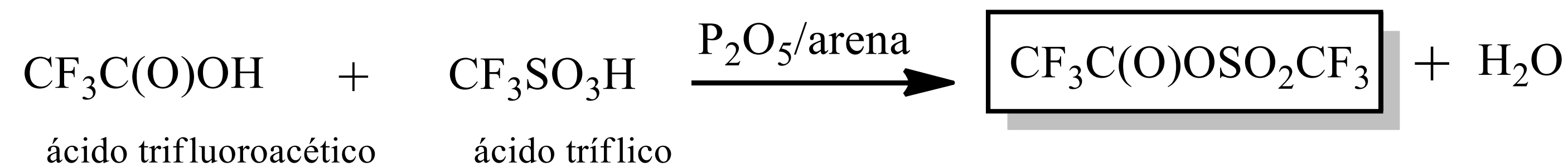


## Introducción

Compuestos de fórmula general  $XC(O)OSO_2CF_3$ ,  $X = F, Cl$ , fueron obtenidos por nuestro grupo de investigación por la reacción entre  $XC(O)SCI$  y la sal triflato de plata,  $AgOSO_2CF_3$ . En este trabajo se intentó la síntesis antes mencionada del derivado con  $X = CF_3$ , triflato de trifluoroacetilo (TTFA), aunque aún sin éxito. Por lo tanto, el compuesto se sintetizó por un método alternativo, y se estudiaron sus propiedades vibracionales por métodos experimentales y teóricos.

## Síntesis del TTFA

La síntesis planteada es la siguiente<sup>1</sup>:



En un balón de 100 ml se coloca  $P_2O_5$  y arena. Se agrega luego la mezcla de los reactivos y, al cabo de 3 h de calentamiento, se separa un líquido entre 40-44°C por destilación, el cual se lleva a la línea de vacío, realizándose una destilación trampa-trampa con tres temperaturas diferentes (-57°C/-87°C/-196°C). El compuesto de interés se aísla en la trampa a -57°C. Dentro de la trampa a -87°C se obtiene un sub-producto, el anhídrido trifluoroacético,  $CF_3C(O)OC(O)CF_3$  mientras que no se halló presencia de anhídrido triflúrico,  $CF_3SO_2(O)SO_2CF_3$ . La separación de ambas sustancias no es un proceso sencillo dado que el TTFA se descompone a temperatura ambiente y se hidroliza con facilidad.

## Estudio Vibracional

Los espectros FTIR en fase vapor del  $CF_3C(O)OSO_2CF_3$  se registraron en un instrumento Nicolet equipado con un detector DTGS utilizando una celda de 10 cm de longitud con ventanas de KBr. El espectro se muestra en la Figura 1, mientras que la Tabla 1 resume los números de ondas y la asignación tentativa de las absorciones FTIR observadas para el TTFA, comparando estos valores con los obtenidos teóricamente para los dos conforméromos más estables junto a sus intensidades.

