

Disolventes deuterados, purificación de CDCl_3

El CDCl_3 se descompone lentamente generando trazas de ácido. Si no se respetan las condiciones de almacenaje, entre -5 y $+5^\circ\text{C}$ y atmosfera inerte, el proceso es relativamente rápido. Los grupos funcionales sensibles al ácido: como los acetales o algunos compuestos nitrogenados se pueden ver afectados. Las trazas de ácido, favorecen el proceso de intercambio rápido en alcoholes, aminas y otros protones lábiles con el agua residual del disolvente o del producto. En tales casos, el protón lábil aparece como una señal ancha en la zona de 2-1 ppm y puede ocultar otras señales.

Para comprobar si el cloroformo es ácido y en que extensión, se pueden utilizar indicadores como el azul de bromotimol (intervalo de pH 6.0-7,6) o rojo de metilo (intervalo 4.2-6.2).

Sí se precisa utilizar cloroformo sin trazas de ácido hay varias alternativas, entre ellas:

Opción 1

- Adicionar una pequeña cantidad de tamiz molecular de 4 Å (aproximadamente unos 5 gr de tamiz por 50 gr de CDCl_3).
- Agitar y dejar reposar durante una noche. De este modo, se reduce el contenido de agua y ácido en el CDCl_3 . Una buena alternativa para mejorar la conservación es añadir el tamiz molecular en la botella con atmosfera inerte y mantenerla en la nevera.
- Los restos de tamiz molecular se pueden filtrar fácilmente con una pipeta con algodón



Opción 2

- Si se requiere que el disolvente esté totalmente exento de trazas de ácido, la mejor opción es utilizar alúmina básica. Para ello, pasar el cloroformo previamente tratado con tamiz molecular por una mini columna hecha con un gotero, un poco de algodón y 2-3 cm de alúmina básica. El cloroformo así tratado se debe utilizar de inmediato. Para más seguridad es conveniente poner en el tubo de RMN atmosfera inerte y protegerlo de la luz hasta el momento de hacer el espectro.
- Otra alternativa es el tratamiento del CDCl_3 durante unas horas con carbonato potásico anhidro o similar, filtrar y destilarlo. Se puede recoger el destilado en tamiz molecular.
- En los tratamientos con alúmina es necesario comprobar el contenido de humedad.

El dmsó es una buena alternativa al CDCl_3 cuando se quieren evitar los problemas de ácido o se necesita observar los protones intercambiables sin problemas. En dmsó los puentes de hidrogeno que se forman fijan los protones de los OH y es posible observar su acoplamiento con los protones próximos, tal como se ve en el espectro del isopropanol en la figura 1. Si el disolvente es CDCl_3 la señal del OH está con la del H_2O residual en la zona de campos altos.

Recomendaciones generales para la mejor conservación de los disolventes:

- Adquirir el disolvente en un formato que permita un recambio de envases relativamente rápido (evitar botellas grandes si el consumo es limitado y esporádico).
- La utilización de viales monodosis no siempre es garantía que el CDCl_3 está totalmente exento de trazas de ácido. Dependerá del tiempo transcurrido desde su fabricación y de las condiciones de almacenaje.

- Respetar las condiciones de conservación indicadas en las hojas de especificaciones.
- Ante cualquier duda y en especial cuando la muestra sea difícil de obtener o purificar, comprobar previamente la calidad del disolvente y su posible nivel de impurezas.

