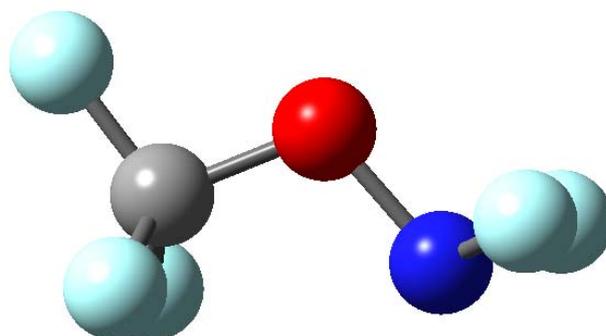


**12. *N,N*-DIFLUORO-*O*-TRIFLUOROMETIL
HYDROXILAMINA, CF_3ONF_2**



12.1 Motivación

Se acepta generalmente que el efecto anomérico regula las propiedades conformacionales de muchos compuestos que presentan átomos con electrones de tipo pares libres. El estudio estructural y conformacional de moléculas que contienen electrones pares libres adyacentes en distintos átomos, ofrece la posibilidad de analizar la importancia relativa de este efecto para cada orbital. Nuestro grupo de investigación ha estudiado algunos ejemplos representativos de este tipo de sistemas. Por ejemplo, la estructura molecular de la especie 1,1,1-trifluorometanosulfenil amina; CF₃SNH₂, y de su análoga deuterada, fueron estudiadas con profundo detalle mediante la utilización conjunta de las técnicas de difracción de electrones en fase gaseosa y espectroscopia de microondas. La molécula presenta equilibrio conformacional a temperatura ambiente, siendo el confórmero anti (orientación antiperiplanar del par libre del átomo de nitrógeno respecto al simple enlace C–S) más estable que la respectiva forma syn. Experimentalmente se obtuvo una diferencia de energía entre ambas formas $\Delta E = E_{\text{syn}} - E_{\text{anti}} = 1,1(1) \text{ kcal mol}^{-1}$ [1]. Estos resultados mostraron concordancia con la interpretación de los espectros vibracionales previamente reportados [2].

En el marco de la presente Tesis de Doctorado, se encaró el estudio tanto experimental como teórico de las características del tipo estructural y espectroscópico de la especie *N,N*-Difluoro-*O*-trifluorometil hidroxilamina; CF₃ONF₂.

12.2 Introducción

La hidroxilamina; HONH₂, y compuestos derivados de ella, de fórmula general YONX₂, muestran un enlace simple O–N con dos tipos distintos de pares libres electrónicos en los átomos adyacentes a dicho enlace central. En principio, dependiendo de la orientación mutua del par libre centrado en el átomo de nitrógeno y el enlace simple Y–O, se espera que cuatro confórmeros sean mínimo en la curva de energía potencial generada por rotación alrededor del enlace O–N. Estas conformaciones se pueden definir como syn ($\delta(\text{YO–N:}) = 0^\circ$), anti ($\delta(\text{YO–N:}) = 180^\circ$), gauche externo ($\delta(\text{YO–N:}) = 40^\circ$) y gauche interno ($\delta(\text{YO–N:}) = 150^\circ$).

En la Figura 12.1 se muestra una representación esquemática de estas formas para la molécula en estudio CF₃ONF₂.

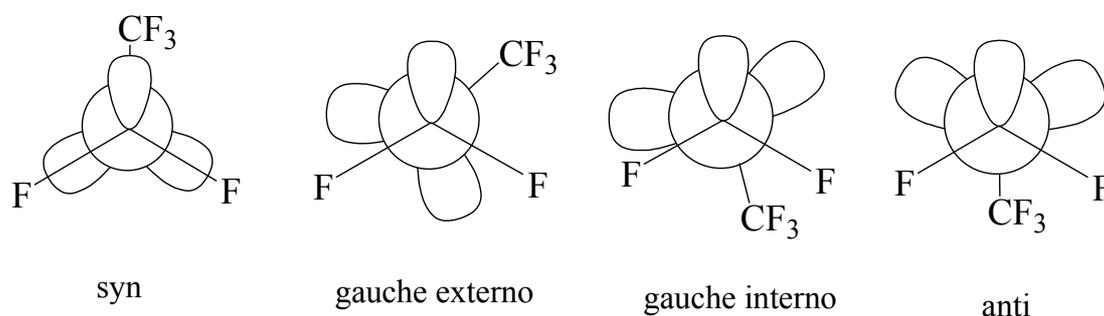


Figura 12.1. Conformaciones posibles para CF₃ONF₂ vistas como proyecciones del tipo Newman a lo largo del enlace N–O

Dada la variedad conformacional que presentan este tipo de sustancias, previo al estudio de la molécula que aparece en el título de este capítulo, conviene realizar un análisis de los datos reportados en literatura para especies similares. En efecto, en la literatura existe reportada la determinación de estructuras en fase gaseosa tanto del compuesto más sencillo HONH₂ como de especies *O*- y *N*-sustituidas. Por ejemplo, estudios de espectroscopia de microondas de hidroxilamina [3] y su derivado *O*- [4] y *N*-metilo [5], indicaron que la forma *syn* es predominante, aunque la existencia de pequeñas cantidades de una segunda forma, presumiblemente con conformación *anti*, no pudo ser descartada. Similarmente, se determinaron las estructuras moleculares en fase gaseosa de las especies CH₃ONH₂, HONHCH₃, CH₃ONHCH₃ y CH₃ON(CH₃)₂ utilizando la técnica de difracción de electrones [6]. En cada caso, la forma principal observada correspondió a la conformación *syn*. Sin embargo, se observó que la metilación, ya sea tanto en el átomo de nitrógeno como en el de oxígeno, favorece la presencia de la forma *anti*, que en el caso de la especie trimetilada, mostró una concentración relativa aproximada al 25 %.

Esta preferencia hacia la adopción de la forma *syn* está en acuerdo con estudios teóricos *ab initio*, llevados a cabo tempranamente por Radom [7], quien predijo que para los compuestos HONH₂ y CH₃ONH₂, sólo las formas *syn* y *anti* corresponden a mínimos en la curva de energía potencial, siendo las conformaciones *syn* 8,0 y 6,7 kcal mol⁻¹ más estables que las correspondientes formas *anti*, respectivamente. Cálculos posteriores realizados para HONH₂ mostraron que la

diferencia de energía entre ambas formas no es tan elevada, siendo el conformero *syn* aproximadamente 4,7 kcal mol⁻¹ más estable que la forma *anti* [8]. Recientemente [9] se reportó un estudio de difracción de electrones en fase gaseosa de la especie CH₃ON(CF₃)₂, conjuntamente con la aplicación de métodos químico cuánticos. La molécula mostró una única conformación, correspondiente a la forma *syn*. Generalmente, se explicó esta preferencia por la forma *syn* apelando a efectos del tipo electrostático, especialmente interacciones dipolo-dipolo, que en fase gaseosa favorecerían la conformación de menor momento dipolar, la forma *syn*.

