

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y TEÓRICA DE ISOCIANATO DE 1-NAFTILCARBONILO

Elizabeth Contreras Aguilar,¹ Jorge L. Jios² y Sonia E. Ulic^{1,3}

¹ CEQUINOR, Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, CC. 962 (1900) La Plata;

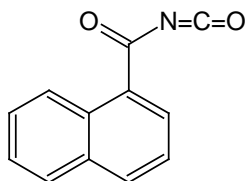
²Unidad Laseisic-Plapimu (CIC-UNLP), Dpto. de Química, Fac. Cs. Exactas, UNLP, Camino Centenario e/505 y 508, CP1897, Gonnet; ³Dpto. Cs. Básicas, UNLu, Rutas 5 y 7 (6700) Luján; Argentina, E-mail: e.contreras.a@hotmail.com

Introducción

Los isocianatos constituyen una clase importante de compuestos en química orgánica dado que experimentan una serie de reacciones para producir una interesante variedad de productos tales como ureidos, pesticidas, incluyendo derivados heterocíclicos.

Los isocianatos se preparan en gran escala en la industria de polímeros para la fabricación de poliuretano y también han encontrado aplicación en la síntesis de productos agroquímicos y farmacéuticos. Se caracterizan por tener olor fuerte, en fase líquida son incoloros o amarillentos y en fase sólida tienen bajo punto de fusión y muy sensibles a la humedad.¹⁻²

Los carbonil isocianatos (R-C(O)-NCO) constituyen un subgrupo dentro de esta clase de compuestos. Varios de ellos son de difícil manipulación debido a su alta reactividad frente a la humedad o al oxígeno ambiental. Se reporta en este trabajo la síntesis y el estudio espectroscópico y teórico de un nuevo miembro de esta familia, el isocianato de 1-naftilcarbonilo (**1**), el cuál se empleará para realizar reacciones de adición 1,2 nucleofílicas con aminas alifáticas y/o aromáticas.



(1)

Metodología

Síntesis de (1): se realizó a partir de la amida del ácido naftaleno-1-carboxílico, la cual se hizo reaccionar con cloruro de oxalilo (CClO)₂ en relación 1:2. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por 4 horas² utilizando tetracloruro de carbono como solvente y en atmósfera de nitrógeno.

Debido a la alta reactividad de los isocianatos con la humedad, se secaron adecuadamente tanto los solventes empleados como la amida de partida.

La síntesis se llevó a cabo en ausencia de aire y de humedad, depositando el cloruro de oxalilo y el tetracloruro de carbono en vacío.

Los intentos de aislar el isocianato de 1-naftilcarbonilo de la solución condujeron invariablemente a la hidrólisis obteniéndose la amida de partida, la cual fue identificada por espectroscopia infrarroja. Por este motivo, los estudios que se describen a continuación se llevaron a cabo en solución.

Caracterización: este nuevo isocianato fue caracterizado por espectroscopia vibracional (IR) y UV-VIS, ambos en solución.

Cálculos químico-cuánticos: para el estudio teórico se utilizó métodos DTF (B3LYP) implementados en el programa GAUSSIAN 09 y funciones base 6-311++G(d,p).

Resultados

Propiedades estructurales: Se determinó la geometría molecular de mínima energía de **(1)** mediante cálculos computacionales (B3LYP/6-311++G(d,p)). Tanto el grupo carbonílico como el grupo NCO se encuentran en el mismo plano de los anillos aromáticos. Los ángulos diedros calculados para la molécula son: ϕ ($C_3C_2C_{18}O_{21}$) = $0,0^{\circ}$; ϕ ($O_{21}C_{18}N_{19}O_{20}$) = $0,0^{\circ}$; ϕ ($C_2C_{18}N_{19}C_{20}$) = -180° , mientras que el ángulo predicho para el grupo N=C=O es de $174,1^{\circ}$ (Figura 1).

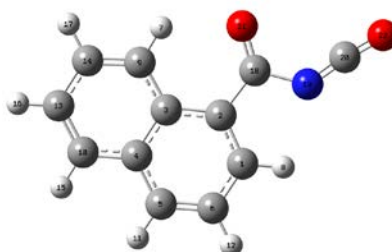


Figura 1. Geometría optimizada de isocianato de 1-naftilcarbonilo.

Espectroscopia vibracional: El espectro IR experimental en solución (CCl_4) y el calculado utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el método B3LYP y distintas funciones base se presentan en la Figura 2. La asignación de los modos vibracionales de los principales grupos funcionales de **(1)** se realizó por comparación con compuestos similares y con los espectros calculados. La asignación detallada de los mismos se observa en la Tabla 1.

