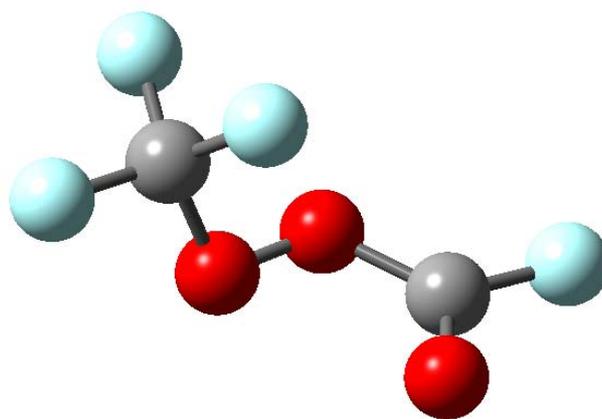


**9. PERÓXIDO DE TRIFLUOROMETILO Y  
FLUOROCARBONILO,  $\text{FC}(\text{O})\text{OOCF}_3$**





## 9.1 Motivación

El estudio de las propiedades estructurales de sustancias pertenecientes a la familia de los peróxidos, de fórmula general XOOX, atrajo la atención de los químicos desde los albores de la química estructural. El compuesto más sencillo, peróxido de hidrógeno; HOOH, sirve como ejemplo típico de la estructura en fase gaseosa adoptada por estos compuestos alrededor del enlace peróxido, con un valor de ángulo diedro  $\delta(\text{HO-OH}) = 111,8(5)^\circ$  [1]. Esta estructura corresponde a una orientación mutua de tipo gauche de los enlaces O-H, también conocida como “estructura de libro abierto”.

Es sabido también que los disulfuros, compuestos de fórmula general XSSX muestran un comportamiento estructural similar a los peróxidos, esto es, los enlaces simples X-S se orientan adoptando una estructura gauche. Sin embargo, el valor adoptado por el ángulo diedro  $\delta(\text{XS-SX})$  puede mostrar diferencias importantes entre peróxidos y disulfuros con iguales sustituyentes, siendo generalmente menor el valor de estos últimos. Así, el valor del ángulo diedro del disulfuro de hidrógeno; HSSH,  $\delta(\text{HS-SH}) = 90,6(5)^\circ$  [2].

En la literatura se encuentran reportados una serie de estudios estructurales para pares de sustancias peróxido/disulfuro con idénticos sustituyentes, del tipo XOOX/XSSX con X = -CH<sub>3</sub> [3]/[4], -CF<sub>3</sub> [5]/[6], -C(O)F [7]/[8], -F [9]/[10] y -Cl [11]/[12]. Empero, por dificultades experimentales, no es trivial encontrar este tipo de pares para el caso de compuestos no simétricos XOOY/XSSY.

En nuestro grupo de trabajo se estudiaron una serie numerosa de compuestos pertenecientes a ambas familias de sustancias, especialmente disulfuros. En particular, recientemente se reportó un estudio concerniente a la estructura en fase gaseosa y propiedades conformacionales del disulfuro de trifluorometilo y fluorocarbonilo; FC(O)SSCF<sub>3</sub> [13]. La molécula presenta propiedades estructurales intermedias a aquellas encontradas para las especies disulfuro simétricamente sustituidas. La geometría molecular pertenece al grupo puntual de simetría C<sub>1</sub>, con un ángulo diedro  $\delta(\text{CS-SC}) = 95,0(27)^\circ$ . La orientación syn del enlace disulfuro respecto al doble enlace carbonilo resultó ser la forma más estable, con una abundancia relativa del 83(5) % a temperatura ambiente ( $\Delta G^0 = G^0_{\text{anti}} - G^0_{\text{syn}} = 0,95(28) \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Resulta así interesante el estudio de la estructura molecular y de las propiedades conformacionales del compuesto peróxido análogo, el peróxido de trifluorometilo y fluorocarbonilo; FC(O)OOCF<sub>3</sub>. Esta especie presenta dos características interesantes en cuanto a su estructura molecular. Por un lado, dependiendo de la orientación del grupo carbonílico respecto al enlace peróxido, existe la posibilidad de que la molécula presente más de una conformación estable. Por otro lado resulta interesante el estudio de la estructura adoptada alrededor del enlace central O–O, en particular el rol que juega la presencia de sustituyentes diferentes en los extremos del enlace peróxido.

## 9.2 Introducción

La existencia de FC(O)OOCF<sub>3</sub> fue propuesta por primera vez por Cauble y Cady en 1967, quienes detectaron la presencia de este compuesto como un producto secundario en la síntesis de FC(O)OF, con un rendimiento no mayor al 5 %. El método de síntesis consiste en la irradiación con luz UV proveniente de una lámpara de mercurio de media presión de una mezcla de FC(O)OOC(O)F y F<sub>2</sub> [14]. Al año siguiente, estos mismos autores reportaron otro artículo en el cual fueron capaces de aislar y caracterizar la sustancia mediante técnicas espectroscópicas (espectros de infrarrojo y de <sup>19</sup>F RMN) [15]. En el mismo número de la revista *The Journal of Organic Chemistry* en que apareció este último artículo, Talbot reportó la síntesis de esta sustancia mediante la reacción fotoquímica de FC(O)OOC(O)F con CF<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [16]. El rendimiento obtenido por este último fue mayor al anterior, alcanzando un 18%, mientras que las propiedades reportadas por ambos grupos fueron coincidentes.

Posteriormente, dos grupos reportaron en forma simultánea un nuevo método de síntesis no fotoquímico del FC(O)OOCF<sub>3</sub>, mediante la oxidación de un exceso de fluoruro de carbonilo con F<sub>2</sub>C(O)F<sub>2</sub> utilizando CsF como catalizador [17, 18]. La utilización de otros fluoruros metálicos como catalizadores también fue reportada [19]. El compuesto fue obtenido también por Aymonino utilizando una vía fotoquímica alternativa a las anteriores: la reacción entre perfluorociclobutanona en presencia de F<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> [20].

Recientemente, se reportó la presencia de FC(O)OOCF<sub>3</sub> como un producto de la reacción del difluorooxirano (F<sub>2</sub>C(O)<sub>2</sub>) y OCF<sub>2</sub> en presencia de CsF. Se utilizó <sup>19</sup>F y <sup>13</sup>C RMN para la identificación de los productos de reacción [21].

### 9.3 Síntesis

*Precaución: Si bien durante el desarrollo de las experiencias que se detallan a continuación no se suscitaron eventos que pudieran poner en peligro la integridad física de personas, es importante resaltar que el FC(O)OOCF<sub>3</sub> es potencialmente explosivo, especialmente en presencia de sustancias con propiedades reductoras (materia orgánica en general). Asimismo, es importante tomar medidas de seguridad cuando se trata con esta sustancia en su estado líquido o sólido a fin de evitar explosiones que pueden ocurrir durante el cambio de estado de agregación. El manejo de esta clase de sustancias por personas sin experiencia no es recomendado. Además, las reacciones que involucran esta especie deben ser llevadas a cabo solo en cantidades milimolares.*

Se utilizaron dos rutas sintéticas para la preparación de este compuesto. Por un lado, se modificó la síntesis originaria reportada por Cauble y Cady [15] mediante el agregado de OCF<sub>2</sub> a la mezcla de reacción en concentraciones relativas FC(O)OOC(O)F:OCF<sub>2</sub>:F<sub>2</sub> 1:1:2. La mezcla se colocó en una ampolla con bulbo de cuarzo que se introdujo en un baño de agua mantenido a temperatura ambiente y se irradió con una lámpara de mercurio de baja presión (40 W) por un lapso de 3 horas. Luego de este tiempo el exceso de F<sub>2</sub> fue bombeado manteniendo la ampolla sumergida en N<sub>2</sub> líquido y el producto fue separado mediante ciclos de destilación “trampa a trampa”, con la presencia de tres trampas mantenidas a las temperaturas de -100, -140 y -196 °C. Luego de repetir varias veces estos ciclos, se obtuvo el producto FC(O)OOCF<sub>3</sub> puro como un líquido incoloro en la trampa mantenida a -140 °C.

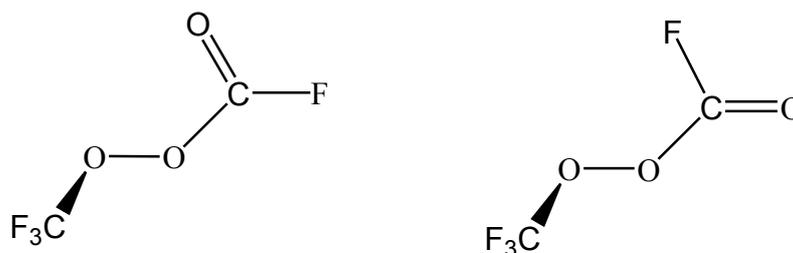
La sustancia fue también sintetizada mediante la utilización de una segunda técnica, descrita por Anderson y Fox [17] y por DesMarteau [18], consistente en la reacción a altas presiones entre F<sub>2</sub>C(OF)<sub>2</sub> y exceso de OCF<sub>2</sub> condensados sobre CsOCF<sub>3</sub> finamente dividido contenido en un reactor metálico. Luego de 18 horas de

reacción a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  se separó y purificó la mezcla de manera similar a la descrita para el método anterior. El CsOCF<sub>3</sub> se preparó mediante el tratamiento de CsF (p. a. Fluka) con el agregado sucesivo de F<sub>2</sub> y OCF<sub>2</sub> a alta presión durante algunas horas.

La pureza de las muestras obtenidas fue chequeada a partir de la medida de sus espectros de <sup>19</sup>F y <sup>13</sup>C RMN. Los valores obtenidos fueron  $\delta_{\text{F}}(\text{CF}_3) = -69,2\text{ ppm}$  (doblete),  $\delta_{\text{F}}(\text{COF}) = -32,6\text{ ppm}$  (cuarteto),  $\delta_{\text{C}}(\text{CF}_3) = 123,2\text{ ppm}$  (cuarteto),  $\delta_{\text{C}}(\text{COF}) = 142,7\text{ ppm}$  (doblete),  $^1J_{\text{CF}}(\text{CF}_3) = 269,2\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{CF}}(\text{COF}) = 298,1\text{ Hz}$ . Estos datos concuerdan con los valores reportados para este compuesto [21].

