

ISOMERIA CONFORMACIONAL EN EL RADICAL LIBRE $n\text{-C}_4\text{F}_9\cdot$
I. PARTE TEORICA

M. Campos V., R.E. Clavijo, J.S. Gómez-Jeria
Departamento de Química, Facultad de Ciencias,
Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile

y

G. Díaz F.
Departamento de Química
Academia Superior de Ciencias Pedagógicas
Casilla 34-V, Valparaíso, Chile

(Recibido 19 Julio 1984; en forma final 24 Noviembre 1984)

ABSTRACT. On the basis of CNDO and INDO calculations, the *trans* and *gauche* isomers of the free radical n -perfluorobuthyl are established as the most probable structures in the conformational equilibrium. Spectral differences in the ESR and vibrational spectrum are predicted for both isomer species.

INTRODUCCION

En los últimos años se ha alcanzado un desarrollo importante en la técnica para el aislamiento de radicales libres en matrices a bajas temperaturas. Así, aparece interesante examinar cómo los modos vibracionales moleculares pueden modificarse cuando se crean los radicales libres y por tanto, estos cambios pueden ser interpretados en términos de redistribución de energías de enlace y pueden dar información para dilucidar mecanismos de reacción propios de tales compuestos. Los resultados de esos estudios podrían correlacionarse con datos estructurales deducidos de la espectroscopía de resonancia de spin electrónico (ESR).

El radical $n\text{-C}_n\text{F}_9\cdot$ es el primer compuesto de la serie $n\text{-C}_n\text{F}_{2n+1}$ que presenta la posibilidad estructural de tener diferentes conformaciones originadas por rotación alrededor del enlace C - C central. Intentaremos en este trabajo dar respuesta a dos interrogantes formuladas en la literatura (1), (a) ¿existen estos radicales en más de una conformación? y (b) ¿son diferentes los modos torsionales en los radicales n -perfluorados respecto de sus homólogos saturados?

A partir de cálculos semiempíricos, un estudio espectroscópico vibracional y de resonancia de espín electrónico (ESR) de la rotación interna del radical libre n -perfluorobutilo se presenta en esta primera parte.

CALCULOS

A fin de obtener información acerca de las energías totales y de las constantes de fuerza de enlace estáticas (2) y de constantes de acoplamiento hiperfinas de ^{13}C y ^{19}F en un conjunto de estructuras conformacionales, se utilizaron respectivamente los métodos computacionales CNDO/2 (3) e INDO (4), ambos métodos ya han sido utilizados en la determinación de constantes de fuerza y de acoplamiento hiperfino con buenos resultados (2,3,5).

Los principales conformeros originados por la torsión interna C-C son *trans* (T), *staggered* (S) y *gauche* (G) con ángulos diedros de 180° , 120° y 60° respectivamente y otros tres donde se consideran, además de la torsión descrita anteriormente, las rotaciones del carbono radical originadas por factores estéricos: *trans-1*, *staggered-1* y *gauche-1* (ver Figura 1).

Los parámetros estructurales utilizados en los cálculos CNDO/2 e INDO provienen de estudios de difracción de electrones en varios fluoroalcanos (6,7) y de geometrías optimizadas por métodos *ab-initio* y semiempíricos en los rotámeros *gauche* y *trans* del 2,2,3,3-tetrafluorobutano, TFB (8): las distancias C-C iguales a 1.54 Å, los carbonos con hibridación sp^3 y las distancias C-F idénticas e iguales a 1.326 Å. Los parámetros geométricos optimizados de los isómeros *gauche* y *trans* del TFB resultaron ser prácticamente iguales (8). La optimización, por medio de un cálculo INDO, de los parámetros estructurales del grupo $\text{CF}_2\cdot$ en $\text{CF}_3\text{-CF}_2\cdot$, mostraron que la distancia C - F es de 1.33 Å y que la hibridación del carbono radical se hace más piramidal en la medida que aumenta la sustitución de H por F (9); los resultados experimentales ESR demuestran que la geometría del $\text{CF}_2\cdot$ es no-plana (10).

RESULTADOS Y DISCUSION

Energía total y momentos dipolares CNDO/2.

Los isómeros radicales aparecen energéticamente muy inestables al compararlos con las especies moleculares (ver Tabla I). Los valores de energías totales relativas para los rotámeros radicales y que se comparan con aquellos obtenidos para conformaciones de algunos homólogos saturados, permite inferir que los isómeros más estables son el T y G para ambas series, y que probablemente sean los únicos predominantes en un eventual equilibrio conformacional.

