

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DEL PRODUCTO GELIFICADO DE LA REACCIÓN DE CANNIZZARO

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE THE GELLED PRODUCT OF CANNIZZARO REACTION

**Lilia Fernández-Sánchez^{1*}, Mirella Gutiérrez-Arzaluz¹, María de la Luz Soto-Téllez²,
Leonardo Hernández-Martínez², Elpidio Corral-López²**

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas, Departamento de Ciencias Básicas,
(1) Área de Química Aplicada, (2) Área de Química. Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F.

*autor de contacto (lfs@correo.azc.uam.mx)

Recibido: 30/07/2014 - Evaluado: 11/10/2014 - Aceptado: 24/11/2014

RESUMEN

Se presentan los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón ^1H , de carbono ^{13}C y bidimensionales, del producto de una síntesis orgánica verde de óxido-reducción en la reacción de Cannizzaro. El producto fue reportado como un gel triboquímico y elucidado por análisis de infrarrojo IR, rayos X y micrografía de barrido (SEM). Los resultados en este artículo confirman su estructura a través de diversas técnicas de RMN y evalúan el contenido de benzoato de sodio y alcohol bencílico en la muestra empleada en la espectroscopia a través del examen de los valores de las integrales en las señales de RMN de ^1H . El resultado del estudio indica que el alcohol bencílico se encuentra en un 33.44% mol (fase dispersa) con respecto al contenido de benzoato de sodio (fase continua). Estos resultados confirman la estructura de gel que con el tiempo pierde a la fase dispersa el alcohol produciendo un xerogel.

ABSTRACT

The paper presents the nuclear magnetic resonance (NMR) of proton ^1H , carbon ^{13}C and two dimensional spectrums, product of a green organic synthesis of redox on the Cannizzaro reaction. The product was reported as a tribochemical gel (heterogeneous mixture) and confirmed by Infrared Spectroscopy IR, X-ray and scanning electron microscope (SEM). The results in this paper confirm its structure through various techniques of NMR and evaluate the content of sodium benzoate and benzyl alcohol in the spectroscopy sample, examining the values of the integrals on ^1H NMR signals. The result of analysis indicates that benzyl alcohol (dispersed phase) is in 33.44% mol in comparison with sodium benzoate content (continuous phase). These results confirm that the gel structure over time loses the dispersed phase of the benzyl alcohol producing a xerogel.

Palabras clave: espectroscopia RMN, gel, xerogel, análisis de mezcla

Keywords: NMR spectroscopy, gel, xerogel, mixture analysis

INTRODUCCIÓN

La reacción de Cannizzaro realizada triboquímicamente reduce el tiempo de reacción de una hora a un minuto (Melgar *et al.*, 2010). Al prescindir de disolvente y calor hace al proceso barato, sencillo (Kazuhiro *et al.*, 2001) y acorde con los principios de la química verde (Anastas & Eghbali, 2010). La mezcla de los reactivos benzaldehído e hidróxido de sodio pulverizado da como producto de reacción una sustancia semirrígida blanca. En la Figura 1 se resume el proceso descrito por Melgar *et al.* (2010).

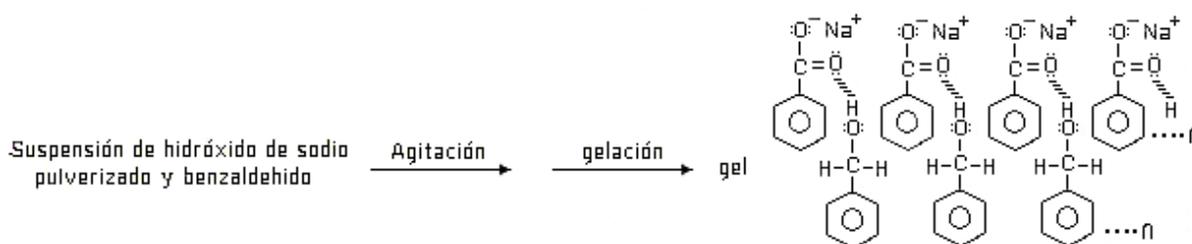


Fig. 1: Esquema del proceso de síntesis del gel de Cannizzaro

El producto de reacción de la síntesis anterior se ha reportado como un gel en donde la fase dispersante se supone ser benzoato de sodio y la fase dispersa el alcohol bencílico (Atkins, 1990; Valenzuela, 1995; Almdal *et al.*, 1993). Este sistema forma parte de los sistemas coloidales donde no se puede observar la fase dispersa a simple vista o en microscopios comunes pero por microscopía electrónica de barrido (SEM) es posible identificar a la fase dispersa y a la fase dispersante.

