

Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx. XIV, págs. 61-71 (1962).

DESPLAZAMIENTO QUIMICO DE LA BANDA DE PROTONES UNIDOS A NITROGENO, EN LOS ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR*

J. L. Mateos, E. Díaz y R. Cetina.

Contribución N° 145 del Instituto de Química.

Recibido, octubre 13, 1962.

En la interpretación de espectros de resonancia magnética nuclear de compuestos que tienen uniones nitrógeno hidrógeno, se dificulta la asignación de este protón a una banda determinada, ya que no hay una posición fija en la cual se pueda observar.

Se ha encontrado que la posición de esta banda se desplaza en el campo magnético, dentro del margen en que se localizan los distintos tipos de protones, y la dificultad de identificarla proviene de una serie de factores que afectan su forma y posición, tales como la interacción con el disolvente, el pH, la asociación intermolecular, la asociación intramolecular, el intercambio químico, el tiempo de relajamiento, etc.

El propósito de este trabajo fue determinar la forma y posición de esta banda en aminas aromáticas, amidas, alcohol aminas, diaminas e indoles sustituidos. Se estudió el efecto de disolventes como cloroformo y tetracloruro de carbono y en algunos casos, se estudió el efecto de la concentración molar.

Roberts ha reportado (1), que en la resonancia magnética nuclear, los protones unidos a nitrógeno pueden dar una banda angosta o ancha o un triplete. Las bandas angostas se obtienen en el amoníaco

* Tomado en parte de una tesis presentada por E. Díaz a la Escuela Nacional de Ciencias Químicas para obtener el título de químico.

y en aminas en las que el intercambio intermolecular de protones es rápido (2).

El núcleo de nitrógeno N^{14} tiene un espín* $I = 1$, de manera que en teoría, la línea de absorción del protón unido a él, se debía dividir por interacción espín-espín en tres componentes de igual intensidad. Este comportamiento se ha observado en el amoníaco líquido y en aminas en solución ácida siendo la magnitud de la constante J del orden de 50-60 ciclos por segundo (cps) (3, 4).

El pirrol y muchas aminas en solución, dan una sola banda ancha, que se puede deber a velocidades intermedias de intercambio con el disolvente, o al relajamiento del núcleo del nitrógeno (N^{14}), por interacción de sus cuadruplos y de los campos eléctricos asimétricos circundantes (5).

El ancho de las bandas cuando no se emplean disolvente, disminuye al aumentar la temperatura y, en muchos casos, se ha llegado a observar un triplete a altas temperaturas. Este comportamiento es opuesto al de un proceso de intercambio interno de protones (3).

Las aminas libres dan una sola banda angosta debido a un intercambio rápido de los átomos de hidrógeno del nitrógeno. Este intercambio se inhibe por protonación, de manera que la señal depende del pH de la solución (6).

Solamente se encuentran dos trabajos sobre la posición de la banda hidrógeno-nitrógeno en la rmn, y que son el de Gutowsky (7), sobre alquil y aril aminas líquidas y una amida y el de Chamberlain (8), sobre aminas cíclicas y alifáticas.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo indican que las señales de hidrógeno se desplazan a menor campo por formación de puentes de hidrógeno, excepto cuando hay asociación en algunas moléculas aromáticas.

Cuando se utiliza cloroformo como disolvente, se pueden formar complejos moleculares débiles y esta interacción da lugar a desplazamientos de la señal del protón del cloroformo, que permiten estudiar las interacciones moleculares de estos sistemas (9).

* La nomenclatura sajona para describir fenómenos recientemente descubiertos, provoca una serie de conflictos al traducirlos y aplicarlos en otros idiomas. En este caso se ha decidido usar la palabra *espín* que en español tiene un significado distinto, como traducción de *spin* que significa un movimiento de revolución o de giro.

Los resultados obtenidos (tablas I-VII), han sido clasificados de acuerdo con el tipo, en aminas aromáticas, diaminas, aminas alicíclicas, amidas, indoles, aminas alifáticas y alcohol aminas.