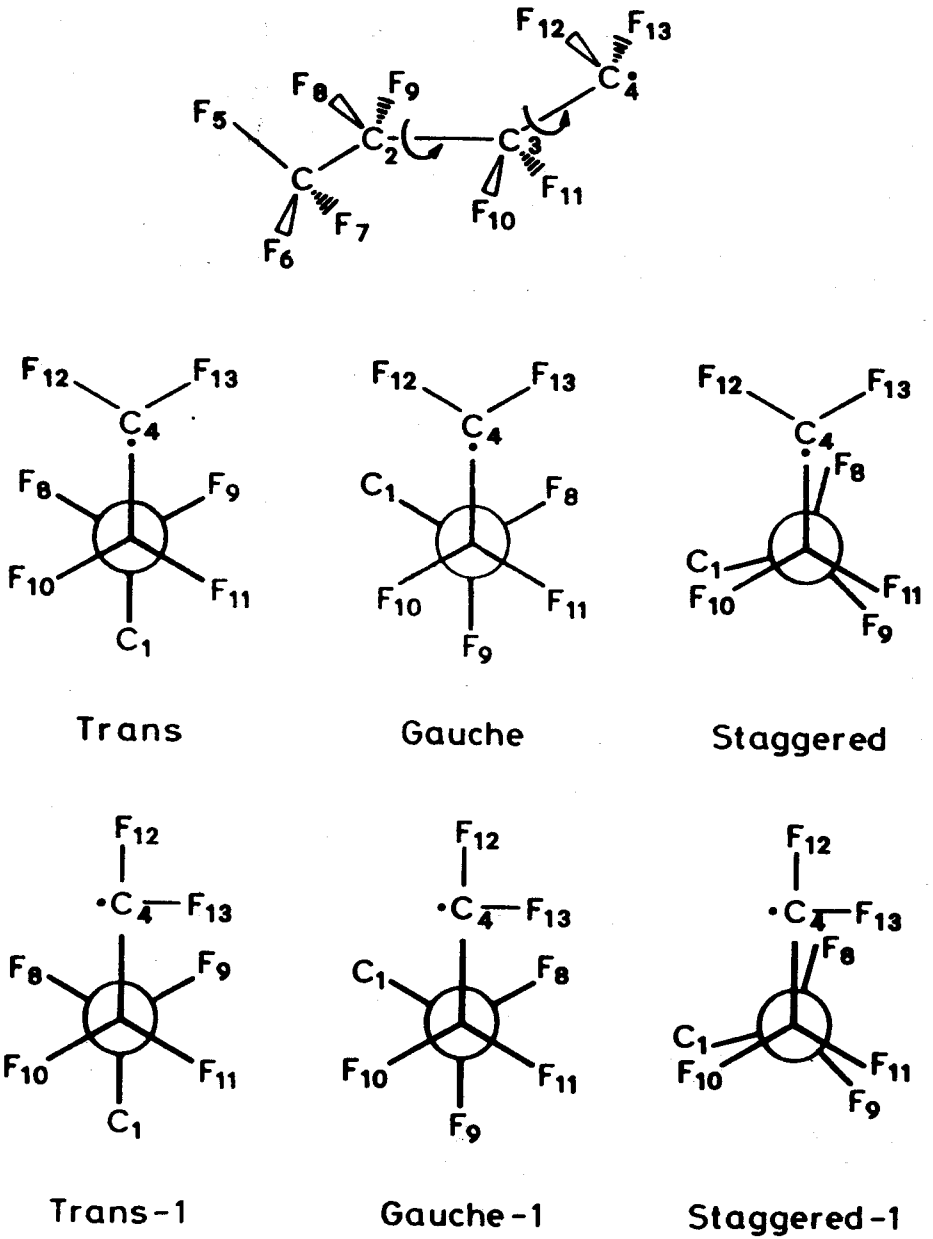


Figura 1.

Conformeros radicales del $n\text{-C}_4\text{F}_9$.

TABLA I

Cambios de Energías totales* (ΔE_{total}) y valores de momentos dipolares ** (μ) CNDO/2 para algunos conformeros de n-C₄F₉· y n-C₄F₁₀

	n-C ₄ F ₉ ·						n-C ₄ F ₁₀		
	TRANS	TRANS-1	STAGG.	STAGG.-1	GAUCHE	GAUCHE-1	TRANS	STAGG.	GAUCHE
ΔE_{total}	0.0	14.860	19.559	16.120	12.103	12.681	0.0	17.800	15.149
μ	0.3838	0.6020	0.6003	0.5662	0.4748	0.6312	0.0	0.0321	0.1153

* Valores referidos a la energía total del isómero Trans n-C₄F₉· (-730150.121 KJ/mol) y Trans n-C₄F₁₀ (-803522.372 KJ/mol).

** Debyes.

La diferencia de energía entre *trans* y *gauche* (ΔE_{G-T}) igual a 15.15 KJ/mol para $n-C_4F_{10}$ resulta ser mayor que en $n-C_4F_9$ (12.10 KJ/mol). Puesto que experimentalmente los rotámeros G y T saturados se encuentran en equilibrio conformacional (11), se puede inferir de los valores de ΔE_{G-T} que G y T; los isómeros radicales *gauche* y *trans* respectivamente, constituyen también un equilibrio. La forma G es entoces más estable que la forma T relativa al conformero *trans*, aún cuando se ha mostrado que el valor de ΔE entre dos conformaciones es sobreestimado por métodos semiempíricos (12). El valor experimental de ΔE_{G-T} para $n-C_4F_{10}$ es de 4.60 KJ/mol entre isómeros T y G ligeramente deformados (11).

Un elemento que proporciona una idea acerca de la estabilidad relativa de los isómeros es el momento dipolar; las formas que poseen dipolo eléctrico permanente tienden a estabilizarse en solución (13). En la Tabla I se observa que la conformación G estaría más estabilizada en un medio polar que un isómero T con respecto al equilibrio entre los respectivos rotámeros saturados.

Constantes de acoplamiento hiperfinas INDO.

Con los datos de constantes de acoplamiento hiperfinas de ^{19}F calculadas, se ha simulado el espectro de ESR para $n-C_4F_9$ en sus conformaciones más estables G y T (14) (ver Tabla II y Figuras 2 y 3). Los valores de las constantes son similares a los observados en radicales análogos (9,10,14). Los espectros resultaron diferentes a pesar de considerar un desdoblamiento de segundo orden sólo en el caso del *trans* *n*-perfluorobutilo. Simular el espectro del isómero *gauche* con una perturbación mayor complica las señales y de ninguna manera se asemeja al espectro del isómero *trans*. Un estudio ESR en función de la temperatura del $n-C_3F_7$ en solución, dió evidencias de que los conformeros radicales *s-trans* y *gauche* coexisten en equilibrio siendo la primera forma la más estable (10); dado que la muestra fue preparada por pirólisis del $n-C_3F_7I$ a una temperatura próxima de 500°C, la conformación radical que predomina en el equilibrio es la de más alta energía, en este caso el isómero *gauche* (15).

Indices de Wiberg y constantes de fuerza CNDO/2.

Las constantes de fuerza de enlace estáticos fueron evaluadas para todas las especies conformacionales, tanto moleculares como radicales, a través de un método recientemente descrito (16). Para ello se utilizaron los datos proporcionados por el cálculo CNDO/2 consistentes en cargas totales sobre cada uno de los átomos e Indices de Wiberg (17) para cada enlace (W_{σ} y W_{π}).