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para el estudio de características microestructurales de superficies de distintos materiales sólidos, gracias a la combinación de elevada resolución (20 a 50 Å) y gran profundidad de campo (aparición tridimensional de las imágenes). En el Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (ESEM, Environmental Scanning Electron Microscope) se pueden observar distintos objetos de tamaños que van desde aproximadamente unos milímetros hasta unos cuantos nanómetros, su detector de rayos X dispersivo de energías (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) permite obtener información composicional durante el análisis generando un mapa de líneas que es un espectro que muestra además de la imagen tridimensional (micrografía), picos que identifican a los elementos que constituyen la muestra empleada y de los cuales se obtiene su cuantificación (% peso y % atómico) (Goldstein *et al.*, 2007). El microscopio electrónico de barrido es empleado para muestras sólidas conductoras o líquidas. Las no conductoras: orgánicas, biológicas, vidrios, polímeros y geles (Pogorelov & Selezneva, 2010; Boschel *et al.*, 2007) se adaptan con una cubierta metálica conductora, en el caso de que el microscopio no sea ambiental.

En la espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido se introduce la técnica de la rotación en el ángulo mágico MAS (Magic Angle Spinning) θ_m de 54.7° respecto al campo magnético externo a una velocidad de varios kilohertzios que permite incrementar la resolución de los espectros de sólidos varios órdenes de magnitud (Hennel & Klinowski, 2005; Andrew, 2010). La técnica de la polarización cruzada (CP) consigue además incrementar la sensibilidad de núcleos poco abundantes gracias a la transferencia de polarización de los protones a los núcleos más cercanos insensibles, generalmente ^{13}C , ^{15}N o ^{29}Si . Entre la RMN en disolución y en fase sólida, se encuentra la técnica de HR-MAS (High Resolution with Magic Angle Spinning), cuya aplicación es el análisis de geles y materiales semisólidos (Händel *et al.*, 2003; Iqbal *et al.*, 2010). El fundamento del HR-MAS es hacer girar la muestra, al ángulo mágico, a una velocidad muy superior que en sólidos habituales. El efecto conseguido son espectros mono y bidimensionales de gran calidad, próxima a la RMN en disolución.

En este trabajo se describe la síntesis del gel mecanoquímico de Cannizzaro y se emplea el gel y el xerogel (gel expuesto a la intemperie) para confirmar su estructura a través de la RMN de ^1H y ^{13}C y técnicas ^{13}C DEPT, HSQC, COSY y HMBC. Con el propósito de establecer el contenido de alcohol bencílico y benzoato de sodio en el http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/

producto se examinó el espectro integrado de protón ^1H . Este gel ya fue caracterizado por métodos espectroscópicos, como FTIR (Infrarrojo) in situ y sin disolvente (Molina-Díaz *et al.*, 2010; Fernández-Sánchez *et al.* 2013) XRD y por SEM y dicha caracterización ha sido presentada en trabajos previos (Fernández *et al.* 2012).

MATERIALES Y MÉTODOS

En un tubo de ensayo se colocó 1 mL de benzaldehído y 0.2 g de hidróxido de sodio pulverizado. Se agitó con una varilla por un minuto. Se formó la fase semirrígida blanca (gel) de la cual se obtuvo un espectro IR in situ y posteriormente una micrografía de barrido y rayos X. A una muestra del gel se le hizo pasar el rayo láser de un apuntador. Una porción del gel se dejó algunos días, para obtener un espectro infrarrojo y una micrografía (xerogel). Después de un año se obtuvieron los espectros RMN (^1H , ^{13}C , ^{13}C -DEPT, HSQC, HMBC y COSY) del gel y el xerogel. Los espectros IR fueron obtenidos en un Espectrofotómetro Bruker ALPHA FT-IR. Las fotomicrografías Figura 2 y 3 se adquirieron con la técnica de microscopía electrónica de barrido en el Microscopio Electrónico de Barrido XL30 ESEM (PHILIPS). Los espectros de RMN se realizaron en un equipo de RMN Bruker Avance-III 500 MHz empleando un probe BBI-5mm (^{31}P -109Ag) con z-gradiente de campo, utilizando como disolvente D_2O y referencia interna TSP. Temperatura de trabajo 298 K.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Figuras 2 y 3 muestran las micrografías de barrido (Fernández *et al.*, 2012) del gel de Cannizzaro y el xerogel respectivamente. En la Figura 2 parte superior e inferior el alcohol se ve como un vapor ("nubes") cubriendo a la fase continua (benzoato). En la Figura 3 parte superior e inferior se observa mejor la superficie del benzoato ya que ha perdido a la fase dispersa (alcohol), en la parte superior derecha se observa algo de alcohol bencílico.