Sin embargo, de acuerdo con resultados provenientes de la mecánica cuántica, para los derivados fluorados FONH₂ [7] y FONF₂ [10] la conformación preferida sería la *anti*. Estos resultados no se han podido corroborar experimentalmente hasta el presente, debido a la imposibilidad de sintetizar estas especies. No obstante esto, la inversión de la preferencia conformacional predicha para estos derivados fluorados puede explicarse en el marco del modelo hiperconjugativo o del efecto anomérico. La interacción del par libre del átomo de nitrógeno con el orbital sigma antienlazante O–Y; lpN → σ^{*}_{O–Y}, sería responsable de la estabilización de la forma *anti*, especialmente cuando Y es un sustituyente electronegativo, como el caso de un átomo de flúor [11].

El estudio de la estructura de la molécula *N,N*-Difluoro-*O*-trifluorometil hidroxilamina; CF₃ONF₂, parece ofrecer *a priori*, un buen punto de partida para estudiar desde un punto de vista experimental el efecto de la sustitución por átomos de flúor, como así también, la aplicación de aproximaciones teóricas que den cuenta del efecto anomérico.

La preparación de esta molécula fue reportada por primera vez en el año 1965 por Hale y Williamson [12] en un artículo aparecido en la revista *Inorganic Chemistry*, mediante la reacción fotoquímica con luz ultravioleta de una mezcla de CF₃OF y N₂F₄. La sustancia fue caracterizada utilizando una variedad de técnicas espectroscópicas. Es remarcable el hecho que los autores, luego de enviar el trabajo para su publicación, tuvieron conocimiento que el grupo de trabajo liderado por el Prof. Cady había sintetizado esta especie varios años antes, pero debido a que la especie tenía “clasificación gubernamental”, los autores no habían hecho público sus trabajos de investigación. Así, en el número siguiente de la revista, Cady y colaboradores [13] publicaron sus resultados, en los cuales utilizaban el mismo método de preparación y reportaron similares propiedades para el CF₃ONF₂.

Posteriormente se reportaron otras vías de síntesis para esta molécula, como así también algunas de sus características químicas más relevantes [14, 15]. En particular, el método de síntesis utilizado en el presente trabajo fue propuesto por Maya y colaboradores en el año 1969, consistente en la reacción fotoquímica empleando luz ultravioleta de una mezcla de CF₃OCl y N₂F₄ [16]. La utilización de hipoclorito en lugar de CF₃OF conduce a mayores rendimientos de reacción. Estos últimos autores también reportaron algunas propiedades vibracionales de una serie de compuestos conteniendo el grupo –ONF₂ [17], entre los que se encontraba incluido el CF₃ONF₂. Más recientemente se reportó el comportamiento químico de CF₃ONF₂ como dador de fluoruros frente a ácidos de Lewis fuertes como AsF₅ y SbF₅ [18].

12.3 Síntesis

La *N,N*-Difluoro-*O*-trifluorometil hydroxilamina; CF₃ONF₂ se sintetizó de acuerdo al método reportado por Schack y Maya [16], mediante reacción fotolítica con radiación UV de CF₃OCl en presencia de un exceso de N₂F₄. Se utilizaron técnicas convencionales de vacío para condensar a –197°C los reactivos en una ampolla de Pyrex de 200 cm³ de capacidad. Se permitió que la mezcla alcanzase temperatura ambiente y se irradió la ampolla con luz ultravioleta por aproximadamente 30 minutos. Los productos de reacción se separaron por destilación fraccionada mediante el método “trampa a trampa”, pasando la mezcla a través de trampas mantenidas a –100, –160 y –196 °C. La fracción obtenida a –160 °C fue redestilada varias veces, hasta lograr obtener el producto deseado, aunque impurificado con una cantidad importante de fluoruro de carbonilo; OCF₂, compuesto que resultó imposible de separar mediante el método anterior. Aprovechando las propiedades básicas que se esperan para el CF₃ONF₂, se condensó esta fracción sobre una solución de NaOH diluido y luego de “lavar” la mezcla se volvió a separar en línea de vacío, hasta eliminar completamente el agua. Se obtuvo de esta manera CF₃ONF₂ espectroscópicamente puro, libre de OCF₂, con un rendimiento global de reacción de aproximadamente 30 %. 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 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando un reactor metálico que permitió alcanzar altas presiones [19].

12.4 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Se midió el espectro de ^{19}F RMN de la muestra pura a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ contenida en un tubo de 4 mm de diámetro externo, utilizando la técnica de la referencia externa. El espectro mostró la presencia de dos señales localizadas a $-65,5$ y $124,0$ ppm. La resonancia a $-65,5$ ppm, debida a los átomos de fluor del grupo $-\text{CF}_3$, se mostró desdoblada en un triplete 1:2:1, debido a la interacción con los átomos de fluor del grupo fluoroamina; $-\text{NF}_2$. La segunda resonancia a $124,0$ ppm resultó una señal muy ancha, de tipo triplete, cuyo desdoblamiento es causado por la interacción de los dos átomos de flúor equivalentes del grupo $-\text{NF}_2$ con el ^{14}N ($I=1$), con una constante de acoplamiento $J_{\text{NF}}=110,8$ Hz. Estos resultados están en perfecto acuerdo con los reportados previamente [12, 13].

El espectro de ^{13}C RMN no había sido publicado con anterioridad. Se midió este espectro en condiciones similares al anterior, obteniéndose una única señal a $121,2$ ppm que resultó ser un cuarteto con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{CF}}$ de $268,2$ Hz. Esta constante de acoplamiento resultó idéntica a la obtenida en el espectro de ^{19}F RMN a partir de las señales debidas a los satélites de ^{13}C . Estos valores mostraron acuerdo con los reportados para otros compuestos del tipo trifluorometóxidos, $\text{CF}_3\text{O}-$ [20].

12.5 Análisis teórico del espacio conformacional

Se obtuvo la curva de energía potencial alrededor del enlace simple O–N realizando optimizaciones de la geometría molecular para sucesivos incrementos del ángulo diedro $\delta(\text{CO–N:})$ de 20° . Alrededor de los valores mínimos y máximos, el incremento se redujo a pasos de 10° . Se utilizaron los niveles de aproximación provenientes de la Teoría de los Funcionales de la Densidad B3LYP y B3PW91 con el conjunto de funciones base 6-311G*, obteniéndose curvas de energía potencial similares. En la Figura 12.2 se muestra aquella que resultó de la aplicación de la aproximación B3LYP/6-311G*.