La carga total sobre el átomo de carbono terminal C_4 es mayor en el caso de los isómeros T y G que del carbono saturado (Tabla III); se presenta la situación inversa en el carbono vecino (C_3). En ambos sistemas la carga total sobre el C_4 es ligeramente más grande para los isómeros *gauche* respecto del *trans*. Las cargas totales sobre los átomos de flúor del C_4 son menores que las del CF_2 , pero no experimentan cambios significativos entre ambos isómeros *trans* y *gauche* del $n-C_4F_9$ y $n-C_4F_{10}$. Si se verifica una redistribución de cargas, ésta debería incidir sobre las propiedades del enlace. En efecto, cuando un enlace se hace más covalente, su constante de fuerza aumenta (18).

Trans n-perfluorobutilo

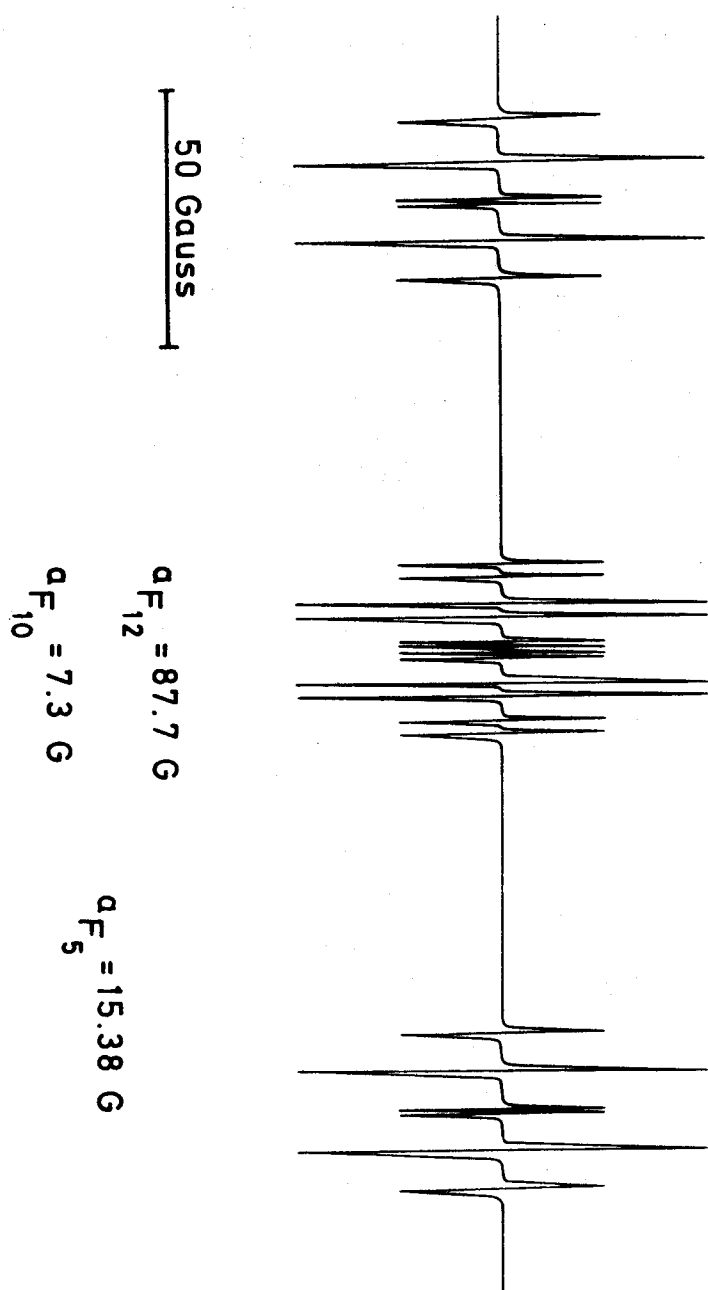


Figura 2.

Espectro ESR del trans n-perfluorobutilo.
a: constante de acoplamiento hiperfina.

