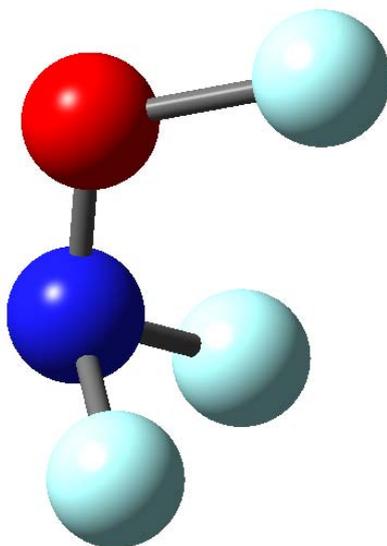


13. PERFLUOROHIDROXILAMINA, FONF₂



“In principle one could go ahead and calculate each molecule ... however ... even if the results were in excellent agreement with experiment, the resultant predictability would not necessarily imply understanding. True understanding implies a knowledge of the various physical factors, the mix of different physical mechanism, that go into making an observable”.

R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, 4,1.

13.1 Motivación

A partir de los estudios vinculados con las propiedades conformacionales de la molécula CF₃ONF₂ surgió una conclusión que resulta interesante de contrastar con más detalle. En efecto, la preferencia conformacional *syn* que muestra dicha molécula es contraria a la esperada si se tienen en consideración los efectos hiperconjugativos, mediante la evaluación de interacciones electrónicas donante→ aceptor, que predicen una marcada preferencia por la conformación *anti*. Más aún, según los cálculos químico cuántico realizados, la conformación *anti* resulta ser un estado de transición ($\text{Nimag} = 1$) de la superficie de energía potencial de CF₃ONF₂. Se adujeron efectos de tipo estéricos, especialmente interacciones enlace/enlace entre los grupos CF₃ y NF₂ que desestabilizarían la conformación *anti* de CF₃ONF₂.

A fin de cotejar esta hipótesis se realizó un estudio del espacio conformacional de la molécula perfluorohidroxilamina; FONF₂. En principio, esta especie no presenta impedimentos estéricos en ninguna de sus conformaciones principales *syn* y *anti*, por lo que su comportamiento conformacional debe estar gobernado exclusivamente por efectos de tipo electrónicos. La molécula no ha sido sintetizada hasta el momento por lo que no existen datos experimentales acerca de su estructura molecular, más aún, los trabajos teóricos reportados en la literatura no concuerdan respecto a cual de las conformaciones de FONF₂, *syn* o *anti*, resulta la más estable.

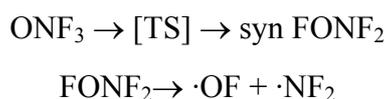
13.2 Introducción

La hidroxilamina; HONH₂, es la única especie penta atómica de moléculas del tipo YONX₂ experimentalmente asequible. La estructura molecular de este compuesto en fase gaseosa se conoce a partir de medidas de su espectro de microondas. La estructura molecular presenta simetría C_s, siendo la forma *syn* (par libre del átomo de nitrógeno en orientación *syn*periplanar respecto del enlace simple O–H) la única presente a temperatura ambiente [1]. Estos resultados mostraron acuerdo con medidas de espectros infrarrojos previamente reportadas [2, 3] y fueron confirmados a partir de medidas del espectro de infrarrojo lejano [4]. Asimismo, la interpretación del espectro fotoelectrónico de HONH₂ mostró acuerdo con una estructura molecular plana con una orientación *syn* [5].

Como se mencionó en el capítulo anterior, estudios teóricos *ab initio*, llevados a cabo tempranamente por Radom [6], concordaron con la preferencia observada experimentalmente hacia la adopción de la forma *syn*. Sólo las formas *syn* y *anti* corresponden a mínimos en la curva de energía potencial, siendo la conformación *syn* 8,0 kcal mol⁻¹ más estable que la forma *anti*. Cálculos posteriores demuestran que la diferencia de energía entre ambas formas se reduce a 4,7 kcal mol⁻¹ [7].

Por otra parte, de acuerdo con resultados provenientes de la mecánica cuántica, la conformación preferida de los derivados fluorados FONH₂ [6] y FONF₂ [8] es la *anti*. La inversión de la preferencia conformacional predicha para estos derivados fluorados resulta sumamente interesante y pudo explicarse en el marco del modelo hiperconjugativo o efecto anomérico. La interacción donante→ aceptor del par libre del átomo de nitrógeno con el orbital sigma antienlazante O–Y; lp_N→ σ*_{O–Y}, sería responsable de la estabilización de la forma *anti*, especialmente cuando Y es un sustituyente electronegativo [9].

Sin embargo, Antoniotti y Grandinetti [10] reportaron recientemente un modelado teórico para la reacción de NF₃ con átomos de oxígeno en estado singlete, utilizando un modelo teórico de alto nivel de aproximación (CCSD/cc-pVTZ). En dicho modelado, los autores propusieron la formación inicial de la especie ONF₃, que genera la forma isomérica *syn* FONF₂ *via* un estado de transición (TS). La existencia de FONF₂ se propone como un intermediario de reacción, que descompone para dar los radicales OF y NF₂ según un esquema de reacción del tipo:



En este estudio, dichos autores reportaron un análisis completo de la especie *syn* FONF₂ que incluyó a las propiedades estructurales, vibracionales y termodinámicas. No obstante, no realizaron un análisis del espacio conformacional de la especie.