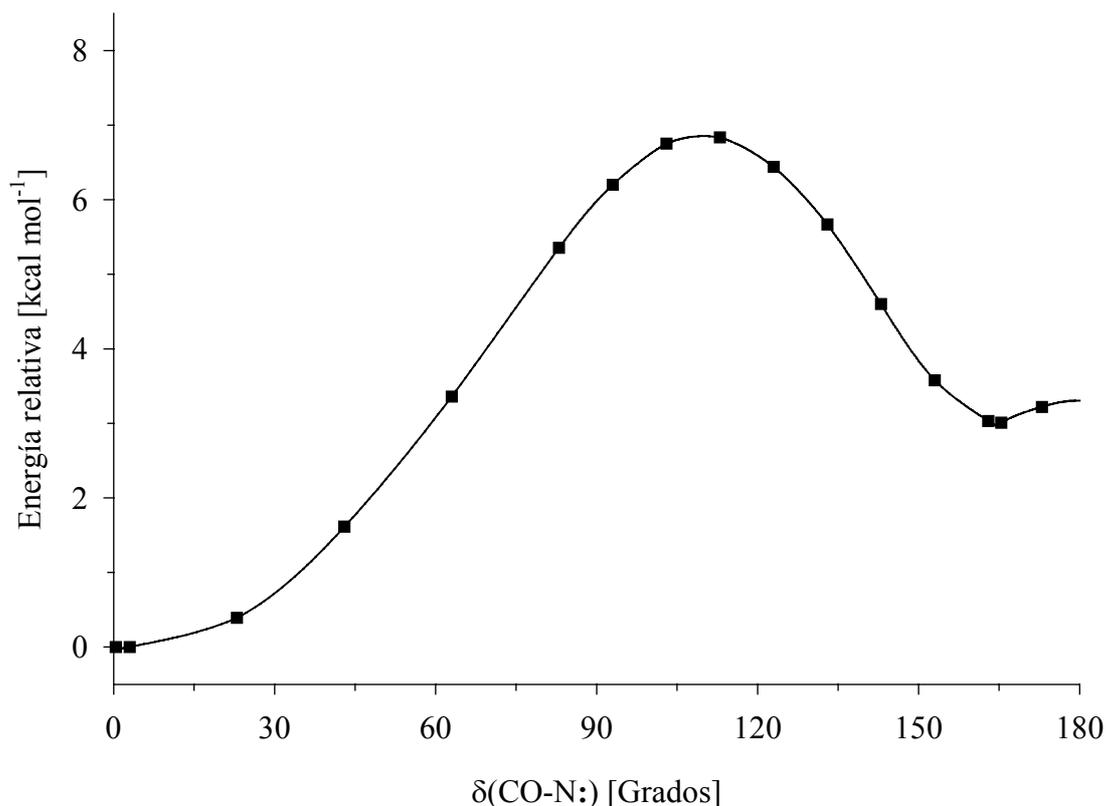


Figura 12.2. Curva de energía potencial de CF₃ONF₂ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{CO-N:})$ calculada con la aproximación B3LYP/6-311G*

De acuerdo con estos cálculos existen dos isómeros rotacionales para la variación del ángulo diedro alrededor del enlace simple O–N de CF₃ONF₂. La forma más estable presentó simetría molecular C_s , con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{CO-N:})$ de cero grado, correspondiente a la conformación syn. En la curva de energía potencial se observó un segundo mínimo localizado a valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-N:}) = 165,4^\circ$, con una simetría molecular C_1 y una conformación del tipo gauche interna. Los niveles de aproximación utilizados, B3LYP y B3PW91 con el conjunto de funciones base 6-311G* predice una diferencia de energía de 4,4 y 4,7 kcal mol⁻¹ entre ambas formas, respectivamente. Cálculos posteriores realizados para las conformaciones estables syn y gauche interno, utilizando un conjunto de funciones base más extendido, al nivel 6-311+G(3df), incrementan la diferencia de energía ΔE^0 (energía electrónica corregida por la energía de punto cero) entre ambas formas, arrojando valores de 4,38 y 4,70 kcal mol⁻¹ respectivamente. De manera similar, el

método de perturbaciones de segundo orden, al nivel de aproximación MP2/6-311+G*, arroja un valor $\Delta E^0 = 5,42 \text{ kcal mol}^{-1}$. El resumen de estos resultados se muestra en la Tabla 12.1. Los valores de diferencias de energías libre de Gibbs estándar ΔG^0 entre ambas formas, calculadas con los mismos niveles de aproximación no mostraron diferencias significativas con respecto a los valores calculados de ΔE^0 .

Tabla 12.1. Energías relativas (kcal mol^{-1}) de las estructuras syn (simetría molecular C_s) y gauche interna (simetría molecular C_1) de CF₃ONF₂ calculadas con diferentes modelos y niveles de aproximación teórica

	B3PW91			B3LYP		MP2
	6-31G*	6-311G*	6-311+G(3df)	6-311G*	6-311+G(3df)	6-311+G*
C_s CF ₃ ONF ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C_1 CF ₃ ONF ₂	3,01	3,65	4,70	3,13	4,38	5,42

Por otra parte, los máximos de la curva de energía potencial se observaron para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-N:})$ cercanos a 110° y 180 grados. El primero de estos máximos correspondió a una estructura para la cual uno de los enlaces simples F-N eclipsa al enlace O-N, mientras que el segundo máximo corresponde al conformero anti ($\delta(\text{CO-N:}) = 180^\circ$). Se calcularon (B3LYP/6-311G*) los correspondientes estados de transición (Nimag= 1) y los valores de barreras de energía de rotación interna arrojaron valores de 6,71 kcal mol^{-1} y 3,47 kcal mol^{-1} para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-N:}) = 109,2^\circ$ y $\delta(\text{CO-N:}) = 180,7^\circ$, respectivamente.

12.6 Cálculo de la estructura molecular

A pesar de los esfuerzos realizados, no fue posible obtener la cantidad de muestra de pureza suficiente requerida para la realización de medidas de difracción de electrones en fase gaseosa (aproximadamente 500 mg, pureza > 95 %). A fin de tener una estimación de la estructura molecular, se llevaron a cabo una serie de cálculos químico cuánticos utilizando tres métodos de cálculo y funciones bases extendidas, a fin de obtener parámetros teóricos de buena calidad computacional y poder compararlos con aquellos reportados para moléculas similares. Los parámetros

geométricos calculados a distintos niveles de aproximación teórica se muestran en la Tabla 12.2.

