

Bol. Inst. quím. univ. nal. autón. Méx. XVII, págs. 49-55 (1965).

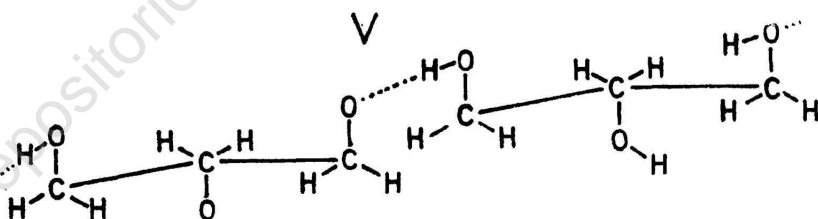
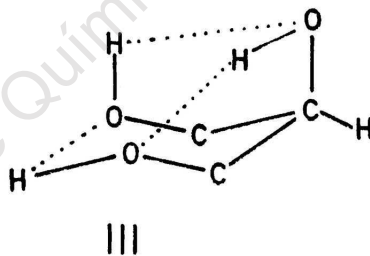
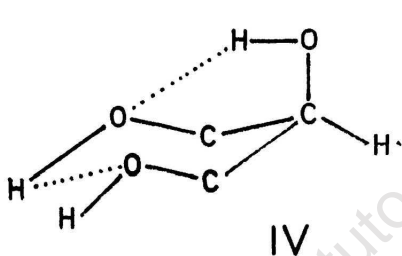
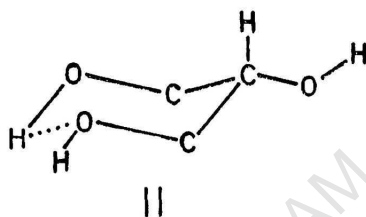
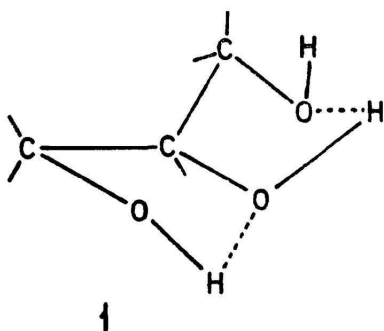
ANÁLISIS CONFORMACIONAL DE LA GLICERINA DEDUCIDO DE SU INTERACCIÓN CON ELECTROLITOS

R. Cetina y J. L. Matcos.

Contribución No. 190 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido, junio 8, 1965.

La glicerina es una molécula que está altamente asociada a través de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares y dentro de las posibilidades para la conformación del monómero, las estructuras I-IV parecen ser las más razonables. En la estructura I se formarían dos ciclos de 5 átomos y el grupo oxhidrilo secundario estaría asociado por el oxígeno y por el hidrógeno y quedarían sólo los grupos oxhidrilo primarios más expuestos a una asociación posterior. En la fórmula II, se supone una conformación similar a la forma de silla del ciclohexano y la asociación intramolecular se realizaría únicamente entre los grupos oxhidrilo primarios, quedando el oxhidrilo secundario, que ocupa una posición ecuatorial, más expuesto a una interacción posterior. La conformación III, muestra la asociación entre el oxhidrilo secundario con los primarios por medio de puentes entre su oxígeno y el hidrógeno de un grupo primario y entre su hidrógeno y el oxígeno de un alcohol primario. Esta conformación, teóricamente, es menos estable, ya que tendría a un hidrógeno y a un oxhidrilo en las posiciones axiales. En esta conformación, al igual que en la I, el grupo oxhidrilo secundario no tendría posibilidades de asociación posterior, ya que tanto el hidrógeno como el oxígeno se encuentran asociados. La cuarta posibilidad es que el hidrógeno de un OH primario se oriente hacia la posición ecuatorial y únicamente se asocie el H del alcohol secundario con el oxígeno de un OH primario. En esta forma quedarían expuestos a una asociación posterior tanto el



oxígeno del alcohol secundario como el hidrógeno del OH primario no asociado.

Es bien sabido que los átomos de nitrógeno y oxígeno pueden, a través de sus electrones no compartidos, coordinarse con metales

como Cu, Zn, Co, etc., formando complejos estables. En el caso de grupos oxhidrilo, es posible que éstos interaccionen con cationes monovalentes del tipo del Na, K y Li, aunque debido a su poca habilidad de coordinación, el complejo resultante no sería lo suficientemente estable para poder aislarlo. Este tipo de interacciones débiles puede detectarse utilizando técnicas espectroscópicas, entre las cuales la de resonancia magnética nuclear es especialmente útil.