Por tanto, subsisten dudas acerca de cuál es la conformación más estable de esta especie: la forma *anti* tal lo reportado originariamente mediante la utilización de métodos de bajo nivel de aproximación teórica, o bien la conformación *syn*, tal cual lo reportado recientemente al nivel de cálculo CCSD/cc-pVTZ. Es menester mencionar que el menor valor de frecuencia reportado por Antoniotti y Grandinetti para la forma *syn* fue de 28,5 cm⁻¹, valor que se encuentra en el límite del error aceptado para el

método de cálculo utilizado, que efectúa integraciones numéricas para el cálculo de las frecuencias normales de vibración.

De esta manera se encaró un estudio del espacio conformacional de FONF₂ a fin de resolver la controversia acerca de la conformación de menor energía y una vez hecho esto, utilizar esta molécula como modelo para el estudio de efectos electrónicos del tipo hiperconjugativos en especies del tipo YONX₂.

13.3 Experimental

La especie FONF₂ no ha sido sintetizada hasta el presente. Su existencia ha sido propuesta como un intermediario en la síntesis de ONF₃ mediante la reacción entre una llama de F₂ y NO [11], aunque no se han dado evidencias experimentales respecto a la presencia del compuesto. En la literatura se encuentran reportadas una serie de experiencias con especies relacionadas, tanto en fase gaseosa [12, 13] como en matrices de gases nobles a bajas temperaturas [14, 15], que no resultaron exitosas a la hora de sintetizar este compuesto. Los inconvenientes están relacionados con la alta estabilidad tanto del isómero ONF₃ como del radical ·ONF₂ [16].

Se encaró un estudio teórico de la estabilidad conformacional de FONF₂ utilizando herramientas provenientes de la mecánica cuántica. En virtud de la metodología empleada por Antoniotti y Grandinetti en su trabajo concerniente a esta especie [10], fue necesaria la realización de cálculos químico cuánticos utilizando altos niveles de aproximación computacionales, para poder realizar una comparación con dichos resultados. Se utilizó el método de Clusters Acoplados con conjuntos de funciones bases de Dunning. Se optimizó la geometría molecular y se calcularon las frecuencias normales de vibración al nivel CCSD/aug-cc-pVDZ. Una vez localizadas las estructuras que corresponden a conformeros estables se realizaron cálculos de energía electrónica con el método de mejor calidad CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. De esta manera la aproximación utilizada se representa como CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//CCSD/aug-cc-pVDZ

13.4 Estudio conformacional

Se obtuvo la curva de energía potencial alrededor del enlace simple O–N utilizando la aproximación CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//CCSD/aug-cc-pVDZ. Se realizaron cálculos de optimización de todos los parámetros geométricos, excepto el ángulo diedro FO–N:, en pasos de 20 grados. A partir de estas geometrías optimizadas, subsecuentemente se calculó la energía electrónica al nivel de cálculo CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. La curva obtenida se muestra en la Figura 13.1.