Tabla 12.2. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) y momentos dipolares (Debye) calculados para la forma *syn* CF₃ONF₂ utilizando distintos niveles de aproximación teórica

	B3LYP 6-311G*	B3LYP 6-311+G(3df)	B3PW91 6-311G*	B3PW91 6-311+G(3df)	MP2 6-311+G*
N–F	1,382	1,380	1,373	1,370	1,375
O–N	1,411	1,399	1,399	1,389	1,394
C–O	1,392	1,394	1,388	1,389	1,391
(C–F) promedio	1,329	1,325	1,324	1,323	1,324
(F–N–O) promedio	102,4	102,5	102,6	102,7	102,6
F–N–F	101,9	101,6	102,0	101,7	102,0
C–O–N	109,6	109,8	109,5	109,6	108,6
(F–C–O) promedio	109,6	109,6	109,6	109,7	109,5
(F–C–F) promedio	108,5	109,4	109,3	109,4	108,5
δ(CO–N:)	0,4	0,3	0,4	0,3	0,2
δ(F5C–ON) ^a	180,0	179,9	179,9	180,0	180,0
μ	0,41	0,45	0,39	0,43	0,40

^a Para la numeración ver Figura 12.3.

Los valores en distancias de enlace calculados con el método B3PW91 son típicamente mayores que los valores correspondientes calculados con el método B3LYP, mostrando poca variación con los dos conjuntos de funciones base utilizados (6-311G* y 6-311+G(3df)). Los valores de parámetros geométricos obtenidos utilizando el nivel de cálculo MP2/6-311+G* mostraron valores intermedios a los calculados utilizando los métodos provenientes de la Teoría de los Funcionales de la Densidad y fueron utilizados con fines comparativos. Se observó que las distancias de enlace N–F y C–F calculadas, 1,375 y 1,324 Å son similares a aquellas reportadas para el CF₃NF₂ [21], con valores de 1,371(4) y 1,322(2) Å, respectivamente. La distancia de enlace C–O y el ángulo de enlace C–O–N del *syn* CH₃ONH₂ [3], respectivamente 1,388(4) Å y 108,7(3)°, son similares a las calculadas para el CF₃ONF₂, 1,391 Å y 108,6°, respectivamente. Sin embargo, la distancia de enlace O–N calculada para el derivado perfluorado, 1,394 Å, es sustancialmente menor que la encontrada en el compuesto sin fluorar, el CH₃ONH₂ (1,463 Å) mostrando que la

sustitución de átomos de hidrógeno en CH₃ONH₂ por átomos de flúor afecta principalmente al enlace central O–N, sin alterar los restantes parámetros geométricos. Cabe señalar que la distancia de enlace O–N reportada para derivados metilados de HONH₂ muestra una tendencia contraria, esto es, la distancia de enlace O–N es mayor, como puede observarse a partir de los siguientes datos para las especies metil-sustituídas HONHCH₃ (1,477(2) Å), CH₃ONHCH₃ (1,496 Å) y CH₃ON(CH₃)₂ (1,513(9) Å).

La representación de la estructura molecular de CF₃ONF₂ obtenida según el método MP2/6-311+G* se muestra en la Figura 12.3.

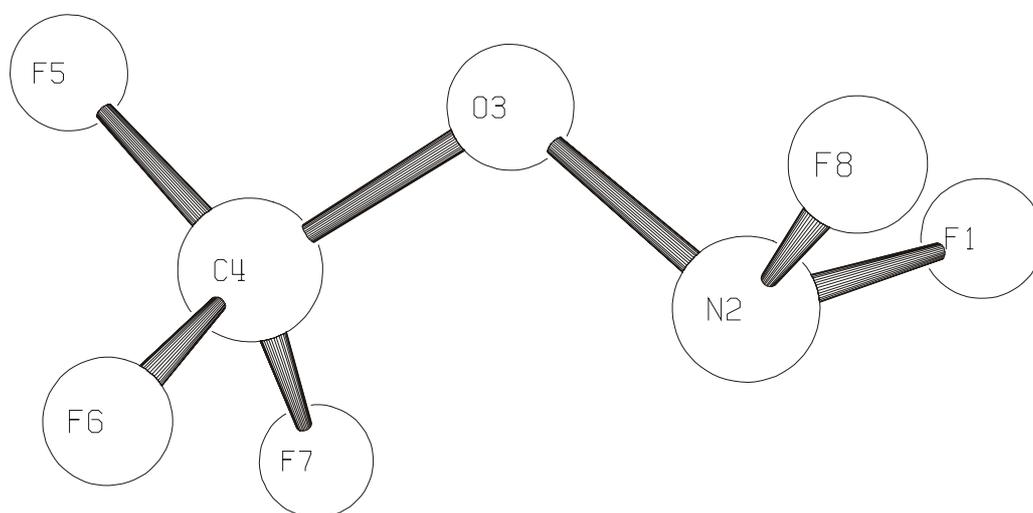


Figura 12.3. Estructura molecular de *syn* CF₃ONF₂ determinada mediante el método MP2/6-311+G*

12.7 Estudio Vibracional

Christe y colaboradores [17] reportaron un análisis bastante detallado de las propiedades vibracionales de la especie CF₃ONF₂. Sin embargo, la asignación de las bandas se realizó suponiendo una simetría molecular C_s, sin una discusión acerca de las propiedades conformacionales de la especie (ambas conformaciones *syn* y *anti* pertenecen a aquel grupo de simetría). Más aún, algunos modos normales de vibración, como deformaciones y estiramientos pertenecientes al grupo –CF₃ fueron asignados tentativamente. A fin de aclarar en lo posible estas ambigüedades y utilizar

la información de los espectros vibracionales como herramienta de estudio de las propiedades conformacionales de CF₃ONF₂, se reinvestigaron los espectros infrarrojo 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.

También se midió el espectro de IR de la sustancia aislada y diluida en una matriz de argón a temperaturas criogénicas (relación CF₃ONF₂:Ar de 1:1000). Se calcularon los modos normales de vibración utilizando el método de cálculo B3LYP/6-311+G(3df) para ambas conformaciones estables de CF₃ONF₂. El espectro de infrarrojo que se obtiene por simulación de los resultados arrojados por los cálculos teóricos, juntamente con el espectro obtenido para la sustancia en matriz de argón se muestran en la Figura 12.4. Los modos normales de vibración calculados para ambos conformeros presentaron una notable diferencia. Por simple inspección visual puede observarse una mejor concordancia entre el espectro de matriz y el calculado para el conformero syn.

Se realizó una asignación de los modos de vibración observados en los espectros de infrarrojo y Raman. Los $3N-6=18$ modos normales de vibración del conformero estable syn CF₃ONF₂, pertenecientes al grupo puntual de simetría C_s, son activos tanto en los espectros IR como Raman y pueden separarse en 11 modos de simetría A' y 7 modos de simetría A". El conformero syn CF₃ONF₂ es un trompo simétrico cuasioblado, con momentos de inercia principales I_A= 486, I_B= 1291 e I_C= 1433 amu×Å². En la Tabla 12.3 se muestran los valores de frecuencias experimentales y calculados, como la asignación propuesta para las bandas observadas en los espectros vibracionales de CF₃ONF₂.