#### 9.4 Análisis teórico del espacio conformacional.

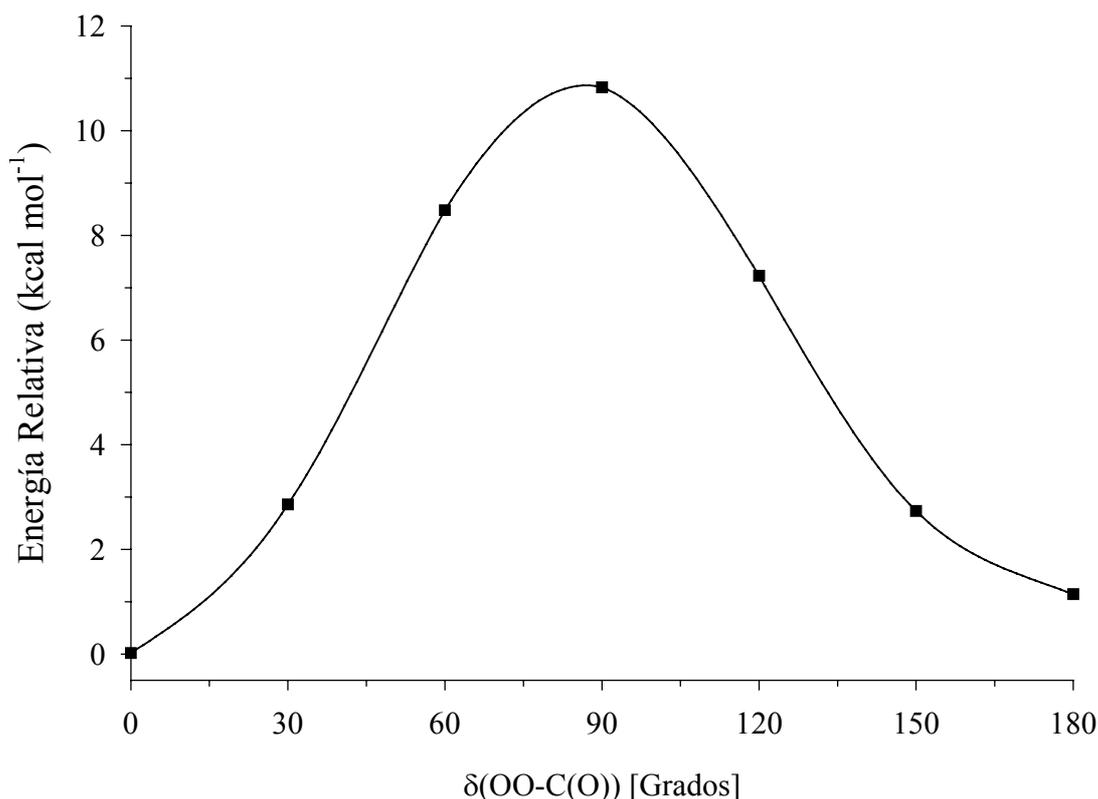
Teniendo en cuenta una orientación gauche alrededor del enlace O–O, el FC(O)OOCF<sub>3</sub> puede adoptar; en principio, dos conformaciones diferentes dependiendo de la orientación relativa del doble enlace C=O respecto al enlace simple O–O. Estas orientaciones, ambas con simetría molecular C<sub>1</sub>, corresponden a la forma syn (C=O synperiplanar respecto a O–O) con un valor de ángulo diedro  $\delta(\text{OO–C(O)}) = 0^{\circ}$ , y a la forma anti (C=O antiperiplanar respecto a O–O) con  $\delta(\text{OO–C(O)}) = 180^{\circ}$ . En la Figura 9.1 se muestra una representación esquemática de ambas formas.



**Figura 9.1.** Representación esquemática de las formas syn (izquierda) y anti (derecha) de FC(O)OOCF<sub>3</sub>

En la Figura 9.2 se muestra la curva de energía potencial calculada al nivel B3LYP/6-311G\* correspondiente a la variación del ángulo diedro  $\delta(\text{OO–C(O)})$  en pasos de 30 grados, optimizando en cada paso todos los restantes parámetros geométricos. En efecto, ambas conformaciones syn y anti correspondieron a conformaciones estables de FC(O)OOCF<sub>3</sub>. Tomando estas estructuras como

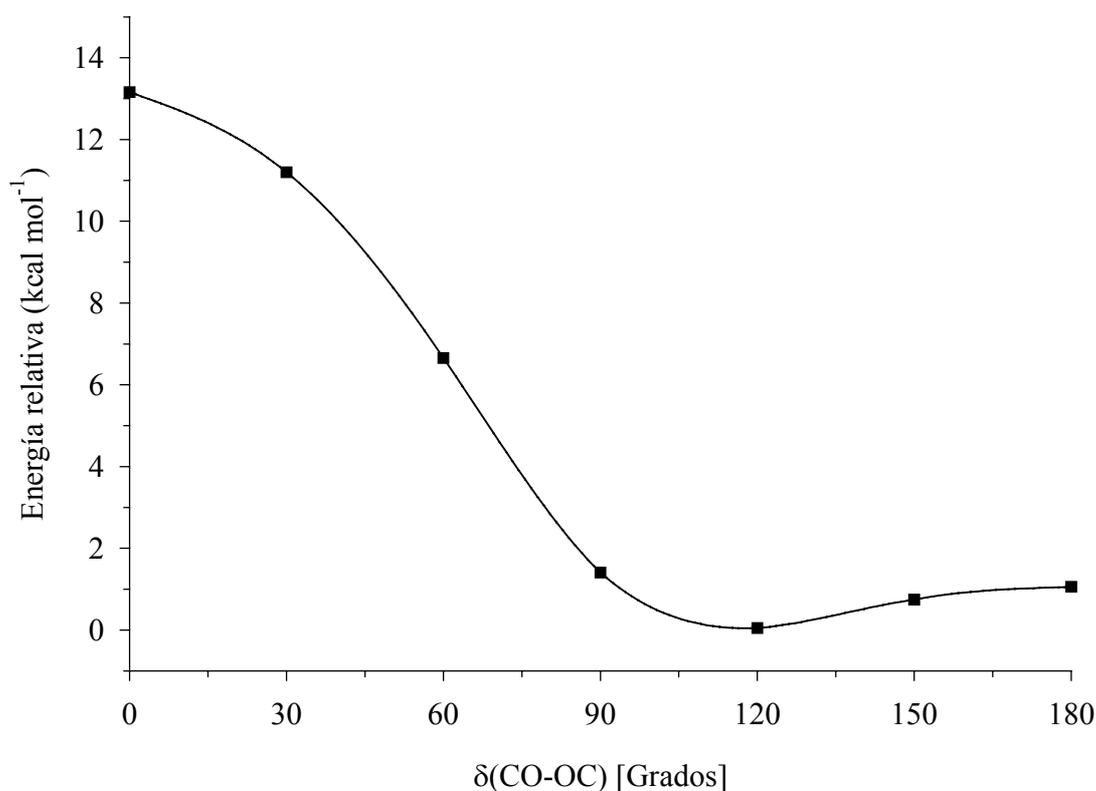
parámetros geométricos de entrada, se realizaron posteriores cálculos de optimización de geometría a los niveles de cálculo HF, B3LYP y MP2, utilizando el mismo conjunto de funciones base. Estos cálculos predicen que la conformación más estable corresponde a la forma syn, con diferencias de energía electrónica entre ambas formas de 2,58, 1,14, y 2,24 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente.



**Figura 9.2.** Curva de energía potencial de FC(O)OOCF<sub>3</sub> en función de la variación del ángulo diedro  $\delta(\text{OO-C(O)})$  calculada con la aproximación B3LYP/6-311G\*

De acuerdo al método B3LYP, tanto la diferencia de entalpía  $\Delta H^0 = 1,00$  kcal mol<sup>-1</sup> como la diferencia en energía libre de Gibbs  $\Delta G^0 = 0,93$  kcal mol<sup>-1</sup> entre ambos conformeros son un poco menor que la correspondiente diferencia de energía  $\Delta E$  calculada al mismo nivel de aproximación teórico. Si se aplican estas correcciones entre  $\Delta E$ ,  $\Delta H^0$  y  $\Delta G^0$  a los resultados obtenidos para el método MP2, se tiene que  $\Delta H^0 = 2,10$  kcal mol<sup>-1</sup> y  $\Delta G^0 = 2,03$  kcal mol<sup>-1</sup>. Así, de acuerdo con estos valores termodinámicos, a temperatura ambiente se espera una contribución pequeña, pero no despreciable, de la forma menos estable anti.

Similarmente, la curva de energía potencial calculada al nivel B3LYP/6-311G\* para la rotación alrededor del enlace peróxido se muestra en la Figura 9.3. El mínimo de la curva se encontró a valores de ángulo diedro  $\delta(\text{CO}-\text{OC})$  cercano a  $110^\circ$ , correspondiente a una orientación de tipo gauche. La curva de energía potencial es simétrica respecto al valor de ángulo diedro  $\delta(\text{CO}-\text{OC})=180^\circ$ , mostrando un segundo mínimo a valores cercanos a  $250^\circ$ . Ambas formas corresponden a imágenes especulares del confórmero gauche FC(O)OOCF<sub>3</sub> (enantiómeros). Estos mínimos se encuentran separados por estados de transición correspondientes a las conformaciones syn y anti ( $\delta(\text{CO}-\text{OC})=0^\circ$  y  $180^\circ$ ), con barreras de rotación de aproximadamente 13,2 y 1,3 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. La naturaleza de la barrera de rotación alrededor de enlaces peróxido, especialmente para el caso de CH<sub>3</sub>OOCH<sub>3</sub>, ha sido motivo de cierto debate aun no resuelto, respecto a considerar al grado de libertad relacionado como un modo rotacional ó como un movimiento del tipo traslacional con una amplitud elevada [3, 22, 23].