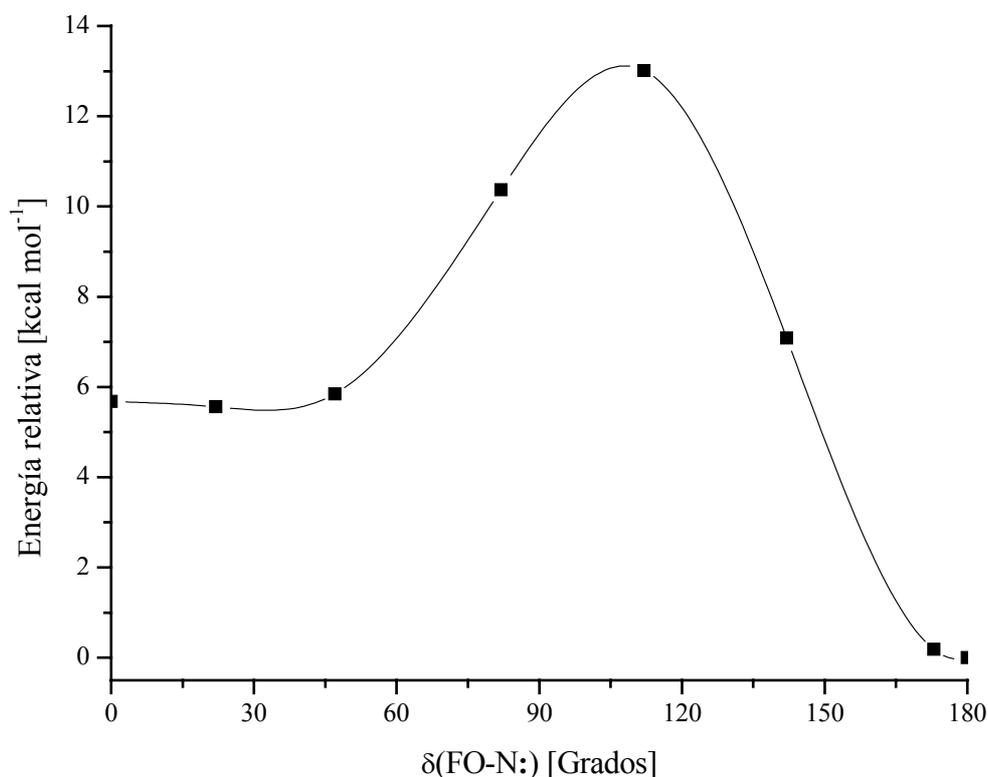


Figura 13.1. Curva de energía potencial de FONF₂ en función del ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:})$ calculada con la aproximación CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//CCSD/aug-cc-pVDZ

La curva presenta un mínimo de energía muy definido a valores de ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:}) = 180^\circ$, correspondiente al conformero anti, de simetría molecular C_s . Por otro lado el isómero rotacional syn; también perteneciente al grupo puntual de simetría C_s , con un ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:}) = 0^\circ$, se encuentra en una zona de la curva de energía potencial muy plana. La diferencia de energía entre ambas formas, $\Delta E =$

$E_{\text{syn}} - E_{\text{anti}}$, calculada con la aproximación CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//CCSD/aug-cc-pVDZ es de aproximadamente 5,5 kcal mol⁻¹.

A fin de analizar en mayor detalle la forma de la curva de energía potencial en la zona cercana a valores de ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:}) = 0^\circ$, se realizaron cálculos de energía electrónica para conformaciones separadas por 15°. Una ampliación de la zona de la curva de energía potencial para valores de ángulo diedro cercanos a la conformación syn se muestra en la Figura 13.2.

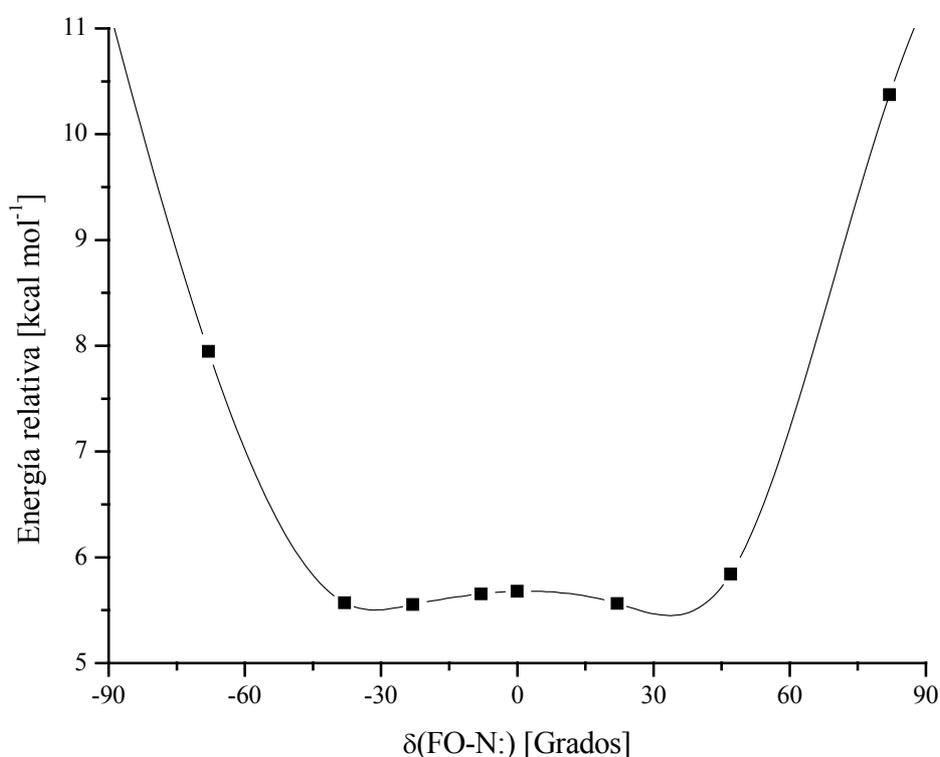


Figura 13.2. Ampliación de la curva de energía potencial de FONF₂ en función de la variación del ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:})$ alrededor del conformero syn, calculada con la aproximación CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//CCSD/aug-cc-pVDZ

Se observa claramente que la conformación syn corresponde a un máximo relativo de la curva de energía potencial. A fin de corroborar la naturaleza de esta conformación se realizaron cálculos de frecuencias vibracionales al nivel de aproximación CCSD/aug-cc-pVDZ. A partir de estos cálculos se encontró que la forma syn FONF₂ corresponde realmente a un estado de transición, esto es, la

estructura posee una frecuencia negativa o imaginaria a $33,6i \text{ cm}^{-1}$, que pudo asignarse como debida al movimiento de torsión alrededor del ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:})$. Sin embargo, como se observa en la Figura 13.2, la zona de la curva de energía potencial comprendida en el rango $-40 < \delta(\text{FO-N:}) < 40^\circ$ resulta ser aplanada, con una diferencia de energía entre los valles a ambos lados de la forma *syn* de sólo $0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este valor es del orden de la corrección por energía de punto cero que caracteriza a conformaciones moleculares estables. Por tanto, puede considerarse que para valores de ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:})$ cercanos a 0° , la torsión alrededor del enlace O-N resultaría ser un movimiento de rotación de alta amplitud más que un modo de vibración localizado. Debido a impedimentos computacionales no resultó posible la realización de cálculos utilizando mayores niveles de aproximación teórica.