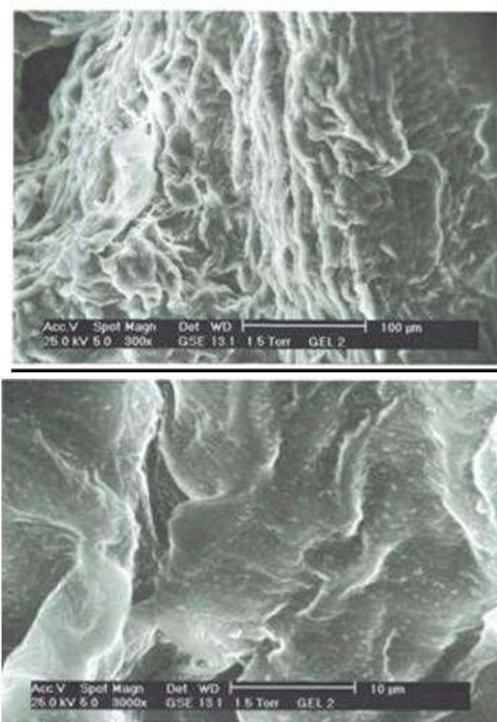


Fig. 2: Micrografía del gel de Cannizzaro: parte superior 100 μm , parte inferior ampliación 10 μm

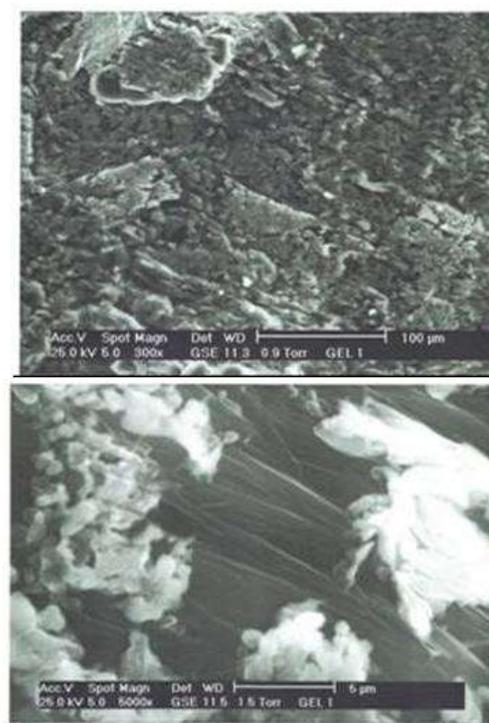
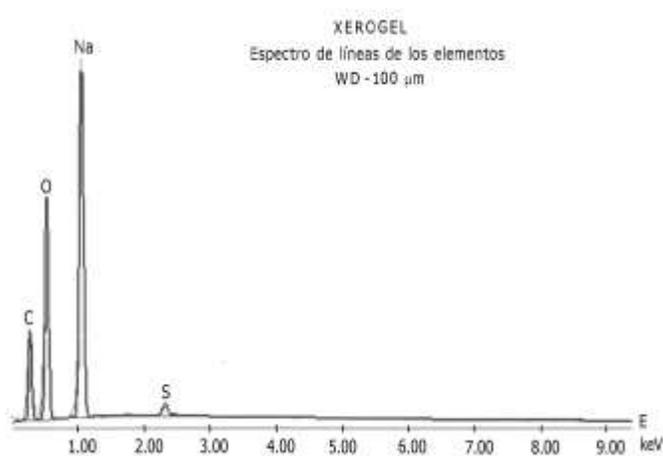
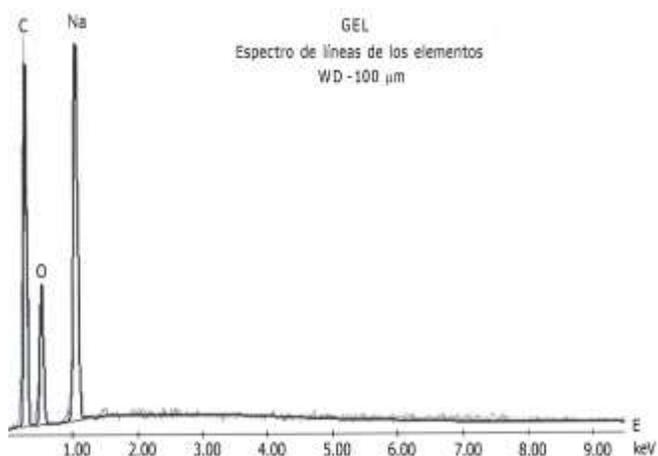
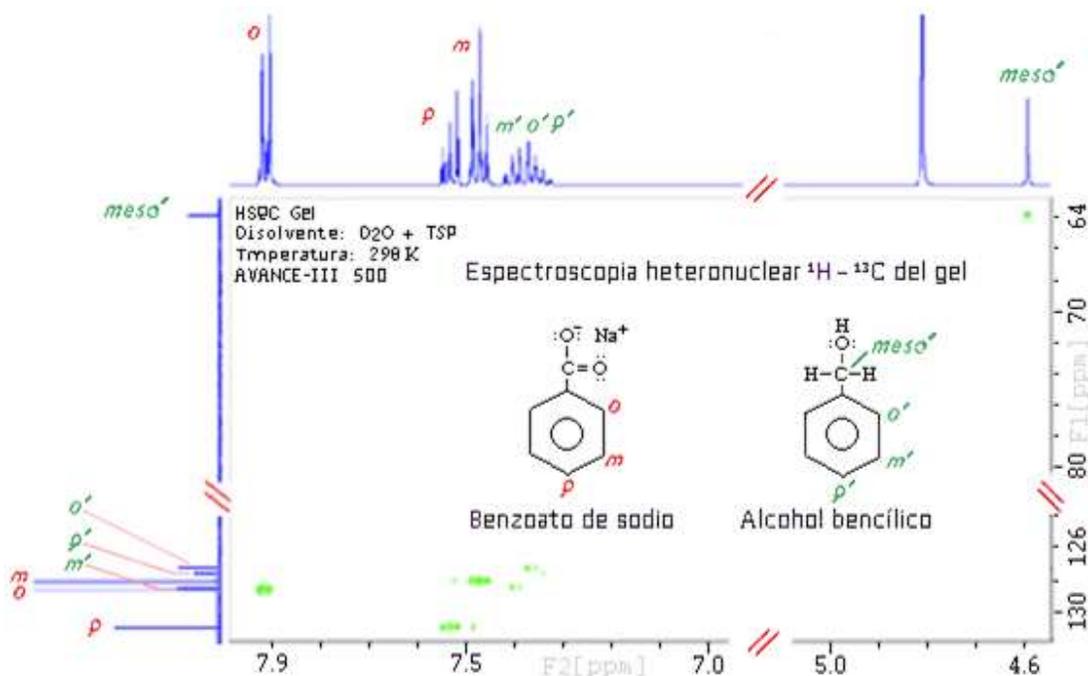