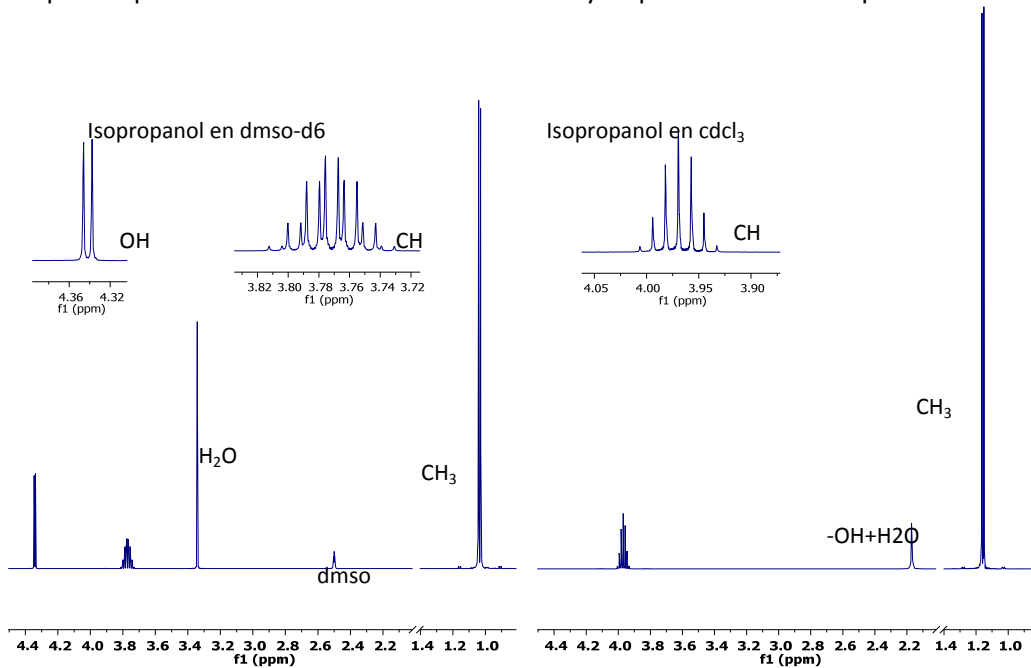


Figura-1

En dms0, si las condiciones son favorables, es posible diferenciar alcoholes primarios, secundarios y terciarios en función de la multiplicidad del -OH (figura-2).

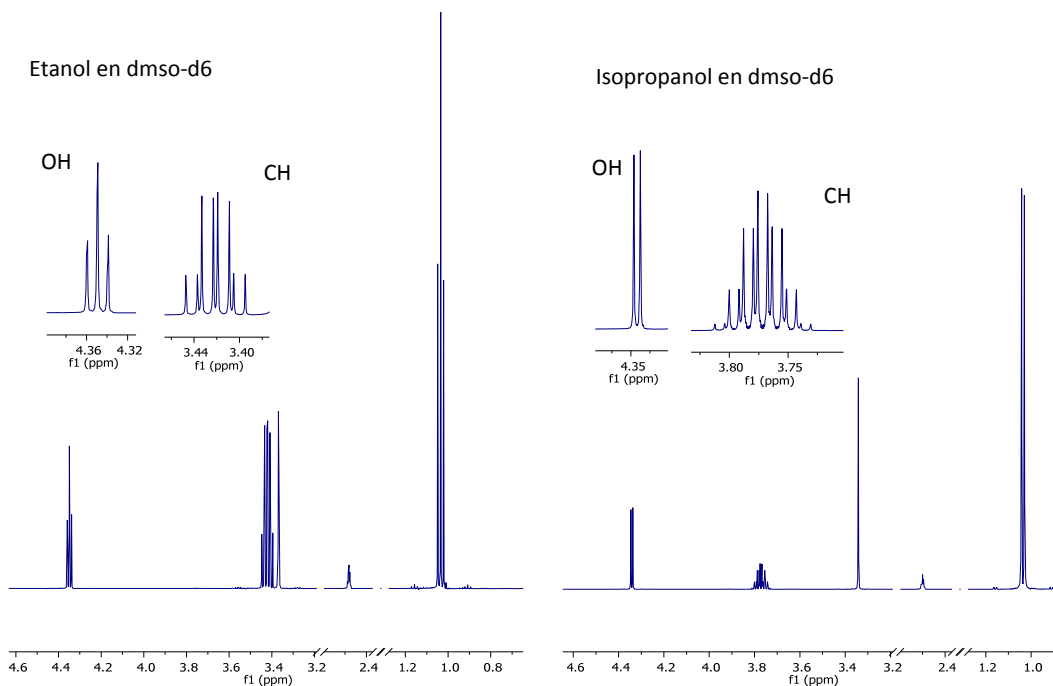


Figura-2

Parte de la Información ha sido extraída de los datos que proporciona Cambridge Isotope Laboratories