Por otra parte, la curva de energía potencial es simétrica respecto al valor $\delta(\text{FO-N:}) = 180^\circ$, con máximos absolutos para valores de ángulo diedro $\delta(\text{CO-N:})$ cercanos a 110 y 250 grados, ubicados a aproximadamente 13 kcal mol^{-1} por encima del mínimo absoluto.

Se recalculó la curva de energía potencial utilizando el modelo teórico B3LYP/aug-cc-pVDZ. Estos cálculos predicen la ocurrencia de la forma *anti* como la conformación más estable, con valores energéticos similares a los calculados utilizando el método de Clusters Acoplados. Similarmente, la forma de la curva de energía potencial obtenida con el método de los Funcionales de la Densidad para valores de ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:})$ cercanos 0° , muestra un aspecto chato. Sin embargo, la forma *syn* resultó ser un mínimo en la curva de energía potencia, con todas las frecuencias normales de vibración positivas.

De esta manera, los resultados teóricos obtenidos utilizando diversos modelos teóricos concuerdan en que la conformación preferida para FONF₂ corresponde a la forma *anti*. Por otro lado, la zona de la curva de energía potencial para valores cercanos a $\delta(\text{FO-N:}) = 0^\circ$ corresponde a una región muy chata. El modelo teórico más sofisticado para el cual fue posible realizar un cálculo de frecuencias vibracionales (CCSD/aug-cc-pVDZ) predice que la conformación *syn* FONF₂ corresponde a un estado de transición.

13.5 Estructura Molecular

Los parámetros geométricos calculados al nivel CCSD/aug-cc-pVDZ para el conformero más estable anti FONF₂ se listan en la Tabla 13.1. Asimismo, se comparan aquellos obtenidos para la conformación syn y los reportados en la referencia [10] utilizando el mismo método teórico con una base de menor calidad (cc-pVDZ).

Tabla 13.1. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) de las conformaciones syn y anti de FONF₂ calculados a distintos niveles de aproximación teórica

Parámetro ^a	CCSD/aug-cc-pVDZ		CCSD/cc-pVDZ ^b	B3LYP/aug-cc-pVDZ	
	syn ^c	anti	syn	syn	anti
N–O	1,394	1,330	1,397	1,383	1,259
N–F1	1,389	1,385	1,382	1,397	1,392
N–F2	1,389	1,385	1,382	1,397	1,393
O–F3	1,431	1,464	1,435	1,428	1,540
F1–N–O	102,4	108,0	102,5	102,8	112,4
F–N–F	101,0	101,7	101,4	100,9	102,3
N–O–F	102,1	109,4	102,3	103,1	111,9
F1N–OF3	127,9	305,3	–	127,5	302,6

^a Para la numeración de los átomos ver Figura 13.3, ^b Referencia [10], ^c Estado de transición (Nimag= 1)

Se observa una variación pequeña en los parámetros geométricos calculados para el conformero syn utilizando los dos conjuntos de funciones base cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ. Sin embargo se observan cambios estructurales muy importantes cuando se comparan los valores de distancias y ángulos de enlace obtenidos para los conformeros syn y anti. En efecto, al nivel CCSD/aug-cc-pVDZ, el enlace central O–N es 0,06 Å más corto, mientras el enlace F–O calculado para la forma anti resulta 0,03 Å más largo que el correspondiente para la conformación syn. Los ángulos de enlace F–O–N y O–N–F también evidencian diferencias, siendo aproximadamente 6 y 7° mayores en el conformero anti, respectivamente.

Por su parte, los parámetros geométricos obtenidos utilizando el método de Funcionales de la Densidad muestran algunas diferencias con aquellos obtenidos de la optimización de la geometría molecular utilizando el método de Clusters Acoplados.

Sin embargo las tendencias observadas cuando se comparan los conformeros anti y syn resultan similares para ambas aproximaciones.

La representación de la estructura molecular del anti FONF₂ obtenida según el método CCSD/aug-cc-pVDZ se grafica en la Figura 13.3.