Fig. 3: Micrografía del xerogel de Cannizzaro: parte superior 100 μm , parte inferior ampliación 5 μm

Las Figuras 4 y 5 muestran los mapas de líneas de composición química elemental del gel y del xerogel en 100 μm . En el espectro del gel se observa mayor contenido de carbono que en el xerogel el cual ha perdido alcohol.



La Figura 6 corresponde a la espectroscopia heteronuclear ^1H - ^{13}C en gradiente-HSQC del gel que muestra la fase continua benzoato de sodio y la fase discontinua alcohol bencílico no equimolares, el análisis de los picos, su desplazamiento y multiplicidad permitió la asignación de las señales con sus respectivos núcleos en las fórmulas desarrolladas del benzoato y del alcohol, no se observó el protón del alcohol ya que la RMN se llevó a cabo en agua deuterada.



El análisis de la dimensión ^1H muestra el efecto paramagnético del ión carboxilato sobre los protones *orto*, *meta* y *para* a los cuales los manda a campo bajo y el efecto diamagnético del carbón bencílico del alcohol que los desplaza a campo alto, no obstante las señales aparecen a campos más bajos que el benceno (7.27 ppm con respecto al TMS). El desplazamiento de los protones aromáticos del benzoato es marcadamente diferente para poder observar las señales múltiples de cada uno de ellos. El desplazamiento de los protones del anillo bencílico no es tan diferente observándose como una señal múltiple.

Los respectivos espectros de ^1H y ^{13}C del xerogel solo muestran la fase continua (dispersora) del benzoato de sodio confirmando la estructura de gel.

La espectroscopia bidimensional COSY (Figura 7) muestra los acoplamientos entre todos los protones aromáticos del gel a campos más bajos que la señal del benceno.