Gauche n-perfluorobutilo

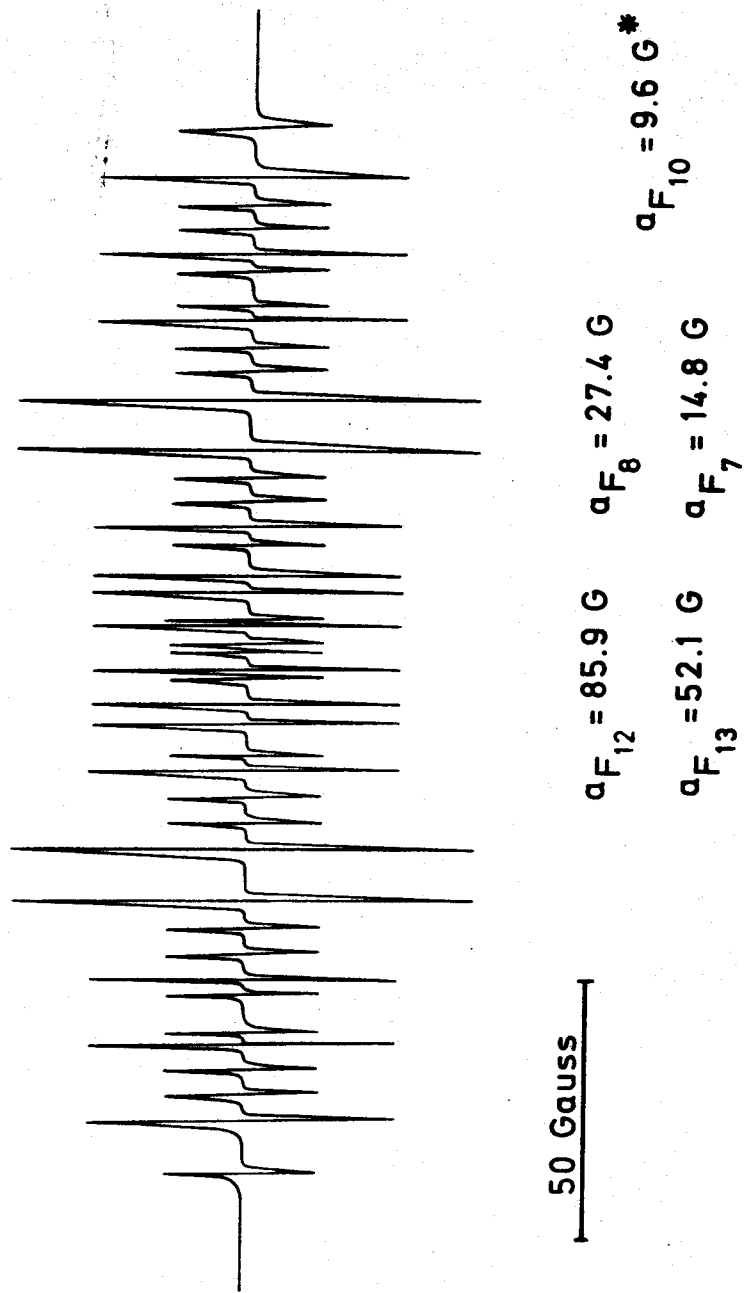


Figura 3.

Espectro ESR del gauche n-perfluorobutilo.

a: constante de acoplamiento hiperfina.

* valor medio F_{10} , F_{11} .

TABLA II

Constantes de acoplamiento hiperfinas* (a) INDO para los isómeros Trans y *Gauche* del $n\text{-C}_4\text{F}_9$.

Atomos**	Trans	Gauche
	a	a
C ₁	3.04	-0.13
C ₂	5.86	9.81
C ₃	1.47	1.49
C ₄	146.17	144.07
F ₅	15.38	-0.47
F ₆	-0.03	0.36
F ₇	-0.03	14.80
F ₈	2.03	27.43
F ₉	2.03	-0.55
F ₁₀	7.30	9.86
F ₁₁	7.30	9.43
F ₁₂	87.71	85.91
F ₁₃	87.71	52.11

* Gauss.

** ^{13}C y ^{19}F .

En la Tabla IV se resumen los caracteres σ y π y las constantes de fuerza (f) para algunos enlaces. $(W_\sigma + W_\pi)_{A-B}$ representa el grado de covalencia del enlace A-B, el que aumenta al pasar desde $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ a $n\text{-C}_4\text{F}_9$ para el enlace C₄-F y disminuye en el mismo sentido para el enlace C₃-C₄. Esta tendencia se refleja en las respectivas constantes de fuerza las que además tienen el mismo comportamiento que las experimentales de $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ (11) con valores a su vez similares para grupos químicos idénticos.

Las constantes de fuerza calculadas para trans y *gauche* del radical son prácticamente iguales; lo mismo ocurre entre los isómeros saturados (Tabla IV). Para T· o G·, la constante de fuerza (f) para el enlace C₃-C₄· tiene un valor inferior a la del enlace C₁-C₂ pero mayor que f(C₂-C₃). Esto sugiere que la frecuencia de vibración valencial C₃-C₄·, $\nu(\text{C}_3\text{-C}_4\cdot)$, sería menor que $\nu(\text{C}_1\text{-C}_2)$ pero ligeramente superior a $\nu(\text{C}_2\text{-C}_3)$. f para los enlaces C-F del grupo CF₂· resultaron mayores que las constantes de los C-F del CF₂ y más grandes éstas que las del CF₃. Sobre esta base se puede inferir que la frecuencia de vibración $\nu(\text{CF}_2\cdot)$ será superior a $\nu(\text{CF}_2)$ y $\nu(\text{CF}_3)$.

TABLA III

Cargas totales* (q) CNDO/2 para los rotámeros Trans y *Gauche* de $n\text{-C}_4\text{F}_9\cdot$ y $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$

Átomos	$n\text{-C}_4\text{F}_9\cdot$		$n\text{-C}_4\text{F}_{10}$	
	TRANS	GAUCHE	TRANS	GAUCHE
	q	q	q	q
C_3	3.639	3.640	3.684	3.684
C_4	3.713	3.721	3.419	3.428
F_{12}	7.150	7.148	7.188	7.186
F_{13}	7.150	7.142	7.188	7.185

* u.a.

Análisis Vibracional

La matriz diagonal de constantes de fuerza de enlace estáticas para $n\text{-C}_4\text{F}_9\cdot$ fué utilizada para calcular las frecuencias de vibración de las formas G \cdot y T \cdot a través del método de Wilson (19).

Las frecuencias de vibración calculadas y la asignación propuesta a través de la Distribución de la Energía Potencial (D.E.P.) se encuentran en la Tabla V y se comparan con datos experimentales para $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ (11) y $n\text{-C}_3\text{F}_7\cdot$ (1,15).

La asignación experimental en $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ para los enlaces C-C muestra que el modo $\nu(\text{CF}_3\text{-CF}_2)$ tiene una frecuencia mayor que $\nu(\text{CF}_2\text{-CF}_2)$ (11); la asignación propuesta en $n\text{-C}_4\text{F}_9\cdot$ es consistente con el resultado experimental, sin embargo a ambos modos está acoplada la vibración $\nu(\text{CF}_2\text{-CF}_2\cdot)$. Butler (1) y Compton (15) no lograron diferenciar la vibración $\nu(\text{CF}_2\text{-CF}_3)$ de la $\nu(\text{CF}_2\text{-CF}_2\cdot)$ en $n\text{-C}_3\text{F}_7\cdot$. La vibración $\nu(\text{CF}_2\cdot)$ fué calculada con una frecuencia ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$) mayor que la $\nu(\text{CF}_2)$ y $\nu(\text{CF}_3)$ ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$). Este resultado no está de acuerdo con la asignación experimental propuesta en el $n\text{-C}_3\text{F}_7\cdot$ (15) según la cual $\nu(\text{CF}_3) > \nu(\text{CF}_2) > \nu(\text{CF}_2\cdot)$. Esta divergencia puede deberse a que el campo de fuerza propuesto no contiene constantes de interacción que den cuenta del posible acoplamiento.