En la tabla VIII, se encuentran valores pK_a y los momentos dipolares de algunas de las aminas estudiadas. Se observa cierta relación entre los tres valores; mientras más básica es la amina, menor es el valor en cps y menor es el momento dipolar. Estos datos están de acuerdo entre sí, pero no hay datos suficientes para sacar alguna relación directa entre las variaciones en posición del máximo de resonancia magnética nuclear y la basicidad de las aminas.

En los compuestos estudiados, se observó que en las aminas aromáticas (Tabla I), la señal del protón clorofórmico se desplazó a mayor campo, cuando se aumentó la concentración de la amina. Esto es explicable, por el efecto de la protección del protón del cloroformo proporcionado por el anillo aromático, y no por el grupo NH. En los otros tipos de aminas, como las alifáticas (tabla II), las alicíclicas (tabla III), etc., se observó el efecto contrario, que es el resultado de la asociación entre la amina y el cloroformo y, como en cualquier caso de asociación, disminuye el efecto de protección y la banda del protón del cloroformo se desplaza hacia un campo más bajo.

El desplazamiento de la banda del cloroformo hacia campos mayores, se presenta con aquellos compuestos en que los sustituyentes favorecen una mayor densidad electrónica en el anillo; por ejemplo, con los sustituidos con grupos metilo, como la N-metil anilina (-28 cps) y las dimetil anilinas (-24 cps). En cambio, con las nitro anilinas, no hay desplazamiento ya que el cambio observado es de ± 2 cps (tabla I).

En las alcohol aminas, en las que la posibilidad de asociación es mayor debido a que tanto el grupo oxhidrilo como el amino pueden asociarse con el cloroformo, el desplazamiento es hacia menor campo ($+31$ cps).

El máximo del NH se desplaza generalmente hacia campo menor al aumentar la concentración y esto indica el tipo de asociación que puede ser entre soluto-soluto o entre soluto-disolvente, cuando se usa cloroformo. Si la interacción es entre soluto-soluto no debe afectarse la banda del disolvente; y si la interacción es entre soluto-disolvente,

debe notarse una relación similar entre los desplazamientos de la banda N-H y la del cloroformo.

Esto último se observa, por ejemplo, en la piperidina, etilendiamina, etanol amina y pirrolidina, en las que al aumentar la concentración de la amina se desplazan las bandas de NH, y la de cloroformo a campos menores.

La acción de un grupo carbonilo vecino al N-H, desplaza considerablemente la banda hacia un campo menor, pues decrece la protección del protón, al desplazar los electrones no compartidos del nitrógeno por la tendencia de la cetona a tautomerizarse y por estar localizado en la zona de protección negativa del carbonilo. Este efecto se nota en la pirrolidona y en uno de los compuestos indólicos.

Muchas veces la banda del N-H es tan ancha, que se dificulta localizarla, pues se llega a confundir con la línea base.

En los compuestos estudiados se encontraron bandas anchas en las cloro anilinas, y muy anchas en las nitro anilinas.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparato. Todas las determinaciones se hicieron en un aparato analítico de resonancia magnética nuclear Varian A-60, usando como cero de referencia el máximo del tetrametil silano.

Los compuestos analizados fueron muestras existentes en el laboratorio, que se purificaron previamente por destilación o cristalización, hasta que sus constantes concidían con las descritas en la literatura.

