



Síntesis y caracterización espectroscópica del cloruro de oleoilo

Alfonso Rivas-Gil¹, Cristóbal Lárez V.¹ y Alí Bahsas B.²

¹Laboratorio de Polímeros y ²Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear.
Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes.
Mérida. Estado Mérida. Venezuela-5101
e-mail: bahsas@ula.ve

Recibido: 05/04/20067

Aceptado: 22/04/2007

RESUMEN

Se sintetizó el cloruro de oleoilo a partir de ácido oleico y cloruro de tionilo recién destilados a presión reducida. El halogenuro de acilo fue destilado al vacío y posteriormente caracterizado por espectroscopia de FTIR (pastilla de KBr) y resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C (CDCl₃). Se realizaron experimentos adicionales de ¹H-COSY, HSQC y HMQC, los cuales permitieron asignar sin lugar a duda la estructura del material sintetizado. **Palabras clave:** cloruro de oleoilo, ácido oleico, ¹H-COSY, HSQC y HMQC

ABSTRACT

Oleoyl chloride was synthesized using a recently distilled at reduced pressure oleic acid and thionyl chloride as starting materials. Acyl halide was vacuum distilled and later on characterized by FTIR, ¹H-RMN and ¹³C-RMN spectroscopy. Additional experiments of ¹H-COSY, HSQC and HMQC were carried out, which allowed to assign unquestionably the structure of the synthesized material. **Keywords:** oleoyl chloride, oleic acid, ¹H-COSY, HSQC y HMQC

Introducción

Los halogenuros de ácidos son generalmente intermediarios muy útiles en las reacciones orgánicas para la formación de derivados de ácidos carboxílicos debido a que ellos son normalmente mucho más reactivos que estos últimos¹, por ejemplo en reacciones de esterificación, amidación, etc.

En particular, los cloruros de ácidos son un tipo de derivado muy utilizado, que provienen de sus correspondientes ácidos carboxílicos, y donde el grupo acilo está unido a un buen grupo saliente. A continuación se muestra una de las reacciones más comunes para la formación de cloruros de ácido:



Esquema 1. Reacción química para la formación de ácidos carboxílicos usando cloruro de tionilo.

En este trabajo se muestran los resultados obtenidos durante la síntesis y caracterización del cloruro del ácido oléico, usando técnicas espectroscópicas como FTIR y RMN.

Parte experimental

Reactivos y solventes: cloruro de tionilo (Laboratorio Reagents, 99-100 %), ácido oléico (BDH, 92 %).

Síntesis del cloruro de oleoilo: se empleó un método general para la formación de halogenuros de acilo². Se emplean como reactivos de partida 10 mL de ácido oleico (0,0314 moles) y 3,42 mL de SOCl₂ (cloruro de tionilo, 0,0471 moles). Se añade el ácido oleico en un balón fondo redondo y se comienza agitar la solución, luego se incorpora gota a gota el cloruro de tionilo, la reacción se finaliza cuando deja de consumirse el cloruro de tionilo (15 a 30) minutos y no se observa el desprendimiento de HCl. Durante la reacción, la mezcla va cambiando de color, desde amarillo pálido inicial que tiene el ácido oléico, hasta marrón oscuro al final. Al finalizar esta reacción se mantiene esta coloración por lo cual el producto obtenido se purifica por destilación al vacío (4 mmHg). La temperatura de destilación en estas condiciones oscila entre 170-172 °C. El material obtenido se tapa herméticamente en un recipiente de vidrio color ámbar y se guarda en el refrigerador.

Caracterización espectroscópica: el espectro de FTIR se obtuvo colocando una película del cloruro de oleoilo sobre una pastilla de KBr, empleado un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo System 2000; los espectros de RMN se re-

gistraron en un espectrómetro Bruker, modelo Avance DRX400.

Resultados

Se realiza el análisis espectroscópico de FTIR identificándose las principales bandas de absorción características. El espectro del material sintetizado y purificado se muestra en la figura 1, mientras que en la tabla 1 se pueden observar las asignaciones correspondientes a las principales bandas.