TABLA IV

Constantes de fuerza de enlace estáticas* (f) e índices de Wiberg (W_{σ} y W_{π}) CNDO/2 para los rotámeros *Trans* y *Gauche* de $n\text{-C}_4\text{F}_9$ y $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$

Enlace	$n\text{-C}_4\text{F}_9$						$n\text{-C}_4\text{F}_{10}$					
	TRANS			GAUCHE			TRANS			GAUCHE		
	W_{σ}	W_{π}	f	W_{σ}	W_{π}	f	W_{σ}	W_{π}	f	W_{σ}	W_{π}	f
$C_1\text{-}C_2$	0.928	0.034	4.001	0.934	0.033	4.023	0.933	0.033	4.053	0.933	0.033	4.029
$C_2\text{-}C_3$	0.380	0.560	3.673	0.386	0.559	3.692	0.385	0.578	3.780	0.395	0.573	3.810
$C_3\text{-}C_4$	0.893	0.058	3.767	0.359	0.595	3.800	0.933	0.037	4.053	0.367	0.606	4.029
$C_1\text{-}F_6$	0.341	0.616	6.381	0.339	0.615	6.386	0.338	0.616	6.374	0.339	0.615	6.396
$C_3\text{-}F_{10}$	0.310	0.643	6.582	0.901	0.051	6.585	0.308	0.650	6.666	0.906	0.049	6.671
$C_4\text{-}F_{12}$	0.332	0.664	6.986	0.299	0.698	7.004	0.338	0.616	6.378	0.317	0.637	6.395
$C_4\text{-}F_{13}$	0.332	0.664	6.986	0.875	0.119	6.995	0.338	0.616	6.377	0.884	0.066	6.375

* mdin/Å

TABLA V

Frecuencias de vibración de estiramiento calculadas para $n\text{-C}_4\text{F}_9$ y su comparación con las frecuencias experimentales correspondientes en $n\text{-C}_3\text{F}_7$ y $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ (cm^{-1})

$n\text{-C}_3\text{F}_7$ (13)			$n\text{-C}_4\text{F}_9$			$n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ (4)		
TRANS	GAUCHE	Asig.aprox.	TRANS	GAUCHE	Asig.aprox.	TRANS	GAUCHE	Asig.aprox.
1354		CF_3	1395	1393	CF_2	1388	1354	CF_3
			1359	1361	CF_2	1315	1313	CF_3
1285		CF_2	1352	1352	CF_2	1305		CF_2, CF_3
1260		CF_3	1332	1332	CF_3			
			1331	1331	CF_3			
1231-1222		CF_2	1293	1292	$\text{CF}_3\text{-CF}_2, \text{CF}_2, \text{CF}_2\text{-CF}_2$	1214	1202	$\text{CF}_3\text{-CF}_2$
			1284	1282	$\text{CF}_2\text{-CF}_2, \text{CF}_3\text{-CF}_2$	1147	1142	$\text{CF}_2, \text{CF}_3\text{-CF}_2$
			1236	1234	$\text{CF}_2\text{-CF}_2$	1108		$\text{CF}_2\text{-CF}_2$
1191-1116		CF_2	1091	1090	CF_2, CF_2			
1016-888	1033-878	C-C	947	946	$\text{CF}_2\text{-CF}_2, \text{CF}_2\text{-CF}_2$			
			758	757	$\text{CF}_2\text{-CF}_2, \text{CF}_3\text{-CF}_2$	770		$\text{CF}_3\text{-CF}_2$
			579	578	$\text{CF}_3\text{-CF}_2, \text{CF}_2\text{-CF}_2$			

to de las vibraciones $\nu(\text{CF}_3)$ y $\nu(\text{CF}_2)$ producido por la similitud de sus frecuencias (1,11,15). Compton (15) asignó el modo $\nu(\text{CF}_2)$ a 1116 cm^{-1} mientras que en el presente trabajo se le calcula, acoplado con $\nu(\text{CF}_2)$, a 1090 cm^{-1} (Tabla V).

Por pérdida de yodo en el $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ los modos $\nu(\text{C-F})$ asimétricos se desplazan a frecuencias mayores (15); el valor calculado para $\nu(\text{CF}_2)$ a 1395 cm^{-1} comparado con 1388 cm^{-1} para $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ es consistente con esa observación.

Además de las vibraciones valenciales se han calculado las frecuencias de vibración de ángulos (deformación y torsiones); para ello se completó el campo de potencial con constantes de fuerza de deformación, algunas de enlace y de interacciones transferidas del $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ (11) (ver Tabla VI).

Los valores para las constantes de fuerza de las vibraciones de deformación del grupo CF_2 ; *rocking* ($r\text{CF}_2$) y *bending* ($\delta_s\text{CF}_2$) fueron estimadas como un promedio entre las respectivas magnitudes y modos en CF_2 y CF_3 (18). Para la constante de fuerza del *wagging* (ωCF_2) se propone también un valor promedio pero entre ωCF_2 y *rocking* degenerado CF_3 ($r \text{ deg. CF}_3$); la *twisting* CF_2 ($t\text{CF}_2$) tiene el mismo valor que en $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ (11).

Si la barrera de impedimento a la rotación en torno al enlace $\text{C}_2\text{-C}_3$ es menor en el equilibrio $\text{G} \cdot - \text{T} \cdot$ respecto del $\text{G} - \text{T}$ (la rigidez $\text{C}_2\text{-C}_3$ disminuye), la constante de fuerza de la torsión τ en el radical debería ser menor que en la torsión $\text{C}_2\text{-C}_3$ del $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$. El grado de covalencia ($W_\sigma + W_\pi$) para el enlace $\text{C}_3\text{-C}_4$ es mayor que en $\text{C}_3\text{-C}_4$ (Tabla IV); la constante de fuerza $\tau_{\text{C}_3\text{-C}_4}$ tendría un valor mayor que $\tau_{\text{C}_3\text{-C}_4}$. Dado que $W_\sigma + W_\pi$ para $\text{C}_1\text{-C}_2$ en ambas especies es casi idéntico, las constantes τ_{CF_3} del radical y su homólogo saturado serán prácticamente iguales. El único valor experimental de constante de fuerza torsional ($0.043 \text{ m din } \text{Å rad}^{-2}$) corresponde a la rotación del CF_3 en $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ (11); para la misma molécula la constante $\tau_{\text{C}_2\text{-C}_3}$ fué estimada en $0.05 \text{ m din } \text{Å rad}^{-2}$. Los valores propuestos para $n\text{-C}_4\text{F}_9$ se encuentran en la Tabla VI.