Para determinar cuál es la conformación de la glicerina, se midió, en la resonancia magnética nuclear, el efecto que producen los electrólitos antes mencionados. Como veremos a continuación, la conformación II es la que mejor explica los datos encontrados experimentalmente.

Discusión de los resultados

El espectro de rnm de la glicerina pura muestra 3 señales (Fig. 1) y por su integración, es evidente que una de ellas corresponde a todos los grupos C-H que se sobrepone. Las otras dos bandas corresponden a los hidrógenos de los oxhidrilos primarios y al del secundario, estando localizada la banda del OH secundario a un campo más alto. Utilizando ciclohexano como referencia externa, estos grupos se

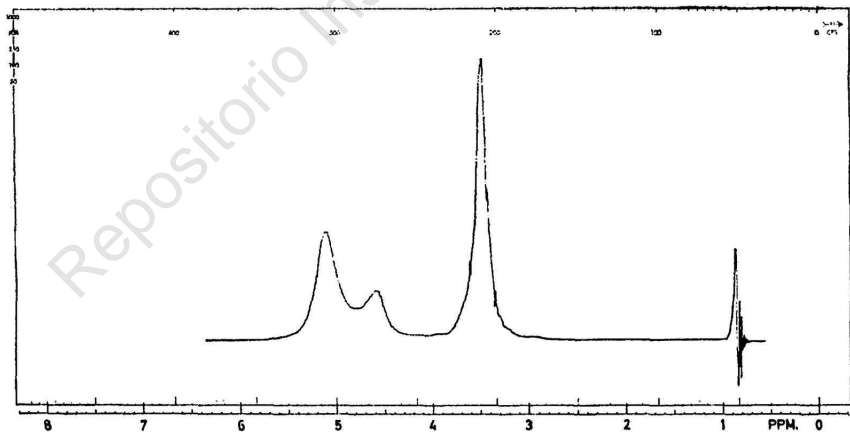


Fig. 1

localizan a 158.7 (C-H), 226.0 (OH secundario) y 258.5 cps (OH primario).

La posibilidad de que se puedan observar las dos señales de los grupos OH, se debe a la pureza y al estado anhidro de la glicerina empleada, ya que en condiciones no anhidras, solamente se observa una señal promedio, debido al intercambio rápido de los hidrógenos de los oxhidrilos (1, 2).

Se sabe que cuando un protón está asociado por puentes de hidrógeno, su señal se desplaza hacia un campo más bajo y que por dilución con un disolvente inerte, los puentes de hidrógeno se rompen y la señal de los hidrógenos se desplaza hacia campo más alto (3). Esto quiere decir que cualquier proceso que debilite la asociación, hará que la señal de los hidrógenos asociados se desplace hacia campo más alto. La presencia de los cationes Na y K disueltos en la glicerina, producen el desplazamiento de señales de los protones de los grupos oxhidrilo hacia campo más alto (tabla I), lo cual indica que existe competencia entre el protón y el catión, el primero, para formar puentes de hidrógeno con los electrones p no compartidos de los oxígenos vecinos y el segundo, para coordinarse con estos electrones y por lo tanto, disminuir el grado de asociación. El resultado final será el aumento de protones no asociados y, de la fórmula de Huggins (4), puede deducirse que si m crece, el valor de δ , o sea la señal del protón, se desplaza hacia campo más alto; consecuentemente, los protones que presenten mayor desplazamiento, serán los que más interaccionen.

$$\delta = \frac{m}{x} \delta_m + \frac{x - m}{x} \delta_d$$

m = conc. de monómero, x = conc. total, δ , δ_m y δ_d , posiciones observadas, de monómero y de dímero.

Se observa que con los cloruros de sodio y de potasio, que tanto los protones de los oxhidrilos primarios como el del secundario, se desplazan a campo más alto, pero el desplazamiento es mayor para el oxhidrilo secundario.

Esta observación es compatible con la idea de que el grupo que más interacciona con los cationes, es el secundario, ya que es el que

sufre mayor desplazamiento y, de acuerdo con las conformaciones antes discutidas, solamente en II el grupo OH secundario queda más expuesto a una asociación o coordinación que los OH primarios.

Por ejemplo, en el caso de la solución de cloruro de sodio en glicerina, se encuentra que con una diferencia de concentración de 0.65 mol l^{-1} , el desplazamiento del protón del OH primario es de 1.4 cps, en tanto que en el secundario, es de 3.1 cps. (Tabla I). En una forma semejante, con el cloruro de potasio, los desplazamientos respectivos son de 6.4 y 8.5 cps y con el cloruro de litio, 2.4 y 4.5 cps.