La asignación tentativa de las bandas fue realizada por 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 de frecuencias. También se compararon y estudiaron espectros IR reportados para moléculas similares, especialmente CF₃NF₂ [21], CF₃OF [22] y SF₅ONF₂ [12]. El análisis vibracional para CF₃ONF₂ reportado por Christe [17] fue especialmente tenido en cuenta a fines comparativos.

Tabla 12.3. Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos normales de vibración de CF₃ONF₂

Experimental			Calculado ^d		Simetría/ Asignación/ Descripción aproximada ^e
IR ^a	Raman ^b	Ar matrix ^c	B3LYP	B3PW91	
1307(70)		1303(100)	1280 (90)	1303(92)	A'/v ₁ /v _s (CF ₃)
1225(100)		1216(56)	1196(100)	1219(99)	A'/v ₂ /v _{as} (CF ₃)
1029	1034 vs	1039 sh* 1030 (10)	1049(13)	1070(14)	A'/v ₃ /v _s (NF ₂)*
941(11)	934 m	939(12)	941(11)	959(18)	A'/v ₄ /v (C–O)
870(48)	860 m	861(70)	849(94)	878(92)	A'/v ₅ /v (O–N)
717(10)	717 s	718(11)	718(8,6)	728(9)	A'/v ₆ /δ _s (CF ₃)
629	594 w	624(2)	617(3)	625(2)	A'/v ₇ /δ _{as} (CF ₃)
584	564 m		568(0,1)	580(0,2)	A'/v ₈ /δ _s (NF ₂)
			475(0,6)	480(0,5)	A'/v ₉ /ρ _s (CF ₃)
	350 s		352(0,08)	358(0,06)	A'/v ₁₀ /ρ _s (NF ₂)
	201 m		197(0,2)	197(0,2)	A'/v ₁₁ /ρ (C–O–N)
1249 (69)			1217(98)	1240(100)	A''/v ₁₂ /v _{as} (CF ₃)
904(17)	905 m	903(53)	904(44)	933(45)	A''/v ₁₃ /v _{as} (NF ₂)
668			619(<0,1)	627(<0,1)	A''/v ₁₄ /δ _{as} (CF ₃)
			514(0,5)	522(0,6)	A''/v ₁₅ /ρ _{as} (CF ₃)
	295 w		366(<0,1)	370(<0,1)	A''/v ₁₆ /δ _{as} (NF ₂)
			73(<0,1)	75(<0,1)	A''/v ₁₇ /τ (O–CF ₃)
			38(<0,1)	43(<0,1)	A''/v ₁₈ /τ (O–N)

^a Gas, presión 8,9 mbar, se muestra en paréntesis la absorbancia relativa 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 matriz de argón, relación CF₃ONF₂:Ar= 1:1000, posición de la banda en el sitio de matriz más intenso, en paréntesis se dan las áreas relativas integradas, ^d conjunto de funciones base 6-311+G(3df), en paréntesis se muestran las intensidades relativas calculadas, 100≡ 365,2 y 359,1 km mol⁻¹ para los métodos B3LYP y B3PW91 respectivamente, ^e v, δ, τ, y ρ simbolizan respectivamente a modos de estiramiento, deformación, torsión y rocking, * puede haber presente impurezas de SiF₄ solapadas en esta banda.