Se emplearon combinaciones lineales de coordenadas internas (20,21) para el cálculo de los modos normales. Las coordenadas resultantes (coordenadas de simetría local) permiten una comparación directa con los datos experimentales.

Del análisis de los resultados del cálculo, Tabla VII, se pueden hacer las siguientes observaciones: las frecuencias de vibración de las especies $\text{G} \cdot$ y $\text{T} \cdot$ para un mismo modo son en general diferentes; en concordancia con la estimación en la magnitud de sus constantes de fuerza, los modos $r\text{CF}_2$ y $\delta_s\text{CF}_2$ tienen frecuencias entre las del $r\text{CF}_3$ y $r\text{CF}_2$ y $\delta_s\text{CF}_3$ y $\delta_s\text{CF}_2$ respectivamente. Cuando se pueden comparar las frecuencias calculadas con las experimentales, el acuerdo es relativamente bueno: la vibración $\delta_s\text{CF}_2$, calculada a 350 cm^{-1} para $\text{G} \cdot$ y a 369 cm^{-1} para $\text{T} \cdot$, es observada en $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ entre $369 - 376 \text{ cm}^{-1}$ y $385 - 390 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente (11); el modo $\delta_s\text{CF}_3$ experimental aparece a 649 cm^{-1} en $\text{G} \cdot$ y a 727 cm^{-1} en $\text{T} \cdot$ (11), mientras que sus frecuencias calculadas son 626 y 679 cm^{-1} . La vibración $\delta_s\text{CF}_2$ fué observada a 514 cm^{-1} en C_2F_5 (1) en tanto que el valor calculado es de 523 cm^{-1} para $\text{T} \cdot$; la ωCF_2 estimada a 460 cm^{-1} se corresponde con la banda infrarroja a 395 cm^{-1} del *s-trans* $n\text{-C}_3\text{F}_7$ (15). La gran parte de los modos normales aparecen acoplados: $r\text{CF}_2$ vibra acoplado al $t\text{CF}_2$ a 573 cm^{-1} en $\text{T} \cdot$ y a 620 cm^{-1} en $\text{G} \cdot$; también las frecuencias de los modos $r\text{CF}_2$ y $r\text{CF}_2$ vibran acoplados en el $\text{T} \cdot$ a 371 cm^{-1} y en el $\text{G} \cdot$ a 442 cm^{-1} . Butler y Snelson proponen las frecuencias experimentales 472 y 248 cm^{-1} a los modos $r\text{CF}_2$ sin especificar si se trata del CF_2 o CF_2 (1).

Los modos torsionales τ CF₃, τ C₂-C₃ y τ CF₂· para el isómero trans son distintos entre sí; los valores calculados se encuentran en la Tabla VII. El valor de la torsión CF₃ en C₂F₅·, calculados a 67 cm⁻¹ (1) y el de 73 cm⁻¹ (experimental) para el s-trans n-C₃F₇I (15) son los únicos datos disponibles en la literatura con los que se puede comparar el valor calculado en el presente trabajo para τ CF₃ del isómero trans (62 cm⁻¹). A pesar de que la constante de fuerza τ CF₂· es ligeramente menor que $f(\tau$ CF₃), la frecuencia calculada es netamente superior (101 cm⁻¹); esto es probablemente debido a factores inerciales: al disminuir la masa (CF₃→CF₂·) el grupo CF₂· rota con más alta energía. Este mismo argumento podría postularse para explicar, en parte, el alto valor calculado para τ C₂-C₃ en n-C₄F₉· ya que en el PTFE, politetrafluoroetileno, la torsión CF₂-CF₂ fué estimada en 17 cm⁻¹ con una constante de fuerza de 0.0533 mdin Å rad⁻² (22) y a 23 cm⁻¹ en n-C₄F₁₀ con una constante igual a 0.05 mdin Å rad⁻² (11).

Las frecuencias calculadas para los mismos modos torsionales del isómero *gauche* son practicamente iguales a las del trans; en el n-C₄F₁₀ no se encontró diferencias en las frecuencias τ CF₃ y τ C₂-C₃ entre los isómeros G y T (11). Estos resultados pueden ser indicativos de la existencia de interacciones entre las torsiones.

No se intentó mejorar el campo de fuerzas por medio de un refinamiento o introduciendo interacciones suplementarias debido al escaso número de datos experimentales de frecuencias. A pesar de ello, se predicen en general diferentes valores de frecuencias para un mismo modo de vibración en las especies G· y T·(Tabla VII).

Barrera de potencial de impedimento a la rotación

La barrera de potencial, U_n, expresada en KJ/mol, puede ser evaluada a partir de la constante de fuerza (f) asociada a la torsión: U_n= 287.9 f/n² (23). n es el número de simetría interna del grupo en rotación.

Para la rotación del grupo CF₃ se calculó una barrera de potencial de 5.61 KJ/mol; este valor es del mismo orden de magnitud de la barrera a la rotación interna del grupo perfluorometilo del CF₃-CFO, 5.81 KJ/mol, determinada a partir del espectro del gas en el infrarrojo lejano (24).

No hay una medida experimental de la altura de la barrera de potencial para la rotación del enlace interno C₂-C₃. Un valor calculado en el 2,2,3,3-tetrafluorobutano de 7.95 KJ/mol (8), es comparable al estimado en el presente trabajo, 6.42 KJ/mol.

