

2,2,2-TRICLOROETIL CLOROFORMIATO: ESTUDIO CONFORMACIONAL, VIBRACIONAL Y DE REACTIVIDAD

Diego M. Gil¹, María Eugenia Tuttolomondo¹ y Aída Ben Altabef¹

¹ INQUINOVA-UNT-CONICET. Instituto de Química Física; Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia; Universidad Nacional de Tucumán. San Lorenzo 456. T4000CAN. San Miguel de Tucumán. Tucumán. E-mail: dmgil@fbqf.unt.edu.ar

INTRODUCCION

El compuesto 2,2,2-Tricloroetil cloroformiato ($\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{OC(O)Cl}$) es un derivado del 2,2,2-tricloroetanol el cual es usado para acilar los grupos hidroxilo y amino de compuestos alifáticos y aromáticos en condiciones suaves. Este reactivo ha sido ampliamente utilizado en síntesis regio y estereoselectiva [1]. En general, los cloroformiatos son utilizados en la química orgánica como catalizadores para la polimerización de compuestos insaturados y en la preparación de policarbonatos, poliésteres y polímeros derivados del formaldehído [2].

Continuando con los estudios que venimos desarrollando en nuestro grupo de trabajo [3,4], se realizó un análisis conformacional a través de métodos *ab-initio* y DFT para el compuesto $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{OC(O)Cl}$. Este estudio fue complementado con análisis de orbitales naturales de enlace (NBO) con el objetivo de determinar la presencia de interacciones hiperconjugativas que pueden favorecer una conformación respecto de la otra. Se midieron los espectros de IR y Raman de la sustancia en estado líquido. Estas medidas experimentales se complementaron con cálculos de optimización de geometrías y frecuencias vibracionales las cuales nos fueron de mucha utilidad para asignar los modos normales de vibración de la molécula. A través de un análisis de los orbitales moleculares HOMO y LUMO se pudieron determinar diversos parámetros como potencial de ionización, afinidad electrónica, electronegatividad, índice de electrofilicidad y potencial químico. Todos estos parámetros son de suma importancia para evaluar la reactividad de la molécula.

RESULTADOS

Estudios estructurales:

En la búsqueda de las conformaciones más estables del compuesto se calculó la curva de energía potencial alrededor del enlace O-CH₂ realizando optimizaciones de la geometría con diferentes aproximaciones variando el ángulo CO-CC (**Figura 1**). Las curvas muestran dos mínimos, uno corresponde al confórmero *anti, gauche* con simetría C₁ y otro *anti, anti* con una simetría C_s. La estructura optimizada de ambos confórmeros puede verse en la **Figura 1**. La diferencia de energía libre entre ambos confórmeros calculada al nivel B3LYP/6-311++G(d,p) es de 1,479 kJ mol⁻¹ indicando que el confórmero C_s es más estable en energía que el confórmero con simetría C₁. Los parámetros geométricos optimizados de ambos confórmeros están de acuerdo con los valores reportados experimentalmente para diferentes moléculas.

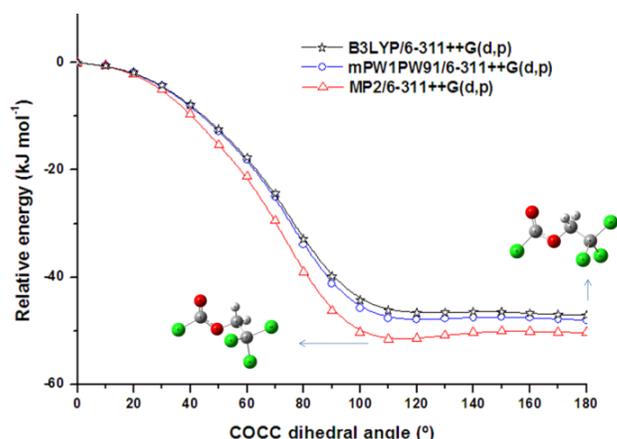


Figura 1

En la **Tabla 1** se muestran las interacciones hiperconjugativas más relevantes que resultaron de los cálculos de NBO para ambas conformaciones. Estas interacciones son mucho más importantes para el conformero C_s mostrando que este conformero es el más estable. La energía de la interacción LP O(3) \rightarrow σ^* C(4)-C(5) es más alta para la conformación *anti, gauche* indicando que esta interacción es muy importante para la estabilización de la conformación con simetría C_1 .

