

Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx., XVI, págs. 32-41 (1964).

DESPLAZAMIENTO QUIMICO DE LA BANDA DE PROTONES
UNIDOS A NITROGENO EN LOS ESPECTROS
DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.
II.—POSICION DEL N-H- MONOMERO.

J. L. Mateos, A. Rodríguez y R. Cetina.*

Contribución No. 178 del Instituto de Química de la Universidad Nacional
Autónoma de México.

Recibido, octubre 25, 1964.

Los estudios de puentes de hidrógeno por medio de la técnica de resonancia magnética nuclear (1) indican la posibilidad de que éste método pueda ayudar a un mejor entendimiento de la asociación molecular. Recientemente se han publicado estudios sobre fenoles impedidos (2) alcoholes (3) y mercaptanos (4).

Los estudios similares sobre la unión N-H se han realizado utilizando principalmente la espectroscopía en el infrarrojo. Así Fuson *et al* (5), al estudiar la posición de la vibración longitudinal del N-H en la anilina al cambiar la concentración, concluye que el desplazamiento de frecuencia observado es debido a la asociación N-H . . . N, mientras que otros estudios espectroscópicos efectuados por Bellamy (6) y Smith (7), indican lo contrario. Un estudio espectroscópico y crioscópico efectuado por Rao (8) indica que sí hay asociación del N-H aromático como en la anilina y Farmer (9) al estudiar varias anilinas sustituidas prueba que es posible la asociación, ya sea intra o intermolecular, con alguna base como piridina

Moritz (10) encontró que al emplear soluciones diluidas (0.04 M o menores), la intensidad relativa y la posición de las bandas de

* Tomado en parte de una tesis que presentó A. Rodríguez a la Escuela Nacional de Ciencias Químicas para obtener el título de Químico.

N-H en el infrarrojo no varía, por lo que supone que a esas concentraciones no existen puentes de hidrógeno.

Feeney (11) estudió en la *rmn* la relación entre concentración y posición del N-H en etil y dietilamina y comparando las curvas obtenidas con las teóricas, encontró que las curvas experimentales se ajustan bien, si se supone que las aminas se encuentran formando tetrameros.

En un estudio preliminar (12) describimos que por dilución, la señal del N-H en la *rmn*, se desplaza a campos más altos si se mide en CCl_4 y que la señal del CH del CHCl_3 se desplazaba a veces a campos bajos y otras a campos altos y aunque, generalmente, la posición de N-H es a campos más bajos en CHCl_3 que en CCl_4 no es posible hacer una corrección por disolvente, ya que esta diferencia varía con el tipo de amina estudiada.

Recientemente Berkeley (13) encontró que este desplazamiento es lineal en mezclas binarias de CHCl_3 con bases nitrogenadas como piridina, N-metilpirrolidina, etilidenisopropilamina y acetonitrilo en concentraciones de cloroformo que varían entre 0.01 y 0.08 de fracción de mol. En los cuatro casos estudiados la posición del C-H del cloroformo se desplaza a campos más bajos.

Se ha sugerido que la razón para que la señal del C-H del CHCl_3 se desplace a campos más altos, se debe a que se orienta en forma perpendicular y cercana al anillo aromático (1) mientras que el desplazamiento a campos más bajos se debe a la asociación por puentes de hidrógeno.

Hasta la fecha casi todos los estudios han sido sobre anilinas y no se conoce con exactitud la posición del N-H no asociado en aminas ni tampoco el desplazamiento que producen en la banda del CH del cloroformo.

En este trabajo se estudiaron ambos efectos con la dimetil amina, etilendiamina, piperidina, pirrolidina, m-fenetidina, m-bromo anilina, m-cloro anilina y o-anisidina.

En la Tabla I se encuentran las posiciones en la *rmn* de las bandas NH y CH del cloroformo con las distintas aminas aromáticas, donde se observa que esta última se desplaza hacia campos más altos.