Si la geometría del grupo CF₂· es plana, la barrera de potencial para la rotación tendrá un valor de 12.05 KJ/mol; si es tetraédrica, la altura de la barrera disminuye a 5.10 KJ/mol. Datos experimentales de ESR para perfluoroalquilos, que indicaron una estructura no-plana para el grupo CF₂·, permitieron evaluar la barrera a la rotación resultando energías que van desde 8.4 a 12.5 KJ/mol (10).

De los resultados obtenidos para la rotación del grupo CF₂· se desprenden dos observaciones: el valor para la constante de fuerza $f(\tau$ CF₂·) debería ser mayor que el estimado (0.040 mdin Å rad⁻²) y/o probablemente la estructura geométrica del CF₂· no sea tetraédrica. Ya anotamos que no hay datos sobre constantes de fuerza para la torsión CF₂·; sin embargo, el buen acuerdo encontrado entre las constantes de acoplamiento hiperfinas calculadas y experimentales (9,10,14), hacen suponer que una estructura tetraédrica es apropiada para interpretar el espectro ESR del equilibrio G· - T·.

TABLA VI

Campo de fuerzas para n-C₄F₉.

Modos A'	Constante *	Modos A''	Constante
$\nu_{C_1C_2}$	4.0	$\nu_{as} CF_3$	4.6
$\nu_{C_2C_3}$	3.67	$\nu_{as} CF_2$	6.18
$\nu_{C_3C_4}$	3.76	$\nu_{as} CF_2^*$	6.4
$\nu_s CF_3$	6.38	$r \text{ deg. as } CF_3$	1.46
$\nu_s \text{ deg. } CF_3$	4.7	$\delta \text{ deg. as } CF_3$	2.34
$\nu_s CF_2$	6.38	$t CF_2$	1.41
$\nu_s CF_2^*$	6.9	$r CF_2$	1.48
$\delta \text{ CCC (LAM)}$	1.98	$r CF_2^*$	1.47
$\delta_s CF_3$	2.0		
$\delta_s \text{ deg. } CF_3$	1.94	$t CF_2^*$	0.040
$r \text{ deg. } CF_3$	0.97	$t C_2-C_3$	0.048
ωCF_2	1.08	$t CF_3$	0.043
ωCF_2^*	1.0		
$\kappa_s CF_2$	1.49		
$\delta_s CF_2^*$	1.6		
		$\nu_{as} CF_3, \delta \text{ deg. as } CF_3$	- 0.63
$\nu_{C_1C_2}, \text{ LAM}$	0.15	$r CF_3, t CF_2$	- 0.38
$\nu_{C_2C_3}, \text{ LAM}$	0.15	$r CF_3, r CF_2$	0.37
$\text{LAM}, \delta \text{ deg. } CF_3$	-0.76	$\delta \text{ as } CF_3, t CF_2$	0.17
$\text{LAM}, \delta_s CF_2$	0.13	$t CF_2, r CF_2$	- 0.09

* Unidades : valencia

mdinas \AA^{-1}

valencia-deformación

mdinas rad^{-1}

deformación

mdinas $\text{\AA} \text{ rad}^{-2}$

TABLA VII

Frecuencias fundamentales* calculadas para los isómeros *Gauche* y *Trans* de $n\text{-C}_4\text{F}_9$.

GAUCHE		TRANS		GAUCHE		TRANS	
		Simetría A'				Simetría A''	
Frec.	Asig.aprox.	Frec.	Asig.aprox.	Frec.	Asig.aprox.	Frec.	Asig.aprox.
1484	$\nu\text{sC}_1\text{C}_2, \delta\text{sCF}_3$	1455	$\nu\text{sC}_1\text{C}_2, \delta\text{sCF}_3$	1568	$\nu\text{asCF}_3, \nu\text{asCF}_2$	1568	$\nu\text{asCF}_3, \nu\text{asCF}_2$
1367	$\nu\text{sCF}_2, \nu\text{sC}_2\text{C}_3, \nu\text{sCF}_2$	1593	$\nu\text{s deg. CF}_3, \nu\text{C}_3\text{C}_4$	1410	$\nu\text{asCF}_2, \nu\text{asCF}_2$	1412	$\nu\text{asCF}_2, \nu\text{asCF}_2$
1337	$\nu\text{C}_3\text{C}_4, \nu\text{sCF}_2$	1344	$\nu\text{C}_3\text{C}_4, \nu\text{sC}_2\text{C}_3$	1405	$\nu\text{asCF}_2, \text{rdeg.as CF}_3$	1403	$\nu\text{asCF}_2, \text{rdeg.as CF}_3$
1162	$\nu\text{s deg CF}_3$	1266	$\nu\text{s deg. CF}_3$	573	$\tau\text{CF}_2, \tau\text{CF}_2$	620	$\tau\text{CF}_2, \tau\text{CF}_2$
1024	$\nu\text{sCF}_2, \nu\text{sC}_3\text{C}_4$	1031	$\nu\text{sC}_2\text{C}_3, \nu\text{sCF}_2$	522	$\delta\text{deg.as CF}_3$	524	$\delta\text{deg.as CF}_3$
946	$\delta\text{s deg CF}_3$	762	$\omega\text{CF}_2, \omega\text{CF}_2$	455	$\text{rdeg.as CF}_3, \tau\text{CF}_2$	453	$\text{rdeg.as CF}_3, \tau\text{CF}_2$
900	$\nu\text{sC}_2\text{C}_3, \nu\text{sC}_3\text{C}_4$	910	$\nu\text{C}_3\text{C}_4, \nu\text{sC}_2\text{C}_3$	442	$\tau\text{CF}_2, \tau\text{CF}_2$	371	$\tau\text{CF}_2, \tau\text{CF}_2$
709	$\nu\text{sCF}_3, \delta\text{sCF}_2$	534	$\delta\text{s deg. CF}_3$	265	$\text{rdeg.as CF}_3, \tau\text{CF}_2$	264	$\text{rdeg.as CF}_3, \tau\text{CF}_2$
626	$\delta\text{sCF}_3, \delta\text{sCF}_2$	679	$\delta\text{sCF}_3, \nu\text{sCF}_3$	101	τCF_2	101	τCF_2
529	δsCF_2	523	δsCF_2	71	$\tau\text{C}_2\text{-C}_3$	71	$\tau\text{C}_2\text{-C}_3$
449	ωCF_2	460	ωCF_2	62	τCF_3	62	τCF_3
373	rdeg. CF_3	341	rdeg. CF_3				
350	δsCF_2	369	δsCF_2				
212	$\omega\text{CF}_2, \omega\text{CF}_2$	179	$\omega\text{CF}_2, \text{LAM}, \omega\text{CF}_2$				
101	ωCF_2	101	ωCF_2				