Tabla 1: Frecuencias (cm^{-1}) experimentales y teóricas (DTF B3LYP/6-311++G(d,p)) y asignación de los modos vibracionales fundamentales más característicos de **(1)**.

	Experimental ^a	Calculado	Asignación ^b
-NCO	2245(mf)	2325 (mf)	ν_{as}
-CO	1698(d)	1736 (d)	ν
-NCO	1397(md)	1444 (md)	ν_s
-NCO	611(md)	769 (md)	δ

^a mf, muy fuerte; d, débil; md, muy débil. ^b ν_s , ν_{as} , δ , representan estiramiento simétrico, antisimétrico y deformación angular, respectivamente.

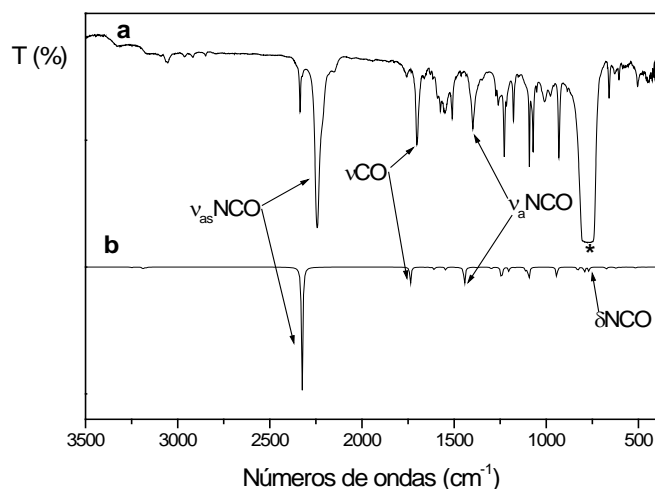


Figura 2: Espectros de isocianato de 1-naftilcarbonilo **a)** experimental **b)** calculado (B3LYP/6-311++G(d,p)). *Banda correspondiente al CCl_4 .

Espectroscopia UV-Vis: Se midió el espectro UV-Vis de **(1)** usando CH_2Cl_2 como solvente. Para predecir las transiciones electrónicas se recurrió a cálculos DFT TD, considerando la influencia del solvente. Se observaron bandas de absorción a 232, 245, 320 y 404 nm las que se asignaron fundamentalmente a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en ambos anillos y con el orbital $\pi^*(\text{C}=\text{O})$ del grupo isocianato. Los valores de las absorciones calculadas ajustan razonablemente bien con los experimentales (Figura 3).

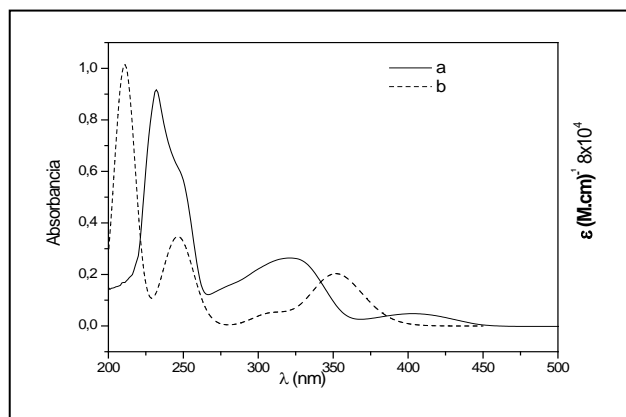


Figura 3. Espectro UV-Vis de isocianato de 1-naftilcarbonilo **a)** experimental **b)** calculado (B3LYP/6-311++G(d,p)).

Espectrometría de masas: En este análisis, dentro de los picos de mayor relación masa/carga, se observaron las siguientes fragmentaciones $[\text{M}]^+ = 197$, $[\text{M}-\text{CN}]^+ = 171$, $[\text{M}-\text{HNC}]^+ = 170$, $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CO}]^+ = 155$, $[\text{C}_{10}\text{H}_7]^+ = 127$ (pico base). Adicionalmente se encuentran las fragmentaciones típicas de hidrocarburos aromáticos.³

Conclusiones

Los resultados experimentales confirman la identidad del isocianato de 1-naftilcarbonilo y se corresponden adecuadamente con los datos obtenidos mediante cálculos computacionales.

La estructura predicha para la molécula es plana, con el grupo NCO coincidente con el plano de los anillos aromáticos.

Referencias

1. B. A. Arbuzov, N. N. Zobova, *Synthesis*, 461 (1974).
2. A. J. Speziale, and L. R. Smith, *J. Org. Chem.*,27, 4361 (1962).
3. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez. *Determinación estructural de compuestos orgánicos*. 2002. Ed Masson. p 346.