De la misma forma se realizaron estudios completos de RMN del producto obtenido; como se sabe, la espectroscopia de RMN es una herramienta poderosa en la elucidación de la estructura de moléculas³⁻⁵. En la figura 2 se presenta el espectro RMN-¹H procesado, mientras que en la tabla 2 se resumen las principales asignaciones correspondientes de este cloruro ácido.

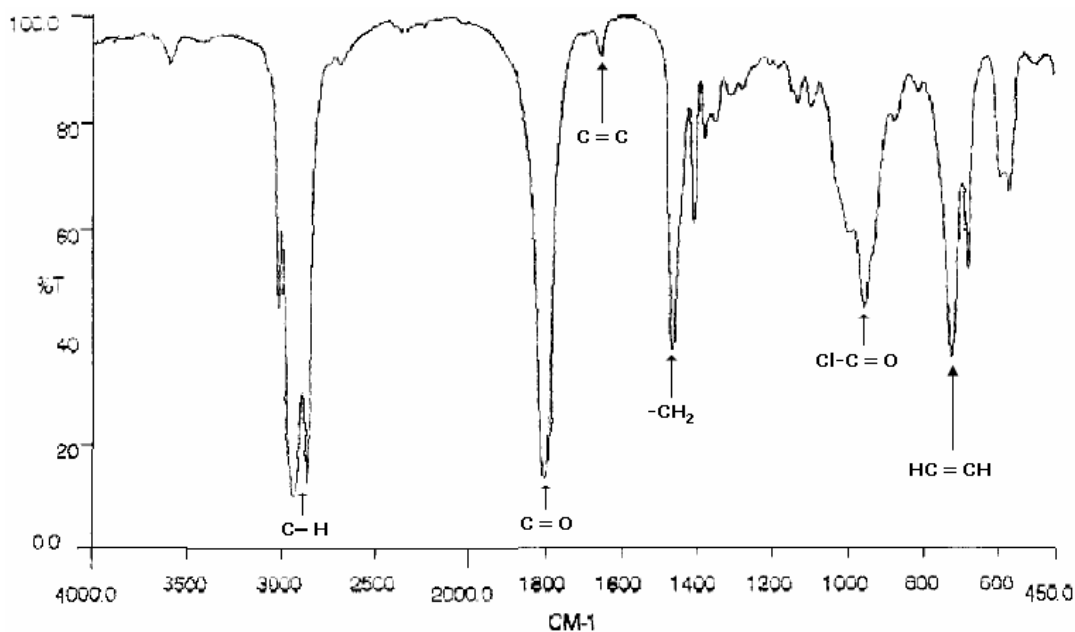


Fig. 1.- Espectro Infrarrojo en placas de KBr para el cloruro oleico obtenido en la síntesis.

Tabla 1: Bandas de absorción significativas en el FTIR del cloruro de oleoilo obtenido.

Asignación	
2.852-2926	Estiramiento C-H de las cadenas hidrocarbonadas
1.800	Estiramiento C=O
1.652	Estiramiento C=C
1.464	Deformación -CH ₂
954	Estiramiento O=C-Cl
722	Vibración esquelética -CH ₂
680	Vibración fuera del plano cis HC=CH

En el espectro de RMN-¹H se observa una señal típica de grupos olefínicos a $\delta_H = 5,34$ ppm, la cual integra para dos protones (H-8 y H-9); también se observa la señal correspondiente a sus vecinos (H-7 y H-10) que integra para cuatros protones, un doblete de triplete (dt), encontrándolos

a $\delta_H = 2,02$ ppm. De igual forma observamos una señal triplete (t) para un grupo metileno que aparece a $\delta_H = 2,87$ ppm, la cual ha sido asignada al grupo CH₂ unido al carbonilo del cloruro ácido debido a su desplazamiento químico, designándolo como (H-2). Los protones H-3

aparecen como un quinteto (*q*) a $\delta_H = 1,70$ ppm, mientras que el grupo terminal metilo, hidrógenos H-18, aparece en $\delta_H = 0,88$ ppm como un triplete. Este hecho identifica la unión a un grupo CH_2 vecino, en nuestro caso a los protones H-17, aunque éstos no son observados claramente debido a que aparecen con el resto de los protones que se superponen en el pico asignado como H-S alrededor de $\delta_H = 1,30$ ppm.