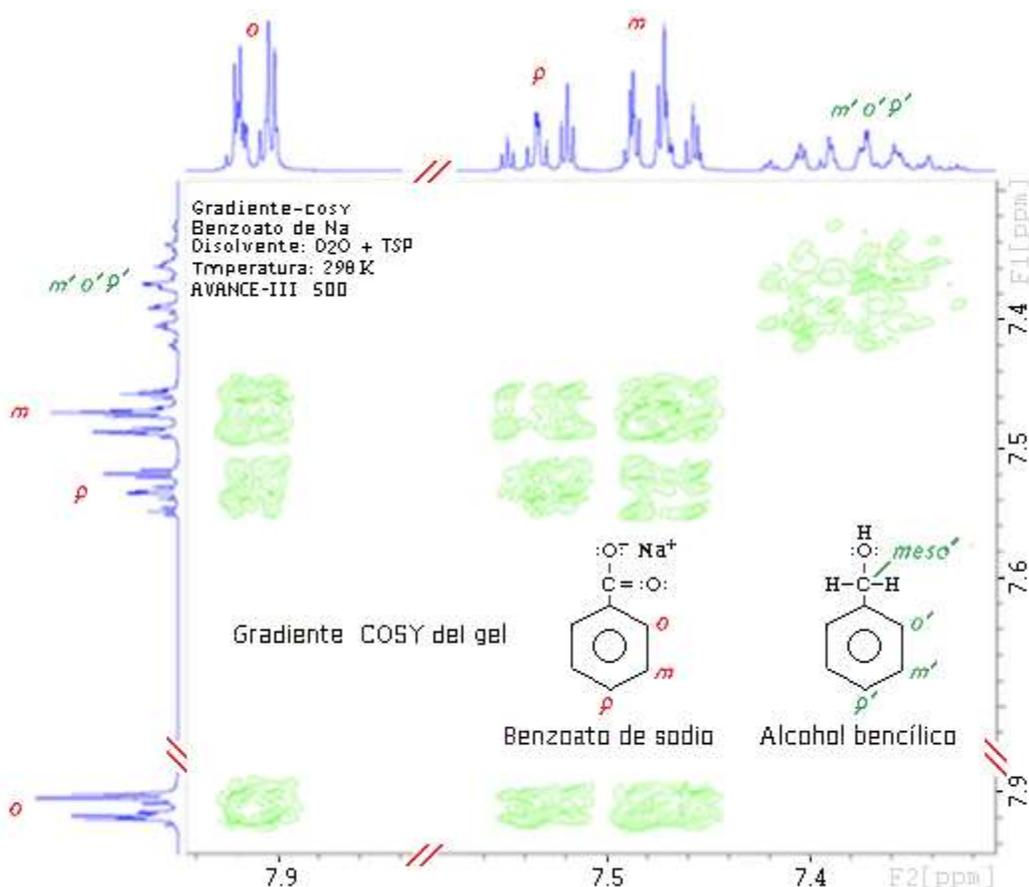


Fig. 7: Espectroscopia bidimensional COSY del gel

El acoplamiento del protón *orto* del benzoato es con el protón *para* a 4 enlaces (interacción en W) y a 3 enlaces con los protones *meta* (sistema $\text{AMM}'\text{XX}'$). Para el protón *meta* se observan los acoplamientos en *orto* y *para* y finalmente el protón *para*, también se acopla con el *orto* y *meta*, el orden de las señales de menor a mayor campo corresponde a los protones *orto*, *para* y *meta*. El análisis del espectro ^1H RMN de los protones aromáticos del alcohol es complejo, a causa de la semejanza de desplazamientos químicos (sistema $\text{ABB}'\text{CC}'$) y a un probable acoplamiento bencílico a 4 enlaces (protones *meso*) con el protón *orto* y demás. El orden de las señales de menor a mayor campo corresponde a los protones *meta*, *orto* y *para*, respectivamente.

El espectro ^{13}C -DEPT (Figura 8), muestra las posiciones del *metileno* del alcohol, los carbonos *aromáticos* e *ipso* del alcohol bencílico y el benzoato de sodio, y el *cuaternario* del carboxilato en la dimensión inferior. En la dimensión superior en el ángulo de pulso ^1H 135° se observan los picos de los carbonos *aromáticos* (*metinos*) para el alcohol y el benzoato y en fase invertida el carbono *meso* (*metileno*) del alcohol. No se observan los carbonos *ipso* y el *cuaternario*.