**Figura 9.3.** Curva de energía potencial de FC(O)OOCF<sub>3</sub> en función de la variación del ángulo diedro  $\delta(\text{CO}-\text{OC})$  calculada con la aproximación B3LYP/6-311G\*

A partir de estos resultados, se observa que los cálculos químico cuánticos predicen que la forma más estable de FC(O)OOCF<sub>3</sub> posee una simetría molecular  $C_1$ , con una orientación gauche alrededor del enlace O–O y una conformación syn del enlace C=O respecto al enlace O–O.

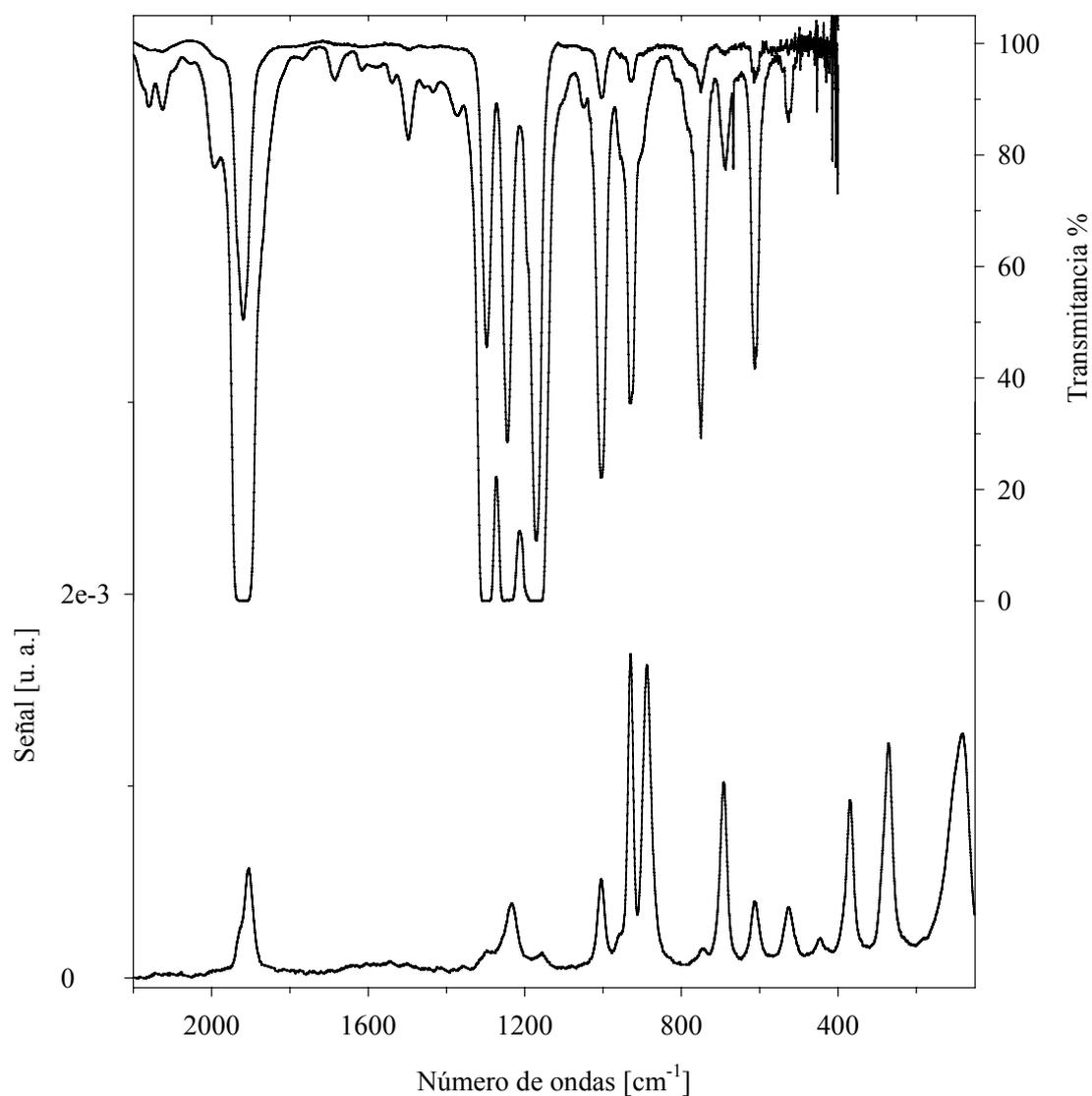
## 9.5 Estudio vibracional

Se llevó a cabo un estudio detallado de las propiedades vibracionales de FC(O)OOCF<sub>3</sub> a fin de hallar evidencias experimentales que den cuenta de fenómenos que pudiesen originarse por la presencia de más de un conformero. En los trabajos primigenios de la síntesis del compuesto se reportó el espectro infrarrojo de la sustancia en fase gaseosa, pero sólo fue utilizado como un criterio de pureza accesorio a los espectros de <sup>19</sup>F RMN. Se obtuvieron los espectros de infrarrojo para la sustancia en estado gaseoso y Raman de la sustancia en estado líquido que se muestran en la Figura 9.4.

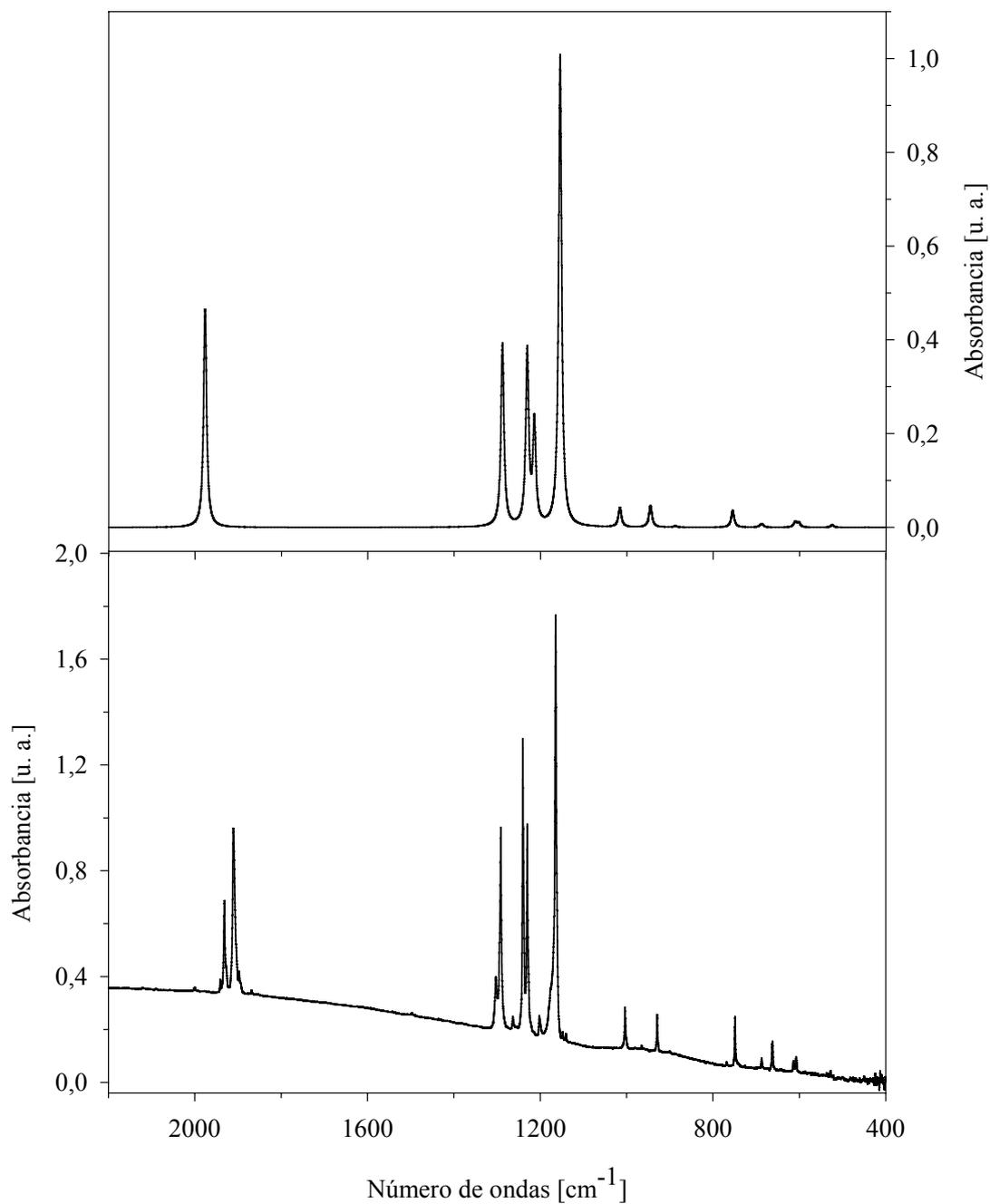
Asimismo se midió el espectro infrarrojo de la sustancia diluida en una matriz de Argón (relación FC(O)OOCF<sub>3</sub>:Ar 1:1000) a temperaturas criogénicas entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup> y se calcularon las frecuencias teóricas con el método de aproximación B3LYP/6-311G\*. En la Figura 9.5 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido en matrices de argón y el espectro simulado a partir de los resultados teóricos.

En la Tabla 9.1 se resumen los resultados obtenidos de acuerdo con la metodología experimental y teórica utilizada, conjuntamente con la asignación propuesta para las bandas.

Los  $3N-6=21$  modos normales de vibración de FC(O)OOCF<sub>3</sub> con simetría molecular  $C_1$  son todos modos IR y Raman activos. Para la asignación de los modos normales de vibración se realizaron comparaciones con los estudios reportados para los peróxidos simétricamente sustituidos CF<sub>3</sub>OOCF<sub>3</sub> y el FC(O)OOC(O)F. También se compararon los valores de frecuencias armónicas fundamentales y la animación de los vectores de desplazamientos obtenidos con los cálculos teóricos.