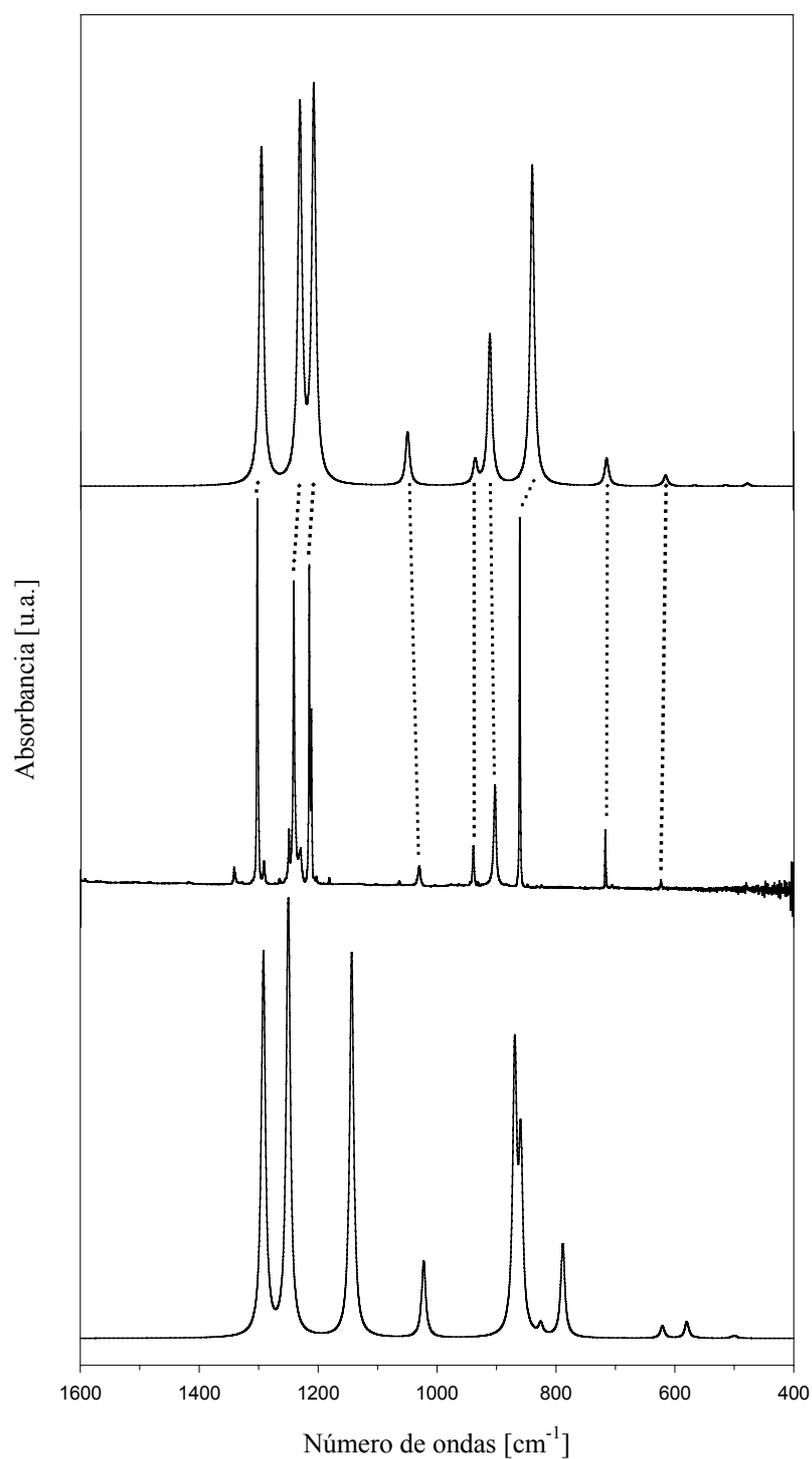


Figura 12.4. Arriba: espectro infrarrojo simulado para el conformero *syn* CF₃ONF₂. Centro: espectro FTIR a 15 K de CF₃ONF₂ diluido en matriz de argón (relación CF₃ONF₂:Ar= 1:1000) depositado a 300 K. La correspondencia entre las bandas de absorción calculadas y observadas se indican mediante líneas punteadas. Abajo: espectro simulado para el conformero *gauche* interno CF₃ONF₂. Los espectros simulados provienen de cálculos teóricos de frecuencias vibracionales determinadas mediante el método B3LYP/6-311+G(3df)

El espectro de infrarrojo en fase gaseosa muestra la presencia de tres absorciones muy intensas entre 1300 y 1200 cm⁻¹, bandas que fueron asignadas como debidas a los estiramientos C–F del grupo CF₃. El espectro de infrarrojo obtenido en matrices de argón muestra además de las tres bandas esperables, una serie de bandas de baja intensidad. Estas bandas no pudieron asignarse como debidas a modos normales de vibración. En la referencia [17] se reportó la presencia de señales de baja intensidad cuyo origen fue asignado a modos combinaciones y sobretonos. Sin embargo, cuando se comparan con los valores de frecuencia obtenidos en el presente trabajo, no se observa acuerdo, por lo que no debe descartarse la presencia de pequeñas cantidades de impurezas en ambas experiencias.

En el espectro infrarrojo en fase gaseosa cerca de los 900 cm⁻¹ se observa una banda intensa y ancha. En el espectro de matrices en el rango 950-850 cm⁻¹ se resuelven perfectamente tres bandas, localizadas a 939, 903 y 861 cm⁻¹, que se asignaron respectivamente a modos de estiramiento $\nu(\text{C-O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{N-F})$, y $\nu(\text{O-N})$. La banda localizada a 1030 cm⁻¹ se asigna al estiramiento $\nu_{\text{s}}(\text{N-F})$, aunque es probable que la presencia de impurezas de SiF₄ también contribuya a dicha absorción. Finalmente, la banda de intensidad media centrada en 717 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo en fase gaseosa muestra una estructura de banda de tipo PQR bien definida, que se asignó a la deformación simétrica del grupo CF₃.

El espectro Raman de CF₃ONF₂ en estado líquido muestra dos señales intensas a 1033 y 355 cm⁻¹ debidas, respectivamente, al estiramiento simétrico N–F del grupo –NF₂ y a la deformación simétrica ONF. La deformación simétrica del grupo –NF₂ aparece como una banda de mediana intensidad a 566 cm⁻¹. De acuerdo con los cálculos químico cuánticos, este último modo normal exhibe un acoplamiento importante con el modo de deformación simétrico que involucra al grupo trifluorometóxido CF₃O–.

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

Del análisis de la amplia información vibracional disponible, resulta claro que el conformero más estable de CF₃ONF₂; la forma syn, es la única conformación cuya presencia pudo ser detectada a temperatura ambiente. Este resultado también está de

acuerdo con aquellos obtenidos mediante la aplicación de cálculos químico cuánticos, que predijeron que la forma *syn* es más estable que la forma *gauche* interna, arrojando valores de diferencia de energía ΔG^0 por encima de 4 kcal mol⁻¹.

Como puede observarse en la Figura 12.4, el espectro infrarrojo que se espera para la forma menos estable, *gauche* interna, difiere notablemente del correspondiente para la forma *syn*. Esta diferencia resultó una invitación para la medida de espectros de la sustancia aislada en matrices de argón a temperaturas criogénicas, variando la temperatura de deposición de la muestra. En efecto, de acuerdo a los cálculos de frecuencias, la región comprendida entre 950 y 850 cm⁻¹, que contiene los modos normales de vibración de los estiramientos característicos $\nu(\text{C-O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{N-F})$ y $\nu(\text{O-N})$ es especialmente adecuada para un análisis conformacional, ya que para dichos modos normales se espera una diferencia entre ambos conformeros de 67, 50 y 21 cm⁻¹, respectivamente. Además, la intensidad calculada para estos modos es elevada, por lo que una concentración pequeña de la forma menos estable (alrededor del 2 %) debería ser; en principio, detectada en el espectro infrarrojo de matrices.

Se realizaron experiencias de deposiciones de matrices CF₃ONF₂:Ar (relación 1:1000) seleccionando y manteniendo el dispositivo de deposición en temperaturas comprendidas en el rango 20 °C < T < 245 °C. No se observa cambio alguno en los espectros obtenidos a temperaturas de deposición elevadas y aún a 245 °C el espectro resulta muy similar al obtenido a temperatura ambiente.

La observación de un equilibrio conformacional del tipo A \leftrightarrow B, utilizando la técnica de deposición de matrices a diferentes temperaturas depende en principio de dos factores, uno termodinámico y otro de tipo cinético, que conviene remarcar en esta instancia [23]:

- 1) El límite de detección del equipamiento utilizado es de aproximadamente 2 % [24]. Como se mencionó anteriormente, la dependencia de la constante de equilibrio; o de la relación de concentraciones de las especies A y B con la temperatura está gobernada por la ley de distribución de Boltzmann.
- 2) Puede existir una interconversión rotacional durante la formación de la matriz, por la cual la relación de concentraciones en la fase gaseosa y en la matriz puede ser diferente. Esta interconversión es probable en el caso de equilibrios conformacionales con barreras de energías de rotación bajas (típicamente 2,6–2,9 kcal mol⁻¹) [25, 26].

De acuerdo al modelo teórico B3LYP/6-311G*, los valores calculados para las barreras de rotación alrededor del enlace O–N, son aproximadamente 7 kcal mol⁻¹ para la conversión directa “syn CF₃ONF₂” → “gauche interno CF₃ONF₂” y 4 kcal mol⁻¹ para la dirección reversa. Por tanto, teniendo en cuenta que a una temperatura de 245 °C en el espectro infrarrojo de matrices solamente se observan bandas atribuibles al conformero más estable, de acuerdo a la distribución de Boltzmann, la diferencia de energía libre de Gibbs estándar ΔG^0 debe ser mayor a 4,0 kcal mol⁻¹. Este valor límite está en consonancia con los valores obtenidos mediante cálculos químico cuánticos.