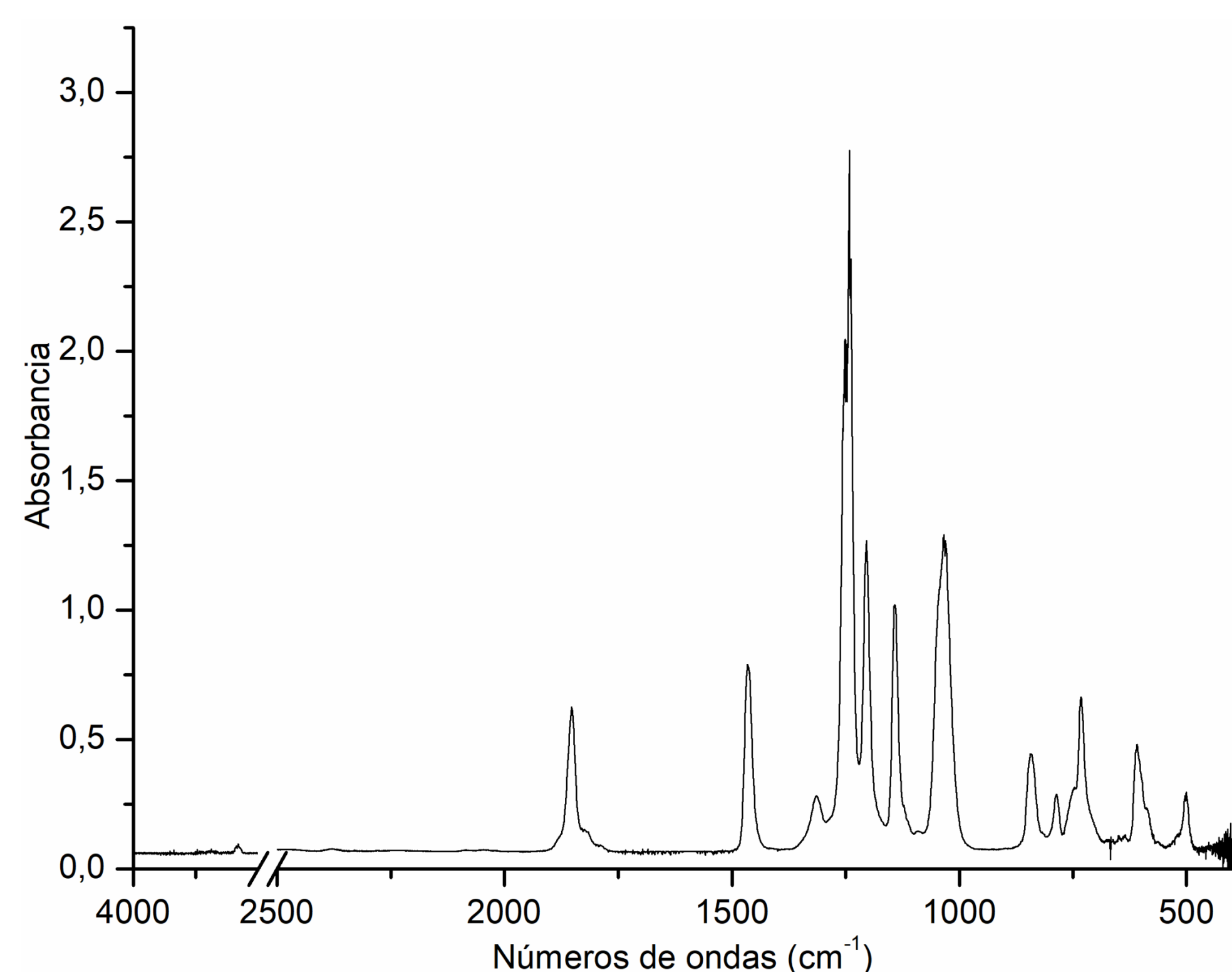


Figura 1: Espectro FTIR del TTFA en fase gaseosa (P = 1,7 mbar, camino óptico = 10 cm; resolución = 0,5; 32 acumulaciones)

Tabla 1: Números de ondas experimentales (FTIR en fase de vapor) y calculados seleccionados de  $CF_3C(O)OSO_2CF_3$

Conformero anti-gauche (B3LYP/6-311++G*)	Conformero anti-anti (B3LYP/6-311++G*)	IR (gas) 1,7 mbar $CF_3C(O)OSO_2CF_3$	Asignación (tentativa)
1880 (248)	1880 (282)	1852(s)	$\nu C=O$
1402 (230)	1394 (256)	1465(s)	$\nu_{as} SO_2$
1287 (68)	1289 (54)	1313(w)	$\nu C-CF_3$
1240 (238)	1234 (241)	1241(vs)	$\nu_{as} CF_3$ del $SO_2$
1217 (320)	1220 (269)		$\nu_{as} CF_3$ del $SO_2$
1212 (278)	1212 (341)	1204(s)	$\nu_{as} CF_3$ del C(O)
1195 (14)	1201 (76)		$\nu_s SO_2$
1162 (293)	1158 (254)	1143(s)	$\nu_{as} CF_3$ del C(O)
1078 (315)	1082 (263)	1046(s)	$\nu_s CF_3$ del $SO_2$
1053 (587)	1054 (666)	1032(s)	$\nu C-O$
849 (23)	850 (82)	842(w)	$\delta OCO$
765 (15)	765 (4)	786(vw)	$\delta (O_2S-CF_3)$
730 (55)	734 (45)	732(w)	$\delta (C(O)-CF_3)$
582 (109)	579 (65)	609(w)	$\omega SO_2$
477 (49)	479 (43)	501(vw)	$\delta SO_2, \delta CF_2$