El análisis detallado del espectro de $\text{RMN-}^{13}\text{C}$, figura 3 y tabla 3, COSY (figura 4), HMQC (figura 5) y HMBC (figura 6), permitió determinar el número, tipo de hibridación y grado de sustitución de cada uno de los carbonos que conforman la molécula. Con dichos datos y el

análisis de la espectroscopia de FTIR, fue posible establecer con seguridad la obtención del compuesto esperado.

En el espectro de $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ se puede observar claramente la presencia de dos carbonos olefínicos a $\delta_C = 130,2$ ppm y $\delta_C = 129,7$ ppm ($\text{CH}=\text{CH}$, C-8 y C-9, respectivamente) y un carbono carbonílico en $\delta_C = 173,2$ ppm ($\text{C}=\text{O}$, C-1). Relacionando el carbono que se encuentra a $\delta_C = 47,2$ ppm ($>\text{CH}_2$, C-2) por su desplazamiento y el grupo metilo (CH_3 , C-18) en $\delta_C = 14,20$ ppm, aproximadamente, el resto de los carbonos CH_2 se pueden encontrar en la zona alrededor de δ_C : 20-35 ppm, por presentar un ambiente químico muy parecido entre ellos.

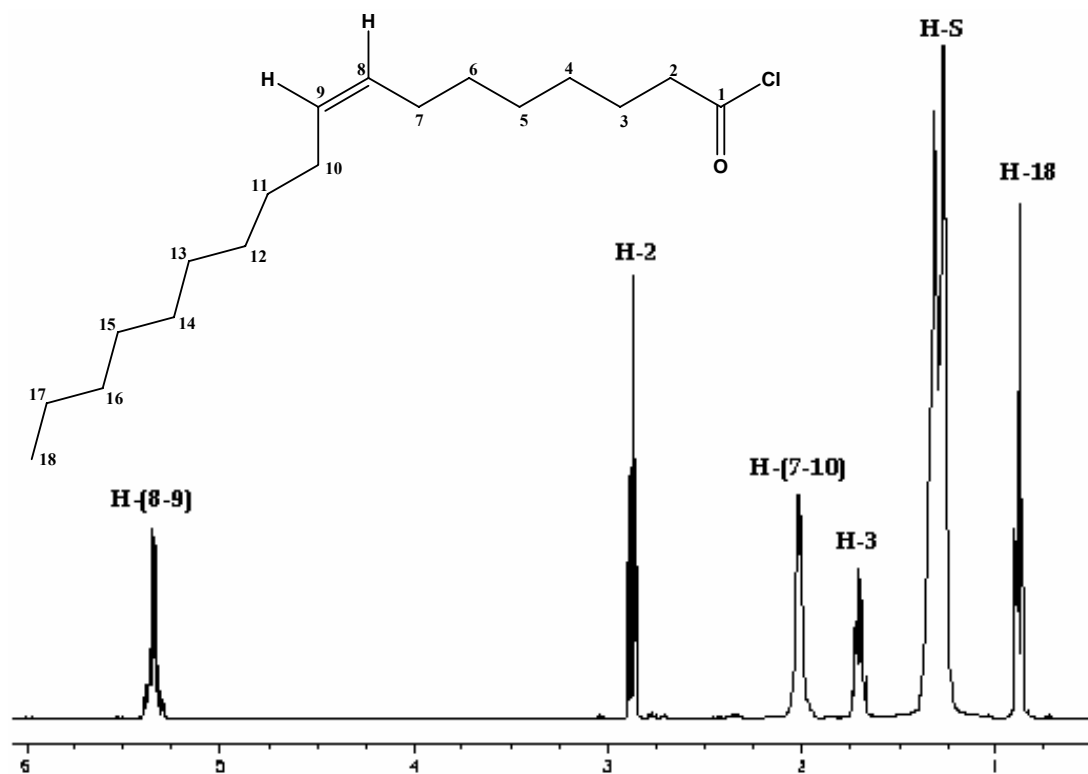


Fig. 2.- Espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ (CDCl_3 , 400 MHz) del cloruro de oleoilo obtenido después de la destilación al vacío.