12.9 Análisis de NBO

Como se observa en la Figura 12.3, para la conformación syn de CF₃ONF₂, los enlaces y pares libres adoptan una posición relativa tal que todas las interacciones del tipo electrostático enlace/enlace y par libre/par libre son minimizadas, mientras que las interacciones del tipo enlace/par libre se maximizan. Por lo tanto, la estructura syn parece estabilizarse debido a interacciones del tipo dipolo-dipolo, siendo el momento dipolar calculado para esta forma 0,4 D. Las interacciones de tipo estérica entre los grupos extremos –CF₃ y –NF₂ también favorecen a la forma syn respecto a otras formas.

Sin embargo, a partir de consideraciones de tipo electrónicas, la orientación anti ($\delta(\text{CO–N:}) = 180^\circ$) debiera estar favorecida, especialmente debido a la fuerte estabilización electrónica proveniente de la interacción anomérica a través del efecto hiperconjugativo involucrando los electrones par libre del átomo de nitrógeno y el orbital σ antienlazante C–O, representado por la interacción donante → aceptor $\text{lp}_\text{N} \rightarrow \sigma^*_{\text{C–O}}$ [7].

A fin de investigar la influencia de las interacciones electrónicas en la conformación de CF₃ONF₂, se realizó un estudio utilizando el método de análisis de población NBO al nivel de cálculo B3LYP/6-311G*. Se analizaron las principales interacciones presentes en los conformeros syn y gauche interno, como así también en la conformación anti. Como era de esperar, las interacciones que mostraron variaciones importantes entre estas diversas formas, fueron aquellas que involucran a los pares electrónicos libres localizados en los átomos de nitrógeno (lp_N) y oxígeno (lp_O) como orbitales donantes interactuando con los orbitales σ antienlazantes de los

enlaces vecinos correspondientes, $\sigma_{\text{C-O}}^*$ y $\sigma_{\text{N-F}}^*$, respectivamente, que actúan como orbitales aceptores. Estas interacciones se muestran esquemáticamente en la Figura 12.5.

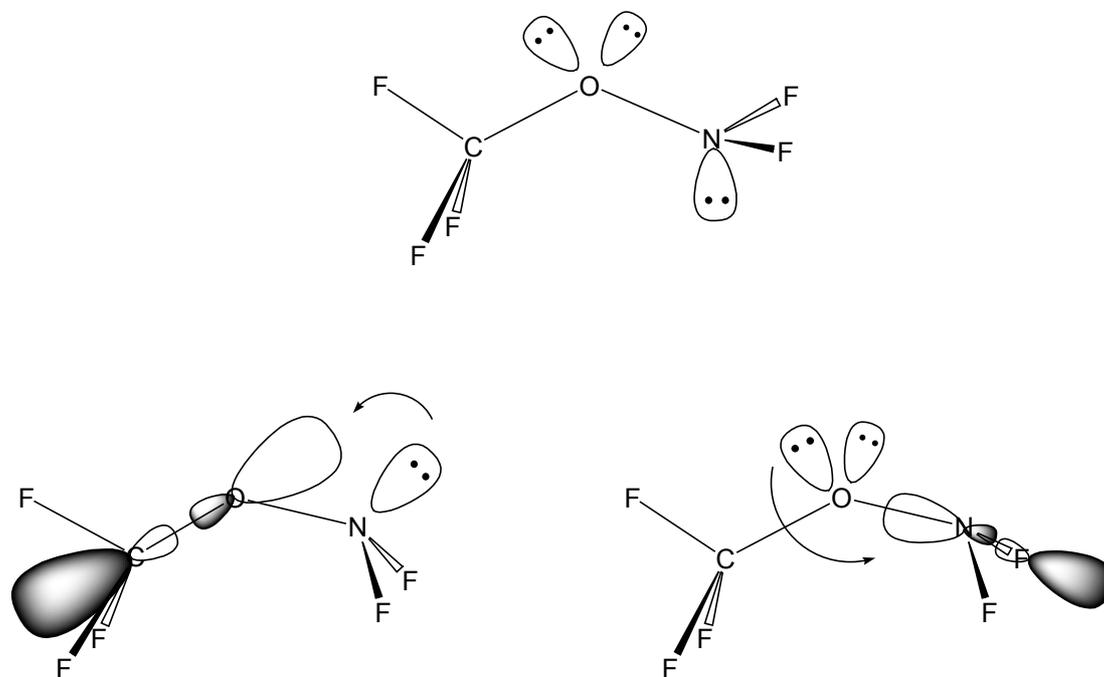


Figura 12.5. Representación diagramática de las interacciones donante→ aceptor para CF₃ONF₂. Arriba: disposición espacial de los orbitales donantes lp_O y lp_N para la forma syn. Abajo: interacciones lp_N→ $\sigma_{\text{C-O}}^*$ y lp_O→ $\sigma_{\text{N-F}}^*$ para la conformación anti

La conformación anti mostró valores de energía de estabilización mayores respecto a las formas syn y gauche interna para ambas interacciones electrónicas. El valor calculado para la interacción lp_N→ $\sigma_{\text{C-O}}^*$ es de 8,6 kcal mol⁻¹ para la forma anti, mientras que estos orbitales no muestran interacción alguna para el caso de la forma más estable syn, en perfecto acuerdo con lo esperado teniendo en cuenta la orientación espacial de los mismos (Figura 12.5). De manera similar, la interacción anomérica lp_O→ $\sigma_{\text{N-F}}^*$ es también mayor para la forma anti. La energía de estabilización es de 22,3 kcal mol⁻¹ para el conformero anti, mientras que disminuye a 17,3 kcal mol⁻¹ para la forma syn.

A pesar de esta importante estabilización electrónica que favorece notablemente la forma anti respecto a las restantes conformaciones, se debe resaltar el carácter de estado de transición que presenta dicha forma. Este hecho pone de

manifiesto la importancia de los efectos de tipo estéricos y especialmente interacciones de tipo enlace/enlace que parecen ser las responsables de la alta energía y de la naturaleza del estado de transición que presenta la conformación anti de CF₃ONF₂. Cabe recordar que en dicha forma, los enlaces N–F del grupo NF₂ y C–F del grupo –CF₃ localizados fuera del plano de simetría se eclipsan completamente.

12.10 Conclusiones

La molécula CF₃ONF₂ muestra un comportamiento conformacional similar al observado para la especie CH₃ONH₂: la conformación syn ($\delta(\text{CO-N:})= 0^\circ$), con simetría molecular C_s, es la forma preferida. Los cálculos químico cuánticos predicen la existencia de una segunda forma estable, correspondiente a la conformación gauche interna ($\delta(\text{CO-N:})= 165^\circ$), a una energía (ΔE^0) aproximadamente 4,4 kcal mol⁻¹ (B3LYP/6-311+G(3df)) por encima de la forma syn. Este conformero de alta energía no pudo ser detectado experimentalmente mediante la medida de espectros infrarrojos de matrices de argón, aún utilizando altas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra.