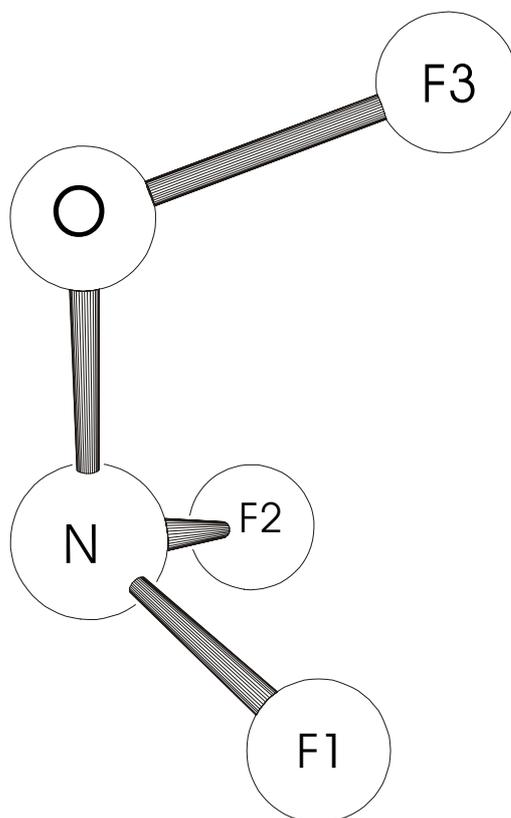


Figura 13.3. Estructura molecular de anti FONF₂ determinada mediante el método de cálculo CCSD/aug-cc-pVDZ

13.6 Estudio Vibracional

Con objeto de completitud y para aportar datos espectroscópicos que sean útiles en vistas de una posible identificación experimental de la especie FONF₂, en la Tabla 13.2 se detallan los resultados del cálculo de frecuencias obtenidos para la forma más estable anti FONF₂.

Los modos normales de vibración se calcularon numéricamente al nivel de aproximación CCSD/aug-cc-pVDZ. Para chequear la consistencia y fiabilidad de estos resultados, se llevaron a cabo cálculos independientes utilizando el método de

los funcionales de la densidad B3LYP con el mismo conjunto de funciones base. La asignación tentativa fue realizada mediante comparación con los espectros IR reportados para moléculas similares, especialmente HONH₂ [2], CF₃OF [17] y CF₃ONF₂ [18]. Los 9 modos normales de vibración de anti FONF₂ con simetría molecular C_s, pueden clasificarse en 6 modos A' y 3 modos A'', todos ellos infrarrojo activos.

Tabla 13.2. Números de onda calculados para anti FONF₂ a distintos niveles de aproximación teórica y asignación de los modos normales de vibración

CCSD/aug-cc-pVDZ	B3LYP/aug-cc-pVDZ ^a	Simetría/ Asignación tentativa/ Descripción Aproximada
1061	1166 (34)	A' v ₁ / v _s (N-F)
896	865 (27)	A' v ₂ / v (N-O)
815	756 (6)	A' v ₃ / δ _s (FNF)
726	573 (0,3)	A' v ₄ / v (O-F)
553	567 (62)	A' v ₅ / δ (NOF)
523	490 (27)	A' v ₆ / δ _{as} (NF ₂)
962	903 (100)	A'' v ₇ / v _{as} (N-F)
281	220 (10)	A'' v ₈ / ρ (NF ₂)
200	197 (0,1)	A'' v ₉ / τ (ON)

^a Entre paréntesis se dan las intensidades relativas calculadas (100≡ 213,6 km mol⁻¹)

13.7 Análisis NBO

A fin de investigar la influencia de las interacciones electrónicas en la conformación de FONF₂, se realizó un estudio utilizando el método de análisis de población NBO. Lamentablemente las funciones de onda utilizadas en el nivel de cálculo de Clusters Acoplados, no son apropiadas para la realización de un análisis de población utilizando la aproximación NBO. Por tanto, se realizaron cálculos utilizando la Teoría de los Funcionales de la Densidad al nivel de cálculo B3LYP/aug-cc-pVDZ.

El tamaño relativamente pequeño de la molécula en estudio permitió realizar una exploración minuciosa de las principales interacciones electrónicas presentes en

el FONF₂. Este estudio no se limitó a las geometrías moleculares correspondientes a las conformaciones principales *syn* y *anti*, sino que se estudió la forma en la que se modifican dichas interacciones a medida que se varía el ángulo diedro alrededor del enlace central O–N.

Se analizó la variación de la energía de estabilización de las principales interacciones electrónicas del tipo donante→ aceptor con el ángulo diedro $\delta(\text{FO-N:})$. Los cinco átomos que componen la molécula en estudio presentan electrones localizados en orbitales de tipo no-enlazantes o pares libres que pueden actuar como eventuales donantes electrónicos. En la Figura 13.4 se muestra la variación de las energías de estabilización para interacciones del tipo “par libre”→ “orbital anti-enlazante”. Los pares libre de electrones se encuentran centrados en los diferentes átomos de la molécula FONF₂ y los orbitales antienlazantes en los enlaces vecinos correspondientes. Se muestra el rango total de valores de ángulo diedro $0^\circ < \delta(\text{FO-N:}) < 360^\circ$, ya que las interacciones individualmente evaluadas no muestran la simetría observada previamente para el caso de la energía electrónica.