T A B L A I

Posición de las bandas en la resonancia magnética nuclear en solución clorofórmica.*

<i>Compuesto</i>	<i>Concentración en volumen</i>	ν_{N-H}	ν_{CH} del $CHCl_3$
Cloroformo	100		436.5
N-metil anilina	50	200	408
2,6-dimetil anilina	50	199	411
o-toluidina	50	198	413
p-toluidina	50	200	418
o-anisidina	50	217	418
p-bromo anilina	50	213	428
p-cloro anilina	50	214	429

* En ciclos por segundo (cps) respecto al tetrametil silano (tms) como referencia.

En la Tabla II se encuentran las aminas no aromáticas, y se puede observar que la banda CH del cloroformo se desplaza hacia campos más bajos (Fig. 1).

Las aminas alifáticas y alicíclicas producen un desplazamiento mayor de la banda del CH del cloroformo que las aminas aromáticas. Es lógico concluir que en este caso, se debe a la asociación intermolecular $Cl_3CH \dots N$ y que solamente tiene la posible influencia de la asociación $NH \dots N$, mientras que en las anilinas actúan dos factores: la orientación del protón del cloroformo respecto al anillo aromático, en que queda protegido por las corrientes inducidas, y a la asociación con el nitrógeno, que es menor por tener menor basicidad. De estos dos factores, que actúan en sentido opuesto, es mayor el de protección y por lo tanto, se observa un pequeño desplazamiento hacia campos mayores.