Desde el punto de vista de las interacciones donante→ aceptor (efectos hiperconjugativos), los cálculos teóricos de población NBO predicen una preferencia muy marcada hacia la forma anti ($\delta(\text{CO-N:})= 180^\circ$). Sin embargo esta forma corresponde a un estado de transición en la superficie de energía potencial de CF₃ONF₂, por lo que deben existir efectos de repulsión de tipo estéricos muy importantes para esta forma.

12.11 Referencias

- [1] Asimus, M.; Schuhle, S.; Christen, D.; Mollendal, H.; Della Védova, C. O.; Lieb, M.; Oberhammer, H., Structure and conformations of 1,1,1-trifluoromethanesulfonylamine, CF₃SNH₂. Gas electron diffraction, microwave spectroscopy and theoretical calculations. *J. Mol. Struct.* **1999**, 485-486, 163-173.

-
- [2] Della Védova, C. O.; Mack, H.-G.; Cutín, E. H.; Ben Altabef, A., Vibrational and theoretical studies on CF₃SNH₂: a compound containing an SNH₂ group. *Spectrochim. Acta* **1994**, 50A, (7), 1219-1226.
- [3] Tsunekawa, S., Microwave spectrum of hydroxylamine. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1972**, 33, (1), 167-174.
- [4] Fong, M. Y.; Johnson, L. J.; Harmony, M. D., Microwave spectrum, conformation, quadrupole coupling constant, and barrier to internal rotation of methoxyamine. *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, 53, 45-56.
- [5] Sung, E.-M.; Harmony, M. D., Microwave spectrum, structure, quadrupole coupling constants, dipole moment, and barrier to internal rotation of N-methylhydroxylamine. *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, 74, (2), 228-241.
- [6] Rankin, D. W. H.; Todd, M. R.; Riddell, F. G.; Turner, E. S., The molecular structures of O-methylhydroxylamine, N-methylhydroxylamine, N,O-dimethylhydroxylamine and N,N,O-trimethylhydroxylamine in the gas phase, determined by electron diffraction. *J. Mol. Struct.* **1981**, 71, 171-183.
- [7] Radom, L.; Hehre, W. J.; Pople, J. A., Molecular Orbital Theory of the Electronic Structure of Organic Compounds. XIII. Fourier Component Analysis of Internal Rotation Potential Functions in Saturated Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, (7), 2371-2381.
- [8] Feller, D.; Dixon, D. A., A nonparametrized ab initio determination of the heat of formation of Hydroxylamine, NH₂OH. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, (48), 10419-10427.
- [9] Casper, B.; Jakob, J.; Minkwitz, R.; Oberhammer, H., Structure of O-Methyl-N,N-bis(trifluoromethyl)hydroxylamine, (CF₃)₂NOCH₃. *Chem. Ber.* **1996**, 129, 653-656.
- [10] Olsen, J. F.; O'Connor, D.; Howell, J. M., AB-initio studies of N-O-F compounds. Internal rotation in hydroxylamine and its fluorinated derivatives. *J. Fluorine Chem.* **1978**, 12, (3), 179-191.
- [11] Reed, A. E.; von Ragué Schleyer, P., The Anomeric Effect with Central Atoms Other Than Carbon. 2. Strong Interactions between Nonbonded Substituents in Mono- and Polyfluorinated First- and Second-Row Amines, F_nAH_mNH₂. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, (22), 3969-3987.

-
- [12] Hale, W.; Williamson, S. M., Pentafluorosulfur and Trifluoromethyl Oxydifluoramines. Preparations and Properties. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, (9), 1342-1346.
- [13] Shreeve, J. M.; Duncan, L. C.; Cady, G. H., Difluoroaminoxyperfluoromethane, CF₃ONF₂. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, (10), 1516-1517.
- [14] Fraser, G. W.; Shreeve, J. M., Some Chemistry of Difluoroaminocarbonyl Fluoride, NF₂C(O)F. The Preparation of Perfluorourea, (NF₂)₂CO and Difluoroaminocarbonyl Chloride, NF₂C(O)Cl. New Preparations for NF₂OCF₃ and NF₂Cl. *Inorg. Chem.* **1967**, 6, (9), 1711-1715.
- [15] Fox, W. B.; Anderson, L. R., N, N-Difluoro-O-fluorocarbonylhydroxylamine, FC(O)ONF₂, and N,N-Difluoro-O-trifluoromethylhydroxylamine, CF₃ONF₂. *Inorg. Chem.* **1968**, 7, (2), 382-384.
- [16] Schack, C. J.; Maya, W., Chloroxyperfluoroalkanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, (11), 2902-2907.
- [17] Maya, W.; Pilipovich, D.; Warner, M. G.; Wilson, R. D.; Christe, K. O., Synthesis of N,N-Difluoro-O-perfluoroalkylhydroxylamines. 1. Reaction of Perfluoroalkyl Hypofluorites with Difluoroamine. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, (5), 810-814.
- [18] Christe, K. O.; Wilson, W. W.; Schack, C. J.; Wilson, R. D., Lewis Acid Induced Intramolecular Redox Reactions of Difluoroamino Compounds. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, (3), 303-307.
- [19] Gould, D. E.; Anderson, L. R.; Young, D. E.; Fox, W. B., Trifluoromethyl Hypochlorite. *Chem. Commun.* **1968**, 1564-1564.
- [20] 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.
- [21] Oberhammer, H.; Günter, H.; Burger, H.; Heyder, F.; Pawelke, G., Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analysis of CF₃ Compounds. 37. Molecular Structure, Vibrational Spectra, and Normal Coordinate Analysis of the Perfluoromethylamines CF₃NF₂ and (CF₃)₂NF. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, (5), 664-670.

-
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Bodenbinder, M.; Ulic, S. E.; Willner, H., A Gas-Phase and Matrix Isolation Study of the Equilibrium CH₃ONO (cis) ↔ CH₃ONO (trans) by FTIR Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (26), 6441-6444.
- [25] Braathen, G. O.; Gatial, A.; Klæboe, P.; Nielsen, C. J., IR matrix isolation studies of the conformations of 1,3-dichloro-2,2-dimethylpropane and 2-(chloromethyl)-2-methyl-1,3-dichloro-propane. *J. Mol. Struct.* **1990**, 218, 67-72.
- [26] El-Bindary, A. A.; Klæboe, P.; Nielsen, C. J., The IR matrix isolation spectra and conformational energies of eight haloacetylhalides (CH₂X-COY, X, Y= F, Cl, Br). *J. Mol. Struct.* **1990**, 218, 73-80.