(vs): very strong; (s): strong; (w): weak; (vw): very weak;  $\nu$ = stretching;  $\delta$ = deformación;  $\omega$ = wagging; s= simétrico; as= antisimétrico

Los datos espectroscópicos en fase gaseosa no nos permiten obtener información acerca de los distintos conforméromos que puede adoptar la molécula. Los estudios para esta molécula se complementarán con los análisis de la fase líquida mediante espectroscopia Raman y también a través de estudios con la técnica de aislamiento en matrices criogénicas acoplada a espectroscopia FTIR para la fase gaseosa, que actualmente se están llevando a cabo en el CEQUINOR. Esta herramienta en particular nos permitirá conocer la presencia de los distintos conforméromos que puede adoptar la sustancia y el equilibrio que se establece entre los mismos, como también analizar el espectro de las moléculas aisladas en un ambiente inerte.

A su vez se pretende llevar a cabo estudios fotoquímicos bajo estas condiciones para analizar posibles foto-productos.

## Estudio conformacional teórico

Se realizó la rotación de dos ángulos diedros  $\tau_1 = CC-OS$  y  $\tau_2 = CO-SC$  de forma independiente y en simultáneo, dando por resultado una superficie de energía potencial. Para ello se empleó la aproximación B3LYP/6-31+G\*. Como puede verse en el mapa de contorno representado en la Figura 2, los mínimos *anti-anti* (A) y el *anti-gauche* (B) se encuentran en la región intermedia. El conformero *anti-anti* es la forma más estable por la diferencia de energía con las otras formas, aún comparado con el *anti-gauche* que presenta una degeneración 2. El conformero *syn-anti*, de mayor energía, se halla al realizar la rotación del ángulo diedro  $CC-OS$ , como se ve en la Figura 4. Las propiedades vibracionales calculadas corresponden en todos los casos a mínimos de energía potencial sin frecuencias imaginarias. La Tabla 2 muestra las diferencias energéticas entre los mínimos.

