ESTUDIOS CONFORMACIONALES DE $C_xF_{2X+1}C(O)OONO_2$ (X = 3, 4). COMPARACIÓN CON $C_xH_{2X+1}C(O)OONO_2$

VILA, JESÚS ALBERTO[1]; MALANCA, FABIO ERNESTO.[2]

[1]CICTERRA (CONICET) – UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA (UNC).

[2]INFIQC (CONICET) – DPTO. DE FISICOQUÍMICA – FAC. DE CIENCIAS QUÍMICAS (UNC).

jesus.vila@unc.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Los peroxiacil nitratos ($RC(O)OONO_2$) son compuestos formados en la degradación atmosférica de compuestos orgánicos volátiles emitidos por fuentes antropogénicas y biogénicas, y pueden actuar como especies reservorias de radicales peróxido y NO2.[1]

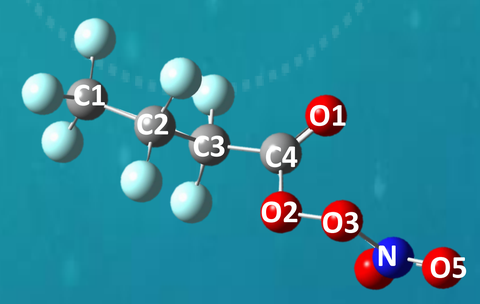
Hermann et. al realizó estudios conformacionales para el peroxiacetil nitrato y trifluoro acetil peroxinitrato, y determinó que el confórmero SYN era el predominante para estos compuestos, en concordancia con los resultados de Kopitsky et. al.[2,3]

Badenes et. al determinó la estructura del confórmero más estable del $CH_3CH_2C(O)OONO_2$ [4].

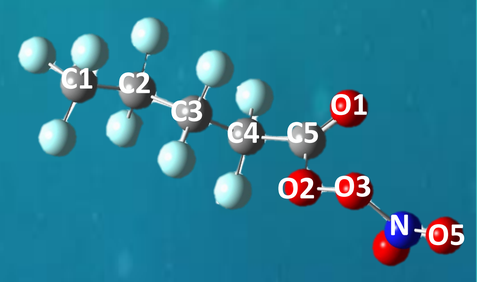
Sulbaek Andersen et. al realizó estudios conformacionales para el $C_2F_5C(O)O_2NO_2$[5]. A partir de estos resultados correlacionó los espectros infrarrojo teórico con los experimentales para $C_xF_{2x+1}C(O)O_2NO_2$ (x =1, 3, 4), infiriendo que la conformación SYN es la más estable para toda la familia.

En nuestro trabajo se presentan estudios conformacionales para los peroxiacil nitratos hidrogenados y perfluorados ($C_xH_{2x+1}C(O)OONO_2$, $C_xF_{2x+1}C(O)OONO_2$; x = 3, 4), utilizando el software Gaussian 09, aplicando el método DFT y el funcional de intercambio B3LYP con el set de bases 6-311+(d).

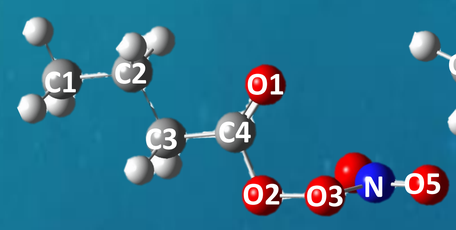
Confórmeros más estables para los peroxinitratos determinados en este trabajo



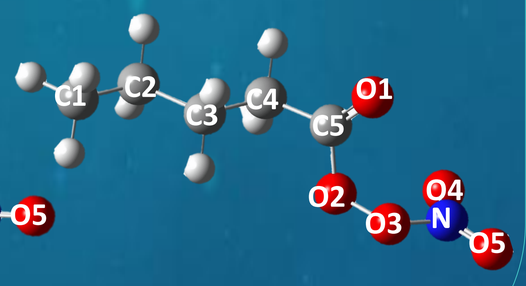
$C_3F_7C(O)O_2NO_2$



$C_4F_9C(O)O_2NO_2$



$C_3H_7C(O)O_2NO_2$



$C_4H_9C(O)O_2NO_2$

Parámetros geométricos

$CH_3C(O)OONO_2$ [2]		$CF_3C(O)OONO_2$ [2]	
Distancias de enlace (Å)	Ángulos	Distancias de enlace (Å)	Ángulos
C=O 1,188	C-C-O 107,8°	C=O 1,182	C-C-O 107,4°
N=O 1,184	O=C-O 123,2°	N=O 1,180	O=C-O 127,1°
C-C 1,496	C-O-O 111,9°	C-C 1,554	C-O-O 111,6°
C-O 1,402	O-O-N 109,8°	C-O 1,370	O-O-N 109,5°
O-N 1,504	O=N=O 133,8°	O-N 1,529	O=N=O 135,1°
O-O 1,390		O-O 1,393	
C-H 1,091	Diedros	C-F 1,332	Diedros
	C-O-O-N 85,7°		C-O-O-N 87,5°
	O-O-N=O5 7,4°		O-O-N=O5 3,6°
	O=C-O-O -2,9°		O=C-O-O -5,4°