**Figura 9.4.** Espectros vibracionales de FC(O)OOCF<sub>3</sub>. Trazo superior: espectro FTIR del gas, contenido en una celda de 20 cm de longitud, con ventanas de silicio, a presiones de 1,7 y 10,1 mbar con 1 cm<sup>-1</sup> de resolución. Trazo inferior: espectro FT-Raman del líquido 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<sup>-1</sup> de resolución



**Figura 9.5.** Arriba: espectro infrarrojo simulado a partir de los valores teóricos (B3LYP/6-311G\*) obtenidos para el conformero *syn* FC(O)OOCF<sub>3</sub>. Abajo: espectro FTIR a 15 K en matriz de argón (relación FC(O)OOCF<sub>3</sub>:Ar= 1:1000) depositado a 300 K

**Tabla 9.1.** Números de onda experimentales y teóricos y asignación de los modos de vibración de FC(O)OOCF<sub>3</sub>

Experimental				Teórico <sup>d</sup>		Asignación/ Descripción aproximada
IR gas <sup>a</sup>	Raman <sup>b</sup>	Matrices Ar <sup>c</sup>		syn	anti	
		syn	anti			
3817 (0,3)						2 ν <sub>1</sub>
1920 (32)	1906 s	1932 (22) 1911 (65)	1897(3)	1977 (46)	1954 (50)	ν <sub>5</sub> + ν <sub>9</sub> ν <sub>1</sub> /ν (C=O)
1300 (39)		1292 (47)		1288 (40)	1287 (30)	ν <sub>2</sub> /ν <sub>s</sub> (CF <sub>3</sub> )
1245 (63)	1233 w	1240 (59)	1264(2)	1231 (37)	1252 (48)	ν <sub>3</sub> /ν <sub>as</sub> (CF <sub>3</sub> )
		1230 (39)		1214 (21)	1230 (41)	ν <sub>4</sub> /ν <sub>as</sub> (CF <sub>3</sub> )
		1203 (3)				2 ν <sub>12</sub>
1172 (100)	1155 vw	1165 (100)	1169 <sup>e</sup>	1155 (100)	1155 (75)	ν <sub>5</sub> /ν (F-C(sp <sup>2</sup> ))
1005 (5)	1005 m	1003 (7)		1016 (41)	960 (1)	ν <sub>6</sub> /ν (CF <sub>3</sub> -O)
930 (3)	930 vs	929 (6)	899(<0,1)	945 (5)	904 (5)	ν <sub>7</sub> /ν (FC(O)-O)
	888 vs			888 (0,3)	881 (0,4)	ν <sub>8</sub> /ν (O-O)
751 (4)	744 vw	749 (7)	740(<0,1)	755 (4)	748 (3)	ν <sub>9</sub> /δ (FC(O)-O)
	692 s			693 (0,2)	686 (0,3)	ν <sub>10</sub> /δ <sub>s</sub> (CF <sub>3</sub> )
690 (0,6)				687 (0,7)	675 (1)	ν <sub>11</sub> /δ <sub>as</sub> (CF <sub>3</sub> )
613 (4)	613 m	613 (2)		610 (1,1)	613 (2,3)	ν <sub>12</sub> /δ <sub>as</sub> (CF <sub>3</sub> )
		607 (4)		602 (1)	603 (0,5)	ν <sub>13</sub> /δ (O=C-O)
528 (0,3)	527 w	528 (<0,1)		525 (0,5)	532 (0,2)	ν <sub>14</sub> /δ (O=C-F)
	448 vw			444 (0,1)	447 (0,1)	ν <sub>15</sub> /ρ (CF <sub>3</sub> )
	369 m			370 (0,1)	382 (0,2)	ν <sub>16</sub> /ρ (CF <sub>3</sub> )
	271 m			286 (0,1)	275 (0,1)	ν <sub>17</sub> /δ(C(sp <sup>3</sup> )-O-O)
				264 (0,2)	264 (0,1)	ν <sub>18</sub> /δ (CF <sub>3</sub> -O-O)
	85 vs			96 (<0,1)	85 (0,1)	ν <sub>19</sub> /τ (FCO-O)
				69 (<0,1)	68 (<0,1)	ν <sub>20</sub> /τ (CF <sub>3</sub> -O)
				52 (<0,1)	52 (<0,1)	ν <sub>21</sub> /τ (O-O)

<sup>a</sup> Se dan entre paréntesis los valores relativos de absorbancia; <sup>b</sup> Líquido, temperatura ambiente, intensidad de las bandas: vs = muy fuerte; s = fuerte; m = medio; w = débil; vw = muy débil; <sup>c</sup> posición del sitio de matriz más intenso. Los valores de absorbancia integrada se muestran entre paréntesis. La posición de las bandas del conformero anti corresponden a una mezcla Ar/FC(O)OOCF<sub>3</sub> depositada a 240 °C; <sup>d</sup> Modelo teórico B3LYP/6-311G\*. En paréntesis se muestra la intensidad relativa respecto al máximo del conformero syn FC(O)OOCF<sub>3</sub>, 100 ≡ 867,5 km mol<sup>-1</sup>, <sup>e</sup> Superpuesta con la absorción del conformero syn.

Debido a los bajos valores de constantes de rotación de FC(O)OOCF<sub>3</sub>, las bandas del espectro IR en fase gaseosa no muestran un contorno distintivo. En la zona carbonílica se observa la presencia de una banda a 1920 cm<sup>-1</sup> y otras 3 bandas intensas y relativamente anchas centradas en 1300, 1245 y 1172 cm<sup>-1</sup>.

El espectro Raman muestra la presencia de una banda intensa en la zona del estiramiento carbonílico, a 1906 cm<sup>-1</sup>. En la región comprendida entre los 1050 y 650 cm<sup>-1</sup> se observa una serie de 4 bandas de elevada intensidad. Aquellas centradas en 930 y 744 cm<sup>-1</sup> fueron asignadas a los estiramientos C–O correspondientes a ambos extremos del enlace peróxido. Recientemente Man-Hua y colaboradores [24], a partir de un estudio utilizando espectroscopia Raman en una serie de peróxidos de per/poli-fluorodiacilos del tipo R<sub>F</sub>C(O)OOC(O)R<sub>F</sub>, reportaron una correlación simple entre el valor de la banda del estiramiento O–O y las propiedades electrónicas de los sustituyentes unidos al enlace peróxido, especialmente el efecto inductivo del grupo R<sub>F</sub>. Así, puede esperarse que la frecuencia de la banda  $\nu(\text{O–O})$  para FC(O)OOCF<sub>3</sub> esté comprendida entre los valores de los correspondientes peróxidos simétricamente sustituidos CF<sub>3</sub>OOCF<sub>3</sub> (821 cm<sup>-1</sup>) [5] y FC(O)OOC(O)F (910 cm<sup>-1</sup>) [25]. De esta manera, la banda intensa observada a 888 cm<sup>-1</sup> en el espectro Raman del FC(O)OOCF<sub>3</sub> en su estado líquido se asigna al modo de estiramiento del enlace peróxido.

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

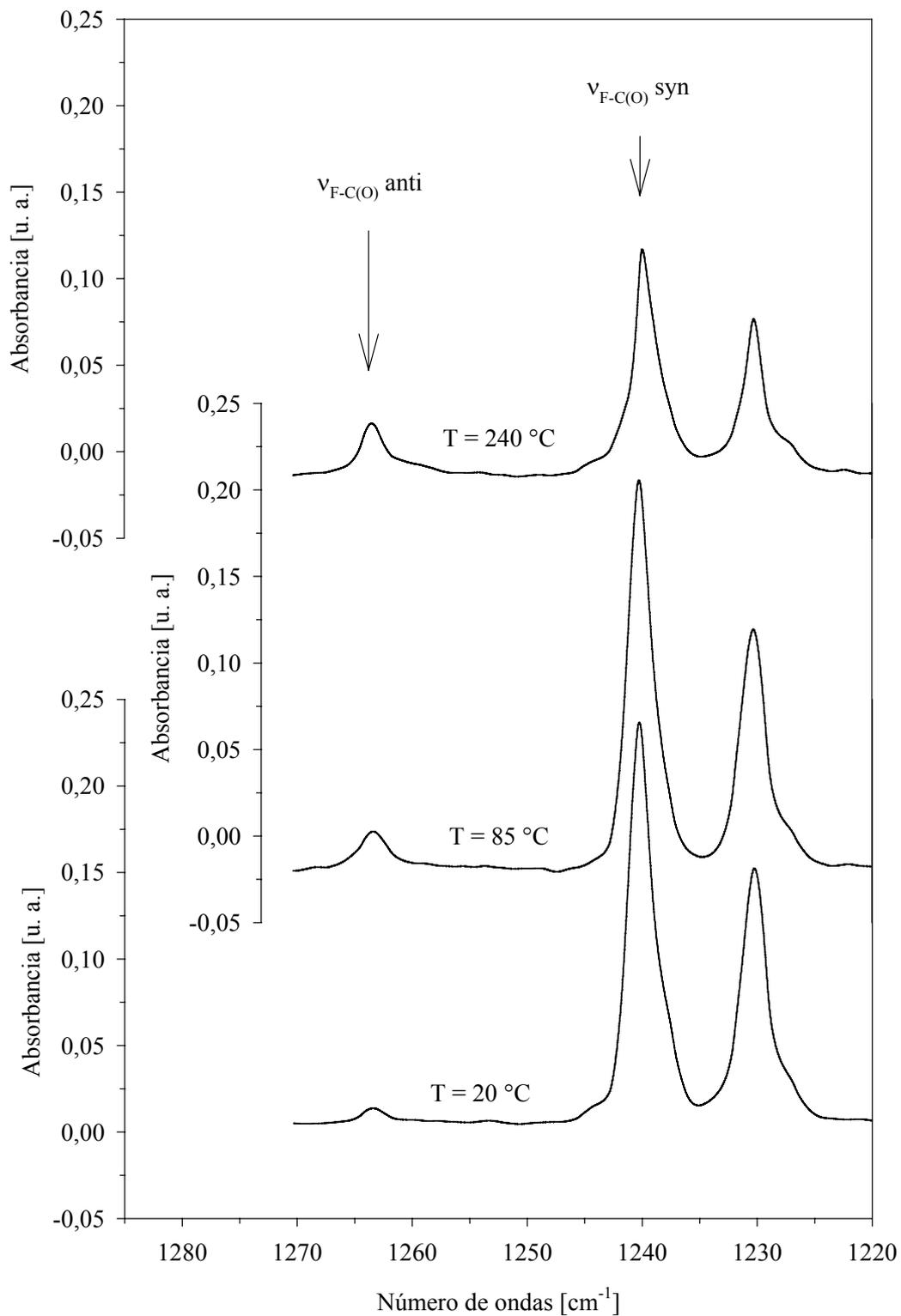
El espectro infrarrojo de matrices obtenido con el dispositivo de deposición de muestra a temperatura ambiente es muy rico en bandas y algunas de ellas no pudieron asignarse como pertenecientes al confórmero más estable. Esto puede observarse gráficamente en la Figura 9.5 donde se muestra el espectro IR en matriz de Ar obtenido manteniendo el dispositivo de deposición a temperatura ambiente, conjuntamente con el espectro teórico que resulta de la simulación de los valores obtenidos del cálculo de frecuencias al nivel B3LYP/6-311G\*. A partir de estas observaciones puede postularse la presencia de un segundo confórmero menos estable. A fin de contrastar esta hipótesis, se obtuvieron espectros de matrices de

argón a diferentes temperaturas (25, 85, 176, 205, 240, 265, 305 y 330 °C) del dispositivo de deposición de muestra.