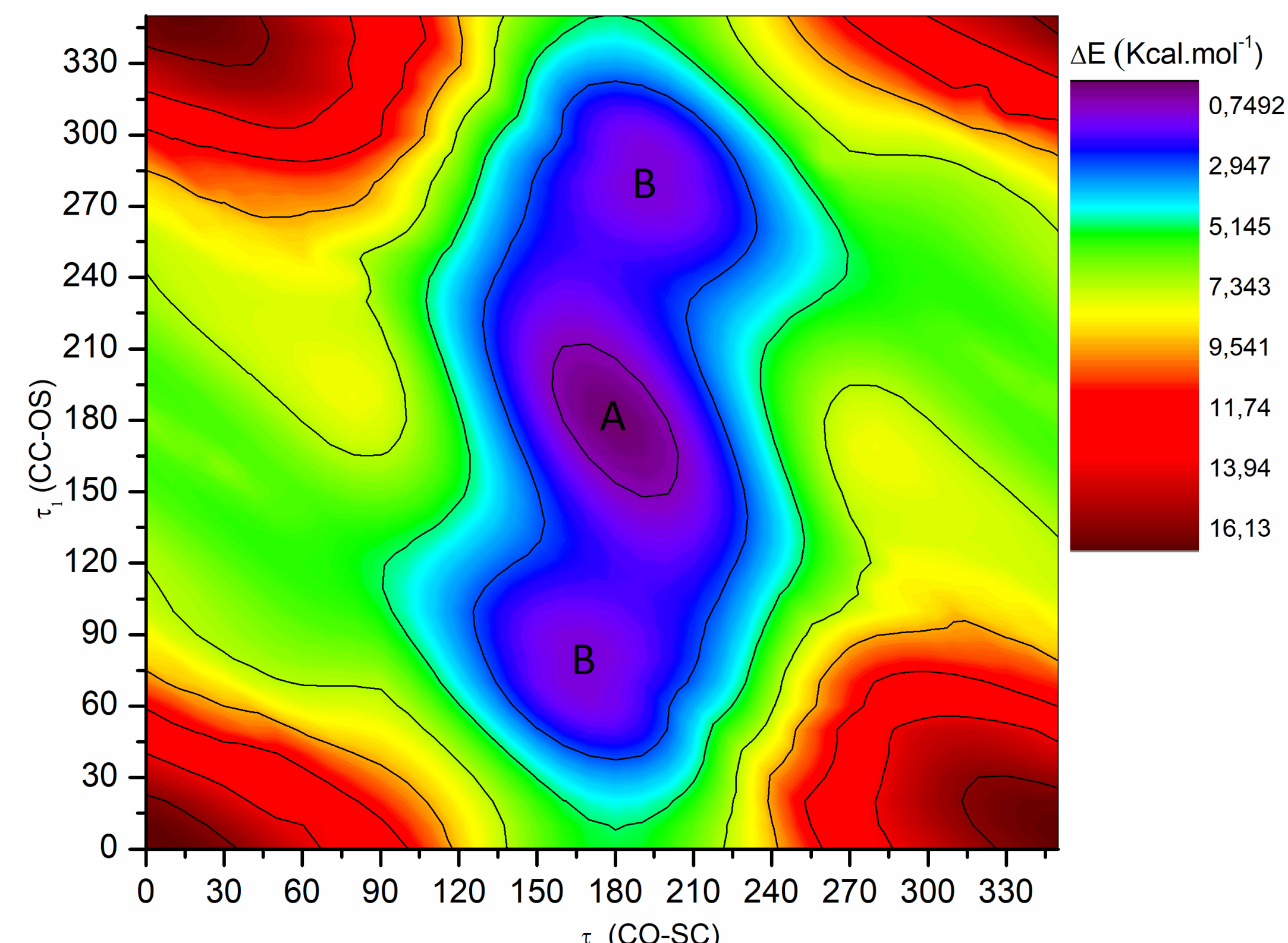


Figura 2: Mapa de contorno de TTFA calculado con la aproximación B3LYP/6-31+G\* por rotación de los ángulos  $\tau_1$  (CC-OS) y  $\tau_2$  (CO-SC) de 0° a 360°