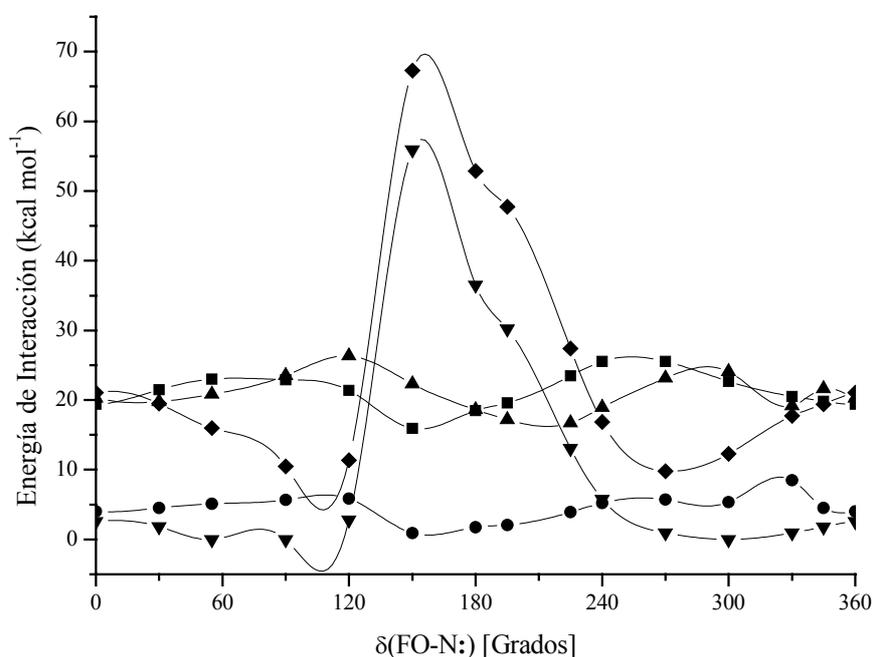


Figura 13.4. Variación de la suma de las energías de interacciones anoméricas para FONF₂ en función del ángulo diedro ($\delta(\text{FO-N:})$) calculada al nivel B3LYP/aug-cc-pVDZ. Los orbitales donantes corresponden a pares libres (lp) localizados en cada átomo (lp_N (—▲—), lp_O (—▼—), lp_{F3} (—◆—), lp_{F1} (—■—), lp_{F2} (—●—)), mientras que los orbitales aceptores son orbitales antienlazantes vecinos

Puede observarse que las interacciones que varían su magnitud con la conformación molecular son aquellas cuyos orbitales donante corresponden a pares libres de electrones centrados en los átomos de oxígeno y nitrógeno. Por el contrario, las interacciones que involucran los pares libres de los átomos de flúor no varían apreciablemente su extensión con el valor de ángulo diedro ($\delta(\text{FO-N:})$).

Seguidamente se realizó una disección de las contribuciones de los pares libres de los átomos de nitrógeno y oxígeno en sus correspondientes interacciones anoméricas. En la Figura 13.5 se muestra la variación de estas interacciones para el orbital lp_N con el valor del ángulo diedro

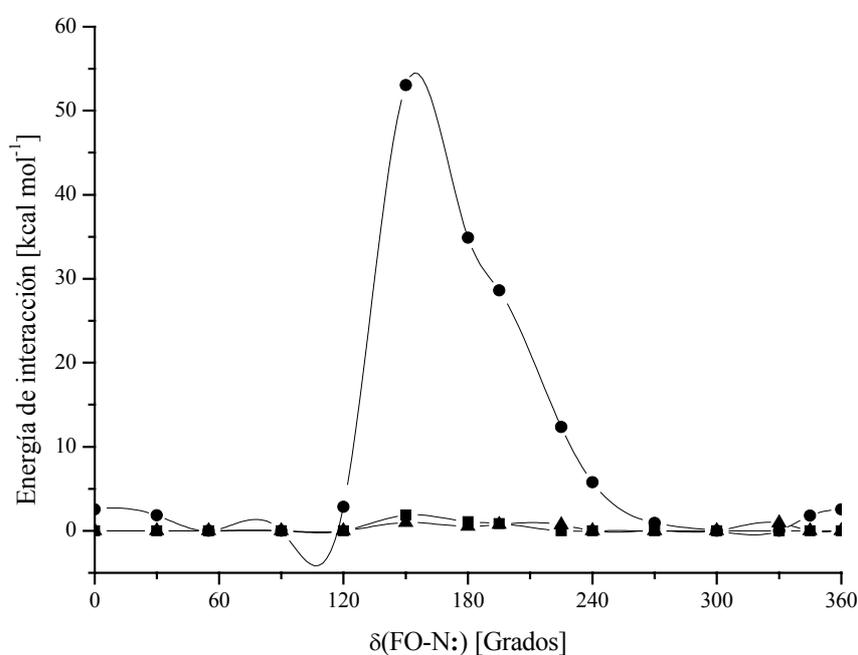


Figura 13.5. Variación de las principales energías de interacciones anoméricas entre el orbital par libre localizado en el átomo de nitrógeno y orbitales antienlazantes para FONF₂ en función del ángulo diedro ($\delta(\text{FO-N:})$) calculadas al nivel B3LYP/aug-cc-pVDZ. Referencias: $\text{lp}_\text{N} \rightarrow \sigma^*_{\text{F-O}}$ (—◆—), $\text{lp}_\text{N} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-O}}$ (—■—), $\text{lp}_\text{N} \rightarrow \sigma^*_{\text{N-F}}$ (—▲—)

Por su parte, los pares libres del átomo de oxígeno interactúan casi exclusivamente a través de una interacción donante→ aceptor de tipo vecinal, con los orbitales antienlazantes de los enlaces N–F. En la Figura 13.6 se muestra la variación de esta energía de interacción para ambos orbitales no enlazantes formalmente localizados en el átomo de oxígeno.