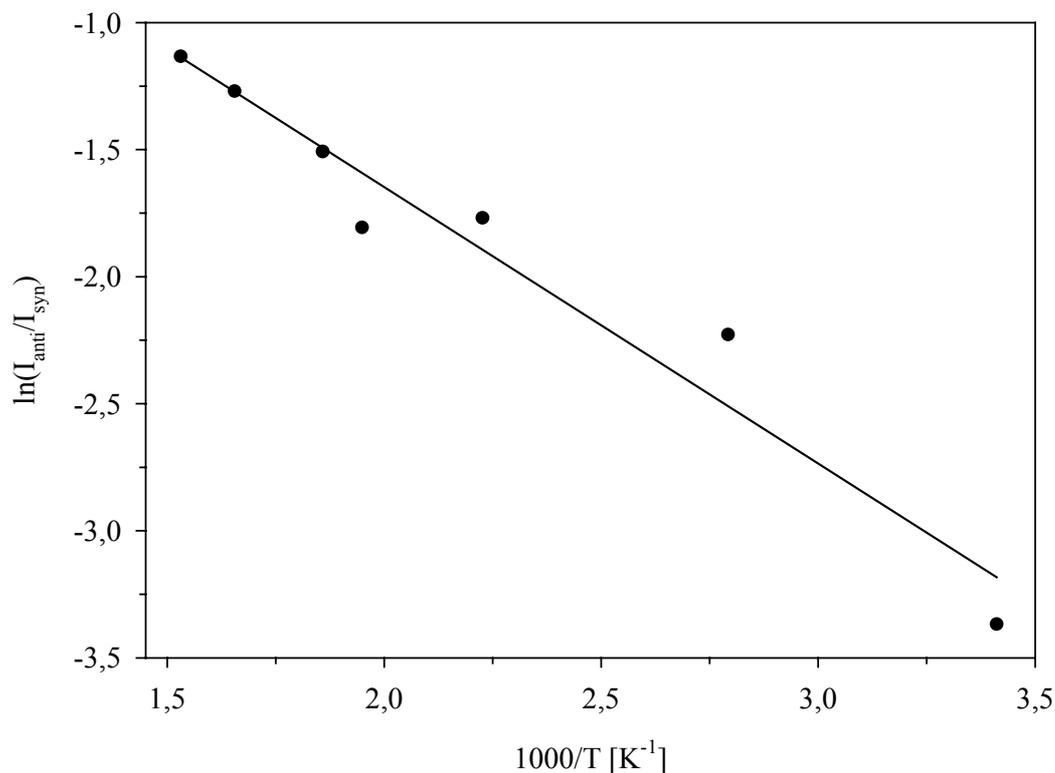
De esta manera cinco bandas fueron asignadas al confórmero menos estable, esto es, corresponden a bandas que aumentan su intensidad con el aumento de temperatura. La asignación propuesta posee una muy buena correlación con los valores esperados para esta forma según los cálculos químico cuánticos (Tabla 9.1). De estas bandas, las situadas en la región del estiramiento carbonílico C=O, cerca de los 1900 cm<sup>-1</sup> y la región de los estiramientos C(sp<sup>2</sup>)-F entre 1264 y 1240 cm<sup>-1</sup> son las más adecuadas para estudiar posibles cambios conformacionales alrededor del enlace O-C(sp<sup>2</sup>). En la Figura 9.6 se muestra la variación en las intensidades de las bandas de la región de estiramientos C-F que acompaña el aumento de la temperatura de deposición de la muestra.

Asimismo, se determinaron las relaciones de áreas a distintas temperaturas de deposición para bandas características pertenecientes a ambos confórmeros y se obtuvieron los respectivos gráficos de van't Hoff. El obtenido a partir de las bandas asignadas a los modos de estiramientos carbonílicos para las formas syn y anti de FC(O)OOCF<sub>3</sub> se muestra en la Figura 9.7.

Se determinaron las siguientes propiedades termodinámicas para el equilibrio conformacional de FC(O)OOCF<sub>3</sub>: a partir de estos gráficos de van't Hoff se obtiene un valor de diferencia de entalpía  $\Delta H^0 = 2,16(22)$  kcal mol<sup>-1</sup>. Utilizando el valor de diferencia de entropía entre ambos confórmeros  $\Delta S^0$  calculado a partir del método B3LYP/6-311G\* de 0,23 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> se obtiene un valor de energía libre de Gibbs estándar  $\Delta G^0 = 2,09(22)$  kcal mol<sup>-1</sup> para la interconversión entre los confórmeros syn y anti de FC(O)OOCF<sub>3</sub>. Así, cuando este equilibrio se establece a temperatura ambiente, la concentración relativa de la forma menos estable anti FC(O)OOCF<sub>3</sub> es aproximadamente 3,0 %.



**Figura 9.6.** Espectros de matriz de argón obtenidos para FC(O)OOCF<sub>3</sub> (relación FC(O)OOCF<sub>3</sub>: Ar= 1:1000) para diferentes temperaturas del dispositivo de deposición de muestra en la región del estiramiento  $\nu(\text{C-F})$



**Figura 9.7.** Gráfico de van't Hoff para la variación de las intensidades relativas de las bandas  $\nu(\text{C}=\text{O})$  con la temperatura. Espectros FTIR de matrices de argón del  $\text{FC}(\text{O})\text{OOCF}_3$  depositadas a distintas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra

### 9.7 Cálculo de la energía de disociación del enlace peróxido ( $\text{D}_{\text{O-O}}$ )

En un estudio concerniente al radical  $\text{CF}_3\text{O}\cdot$ , Arguello y Willner [26], utilizando el mismo arreglo experimental de espectroscopia infrarroja de matrices, reportaron que la pirolisis de  $\text{FC}(\text{O})\text{OOCF}_3$  genera radicales  $\text{CF}_3\text{O}\cdot$  y  $\text{FC}(\text{O})\text{O}\cdot$ . Sin embargo, es necesaria la utilización de altas temperaturas del dispositivo de deposición de muestra para lograr concentraciones apreciables de estos radicales en la matriz. Similarmente, en las presentes experiencias, cuando la temperatura del dispositivo de deposición de muestra supera los  $300\text{ }^\circ\text{C}$  se observa la aparición de nuevas bandas en el espectro infrarrojo que pueden ser unívocamente asignadas a estos radicales [26, 27]. La formación de radicales mediante la ruptura de otros enlaces, como  $\text{FC}(\text{O})\cdot + \text{CF}_3\text{OO}\cdot$  y/o  $\text{FC}(\text{O})\text{OO}\cdot + \cdot\text{CF}_3$  fue excluida ya que en los espectros no

se encontraron bandas que puedan asignarse a estas especies [28]. Surgió así el interés por el estudio de la energía de disociación,  $D_{O-O}$ , del enlace peroxido. Se utilizaron dos estrategias de cálculo:

**Método 1:** Se calculó el  $\Delta H^0$  para la reacción de disociación  $FC(O)OOCF_3 \rightarrow FC(O)O\cdot + CF_3O\cdot$  como las diferencias de entalpías estándar ( $H^0$ ) entre productos y reactivos [29]. Se optimizaron las estructuras y se calcularon las frecuencias tanto de  $FC(O)OOCF_3$  como de los radicales  $FC(O)O\cdot$  y  $CF_3O\cdot$ , utilizando dos métodos de cálculo provenientes de la Teoría de los Funcionales de la Densidad ((U)B3LYP y (U)B3PW91), con dos conjuntos de funciones bases: por un lado se emplearon una serie de funciones típicas del tipo de Pople hasta el nivel 6-311+G(3df,2p) y por el otro se utilizaron las bases de cálculo propuestas por Dunning cc-pVDZ y aug-cc-pVTZ.

**Método 2:** Se calculó la entalpía de formación de  $FC(O)OOCF_3$  a partir del cálculo (B3LYP/6-311+G(3df) y B3LYP/aug-cc-pVTZ) de la variación de entalpía de reacción isodésmica<sup>1</sup> [30]  $CF_3OOCF_3 + FC(O)OOC(O)F \rightarrow 2 FC(O)OOCF_3$  y de las entalpías de formación reportadas para las especies que intervienen en la reacción:  $-343 \pm 3$  kcal mol<sup>-1</sup> para el  $CF_3OOCF_3$  [31] y  $-202,9$  kcal mol<sup>-1</sup> para el  $FC(O)OOC(O)F$  [32].

En la Tabla 9.2 se muestran los valores de  $D_{O-O}$  obtenidos para  $FC(O)OOCF_3$  utilizando la primera estrategia de cálculo.