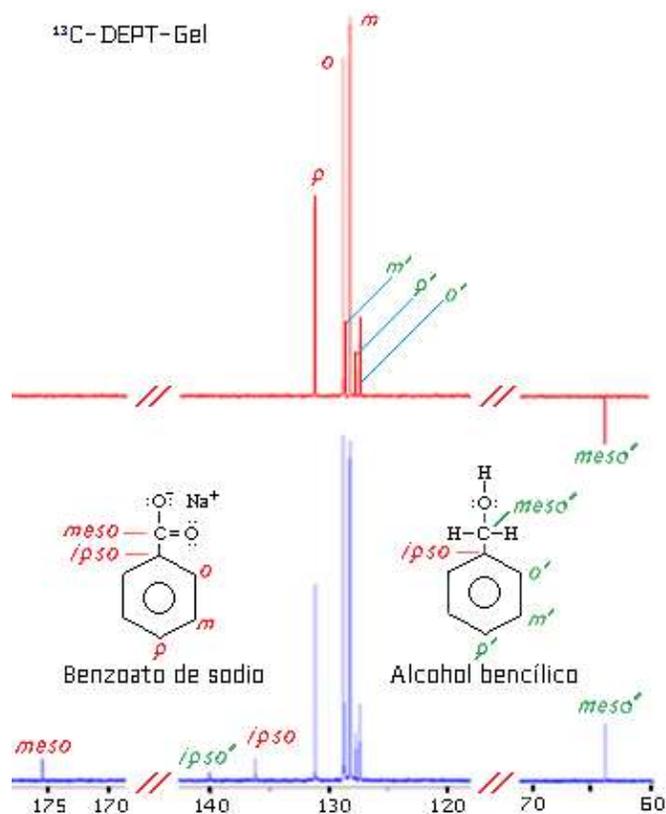


Fig. 8: Espectro ^{13}C -DEPT del gel de Cannizzaro

La relación molar del alcohol con respecto al benzoato en el gel después de realizada la síntesis es de 1:1 (porcentaje fracción mol 50%) (Figura 9)

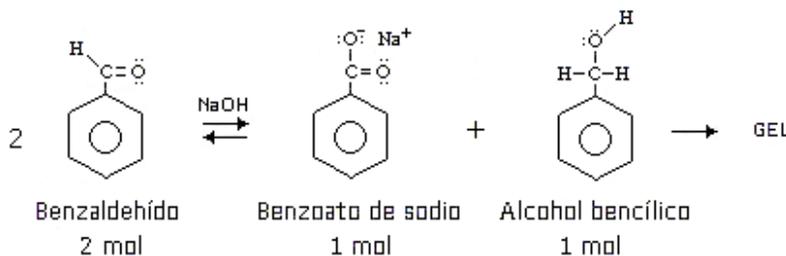
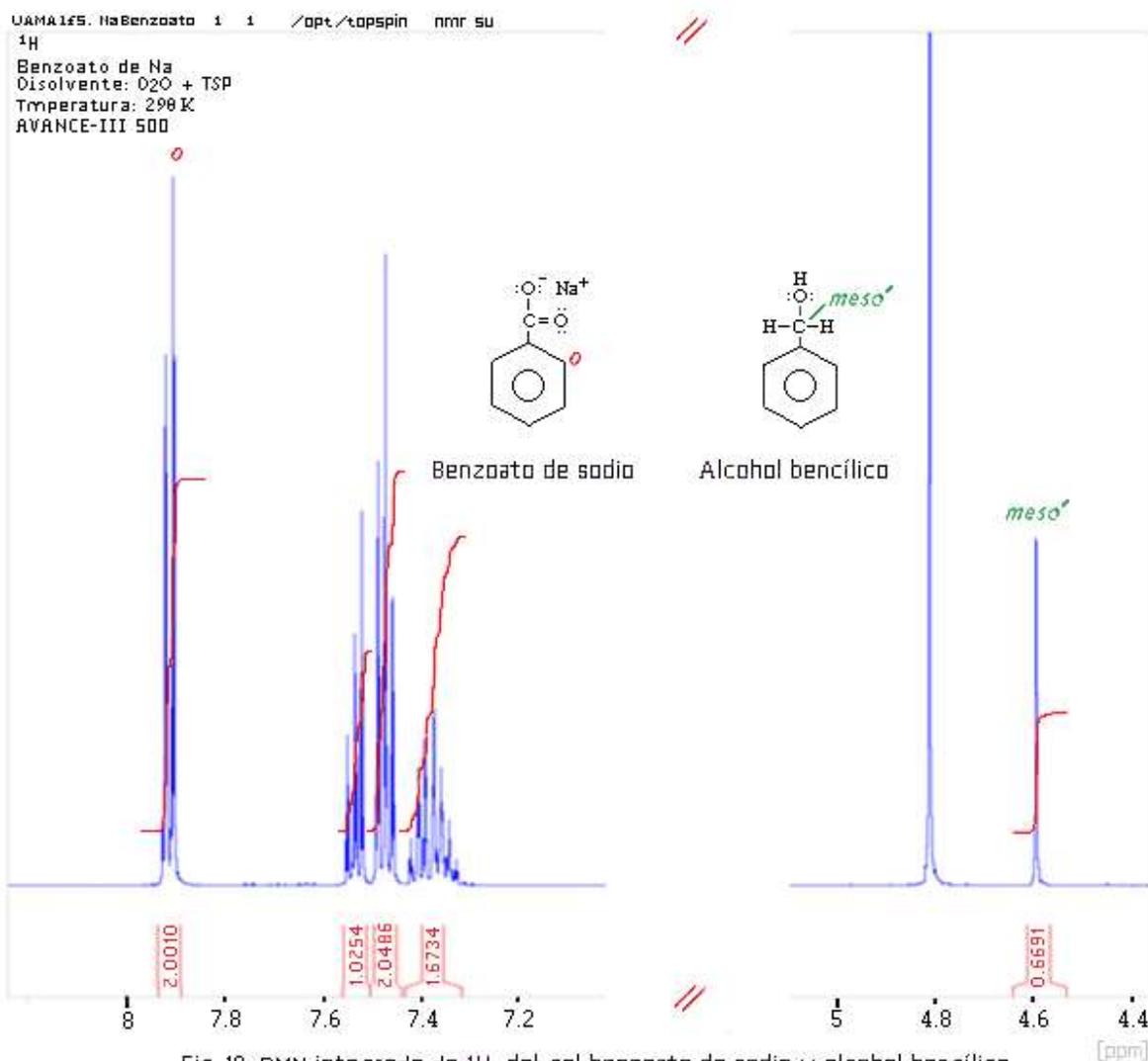


