; Giguere, P. A., *Can. J. Chem.* **1964**, 42, 277.
- [6] Schultz, G.; Hargittai, I.; Seip, R., *Z. Naturforsch.* **1981**, 36A, 917.
- [7] Delaplane, G.; Lundgren, J. O.; Olovson, J., Hydrogen Bond Studies. CVI. The Crystal Structure of 2CF₃SO₃H.H₂O. *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 2208-2213.
- [8] Gejji, S. P.; Hermasson, K.; Lindgren, J., Ab initio vibrational frequencies of the triflic acid molecule. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, (27), 6986-6989.

- [9] Trautner, F.; Ben Altabef, A.; Fernández, L. E.; Varetti, E. L.; Oberhammer, H., Gas phase structure of methyl trifluoromethanesulfonate, CH₃OSO₂CF₃, and conformational properties of covalent sulfonates. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, (13), 3051-3055.
- [10] 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.
- [11] Young, D. E.; Anderson, L. R.; Gould, D. E.; Fox, W. B., Perfluoroalkyl chlorofromates and chlorosulfates. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 9, 723-726.
- [12] Van Meter, W. P.; Cady, G. H., The reaction of trifluoromethyl hypofluorite with sulfur trioxide and sulfur dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6005-6008.
- [13] Gould, D. E.; Anderson, L. R.; Young, D. E.; Fox, W. B., Trifluoromethyl Hypochlorite. *Chem. Commun.* **1968**, 1564-1564.
- [14] 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.
- [15] Bielefeldt, D.; Willner, H., *Spectrochim. Acta* **1980**, 36A, 989.
- [16] Kuo, J. C.; DesMarteau, D. D.; Fateley, W. G.; Hammaker, R. M.; Marsden, C. J.; Witt, J. D., Vibrational spectra and normal coordinate analysis of CF₃OF and CF₃OCl. *J. Raman Spectrosc.* **1980**, 9, (4), 230-238.
- [17] Smardzewski, R. R.; Fox, W. B., Raman spectra of trifluoromethyl hypofluorite and hypochlorite in argon matrices at 8 K. *J. Fluorine Chem.* **1975**, 6, 417-425.
- [18] Alabugin, I. V.; Zeidan, T. A., Stereoelectronic Effects and General Trends in Hyperconjugative Acceptor Ability of sigma Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, (12), 3175-3185.