T A B L A I
AMINAS AROMATICAS

Compuesto	Concen- % tración	Resonan- NH cps cia del	Disolvente	Resonancia del CH del CHCl ₃ cps	Δ Resonancia del CH del CHCl ₃ cps
Cloroformo				436	
Anilina	50	207	CHCl ₃	423	-13
Anilina	50	198	CCl ₄		
Anilina	100	202			
		(ancha)			
N-metil anilina	50	194	CCl ₄		
N-metil anilina	50	200	CHCl ₃	408	-28
N-metil anilina	100	168			
2,6-dimetil anilina	50	187	CCl ₄		
2,6-dimetil anilina	50	199	CHCl ₃	411	-25
2,4-dimetil anilina	50	189	CCl ₄		
2,4-dimetil anilina	50	196	CHCl ₃	418	-13
2,5-dimetil anilina	50	192	CCl ₄		
2,5-dimetil anilina	50	198	CHCl ₃	412	-24
Orto nitro anilina		355	CCl ₄		
Orto nitro anilina		375	CHCl ₃	438	+ 2
Meta nitroanilina		264	CHCl ₃	438	+ 2
		237	CHCl ₃	437	0
Orto cloro anilina	5	231	CCl ₄		
Orto cloro anilina	85	230	CCl ₄		
Meta cloro anilina	5	216	CHCl ₃	434	- 2
		(angosta)			
Meta cloro anilina	20	220	CHCl ₃	431	- 5
		(muy ancha)			
Meta cloro anilina	20	216	CHCl ₃	424	-14
		(ancha)			
Meta cloro anilina	20	210	CCl ₄		
		(angosta)			
Meta cloro anilina	80	214	CCl ₄		
		(ancha)			
Para cloro anilina	50	214	CHCl ₃	429	- 7
		(angosta)			
Orto bromo anilina	50	232	CCl ₄		
Meta bromo anilina	20	213	CHCl ₃	430	- 6
Meta bromo anilina	80	214	CHCl ₃	423	-13
Meta bromo anilina	20	210	CCl ₄		
Meta bromo anilina	80	212	CCl ₄		
Para bromo anilina	50	213	CHCl ₃	428	- 8
Para bromo anilina	50	209	CCl ₄		
Meta fenilendiamina		121 y 204	CHCl ₃	434	- 2
Orto fenilendiamina		197	CHCl ₃	434	- 2
Orto toluidina	.50	193	CCl ₄		
Orto toluidina	.50	198	CHCl ₃	413	-23
Orto toluidina	100	148			
		(ancha)			
Para toluidina	50	200	CHCl ₃	418	-18
Para toluidina	50	197	CCl ₄		

Compuesto	Concen- tración %	Resonan- cia del NH cps	Disolvente	Resonancia del CH del CHCl ₃ cps	Δ Resonancia del CH del CHCl ₃ cps
Orto anisidina	6.25	219	CHCl ₃	432	- 4
Orto anisidina	25	221	CHCl ₃	422	-14
Orto anisidina	50	217	CHCl ₃	418	-18
Orto anisidina	75	220	CHCl ₃	414	-22
Orto anisidina	100	218			
Orto anisidina	25	216	CCl ₄		
Orto anisidina	50	214	CCl ₄		
Orto anisidina	75	219	CCl ₄		
Para anisidina	10	193	CCl ₄		
Para anisidina	.10	198	CHCl ₃	435	- 1
Meta fenitidina	20	208	CCl ₄		
Meta fenitidina	80	218	CCl ₄		
Meta fenitidina	80	212	CHCl ₃	416	-20
4-Amino difenilo		204	CCl ₄		
2-Amino difenilo		208	CCl ₄		
Alfa naftil amina		215	CCl ₄		
Alfa naftil amina		225	CHCl ₃		
Beta naftil amina		213 (angosta)	CHCl ₃	427	- 9
2-Amino benzo triazol	7	361 (ancha)	CHCl ₃		

T A B L A II
AMINAS ALIFATICAS

Compuesto	Concen- tración %	Resonan- cia del NH cps	Disolvente	Cloroformo	Δ Cloroformo
Isobutil amina	25	81	CHCl ₃	459	+27
Isobutil amina	75	88	CHCl ₃	497	+61
Isobutil amina	25	84	CCl ₄		
Isobutil amina	75	105	CCl ₄		
Dimetil amina	20	130	CHCl ₃	467	+31
Dimetil amina	80	544	CHCl ₃	502	+74
Dimetil amina	80	530	CCl ₄		
Ciclo propil amina*	7	110	CDCl ₃		
Propilén amina*	7	92	CDCl ₃		
Sec-butil amina*	7	75	CDCl ₃		
n-Butil amina*	7	66	CDCl ₃		
ter-Butil amina*	7	74	CDCl ₃		
Furfuril amina*	7	91.8	CDCl ₃		
2-Fenil, 3-amino propano*	7	94.8	CDCl ₃		
2,4,4-trimetil 2 amino pentano*	75	75	CDCl ₃		

* Valores tomados de "NMR Spectra Catalog", Varian Associates, 1962.