Termodinámicamente, la conformación II es la más estable y los datos de rnm permiten suponer que éste sea el confórmero preferido, aunque no es posible eliminar la posibilidad de que en un equilibrio dinámico se encuentren otros confórmeros en menor proporción.

El punto de ebullición de 290° de la glicerina, indica una asociación intermolecular considerable y la conformación II, tiene 4 sitios a través de los cuales se pueden establecer asociaciones con otras moléculas, mientras que los confórmeros I y IV únicamente tienen dos sitios para establecer asociaciones por puentes de hidrógeno, y el confórmero III ninguna.

Un polímero lineal tendría aproximadamente la conformación V y para formarlo se utilizarían, principalmente por razones estéricas, los oxhidrilos primarios, lo cual se opone a los datos de rnm ya que en un polímero lineal, los OH secundarios son los menos expuestos (más aún si suponemos un equilibrio entre I y V) por lo tanto, los que menos se afectarían por la presencia de electrólitos.

Debido al alto punto de ebullición de la glicerina, es probable que la asociación intermolecular se realice entre varias unidades del confórmero II, formando capas en que se acomodan los pseudo ciclos, en una forma ordenada, como se podrá observar si se construye un modelo de este tipo.

Debido al carácter covalente del cloruro de litio, no existe una gran proporción del catión libre y en este caso el efecto más notable será el que proporcione la parte del anión de la molécula. Este cloro se asociará con sus electrones no compartidos con los protones de los grupos oxhidrilo y al estar estos más asociados, se desplazarán hacia campo más bajo. Este es el comportamiento que se observa cuando se disuelve cloruro de litio en la glicerina y nuevamente es en el gru-

po oxhidrilo secundario en el que más se manifiesta este efecto, por ser el más expuesto.

PARTE EXPERIMENTAL

Todos los espectros se determinaron en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Varian A-60 en las condiciones usuales de operación y temperatura (Ca. 38°).^{*} Los cloruros de sodio, potasio y litio fueron reactivos analíticos Mallinckrodt, secados durante 48 horas a 120° antes de utilizarse. Igualmente, se secaron los recipientes utilizados para hacer las soluciones y los tubos de rnm para eliminar posibles huellas de humedad. La glicerina fue reactivo analítico tipo anhidro bidestilado Merck. La referencia externa fue ciclohexano en tubos capilares de 1 mm de diámetro, colocados dentro del tubo de la muestra.

T A B L A I

Posición de los protones de los OH de la glicerina en rnm.*

	Protón de OH primarios	Δ obs.	Protón de OH secundarios	Δ obs.
Glicerina pura	258.5		226.0	
Glicerina — KCl				
en mol l ⁻¹				
1.0	248.6	6.4	216.0	8.5
0.5	252.0		221.8	
0.2	255.0		224.5	
Glicerina — NaCl				
en mol l ⁻¹				
0.75	254.7	1.4	224.0	3.1
0.15	256.2		225.3	
0.10	256.1		227.1	
Glicerina — LiCl				
en mol l ⁻¹				
1.21	258.5	2.4	231.2	4.5
0.75	258.0		229.8	
0.26	257.0		227.4	
0.18	256.1		226.7	

* Estas determinaciones fueron efectuadas por el Quím. Eduardo Díaz de este Instituto; agradecemos su colaboración.

* En cps con respecto al ciclohexano.

SUMMARY

Simple electrolytes such as sodium, potassium and lithium chlorides interact with the hydroxyl groups of glycerol thereby diminishing the degree of hydrogen bonding. The secondary OH group appears to be much more affected in this respect as shown by its nmr chemical shift. Applying such considerations has made possible a complete analysis of the conformers of glycerol. It seems clear that conformation (II) is the most probable amongst the five alternatives considered.

REFERENCIAS

1. H.S. Bhacca, D. P. Hollis, L. F. Johnson y E. A. Pier. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra Catalog. Vol. 2, Espectro No. 395 Varian Associates. Palo Alto, Calif., U. S. A. 1963.
2. H. S. Gutowsky y A. Saika, *J. Chem. Phys.* **21**, 1688 (1953).
3. J. A. Pople, W. C. Schneider y H. J. Bernstein. High resolution Nuclear Magnetic Resonance. Pág. 410. McGraw-Hill Book Co., Inc. 1959.
4. C. M. Huggins, G. C. Pimentel y J. N. Shoolery, *J. Phys. Chem.* **60**, 1311 (1956).