Interacción	<i>Anti, gauche</i> (C_1)	<i>Anti, anti</i> (C_s)
LP O(2) \rightarrow σ^* C(1)-Cl(8)	170,0	174,8
LP O(2) \rightarrow σ^* C(1)-O(3)	132,4	130,5
LP O(3) \rightarrow σ^* C(1)-O(2)	229,2	233,4
LP O(3) \rightarrow σ^* C(4)-C(5)	16,5	5,02
LP O(3) \rightarrow σ^* C(1)-Cl(8)	5,35	4,68
LP O(3) \rightarrow σ^* C(4)-H(6)	11,3	21,7
LP O(3) \rightarrow σ^* C(4)-H(7)	18,8	21,7
LP Cl(8) \rightarrow σ^* C(1)-O(2)	116,1	116,5
LP Cl(8) \rightarrow σ^* C(1)-O(3)	24,9	24,8
LP Cl(9) \rightarrow σ^* C(4)-C(5)	19,4	20,1
LP Cl(10) \rightarrow σ^* C(4)-C(5)	16,4	16,3
LP Cl(11) \rightarrow σ^* C(4)-C(5)	20,1	20,1
Total	780,5	789,6

Tabla 1: Interacciones hiperconjugativas más relevantes para $Cl_3CCH_2OC(O)Cl$ calculados al nivel B3LYP/6-311++G(d,p).

La diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO es relativamente alta indicando que la molécula muestra una alta estabilidad química y por lo tanto baja reactividad. Con los datos de energía de los orbitales HOMO y LUMO se calcularon las funciones de Fukui, las cuales nos permiten determinar los sitios reactivos locales para los ataques electrofílico, nucleofílico y radicalario. El átomo de Cl(11) es el sitio más favorable para el ataque nucleofílico mientras que el sitio más favorable tanto para el ataque electrofílico como radicalario es el C(1).

En la **Figura 2** se muestra el espectro UV-visible de $Cl_3CCH_2OC(O)Cl$ medido en metanol y el calculado en el mismo solvente. Se observó una buena concordancia entre ambos

espectros. El espectro experimental muestra dos bandas localizadas en 211 y 209 nm, las cuales son asignadas a las transiciones HOMO-2 → LUMO para los conformeros C_1 y C_s , respectivamente.

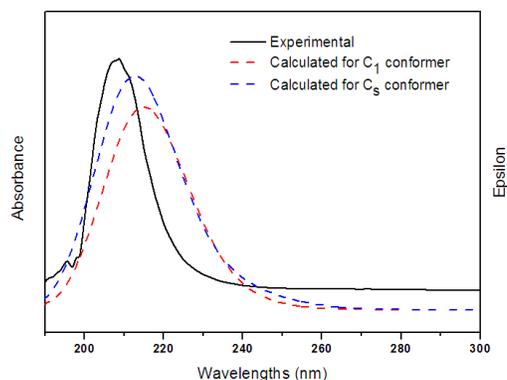


Figura 2

Estudio vibracional:

En la **Figura 3** se observan los espectros de IR y Raman para $Cl_3CCH_2OC(O)Cl$ medidos a temperatura ambiente en estado líquido.

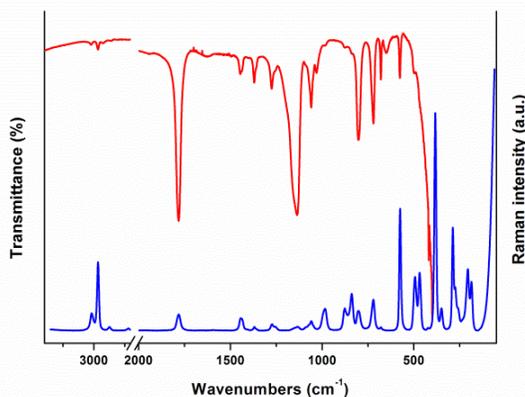


Figura 3

La sustancia $Cl_3CCH_2OC(O)Cl$ presenta 27 modos normales de vibración activos en IR y Raman. La espectroscopía vibracional es una herramienta muy importante para diferenciar conformaciones en distintos tipos de moléculas. Con ayuda de los cálculos de frecuencias vibracionales se pudo identificar los dos conformeros presentes en estado líquido.

REFERENCIAS

- [1] T.D. Windholz, D.B.R. Johnston, M. Sharp, Tetrahedron Lett., 27 (1967) 2555.
- [2] D.E. Gould, L.R. Anderson, W.B. Fox. US Patent 3,769,312. Chem. Abstr.,72 (1973) 54743.
- [3] M.E. Defonsi Lestard, M.E. Tuttolomondo, E.L. Varetti, D.A. Wann, H.E. Robertson, D.W.H. Rankin, A. Ben Altabef, J. Mol. Struct., 917 (2009) 183.
- [4] D.M. Gil, M.E. Tuttolomondo, A. Ben Altabef, Spectrochim. Acta A, 123 (2014) 290.