**Tabla 9.2.** Energías de disociación del enlace peróxido  $D_{O-O}$ , en kcal mol<sup>-1</sup>, para  $FC(O)OOCF_3$  calculadas como cambios en la entalpía de reacción  $FC(O)OOCF_3 \rightarrow CF_3O\cdot + FC(O)O\cdot$  a 298 K<sup>a</sup>

	6-31G*	6-31+G* <sup>b</sup>	6-311+G*	6-311+G(3df)	cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ
<b>B3LYP</b>	28,8	–	24,0	26,8	28,1	26,8
<b>B3PW91</b>	29,2	26,9	25,0	28,2	28,1	28,1

<sup>a</sup> El radical  $CF_3O\cdot$  se optimizó asumiendo una geometría  $C_s$  <sup>b</sup> No se alcanzó el criterio de convergencia para  $FC(O)OOCF_3$  al nivel de cálculo B3LYP/6-31+G\*

<sup>1</sup> En una reacción isodésmica los reactivos y productos contienen el mismo número y tipo de enlace, por lo que los errores debidos a las limitaciones inherentes a la utilización de funciones bases de tamaño limitado y la energía de correlación electrónica tienden a cancelarse.

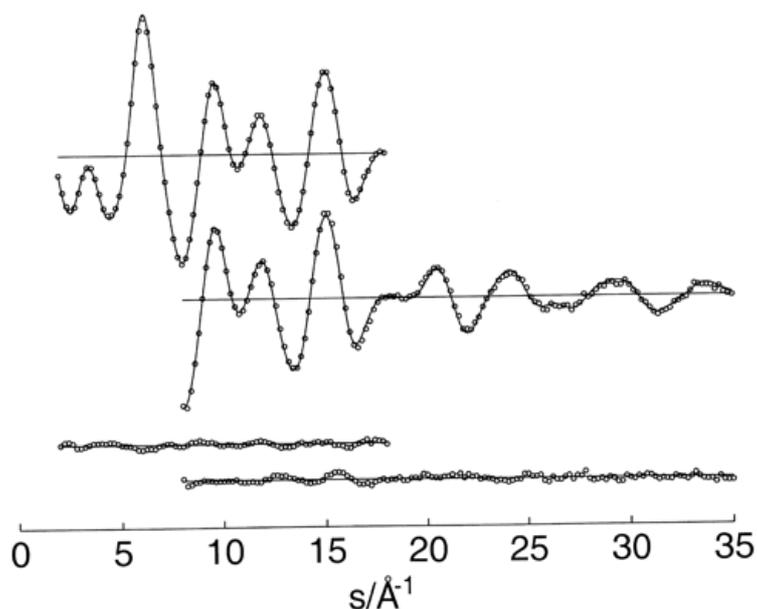
Se observa que el valor de  $D_{O-O}$  muestra una dependencia leve con el conjunto de funciones base utilizado para el cálculo, mostrando convergencia con la utilización de funciones bases extendidas (6-311+G(3df) y aug-cc-pVTZ). Asimismo, se encontraron valores de  $D_{O-O}$  menores al nivel B3LYP que los correspondientes calculados al nivel B3PW91 con igual conjunto de funciones bases. El valor de  $D_{O-O}$  promedio que se obtiene para ambos métodos utilizando los conjuntos de funciones bases más extendidos es de 27,5 kcal mol<sup>-1</sup>.

Por otro lado, mediante la utilización del segundo esquema de cálculo se obtuvieron valores de  $\Delta H_f^0(298)$  de -273,3 y -273,2 kcal mol<sup>-1</sup> para el FC(O)OOCF<sub>3</sub>, a los niveles B3LYP/6-311+G(3df) y B3LYP/aug-cc-pVTZ respectivamente, con una incertidumbre sugerida de  $\pm 4$  kcal mol<sup>-1</sup> [31]. En conjunción con los valores de  $\Delta H_f^0(298)$  reportados para los radicales CF<sub>3</sub>O· [33] y FC(O)O· [34] de respectivamente -149(2) y -86,0 kcal mol<sup>-1</sup>, se estimó un valor de 38,2 kcal mol<sup>-1</sup> para la energía de disociación del enlace peróxido de FC(O)OOCF<sub>3</sub>.

Existe una diferencia importante en el valor de  $D_{O-O}$  según la estrategia de cálculo utilizada para su estimación. La comparación con los valores experimentales de energías de disociación de enlace reportados para peróxidos similares sugiere que el segundo método arroja un valor más cercano al valor real. En efecto, los valores experimentales reportados para los peróxidos simétricamente sustituidos, CF<sub>3</sub>OOCF<sub>3</sub> y FC(O)OOC(O)F son 47,5 kcal mol<sup>-1</sup> [35] y 31 $\pm$ 3 [36] kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Similarmente, el valor experimental de  $D_{O-O}$  reportado para el peróxido CF<sub>3</sub>OOC(O)OCF<sub>3</sub> es 34 kcal mol<sup>-1</sup> [37]. Así, el valor de 38,2 kcal mol<sup>-1</sup> para la energía de disociación de enlace del FC(O)OOCF<sub>3</sub> resulta intermedio entre los valores reportados para los análogos peróxido simétricamente sustituidos y similar al de otros peróxidos fluorados.

## 9.8 Determinación de la estructura en fase gaseosa por difracción de electrones

Las intensidades moleculares promediadas obtenidas en la experiencia de difracción de electrones en fase gaseosa, en los rangos de  $s$  entre 2 y 18 y entre 8 y 35 Å<sup>-1</sup>, en intervalos de 0,2 Å, se muestra en la Figura 9.8.



**Figura 9.8.** Intensidades de difracción moleculares experimentales (···), teóricas (—) y curvas diferencia para FC(O)OOCF<sub>3</sub>. Las distancias al plato fotográfico son 25 y 50 cm para las gráficas superior e inferior, respectivamente

La función de distribución radial (RDF) que se obtiene luego de la aplicación de la transformada de Fourier de las intensidades moleculares se muestra en la Figura 9.9. En una primera aproximación, se observó que la RDF obtenida experimentalmente es reproducida satisfactoriamente con la sola inclusión de la forma *syn* de FC(O)OOCF<sub>3</sub>. 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: (i) el grupo CF<sub>3</sub> se mantuvo fijo adoptando una simetría local C<sub>3v</sub> con un posible ángulo de tilt entre el eje C<sub>3</sub> y la dirección del enlace O2–C2. (ii) El extremo de la molécula formado por los átomos FC(O)–O se mantuvo adoptando una conformación plana. (iii) La diferencia entre las distancias de enlace O–C, C1–F1 y las correspondientes al grupo CF<sub>3</sub>, y las diferencias entre los ángulos de enlace O–O–C fueron fijada a los valores calculados (MP2/6-311G\*) (iv) los ángulos de torsión alrededor de ambos enlaces C–O, como así también el ángulo de enlace O–C1–F1 no fueron refinados. (v) 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. Los intentos de refinar las amplitudes para las distancias de de no enlace 1,3 -que están

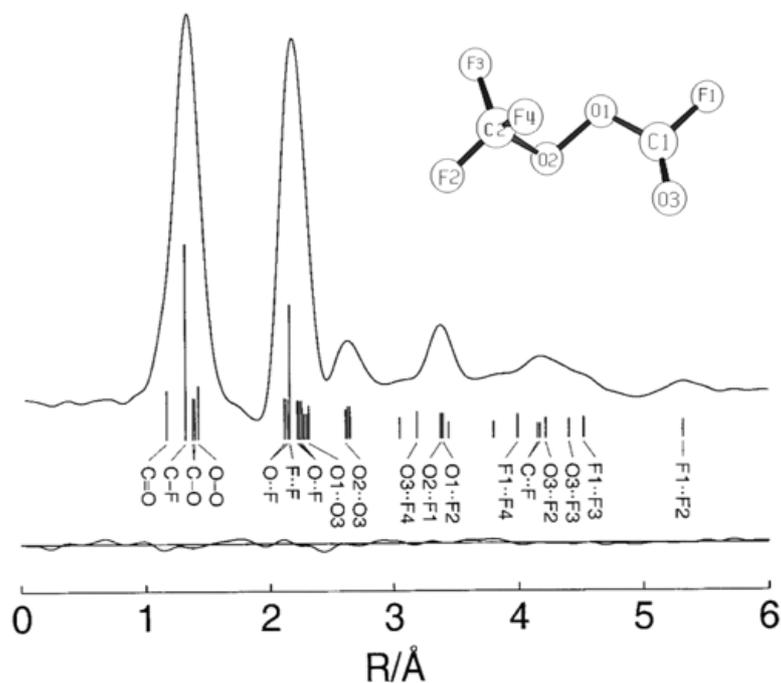
muy poco espaciadas- resultaron en valores muy largos de correlación entre los ángulos de enlace. Con las anteriores suposiciones se refinaron simultáneamente 9 parámetros geométricos (*p1-p9*) y 5 amplitudes vibracionales (*l1-l5*). Se realizaron posteriormente análisis de ajuste para una mezcla de conformeros *syn* y *anti*. Los parámetros geométricos de la forma *anti* se estimaron a partir de los homólogos del conformero *syn*, corregidos de acuerdo a las diferencias mostradas en el cálculo MP2, mientras que las amplitudes vibracionales fueron obtenidas utilizando el método B3LYP. El factor de acuerdo  $R_{50}$ ; que se obtiene a partir de las medidas a mayor distancia entre la entrada de muestra y el plato fotográfico (50 cm), y es el más sensible a los cambios conformacionales, decrece muy poco -varía de un valor de 3,92 % a 3,88 %- cuando se agrega una contribución del 4(8) % para la forma *anti*. El error relacionado con este porcentaje se derivó a partir del test de Hamilton basado en el nivel del 1 % de significación. Una contribución del 4(8) % se corresponde con un  $\Delta G^0 = 1,9(12)$  kcal mol<sup>-1</sup>. Como la composición conformacional obtenida mediante las experiencias de matrices fue mucho más precisa, arrojando un valor de 3,0 % para la forma *anti* ( $\Delta G^0 = 2,09(22)$  kcal mol<sup>-1</sup>), para el refinamiento final de la estructura se utilizó este valor.