Tabla 2:- Desplazamientos químicos (δ) en el $\text{RMN-}^1\text{H}$ (CDCl_3 , 400 MHz) del cloruro oleoilo obtenido

H	H-(8-9)	H-2	H-(7-10)	H-3	H-S*	H-18
δ (ppm)	5,34	2,87	2,02	1,70	1,30	0,88
m	m	Triplete	m	m	m	Triplete
J		6.9 Hz				6.7 Hz

* En los protones H-S se encuentran incluido el resto de los protones $-\text{CH}_2-$ de la cadena que se sobreponen en valores próximos de desplazamiento químico.

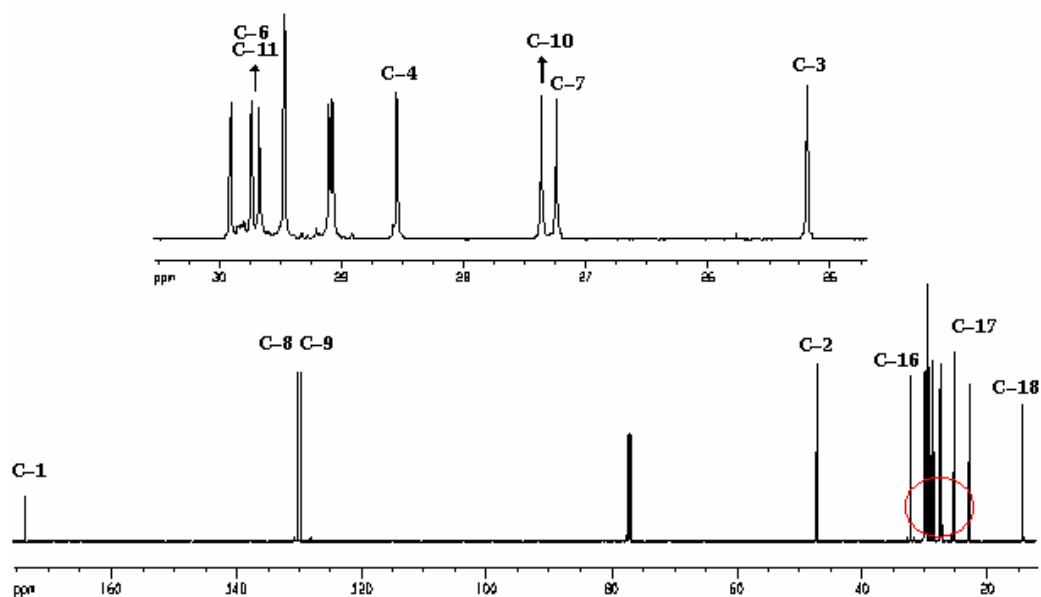


Figura 3.- Espectro de RMN-¹³C (CDCl₃, 100 MHz) del cloruro de oleoilo obtenido.

Tabla 3.- Desplazamientos químicos () en el RMN-¹³C (CDCl₃, 100 MHz) del cloruro de oleoilo obtenido.

C	C-1	C-2	C-3	C-4	C-6	C-11	C-8	C-9	C-7	C-10	C-16	C-17	C-18
δ (ppm)	173,6	47,2	25,2	28,6	29,7-29,7	130,2-129,7	27,2-27,4	32,1	22,8	14,2			
Asignac.	>C=O	>CH ₂	>CH ₂	>CH ₂	>CH ₂	=CH-	>CH ₂	>CH ₂	>CH ₂	>CH ₂	>CH ₂	>CH ₂	-CH ₃