T A B L A III
AMINAS ALICICLICAS

Compuesto	Concen- tración %	Resonan- cia del NH cps	Disolvente	Resonancia cloroformo cps	Resonancia Δ cloroformo cps
Piperidina	100	118			
Piperidina	75	113	CHCl ₃	500	+64
Piperidina	50	107	CHCl ₃	479	+43
Piperidina	25	102	CHCl ₃	458	+22
Piperidina	50	104	CCl ₄		
Piperidina	25	90	CCl ₄		
Pirrolidina	25	143	CCl ₄		
Pirrolidina	75	147	CCl ₄		
Pirrolidina	25	135	CHCl ₃	467	+31
Pirrolidina	50	138	CHCl ₃	477	+41
Pirrolidina	75	149	CHCl ₃	506	+70
Morfolina	100	135			
Morfolina	50	133	CHCl ₃	471	+35
Morfolina	50	122	CCl ₄		
Imidazol*	7	792.8	CDCl ₃		
Pirrol*	7	480	CDCl ₃		
1,2,5,6 tetrahidro piridina*	7	97.8	CDCl ₃		
N-metil piperazina*	7	127.2	CDCl ₃		
2-Etil pirrol*	7	471	CDCl ₃		
2,4-Dimetil pirrol*	7	450	CDCl ₃		
3-Propil pirrol*	7	469.8	CDCl ₃		
2-Metil 3-amilpirrol*	7	460.2	CDCl ₃		

* Valores tomados de "NMR Spectra Catalog", Varian Associates, 1962.

T A B L A IV
DIAMINAS

Compuesto	Concen- tración %	Resonan- cia del NH cps	Disolvente	Resonancia cloroformo cps	Resonancia Δ cloroformo cps
Etilen diamina	10	63 (ancha)	CCl ₄		
Etilen diamina	50	84 (angosta)	CCl ₄		
Etilen diamina	80	90 (angosta)	CCl ₄		
Etilen diamina	10	78	CHCl ₃	450	+14
Etilen diamina	20	80	CHCl ₃	462	+26
Etilen diamina	50	89	CHCl ₃	502	+65
Etilen diamina	80	93	CHCl ₃	518	+81
Fenil hidrazina	30	238	CCl ₄		
Fenil hidrazina	70	238	CCl ₄		
Fenil hidrazina	30	237	CHCl ₃	423	-13
Fenil hidrazina	70	235	CHCl ₃		
1-Metil, 1-fenil hidrazina	20	209	CHCl ₃	424	-12
1-Metil, 1-fenil hidrazina	50	206	CHCl ₃	420	-16
1-Metil, 1-fenil hidrazina	80	200	CHCl ₃	412	-24
1-Metil, 1-fenil hidrazina	20	202	CCl ₄		
1-Metil, 1-fenil hidrazina	50	203	CCl ₄		
1-Metil, 1-fenil hidrazina	80	198	CCl ₄		

* Valores tomados de "NMR Spectra Catalog", Varian Associates, 1962.

T A B L A V
INDOLES

Compuesto	Concen- tración %	Resonan- cia del NH cps	Disolvente	Resonancia cloroformo cps	Resonancia Δ cloroformo cps
Indol	50	452	CHCl ₃	393	-43
Indol	50	449	CCl ₄		
2-Metil,3-piperidino metil indol	20	450	CCl ₄		
3-Metil-1,2,3,4-tetrahidro carbazol	20	433	CCl ₄		
2,3-Ciclopenten- indol	20	435	CCl ₄		
3,3-Dimetil oxindol	10	552	CHCl ₃		
1,2,3,4-Tetrahidro carbazol	20	433	CCl ₄		
2,3,3-Trimetil indolina	20	210	CCl ₄		
Coronaridina		442	CDCl ₃		
Ajmalicina		482	CDCl ₃		
Tabersonina		542	CCl ₄		
Dihidro tabersonina		538	CCl ₄		
2-Metil 5-cloro indol*	7	459	CDCl ₃		
3-Metil Indol*	7	444	CDCl ₃		
2,5-Dimetil indol*	7	438	CDCl ₃		

* Valores tomados de "NMR Spectra Catalog", Varian Associates, 1962.