* en cm^{-1}

CONCLUSIONES

Los dos rotámeros más estables en el radical $n\text{-C}_4\text{F}_9\cdot$ son desde un punto de vista teórico el *trans* y *gauche*, con ángulos diedros $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3 \wedge \text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$ de 180° y 60° respectivamente; la conformación más inestable es próxima de una rotación en 120° . El equilibrio G-T radical se presentaría energéticamente muy inestable respecto del molecular, sin embargo, la forma $\text{G}\cdot$ se encuentra más estabilizada que el rotámero *gauche* saturado. La diferencia entre los espectros ESR simulados de los isómeros $\text{G}\cdot$ y $\text{T}\cdot$ indicaron que ambas especies conformacionales en equilibrio serían experimentalmente distinguibles. Los valores calculados de las constantes de acoplamiento hiperfinas, suponiendo una estructura tetraédrica para el carbono radical, resultaron muy próximos de las constantes experimentales en sistemas análogos (14). La matriz diagonal de constantes de fuerza valenciales, a pesar de representar la misma tendencia y tener valores similares a sus homólogos experimentales en $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ (11) no permite distinguir las frecuencias de enlace entre las especies $\text{G}\cdot$ y $\text{T}\cdot$. Sin embargo, al completar el campo de potencial con constantes de fuerza de deformación y algunas interacciones valencia-deformación, se verifica una diferencia entre las frecuencias de ambos isómeros. Las frecuencias de las torsiones τCF_3 , $\tau\text{C}_2\text{-C}_3$ y $\tau\text{CF}_2\cdot$ son prácticamente iguales entre el isómero *gauche* y *trans*; este resultado es el mismo que el obtenido para los modos τCF_3 y $\tau\text{C}_2\text{-C}_3$ de los rotámeros G y T del $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ (11). Los valores de frecuencia calculados para los modos τCF_3 y $\tau\text{C}_2\text{-C}_3$ son diferentes en los radicales *n*-perfluorobutano respecto de sus homólogos saturados. Con una estructura tetraédrica para el carbono radical, la barrera de impedimento a la rotación del $\text{CF}_2\cdot$ determinada sobre la base de la constante de fuerza torsional, resultó ser de 5.1 KJ/mol.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar sus agradecimientos al Dr. Martín Contreras S. por su apreciable contribución a la simulación de espectros ESR, al SESI por las facilidades computacionales otorgadas y al Departamento de Investigación y Bibliotecas de la Universidad de Chile por el financiamiento otorgado para realizar este trabajo.

REFERENCIAS

1. R. Butler and A. Snelson, *J. Fluorine Chem.*, **15**, 89 (1980); *ibid.*, **16**, 33 (1980).
2. G. Díaz F., W. Kosmus and K. Kalcher, *Z. Naturforsch.*, **36a**, 759 (1981).
3. J.A. Pople and D.L. Beveridge, "Approximative Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, N.Y. (1970).
4. J.A. Pople, D.L. Beveridge and P.A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967); *ibid.*, *J. Am. Chem.Soc.*, **90**, 4201 (1968).
5. R.E. Hester, R.D. Girling, W.E.L. Grossman and E. Ernstbrunner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 177 (1978).
6. B. Beagley and D.E. Brown, *J. Mol. Struct.*, **54**, 175 (1979); B. Beagley, M.O. Jones and M.A. Zanjanchi, *ibid.*, **56**, 215 (1979).

7. K.L. Gallaher, A. Yokozeki, S.H. Bauer, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2389 (1974).
8. S. Scheiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3723 (1980).
9. R.V. Lloyd and M.T. Rogers, *ibid.*, **95**, 1512 (1973).
10. K.S. Chen, P.J. Krusic, P. Meakin and J.K. Kochi, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2014 (1974).
11. M. Campos V. Ph.D. Thesis, Bordeaux France (1981). M.Campos and M. Rey-Lafon, *J. Mol. Structure*, **101**, 23 (1983); *ibid.*, (1984) Aceptado.
12. R. Benassi, L. Schenetti and F. Taddey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **II**, 545 (1979).
13. G.I. Szasz, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1417 (1950).
14. P. Hedvig, "Experimental Quantum Chemistry", Ed. Acad. Press, Chap. VII (1975); J.E. Wertz and J.R. Bolton, "Electron Spin Resonance", Ed. McGraw-Hill, Chap. IV (1972).
15. D.A.C. Compton and D.M. Rayner, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1628 (1982).
16. W. Kosmus, *Z. Naturforsch*, **33a**, 1056 (1978).
17. K.W. Wiberg, *Tetrahedron*, **24**, 1083 (1968).
18. R. Aroca and E.A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, **86**, 894 (1982).
19. E. Wilson, J. Decius and P. Cross "Molecular Vibrations". Mc Graw-Hill (1955).
20. R.G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1316 (1967).
21. T. Shimanouchi, H. Matsuura, Y. Ogawa and I. Harada, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **7**, 1323 (1978).
22. J. F. Rabolt and B. Fanconi, *Macromolecules*, **11**, 740 (1978).
23. M. Tranquille. Thèse Univ. de Bordeaux I. Bordeaux France (1975).
24. K.R. Loos y R.C. Lord, *Spectrochim. Acta*, **21**, 119 (1965).