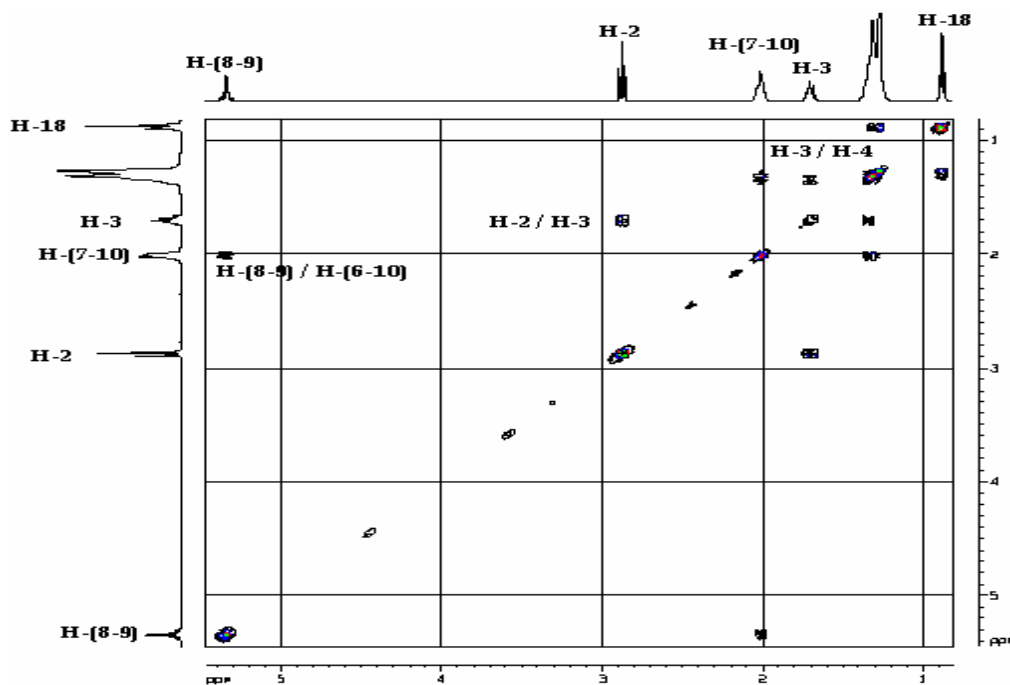


Figura 4.- Espectro ¹H, ¹H-COSY (CDCl₃), del cloruro de oleoilo obtenido.

El espectro de ¹H-COSY (COrrrelation SpectroscopY) nos muestra las correlaciones de acoplamiento hidrógeno/hidrógeno. Se pueden destacar el acoplamiento de los

protones olefínicos con sus vecinos (H-8 y H-9)/(H-7 y H-10), así como la interacción de los protones H-2/H-3, para mencionar algunas de las interacciones.