El ángulo de tilt del grupo CF<sub>3</sub> se define como el ángulo formado por el eje C<sub>3</sub> del grupo CF<sub>3</sub> y la dirección del enlace O2-C2, y puede calcularse a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Tilt (CF}_3\text{)} = \frac{2}{3} [\alpha(\text{F3-C2-O2}) - \alpha(\text{F4-C2-O2})]$$

La orientación del grupo CF<sub>3</sub> respecto al enlace peróxido mostró ser del tipo alternada, con un valor de ángulo diedro  $\delta(\text{F2C2-OO}) = 180^\circ$ . Según los resultados teóricos (B3LYP/6-311G\*), la altura de la barrera potencial que separa a conformaciones alternadas equivalentes adquiere un valor de 4,1 kcal mol<sup>-1</sup>.

Los parámetros geométricos y amplitudes vibracionales obtenidas para FC(O)OOCF<sub>3</sub> en fase gaseosa se muestran respectivamente en la Tabla 9.3 y Tabla 9.4, junto con los valores calculados al nivel MP2 y B3LYP utilizando el conjunto de funciones base 6-311G\*.



**Figura 9.9.** Función de distribución radial experimental y curva diferencia para la estructura syn de FC(O)OOCF<sub>3</sub>. Las distancias interatómicas se indican con barras verticales

**Tabla 9.3.** Parámetros geométricos (distancias  $r_a$  en Å y ángulos en grados) derivados del análisis de difracción de electrones en fase gaseosa y de cálculos químico cuánticos para syn FC(O)OOCF<sub>3</sub>.

	GED <sup>a</sup>		MP2 <sup>b</sup>	B3LYP <sup>b</sup>
O1–O2	1,422(15)	<i>p</i> 1	1,432	1,440
O1–C1	1,376(11)	<i>p</i> 2	1,369	1,368
O2–C2	1,393(11) <sup>c</sup>	<i>p</i> 2	1,386	1,391
C=O	1,186(8)	<i>p</i> 3	1,177	1,172
(C2–F) <sub>promedio</sub>	1,319(4)	<i>p</i> 4	1,322	1,329
C1–F1	1,319(4) <sup>c</sup>	<i>p</i> 4	1,322	1,328
O1–O2–C1	106,7(9)	<i>p</i> 5	106,3	107,2
O2–O1–C1	108,5(9) <sup>c</sup>	<i>p</i> 5	108,2	108,9
O1–C1=O3	129,6(13)	<i>p</i> 6	129,8	130,0
O1–C1–F1	103,4 <sup>d</sup>		103,4	103,6
F–C2–F	110,0(9)	<i>p</i> 7	110,2	110,1
tilt (CF <sub>3</sub> ) <sup>e</sup>	4,4(14)	<i>p</i> 8	4,9	5,0
δ(OO–C(O))	–2,8 <sup>d</sup>		–2,8	–2,9
δ(OO–CF <sub>2</sub> )	180,7 <sup>d</sup>		180,7	180,8
δ(CO–OC)	111,2 (48)	<i>p</i> 9	108,7	113,4

<sup>a</sup> El error máximo puede alcanzar el valor de  $3\sigma$ . Para la numeración de los átomos ver Figura 9.9 <sup>b</sup> conjunto de funciones base 6-311G\*, <sup>c</sup> La diferencia con los valores previos correspondientes se fijó al valor calculado (MP2/6-311G\*), <sup>d</sup> Sin refinar <sup>e</sup> Ángulo de tilt entre el eje C<sub>3</sub> del grupo CF<sub>3</sub> y la dirección del enlace O2–C2 apartándose del enlace O–O.

**Tabla 9.4.** Distancias interatómicas (Å) y amplitudes vibracionales experimentales en fase gaseosa y calculadas para el conformero syn de FC(O)OOCF<sub>3</sub>

	Distancia	Amplitud	
		GED <sup>a</sup>	B3LYP <sup>b</sup>
C=O	1,17	0,036 <sup>c</sup>	0,036
C-F	1,32	0,044(3)	0,045
O-C	1,38 – 1,39	0,047(3)	0,048
O1-O2	1,42	0,047(3)	0,048
O1...F1	2,12	0,057 <sup>c</sup>	0,057
O2...F	2,15 – 2,24	0,058 <sup>c</sup>	0,058
F1...F2	2,16	0,056 <sup>c</sup>	0,056
O3...F1	2,23	0,050 <sup>c</sup>	0,050
O1...C2	2,26	0,063 <sup>c</sup>	0,063
O2...C1	2,27	0,067 <sup>c</sup>	0,067
O1...O3	2,30	0,051 <sup>c</sup>	0,051
O2...O3	2,61	0,093 <sup>c</sup>	0,093
O1...F3	2,64	0,124(13)	0,130
C1...F4	3,05	0,255(99)	0,250
C1...C2	3,14	0,124(13)	0,130
O3...F4	3,19	0,400 <sup>c</sup>	0,400
O2...F1	3,39	0,061(9)	0,060
O1...F2	2,39	0,061(9)	0,061
C2...O3	3,45	0,172(48)	0,215
C1...F3	3,81	0,165 <sup>c</sup>	0,165
F1...F4	3,99	0,255(99)	0,250
C2...F1	4,16	0,124(13)	0,121
C1...F2	4,17	0,124(13)	0,133
O3...F2	4,23	0,255(99)	0,230
O3...F3	4,41	0,172(48)	0,204
F1...F3	4,53	0,172(48)	0,201
F1...F2	5,32	0,109 <sup>c</sup>	0,109

<sup>a</sup> El error máximo puede alcanzar el valor de  $3\sigma$ , Para la numeración de los átomos ver Figura 9.9, <sup>b</sup> conjunto de funciones base 6-311G\*, <sup>c</sup> Sin refinar.

## 9.9 Análisis de NBO

Las propiedades estructurales y conformacionales encontradas para el FC(O)OOCF<sub>3</sub> concuerdan en general con aquellas reportadas previamente para el

análogo disulfuro, FC(O)SSCF<sub>3</sub>. En efecto, ambas moléculas presentan una estructura de tipo gauche alrededor del enlace central y la conformación syn ( $\delta(\text{YY}-\text{C}(\text{O}))$ , Y= O, S iguales a 0°) es preferida respecto a la conformación anti ( $\delta(\text{YY}-\text{C}(\text{O}))$ , Y= O, S iguales a 180°).

Se realizó una evaluación de las energías de interacción anoméricas y mesoméricas de ambas especies focalizando el análisis en las energías de estabilización concernientes al fragmento  $-\text{YC}(\text{O})\text{F}$  (Y= O, S), esto es, tendiente al estudio de la preferencia conformacional por la forma syn en ambas moléculas. Se evaluaron las interacciones donante  $\rightarrow$  aceptor del tipo anomérico  $\text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}=\text{O}}^*$  y  $\text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}-\text{F}}^*$  y las interacciones de resonancia  $\text{lp}\pi_{\text{Y}} \rightarrow \pi_{\text{C}=\text{O}}^*$  para ambas conformaciones. Se realizaron cálculos químico cuánticos de análisis poblacional NBO al nivel B3LYP/6-311G\*, y los resultados se muestran en la Tabla 9.5.

**Tabla 9.5.** Energías de interacción (kcal mol<sup>-1</sup>) relevantes para las conformaciones syn y anti de las especies peróxido y disulfuro de trifluorometilo y fluorocarbonilo, calculadas al nivel B3LYP/6-311G\*

	FC(O)OOCF <sub>3</sub>		FC(O)SSCF <sub>3</sub>	
	syn	anti	syn	anti
$\text{lp}\pi_{\text{Y}} \rightarrow \pi_{\text{C}=\text{O}}^*$	32,60	36,23	25,84	24,98
$\text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}=\text{O}}^*$	5,04	1,47	3,58	–
$\text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}-\text{X}}^*$	–	4,08	–	0,82
$\Delta\text{Anomérico}^a$	0,51		–2,76	
$\Delta\text{Mesomérico}$	3,63		–0,86	
$^*\Delta\text{Total}$	4,14		–3,62	
$\Delta\text{E}$	1,14		1,11	

<sup>a</sup> $\Delta\text{Anomérico} = (\text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}-\text{F}}^* + \text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}=\text{O}}^*)_{\text{anti}} - (\text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}-\text{F}}^* + \text{lp}\sigma_{\text{Y}} \rightarrow \sigma_{\text{C}=\text{O}}^*)_{\text{syn}}$ . <sup>b</sup> $(\text{lp}\pi_{\text{Y}} \rightarrow \pi_{\text{C}=\text{O}}^*)_{\text{anti}} - (\text{lp}\pi_{\text{Y}} \rightarrow \pi_{\text{C}=\text{O}}^*)_{\text{syn}}$ .  $\Delta\text{Total}^c = \Delta\text{Anomérico} + \Delta\text{Mesomérico}$ .

Mientras que los resultados de los cálculos NBO obtenidos para el FC(O)SSCF<sub>3</sub> son cualitativamente correctos, con una mayor energía de interacción donante  $\rightarrow$  aceptor para la conformación más estable, no se observó acuerdo para el caso del análogo peróxido. Extrañamente, el aporte del efecto mesomérico (estimado mediante la interacción resonante del orbital no enlazante ocupado por un par libre del átomo de oxígeno y el orbital antienlazante  $\pi_{\text{C}=\text{O}}^*$ ) mostró una marcada preferencia por la forma anti de FC(O)OOCF<sub>3</sub>. Las interacciones debidas al efecto anomérico son

similares para ambas formas, mostrando una leve preferencia para la forma menos estable.

La curva de energía potencial calculada (B3LYP/6-311G\*) para la variación del ángulo diedro  $\delta(\text{SS}-\text{C}(\text{O}))$  de FC(O)SSCF<sub>3</sub> muestra una barrera de rotación de 8,8 kcal mol<sup>-1</sup> (Figura 9.2), que resultó menor a la respectiva barrera para el caso de FC(O)OOCF<sub>3</sub>, de aproximadamente 10,9 kcal mol<sup>-1</sup>. Este resultado es bastante inesperado, por cuanto se acepta que las especies XOC(O) poseen menores barreras de rotación alrededor del enlace O-C que sus análogos XSC(O) alrededor del enlace S-C.