De esta manera se pudo establecer claramente que las energías de interacción donante→ aceptor que dominan el comportamiento conformacional de FONF₂ son aquellas que involucran como orbital donante a los pares libres de electrones localizados en los átomos de nitrógeno lp_N y oxígeno lp_O (especialmente el orbital $lp\pi_O$) hacia los orbitales antienlazantes correspondientes de los enlaces vecinos F–O y N–F, σ_{F-O}^* y σ_{N-F}^* , respectivamente.

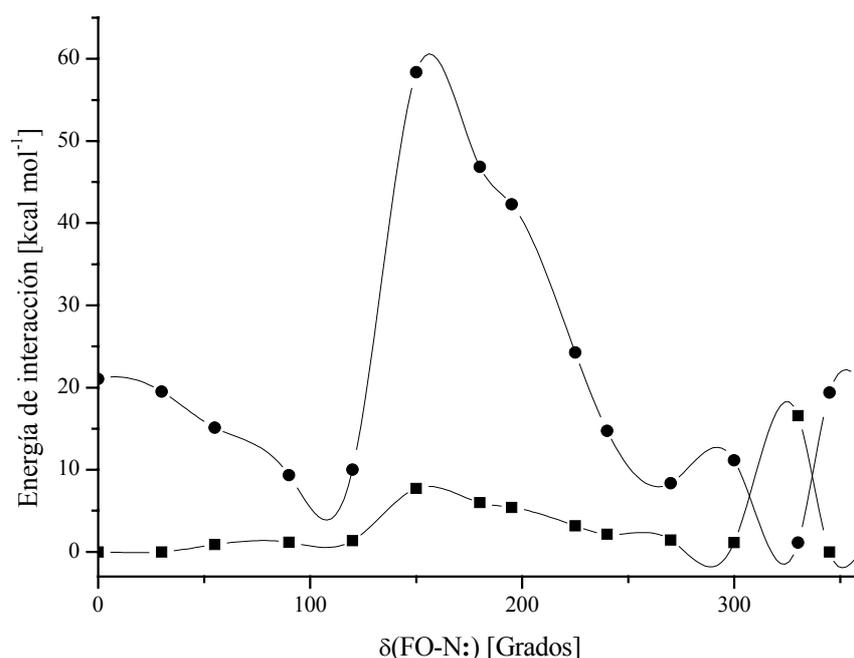


Figura 13.6. Variación de las energías de interacciones anóméricas entre los orbitales par libre localizados en el átomo de oxígeno y los orbitales antienlazantes σ_{N-F}^* para FONF₂ en función del ángulo diedro ($\delta(FO-N:)$) calculada al nivel B3LYP/aug-cc-pVDZ. Referencias: $lp\sigma_O \rightarrow \sigma_{N-F}^*$ (—■—), $lp\pi_O \rightarrow \sigma_{N-F}^*$ (—●—)

La conformación anti muestra mayores valores de energía de estabilización respecto a la forma syn para ambas interacciones electrónicas. El valor calculado para la interacción $lp_N \rightarrow \sigma_{F-O}^*$ es de 34,3 kcal mol⁻¹ para la forma anti, mientras que para la forma syn dicha interacción es de sólo 2,56 kcal mol⁻¹. De manera similar, la interacción anómérica $lp\pi_O \rightarrow \sigma_{N-F}^*$ favorece también a la forma anti, siendo la energía de estabilización 23,1 kcal mol⁻¹ para el conformero anti, mientras que disminuye a 10,5 kcal mol⁻¹ para la forma syn.

En la Tabla 13.3 se muestran los valores de ocupación electrónica obtenidos del análisis de población NBO para ambos conformeros.