Fig. 9: Relación molar entre el alcohol bencílico y el benzoato de sodio 1:1. Porcentaje fracción mol 50%

La relación molar de los componentes del gel, alcohol con respecto al benzoato a un año de su síntesis es de 0.3344 (porcentaje fracción mol 25%). La Figura 10, muestra el espectro de ^1H integrado del gel, del cual se calculó la fracción mol del alcohol y del benzoato al utilizar el valor de la integral de los protones *metilenos*
http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/

(*meso*) del alcohol en 4.6 ppm entre la suma de: los valores de la integral de la señal de los protones *orto* del benzoato centrada en 7.91 ppm más el valor de la integral de los protones *metileno*s del alcohol (Joseph-Nathan & Díaz, 1993). La fracción mol del benzoato se obtiene por diferencia respecto a la unidad. La menor relación molar del alcohol bencílico con respecto al benzoato de sodio se debe a que la muestra usada en la espectroscopia, con el tiempo (después de un año de su síntesis) ha perdido alcohol.



Efecto Tyndall. El gel fue sometido a la luz de un apuntador láser observándose la dispersión de la luz roja por la fase líquida del gel, conocida como efecto Tyndall característico de los coloides y no de las soluciones. El Xerogel no presenta efecto Tyndall ya que el aire no dispersa la luz.

CONCLUSIONES

El microscopio electrónico de barrido permitió obtener información estructural topográfica y de composición química del gel mecanoquímico y de su correspondiente xerogel. El espectro de picos del gel muestra mayor contenido de carbono que el xerogel, debido a la pérdida de la fase dispersa (alcohol bencílico) en este último.

El análisis de la espectroscopia RMN de ^1H y ^{13}C y técnicas bidimensionales del gel producto de la reacción de Cannizzaro confirma una fase continua de benzoato de sodio y una fase discontinua de alcohol bencílico. El xerogel solo muestra al benzoato. Con la técnica de análisis RMN complementada con la de IR (en tiempo real), los Rayos X y las Micrografías de barrido del gel y xerogel, se confirmó su estructura coloidal. El examen del valor de las áreas integradas en el espectro de ^1H del gel, indica que el alcohol bencílico se encuentra en un 33.44% mol (del 50% obtenido en el momento de la síntesis) con respecto al contenido de benzoato de sodio, este resultado confirma la estructura de gel que con el tiempo va perdiendo a la fase dispersa, el alcohol bencílico. La obtención del gel tiene como utilidad su empleo en los cursos experimentales de coloides en donde además de su síntesis en un minuto también puede observarse el efecto Tyndall con un apuntador láser y muchas otras propiedades. En la materia experimental de química orgánica es una alternativa de acercamiento verde en la reacción de Cannizzaro y es tema de estudio en la materia de Resonancia Magnética Nuclear. Ofrece una posibilidad de implementar este proceso triboquímico en la industria química por la demanda de los productos de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Maestro Atilano Gutiérrez Carrillo de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa por la adquisición de los espectros de RMN.