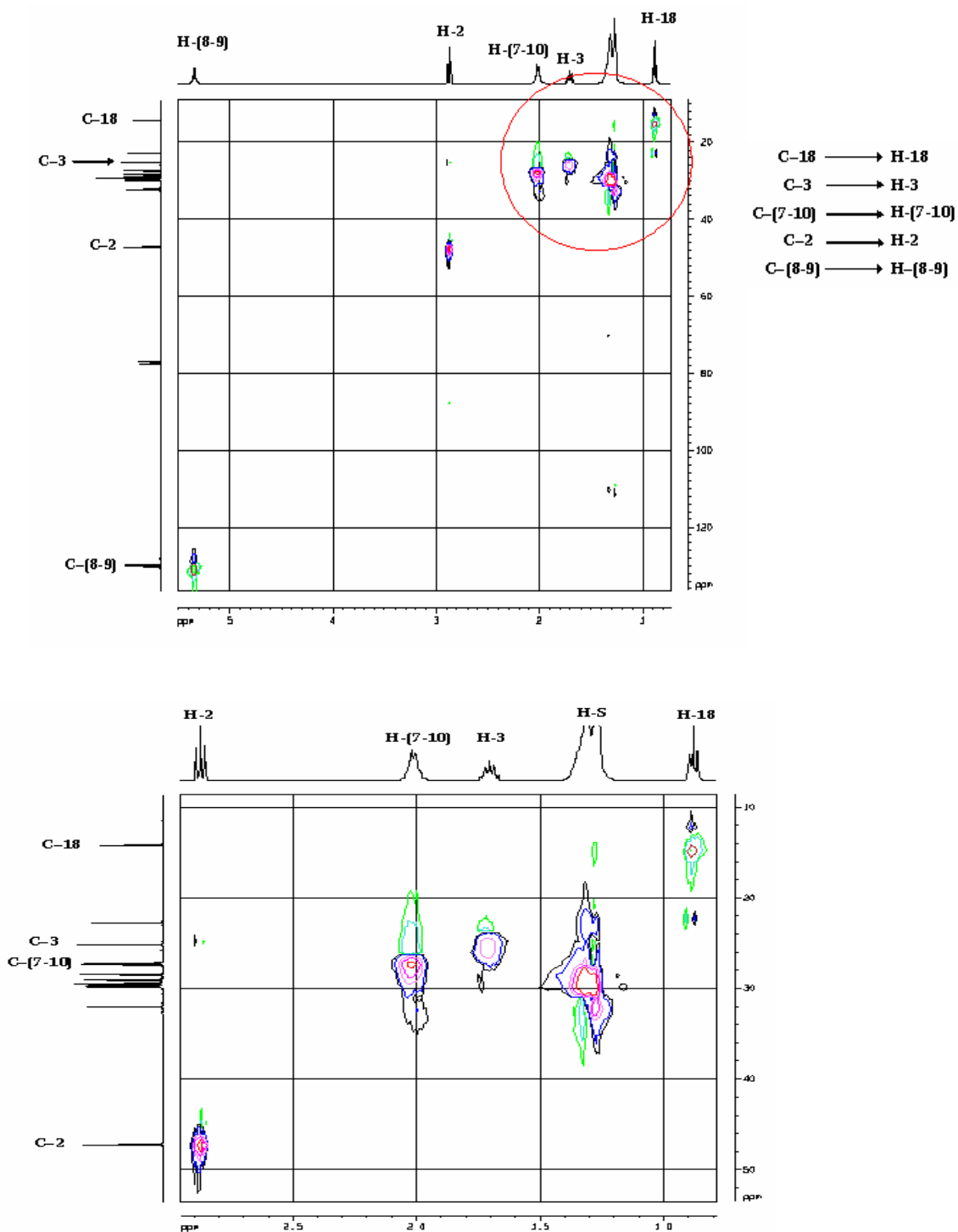


Figura 5.- Espectro HSQC (CDCl₃) del cloruro de oleoilo obtenido

Se realizó un espectro de HSQC (figura 5) para el compuesto obtenido, en el cual podemos observar correlaciones hidrógeno-carbono a un enlace, identificando en una manera precisa los >CH₂ de los -CH₃, debido al cambio de fase efectuado en el experimento, el cual es observado en el espectro mediante colores característicos para ambos grupos sustituyentes. En esta forma se ha

logrado identificar de manera precisa los carbonos CH₃ (C-18) con un $\delta_C = 14,2$ ppm, los cuales están acoplados a los protones H-18 ($\delta_H = 0,88$ ppm); igualmente, se ha logrado identificar los acoplamiento de los protones en >CH₂, (H-2, $\delta_H = 2,87$ ppm) unidos al carbono asignado en $\delta_C = 47,2$ ppm del C-2.

Para el caso de los carbonos olefinicos podemos observar también las correlaciones de los protones H-8 y H-9 ($\delta_H = 5,34$ ppm; $\delta_C = 130,2$ ppm y $129,7$ ppm, respectivamente) CON CH=CH, (C-8 y C-9)]. De igual forma podemos distinguir con exactitud las correlaciones de los carbonos $>CH_2$ C-7 y C-10 ($\delta_C = 27,2$ ppm y $\delta_C = 27,4$ ppm, respectivamente) con sus protones asignados como H-7 y H-10 ($\delta_H = 2,02$ ppm), así como el carbono $>CH_2$ (C-3) en $\delta_C = 25,2$ ppm. Para la asignación de los carbonos correspondientes a los protones H-S, éstos se encuentran muy cercanos los unos a los otros en la zona de $\delta_C = 20-35$ ppm, presentando una señal relativamente ancha y grande. El espectro de HMQC (figura 6) permite correlacionar las interacciones H/C de dos a cuatro enlaces, con lo que se obtiene mas información para completar la elucidación de la molécula. Se pueden mencionar, por ejemplo, el acoplamiento de $>C=O$ (C-1, $\delta_C = 173,6$ ppm) con los protones H-2 y H-3, respectivamente; de igual manera, estos

protones presentan correlaciones con el $>CH_2$ (C-4, $\delta_C = 28,6$ ppm). Para los hidrógenos olefinicos se observa la interacción con los carbonos $>CH_2$ (C-7 y C-10, $\delta_C = 27,2-27,4$ ppm). También, es posible observar las correlaciones de los protones H-18 con el carbono $>CH_2$ (C-17, $\delta_C = 22,8$ ppm] a dos enlaces y con el carbono $>CH_2$ (C-16, $\delta_C = 30,2$ ppm) a tres enlaces.