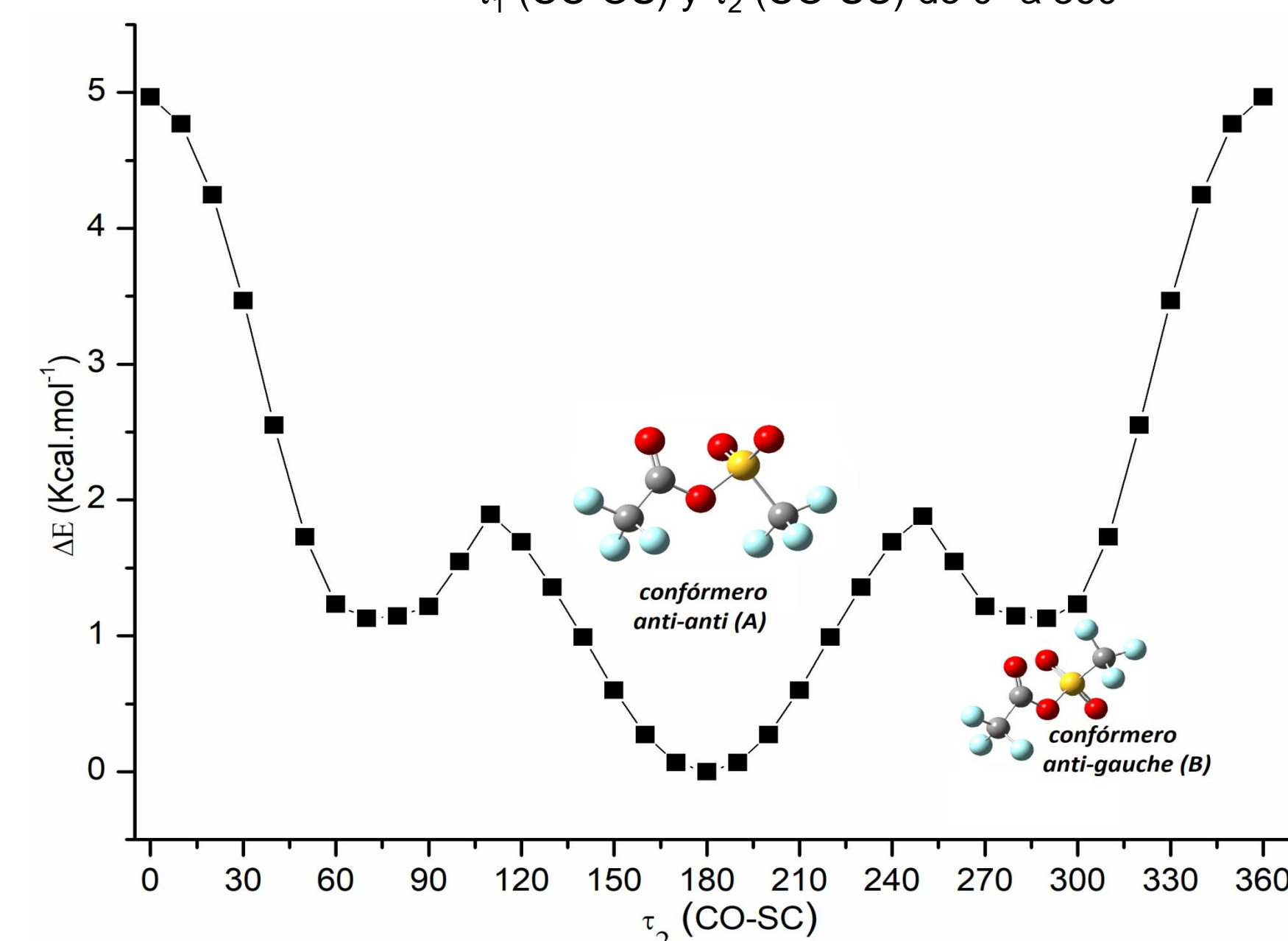


Figura 3: Curva de energía potencial de TTFA calculada con la aproximación B3LYP/6-311++G\* por variación de  $\tau_2$  (CO-SC) de 0° a 360°