REFERENCIAS

1. Almdal, K., Dyre, J., Hvidt, S. & Kramer, O. (1993). Towards a Phenomenological Definition of the Term 'Gel'. *Polymer Gels and Networks*, 1, 5-17.
2. Anastas, P. & Eghbali, N. (2010). Green Chemistry: Principles and Practice, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 301-312.
3. Andrew (2010). Magic Angle Spinning. In Anne McDermott (eds.). *Solid State NMR Studies of Biopolymers* (pp.83-97): John Wiley & Sons, United Kingdom.
4. Atkins, P.W. (1990). Physical Chemistry, p. 706. 4th ed. Oxford, UK: Oxford University Press.
5. Boschel, D., Henning, S., Michler, G. H., Roggendorf, H., Syrowatka, F., & Trempler, J. (2007). Characterization of gel layers on corroded sodium disilicate glasses by scanning electron microscopy and edx profiling. *Physics and Chemistry of Glasses*, 48 (4), 267-270.
6. Fernández, L. Gutiérrez, & M. Martínez, L. (2012). Gel obtenido triboquímicamente y elucidación de sus componentes, *Av. cien. ing.*, 3 (4), 165-175. [En línea] 2012, 3 (Octubre-Diciembre): [Fecha de consulta: 3 de noviembre de 2014] Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627688015>
7. Fernández-Sánchez, L. Soto-Téllez, M. L. & Hernández-Martínez, L. (2013). Uso de indicadores verdes para evaluar cuán limpio es un proceso en su síntesis tradicional vs la síntesis triboquímica y en microescala, *Av. cien. ing.*, 4 (2), 79-90. [En línea] 2013,4 (Abril-Junio): [Fecha de consulta: 15 de julio de 2014] Disponible en: <http://www.redalyc.org/pdf/3236/323627690010.pdf>
8. Goldstein, I., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Lifshin, E., Sonyer, L., *et al.* (1997). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. A text for biologists, materials scientists, and geologists. 3a. ed. Plenum Publishing Corporation.
9. Händel, H. Gesele, E. Gottschall, K. & Albert, K. (2003). Application of HRMAS ^1H NMR Spectroscopy To Investigate Interactions between Ligands and Synthetic Receptors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (4), 438-412.

10. Hennel & Klinowski, (2005). Magic Angle Spinning: *A Historical Perspective*. In Jacek Klinowski (eds.). *New techniques in solid-state NMR* (pp. 1-14): Springer, Germany.
11. Iqbal, S., Rodríguez-LLansola, F., Escuder, B., Miravet, J. F., Verbruggen, I. & Willem, R. (2010). HRMAS ^1H NMR as a tool for the study of supramolecular gels. *Soft Matter*, 6, 1875-1878.
12. Joseph-Nathan, P. & Díaz, T. E. (1995). Elementos de resonancia magnética nuclear de hidrógeno. 2ª ed. México, D.F.: Grupo Editorial Iberoamérica.
13. Kazuhiro, Y., Shinji, T. & Fumio, T. (2001). Solvent-Free Claisen and Cannizzaro reactions, *Tetrahedron Letters*, 42 (45), 7983-7985.
14. Melgar, A., Enríquez, C., Mendoza, G., Fernández, L. & Elorza, M. E. (2010). Un Clásico de Química Orgánica en Microescala y con fricción: la reacción de Cannizzaro. *Educ. quím.*, 21 (2), 178-182.
15. Molina-Díaz, A. García-Reyes, J. F. & Gilbert-López, B. (2010). Solid-phase spectroscopy from the point of view of green analytical chemistry. *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, 29 (7), 654-666.
16. Pogorelov, A.G. & Selezneva, I.I. (2010). Evaluation of collagen gel microstructure by scanning electron microscopy. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, 150(1), 153-156. <http://dx.doi.org/10.1007/s10517-010-1091-0>.
17. Valenzuela, C. (1995). Química General. Introducción a la Química Teórica, Cap. 17, pp. 335-345. Salamanca, España: Ediciones Universidad de Salamanca.