T A B L A VI
AMIDAS

Compuesto	Concen- tración %	Resonan- cia del NH cps	Disolvente	Resonancia cloroformo cps	Resonancia Δ cloroformo cps
Propionamida*	7	385	CDCl ₃		
Metacril amida*	7	377	CDCl ₃		
N-metil carbamato de etilo*	7	310	CDCl ₃		
4-Metil N-valeramida*	7		CDCl ₃		
2-Piridil acetamida*	7	387.6	CDCl ₃		
Acetanilida*	7	472.8	CDCl ₃		
Aceto-acetanilida*	7	560.4	CDCl ₃		
N-Acetil fenil etil amina*	7	390	CDCl ₃		
Fenacetina*	7	474.6	CDCl ₃		
2-Pirrolidona	50	472	CCl ₄		
2-Pirrolidona	50	471	CHCl ₃	478	+43

* Valores tomados de "NMR Spectra Catalog", Varian Associates, 1962.

T A B L A VII
ALCOHOL AMINAS

Compuesto	Concen- tración %	Resonan- cia del NH cps	Disolvente	Resonancia cloroformo cps	Resonancia Δ cloroformo cps
3-Propanol amina	100	198			
3-Propanol amina	50	178	CHCl ₃	467	+31
Etanol amina	25	180	CHCl ₃	460	+24
Etanol amina	50	189	CHCl ₃	473	+37
Etanol amina	75	197	CHCl ₃	488	+52
N-Etil etanol amina*	7	212	CDCl ₂		

* Valores tomados de "NMR Spectra Catalog", Varian Associates, 1962.

T A B L A VIII

	cps	pK _a	Momento dipolar (μ)
Ter-butil amina	74	10.82	
Iso-butil amina	84	10.43	
Alil amina	92	9.69	
Piperidina	107	11.13	
Ciclo propil amina	110	8.66	
<i>p</i> -Metoxi anilina	192	5.29	
<i>o</i> -Metil anilina	193	4.38	
<i>p</i> -Metil anilina	196	5.07	1.52
Anilina	198	4.60	1.53
<i>p</i> -Bromo anilina	208	3.91	2.99
<i>m</i> -Bromo anilina	210	3.51	2.67
<i>m</i> -Cloro anilina	211	3.32	
<i>m</i> -Etoxi anilina	212	4.17	
<i>o</i> -Metoxi anilina	214	4.49	
<i>o</i> -Cloro anilina	230	2.62	
<i>o</i> -Bromo anilina	231	2.60	
<i>m</i> -Nitro anilina	250	2.45	4.91
<i>o</i> -Nitro anilina	375	0.28	

RESUMEN

Se ha estudiado el desplazamiento químico de la banda NH en la rmn de aminas aromáticas, amidas, alcohol amidas, diaminas e indoles substituidos.

BIBLIOGRAFIA

1. J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4495 (1957).
2. R. A. Ogg, *J. Chem. Phys.* **22**, 560 (1954).
3. R. A. Ogg, *Disc. Faraday Soc.* **17**, 215 (1954).
4. H. S. Gutowsky y A. Saika, *J. Chem. Phys.* **21**, 1688 (1953).
5. J. E. Wertz, *Chem. Revs.* **55**, 829 (1955).
6. J. A. Pople, W. G. Schneider, B. J. Bernstein High resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw Hill Book Co. Inc. New York, 1959.
7. H. S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4567 (1953).
8. N. F. Chamberlain, *Anal. Chem.* **31**, 56 (1959).
9. G. J. Korinek y W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **35**, 1157 (1957).