Conclusiones

Se ha sintetizado y purificado por destilación al vacío el cloruro de oleoilo, el cual ha sido caracterizado por espectroscopia de FTIR, RMN de 1H y ^{13}C . Se realizaron experimentos adicionales de 1H -COSY, HSQC y HMQC, los cuales permitieron asignar sin lugar a duda la estructura del material sintetizado.

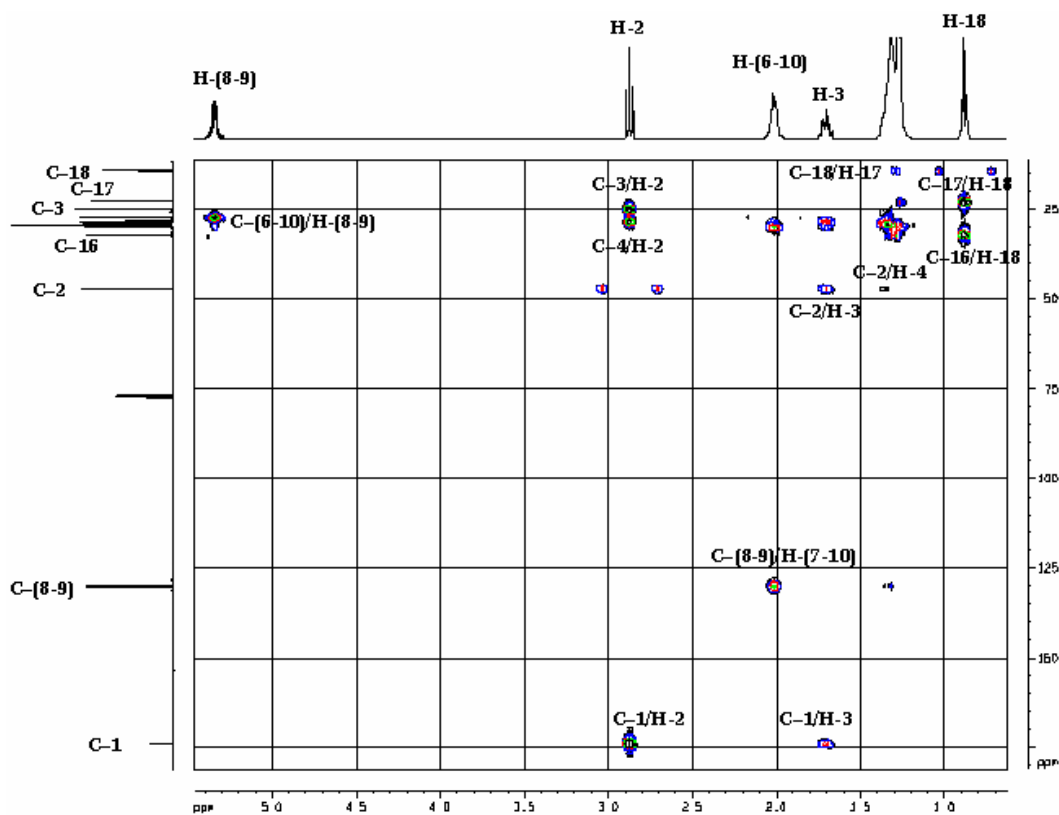


Figura 6: Espectro HMQC ($CDCl_3$), del cloruro de oleoilo obtenido.

Referencias

- 1.- J. March and M. Smith. "Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure". Second Edition. McGrawHill, 1977.
- 2.- L.B. Friedman, J.A. Hartsuck, W.L. Lipscomb. "Preparation of Acyl Halides under Very Mild Conditions". *J. Am. Chem. Soc.*, 3340-3341 (1966).

- 3.- R. J. Abraham, J. Fisher and P. Loftus. "Introduction to NMR Spectroscopy". Chichester: Wiley, 1988.
- 4.- D. H. Williams and I. Fleming. "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry". London: McGraw-Hill, 1995.
- 5.- S. Braun, H. O. Kalinowski and S. Berger. "150 and More Basic NMR Experiments". Weinheim: VCH, 1998.