## 9.10 Conclusiones

La utilización de espectros vibracionales conjuntamente con la asistencia de cálculos químico cuánticos permiten asegurar que la conformación syn es la forma más estable de FC(O)OOCF<sub>3</sub>. Mediante la medida de espectros infrarrojo en matrices de argón utilizando diferentes temperaturas de deposición de muestra fue posible la asignación de bandas pertenecientes a la forma menos estable, caracterizada por la orientación anti del enlace C=O y O-O. El valor de  $\Delta G^0 = 2,03$  kcal mol<sup>-1</sup> derivado de cálculos químico cuánticos al nivel MP2/6-311G\* está en excelente acuerdo con el valor experimental obtenido de los espectros infrarrojos en matrices de argón a distintas temperaturas de deposición de muestra, de 2,09(22) kcal mol<sup>-1</sup>.

La estructura encontrada para el FC(O)OOCF<sub>3</sub> mostró algunas características interesantes, a saber:

- 1) El valor experimental del ángulo diedro  $\delta(\text{CO}-\text{OC}) = 111(5)^\circ$  para el FC(O)OOCF<sub>3</sub> es intermedio a aquellos encontrados para los peróxidos simétricamente sustituidos. El FC(O)OOC(O)F, con ambos carbonos con hibridación sp<sup>2</sup> tiene un  $\delta(\text{CO}-\text{OC}) = 83,5(14)^\circ$  [7] mientras el CF<sub>3</sub>OOCF<sub>3</sub>, con ambos carbonos con hibridización sp<sup>3</sup> presenta un  $\delta(\text{CO}-\text{OC}) = 123(4)^\circ$  [5]. Los valores teóricos predichos por ambos aproximaciones utilizadas concuerdan con el valor determinado experimentalmente. Asimismo, el valor de  $\delta(\text{CO}-\text{ON})$  para el peróxido CF<sub>3</sub>OONO<sub>2</sub> -molécula isoelectrónica con FC(O)OOCF<sub>3</sub>- es de 105,1(16)° [38].

- 2) El valor de la distancia del enlace peróxido O–O en FC(O)OOCF<sub>3</sub> de 1,422(15) Å es similar, dentro del error experimental, a los valores hallados para CF<sub>3</sub>OOCF<sub>3</sub> (1,419(20) Å), CF<sub>3</sub>OONO<sub>2</sub> (1,414(8) Å) y FC(O)OOC(O)F (1,419(9) Å). Estas distancias de enlace son menores a las reportadas para el compuesto más sencillo de la serie de los peróxidos, HOOH (1,475(4) Å) o aún para el caso de CH<sub>3</sub>OOCH<sub>3</sub> (1,457(12) Å).

### 9.11 Referencias

- [1] Koput, J., On the  $r^{0*}$  structure and the torsional potential function of hydrogen peroxide. *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, 115, (2), 438-441.
- [2] Winnewisser, G., Millimeter-Wave Rotational Spectrum of HSSD.  $rQ^0$ -Branch. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, 41, 534-547.
- [3] Hass, B.; Oberhammer, H., Gas-phase structure of dimethyl peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, (21), 6146-6149.
- [4] Yokozeki, A.; Bauer, S. H., Structures of dimethyl disulfide and methyl ethyl disulfide, determined by gas-phase electron diffraction. A vibrational analysis for mean square amplitudes. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, (6), 618-625.
- [5] Marsden, C. J.; Bartell, L. S.; Diodati, F. P., Electron diffraction study of the molecular structure of bis(trifluoromethyl)peroxide. *J. Mol. Struct.* **1977**, 39, (2), 253-262.
- [6] Marsden, C. J.; Beagley, B., Molecular structure of bis(trifluoromethyl)disulphide by gas electron diffraction. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1981**, 2, 2213-2221.
- [7] Mack, H.-G.; Della Védova, C. O.; Oberhammer, H., Bis(fluorocarbonyl) Peroxide; an Unusual Molecular Structure. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, (9), 1145-1146.
- [8] Mack, H.-G.; Della Védova, C. O.; Oberhammer, H., Geometric structure and conformation of bis(fluorocarbonyl) disulfide, FC(O)SSC(O)F. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, (23), 9215-9217.

- 
- [9] Hedberg, L.; Hedberg, K.; Eller, P. G.; Ryan, R. R., Dioxygen difluoride: electron diffraction investigation of the molecular structure in the gas. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, (2), 232.
- [10] Marsden, C. J.; Oberhammer, H.; Losking, O.; Willner, H., The geometric structures of the disulphur difluoride isomers: an experimental and ab initio study. *J. Mol. Struct.* **1989**, 193, 233-245.
- [11] Birk, M.; Friedl, R. A.; Cohen, E. A.; Pickett, H. M.; Sander, S. P., The rotational spectrum and structure of chlorine peroxide. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, (11), 6588-6597.
- [12] Marsden, C. J.; Brown, R. D.; Godfrey, P. D., Microwave spectrum and molecular structure of disulphur dichloride, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 399-401.
- [13] Hermann, A.; Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Mack, H. G.; Oberhammer, H., Vibrational spectra and structures of halogencarbonyl alkyldisulfanes XC(O)SSR with X = F, Cl and R = CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>. *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 297-305.
- [14] Cauble, R.; Cady, G. H., Fluorocarbonyl Hypofluorite. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, (20), 5161-5162.
- [15] Cauble, R. L.; Cady, G. H., Fluorocarbonyl Trifluoromethyl Peroxide. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, (5), 2099-2100.
- [16] Talbott, R. L., Fluorocarbon Peroxides. Novel peroxides Prepared from Bis(fluoroformyl) Peroxide. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, (5), 2095-2099.
- [17] Anderson, L. R.; Fox, W. B., A New Preparation for Trifluoromethyl Fluoroformyl Peroxide and Bis(trifluoromethyl) Trioxide. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, (9), 2182-2183.
- [18] DesMarteau, D. D., The Reaction of Bis(fluoroxy)difluoromethane with Cesium Trifluoromethoxide. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, (9), 2179-2181.
- [19] Pilipovich, D.; Schack, C. J.; Wilson, R. D., Chemistry of Bis(fluoroformyl) Peroxide. Isomerization and Disproportionation. *Inorg. Chem.* **1972**, 11, (10), 2531-2534.
- [20] Aymonino, P. J.; Blesa, M. A., Obtention of perfluoromethyl peroxofluoroformate by photolysis of perfluorocyclobutanone-fluorine-oxygen mixture. *An. Asoc. Quím. Argent.* **1970**, 58, 27-30.

- 
- [21] Huang, Q.; DesMarteau, D., The reaction of difluorodioxirane with caesium trifluoromethoxide. *Chem. Commun.* **1999**, 1671-1672.
- [22] Tonmuphean, S.; Parasuk, V.; Karpfen, A., The torsional Potential of Dimethyl Peroxide: Still a Difficult Case for Theory. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, (2), 438-446.
- [23] Oberhammer, H., Molecular structures and conformations: Experiment and theory. *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 123-128.
- [24] Man-Hua, S.; Yu, Z.; Yan-Ling, Q.; Zi-Ying, Z.; Cheng-Xue, Z., Raman spectral studies on per/poly fluorodiacyl peroxides. *J. Fluorine Chem.* **2001**, 109, 129-130.
- [25] Della Védova, C. O.; Mack, H. G., The vibrational spectra of a simple peroxide: FC(O)OOC(O)F. *J. Mol. Struct.* **1992**, 274, 25-32.
- [26] Argüello, G. A.; Grothe, H.; Kronberg, M.; Willner, H.; Mack, H. G., IR and Visible Absorption Spectrum of the Fluoroformyloxyl Radical, FCO<sub>2</sub>·, Isolated in Inert Gas Matrices. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, (49), 17525-17531.
- [27] Argüello, G. A.; Willner, H., IR and UV Absorption Spectrum of the Trifluoromethoxy Radical, CF<sub>3</sub>O·, Isolated in Rare Gas Matrices. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, (14), 3466-3470.
- [28] Sander, S.; Pernice, H.; Willner, H., IR and UV Spectra of the Matrix-Isolated Peroxy Radicals CF<sub>3</sub>OO·, trans-FC(O)OO·, and cis-FC(O)OO·. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, (19), 3645-3653.
- [29] Schlegel, H. B., Heats of formation of fluorine-substituted silylenes, silyl radicals, and silanes. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, (25), 6254-6258.
- [30] Hehre, W. J.; Radom, L.; von Ragué Schleyer, P.; Pople, J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; New York, 1986.
- [31] DeMore, W. B.; Sander, S. P.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, A. R.; Kolb, C. E.; Molina, M. J., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation Number 12. *J.P.L. Publ.* **1997**, 97, (4).
- [32] Badenes, M. P.; Castellano, E.; Cobos, C. J.; Croce, A. E.; Tucceri, M. E., Rate coefficient for the reaction FCO + FC(O)O<sub>2</sub> → 2FC(O)O at 296 K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 303, (5-6), 482-488.

- 
- [33] Schneider, W. F.; Wallington, T. J., Thermochemistry of COF<sub>2</sub> and Related Compounds. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (31), 7448-7451.
- [34] Dibble, T. S.; Francisco, J. S., Determination of the Heats of Formation of FC(O)O and FC(O)OH. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (45), 11694-11696.
- [35] Reints, W.; Pratt, D. A.; Korth, H. G.; Mulder, P., O-O Bond Dissociation Enthalpy in Di(trifluoromethyl) Peroxide (CF<sub>3</sub>OOCF<sub>3</sub>) as Determined by Very Low Pressure Pyrolysis. Density Functional Theory Computations on O-O and O-H bonds in (Fluorinated) Derivatives. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, (46), 10713-10720.
- [36] Arvia, A. J.; Aymonino, P. J.; Schumacher, H. J., *Z. Physik. Chem. NF* **1961**, 28, 393.
- [37] Burgos Paci, M. Estudios teóricos y experimentales de compuestos fluorados de importancia atmosférica. Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, 2003.
- [38] Kopitzky, R.; Willner, H.; Mack, H.-G.; Pfeiffer, A.; Oberhammer, H., IR and UV Absorption Cross Sections, Vibrational Analysis, and the Molecular Structure of Trifluoromethyl Peroxynitrate, CF<sub>3</sub>OONO<sub>2</sub>. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, (24), 6208-6213.