Tabla 13.3. Ocupaciones electrónicas calculadas (en |e|) para los orbitales naturales de enlace conformacionalmente relevantes para las formas *syn* y *anti* de FONF₂, obtenidas utilizando el nivel B3LYP/aug-cc-pVDZ

NBO	lp _N	lpπ _O	σ* _{N-F}	σ* _{O-N}	σ* _{F-O}
syn	1,980	1,914	0,097	0,064	0,039
anti	1,775	1,831	0,146	0,056	0,276

La mayor extensión del efecto hiperconjugativo calculado para la forma *anti* se refleja en los menores valores obtenidos para la población electrónica de los orbitales no enlazantes lp_N y lpπ_O (orbitales donantes), mientras que los orbitales antienlazantes σ*_{N-F} y σ*_{F-O} muestran una población electrónica mayor. Además, estos resultados permiten explicar con mayor detalle las diferencias observadas en los parámetros geométricos. En efecto, el acortamiento de aproximadamente 0,06 Å en la distancia de enlace O–N que muestra el conformero más estable *anti* respecto de la forma *syn*, puede explicarse como debido a la considerable disminución en la ocupación electrónica de los pares libres localizados en ambos átomos del enlace, que disminuye la interacción repulsiva entre estos orbitales [19]. En este mismo sentido, la disminución observada en la ocupación del orbital σ*_{O-N} del conformero *anti* da cuenta también de un mayor orden de enlace O–N. Por otro lado, el alargamiento del enlace F–O del conformero *anti*, respecto del *syn*, de aproximadamente 0,03 Å, puede comprenderse teniendo en cuenta el incremento en la ocupación del orbital σ*_{F-O} de casi 0,25 e, en consonancia con la importante magnitud de la interacción anomérica lp_N→σ*_{F-O}.

13.8 Conclusiones

El FONF₂ mostró un comportamiento conformacional opuesto al observado en el compuesto padre HONH₂. Según los cálculos *ab initio*, la conformación *anti* (δ(FO–N:) = 180°) es claramente la forma molecular preferida del FONF₂, mientras que la forma *syn* se ubica en una región muy plana de la curva de energía potencial,

correspondiendo a un estado de transición al nivel de cálculo de mayor sofisticación disponible (CCSD/aug-cc-pVDZ).

Esta preferencia conformacional puede explicarse considerando la presencia de afectos electrónicos hiperconjugativos del tipo donante→ aceptor, especialmente aquellos relacionados con las interacciones $lp_N \rightarrow \sigma_{F-O}^*$ y $lp_{\pi_O} \rightarrow \sigma_{N-F}^*$. A partir de estos resultados, las propiedades termodinámicas reportadas para FONF₂ [10] merecerían una revisión.

13.9 Referencias

- [1] Tsunekawa, S., Microwave spectrum of hydroxylamine. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1972**, 33, (1), 167-174.
- [2] Giguère, P. A.; Liu, I. D., Infrared spectrum, molecular structure, and thermodynamic functions of hydroxylamine. *Can. J. Chem.* **1952**, 30, 948-962.
- [3] Nightingale, R. E.; Wagner, E. L., The vibrational spectra and structure of solid hydroxylamine and deuterio-hydroxylamine. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, (2), 203-208.
- [4] Tamagake, K.; Hamada, Y.; Yamaguchi, J.; Hirakawa, A. Y.; Tsuboi, M., Torsional bands of Hydroxylamine. *J. Mol. Spectrosc.* **1974**, 49, 232-240.
- [5] Kimura, K.; Katsumata, S., Photoelectron spectroscopic study of hydroxylamine (NH₂OH) and p-methylhydroxylamine (NH₂OCH₃). *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, (3), 1225-1230.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.

-
- [9] 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.
- [10] Antoniotti, P.; Grandinetti, F., A computational investigation on the mechanism of the reaction between O(1D) and NF₃. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 366, (5-6), 676-682.
- [11] Fox, W. B.; Sukornick, B.; MacKenzie, J. S.; Sturtevant, R. L.; Maxwell, A. F.; Holmes, J. R., The chemistry of Trifluorammine oxide. VI. Formation of Trifluorammine oxide in the Fluorine-Nitric Oxide flame. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, (17), 5240-5241.
- [12] Christe, K. O., Oxidative chemical oxygenation of NF₃ and novel synthesis of NF₃O. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, (22), 6136-6137.
- [13] Fox, W. B.; MacKenzie, J. S.; Vanderkooi, N.; Sukornick, B.; Wamser, C. A.; Holmes, J. R.; Eibeck, J. R.; Stewart, B. B., Trifluoroamine Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, (11), 2604-2605.
- [14] Arkell, A.; Reinhard, R. R.; Larson, L. P., Matrix infrared studies of OF compounds. I. The OF radical. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, (5), 1016-1020.
- [15] Smardzewski, R. R.; Fox, W. B., Infrared study of the photolysis of trifluoroamine oxide in an argon matrix at 8 K. *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, (5), 2193-2194.
- [16] Misochko, E. Y.; Akimov, A. V.; Goldschleger, I. U.; Boldyrev, A. I.; Wight, C. A., Endothermic formation of a chemical bond by entropic stabilization. Difluoronitroxide radical in solid argon. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, (2), 405-410.
- [17] 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.
- [18] Erben, M. F.; Della Védova, C. O.; Willner, H., N,N-Difluoro-O-trifluoromethylhydroxylamine, CF₃ONF₂: conformation and vibrational analysis studied by experimental and theoretical methods. *J. Mol. Struct.* **2004**, 692, (1-3), 63-70.
- [19] Pophristic, V.; Goodman, L.; Wu, C. T., Disilane Internal Rotation. *J. Phys. Chem.* **2001**, 105, (31), 7454-7459.