$CH_3CH_2CH_2C(O)OONO_2$		$CF_3CF_2CF_2C(O)OONO_2$	
Distancias de enlace (Å)	**Ángulos**	**Distancias de enlace (Å)**	**Ángulos**
	C3-C4=O1 129,5°		**C3-C4=O1 124,8°**
	O1=C4-O2 122,9°		**O1=C4-O2 127,2°**
C4=O1 1,189	**C4-O2-O3 112,0°**	**C4=O1 1,182**	**C4-O2-O3 111,6°**
N=O4 1,180	**O2-O3-N 109,7°**	**N=O4 1,184**	**O2-O3-N 109,4°**
N=O5 1,188	**O3-N=O4 116,7°**	**N=O5 1,183**	**O3-N=O4 116,0°**
C4-O2 1,411	**O3-N=O5 109,5°**	**C4-O2 1,373**	**O3-N=O5 108,7°**
O2-O3 1,403	**H-C1-C2$_{prom.}$ 111,7°**	**O2-O3 1,406**	**F-C1-C2$_{prom.}$ 109,8°**
O3-N 1,524	**H-C2-C3$_{prom.}$ 109,3°**	**O3-N 1,552**	**F-C2-C3$_{prom.}$ 108,3°**
C-C$_{prom.}$ 1,521	**H-C3-C4$_{prom.}$ 107,8°**	**C-C$_{prom.}$ 1,563**	**F-C3-C4$_{prom.}$ 108,5°**
C-H$_{prom.}$ 1,094		**C1-F$_{prom.}$ 1,336**	
	Diedros	**C2-F$_{prom.}$ 1,346**	**Diedros**
	C4-O2-O3-N -86,7°	**C3-F$_{prom.}$ 1,346**	**C4-O2-O3-N 88,2°**
	O2-O3-N=O4 -1,8°		**O2-O3-N=O4 -3,7°**
	O2-O3-N=O5 177,9°		**O2-O3-N=O5 176,2°**
	O1=C4-O2-O3 5,2°		**O1=C4-O2-O3 5,8°**

$CH_3CH_2CH_2CH_2C(O)OONO_2$		$CF_3CF_2CF_2CF_2C(O)OONO_2$	
Distancias de enlace (Å)	Ángulos	Distancias de enlace (Å)	Ángulos
	C4-C5=O1 128,8°		C4-C5=O1 124,9°
	O1=C5-O2 122,2°		O1=C5-O2 127,2°
C5=O1 1,167	C5-O2-O3 112,6°	C5=O1 1,182	C5-O2-O3 111,6°
N=O4 1,165	O2-O3-N 111,6°	N=O4 1,183	O2-O3-N 109,4°
N=O5 1,164	O3-N=O4 118,1°	N=O5 1,182	O3-N=O4 115,9°
C5-O2 1,378	O3-N=O5 110,9°	C5-O2 1,374	O3-N=O5 108,7°
O2-O3 1,349	H-C1-C2$_{prom.}$ 111,3°	O2-O3 1,406	F-C1-C2$_{prom.}$ 110,1°
O3-N 1,378	H-C2-C3$_{prom.}$ 109,4°	O3-N 1,552	F-C2-C3$_{prom.}$ 109,0°
C-C$_{prom.}$ 1,523	H-C3-C4$_{prom.}$ 109,3°	C-C$_{prom.}$ 1,572	F-C3-C4$_{prom.}$ 107,9°
C-H$_{prom.}$ 1,086	H-C4-C5$_{prom.}$ 107,8°	C1-F$_{prom.}$ 1,345	F-C4-C5$_{prom.}$ 108,4°
		C2-F$_{prom.}$ 1,353	
	Diedros	C3-F$_{prom.}$ 1,353	Diedros
	C5-O2-O3-N -89,3°	C4-F$_{prom.}$ 1,353	C5-O2-O3-N -88,2°
	O2-O3-N=O4 2,6°		O2-O3-N=O4 3,7°
	O2-O3-N=O5 177,0°		O2-O3-N=O5 176,3°
	O1=C5-O2-O3 5,6°		O1=C5-O2-O3 5,7°

Conclusión

El enlace C=O permanece aproximadamente constante en ambas familias (1,17 Å - 1,19 Å).

Las longitudes de enlace O-O y O-N no presentan una clara tendencia en la familia hidrogenada, ni en la fluorada.

Se observa que la longitud de O-N es levemente mayor para los peroxinitratos fluorados que para los peroxinitratos hidrogenados.

C-O si bien no presenta una tendencia pareciera ser constante en la familia fluorada.

Se observa en ambas familias que el diedro O=C-O-O presenta una conformación SYN.

El valor del ángulo diedro C-O-O-N en la familia hidrogenada incrementa su valor con el largo de la cadena carbonada. En la familia fluorada el valor del ángulo diedro es relativamente constante.

Referencias

[1] Kirchner, F.; Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999,** *31* (2), 127-144.

[2] Hermann, A.; Niemeyer, J.; Mack, H.; Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Willner, H. Christen, D.; Schäfer, M.; Bauder, A; Oberhammer, H. Inorg. Chem. **2001**, 40, 1672–1676.

[3] Kopitzky, R.; Beuleke, M.; Balzer, G.; Willner, H. Inorg. Chem. **1997**, 36 (10), 1994-1997.

[4] Badenes, M.P.; Cobos, C.J. *J. Mol. Struct: (Theochem).* **2008**, 856, 59–70.

[5] Sulbaek Andersen, M. P.; Nielsen, O. J.; Hurley, M. D.; Ball, J. C.; Wallington, T. J.; Stevens, J. E.; Martin, J. W.; Ellis, D. A.; Mabury, S. A. *J. Phys. Chem. A* **2004,** *108*, 5189-5196.