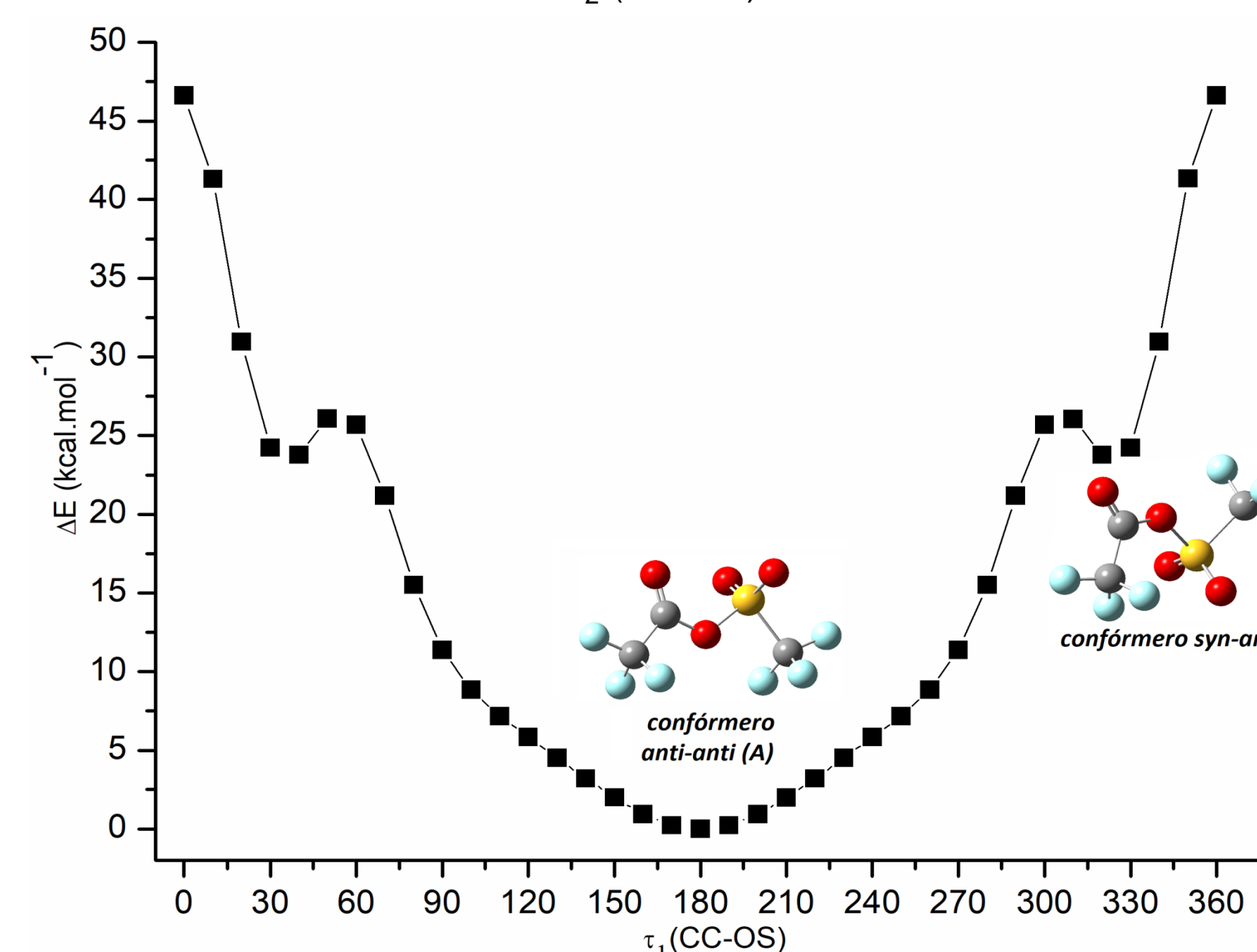


Figura 4: Curva de energía potencial de TTFA calculada con la aproximación B3LYP/6-311++G\* por variación de  $\tau_1$  (CC-OS) de 0° a 360°

Tabla 2: Ángulos diedros (en grados), energías relativas y energías libres corregidas de punto cero

Conformero	B3LYP/6-311++G(d)			
	$\tau_1$ CC-OS	$\tau_2$ CO-SC	$\Delta E$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (Kcal.mol <sup>-1</sup> )
anti-anti	180	180	0,00	0,00
anti-gauche	167	70	1,23	2,02
syn-anti	4	-164	5,92	6,18

## Conclusiones

Se encontraron teóricamente 3 estructuras estables, *anti-anti*, *anti-gauche* y *syn-anti*. El espectro IR experimental en fase gaseosa pudo ser interpretado por la sola presencia del conformero *anti-anti* de menor energía, en acuerdo con la población calculada (93,79%). Esta disposición conformacional es la que adoptan moléculas estructuralmente similares estudiadas como  $CIC(O)OSO_2CF_3$  y  $FC(O)OSO_2CF_3$ ,<sup>2,3</sup> las cuales también presentan la estructura *anti-gauche* en coincidencia con los resultados parciales aquí obtenidos.

## Agradecimientos

Al CONICET (PUE-17-BD20170173CO), la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP (11/X822) y la ANPCyT (PICT-2018-4355) por el apoyo financiero.

## Referencias

- 1) Taylor, S. L., Forbus, Jr. T. R., J. C. Martin, J. C., Org. Synth., 1990, 7, 506.
- 2) Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Novikov, V. P.; Oberhammer, H.; Parsons, S.; Romano, R. M.; Zawadzki, A., Inorg. Chem., 2004, 43, 4064.
- 3) Della Védova, C. O., Downs, A. J., Moschione, E., Parsons, S., Romano, R. M., Inorg. Chem., 2004, 43, 8143.