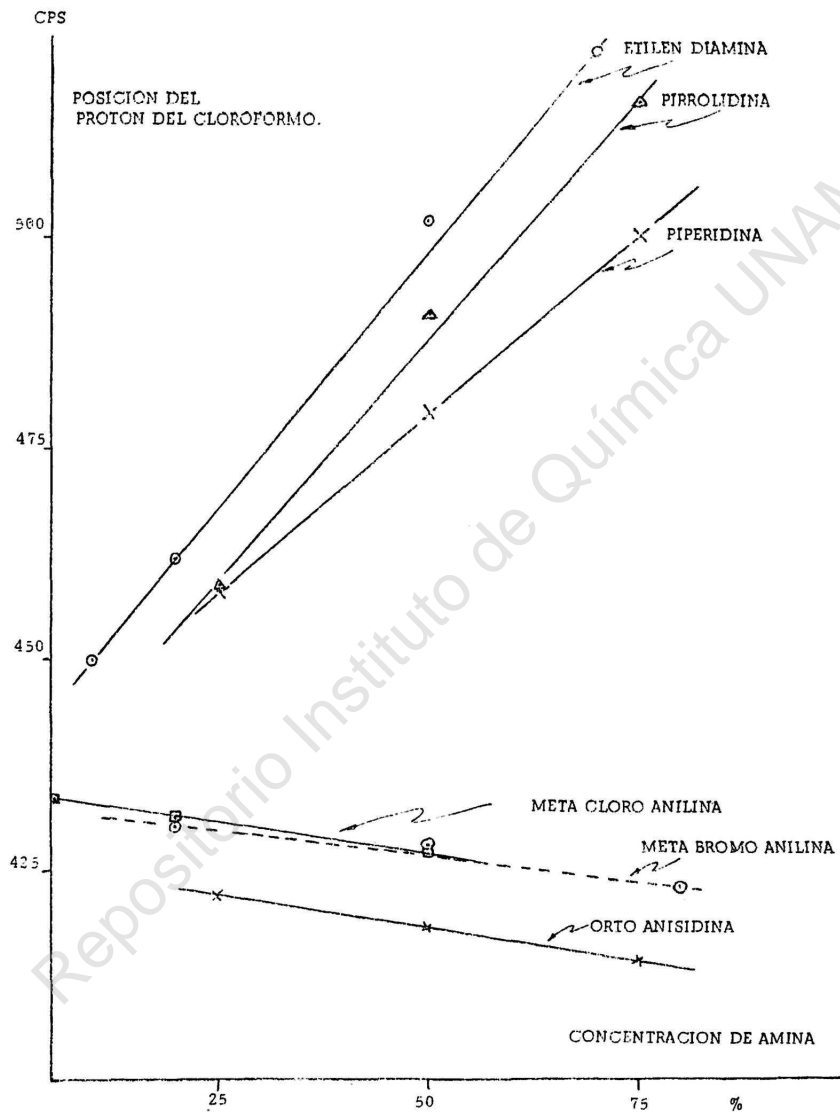
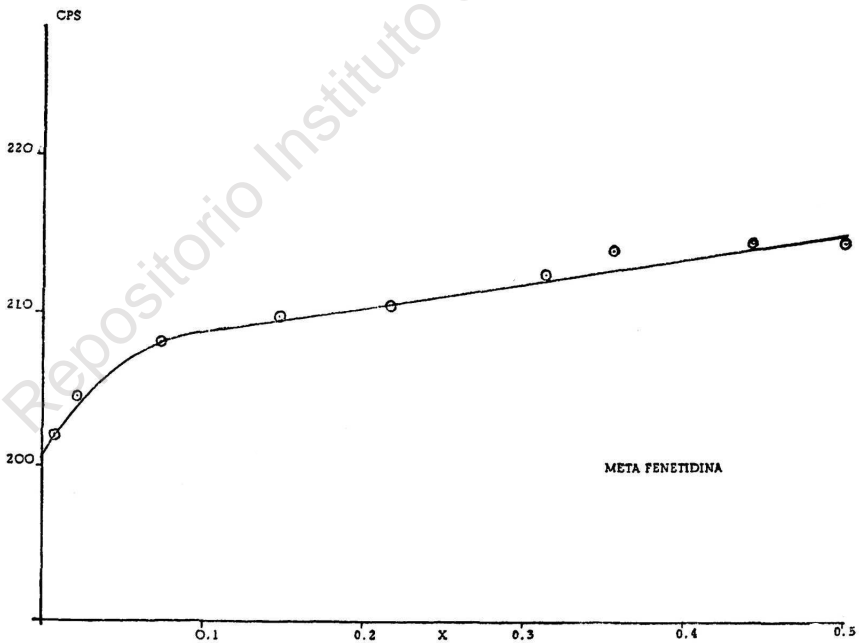
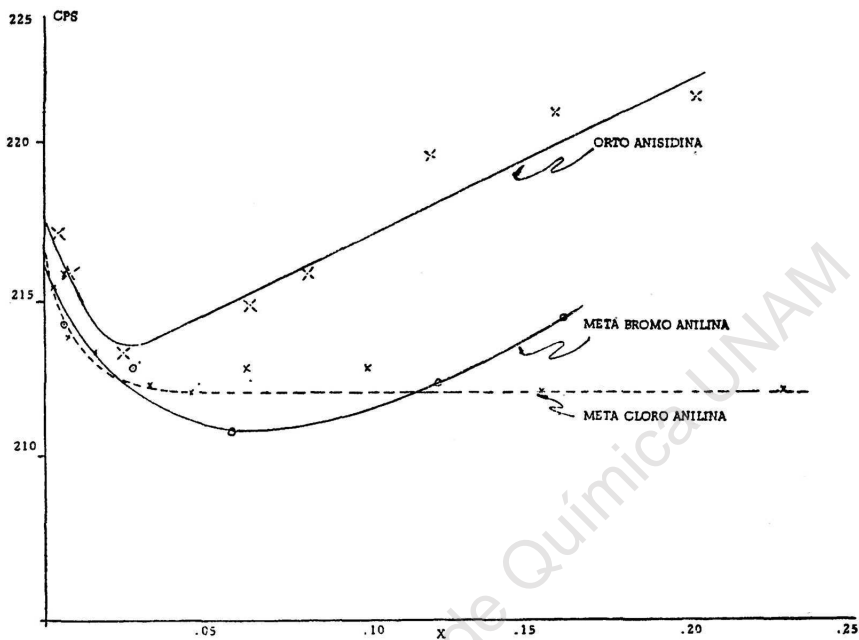
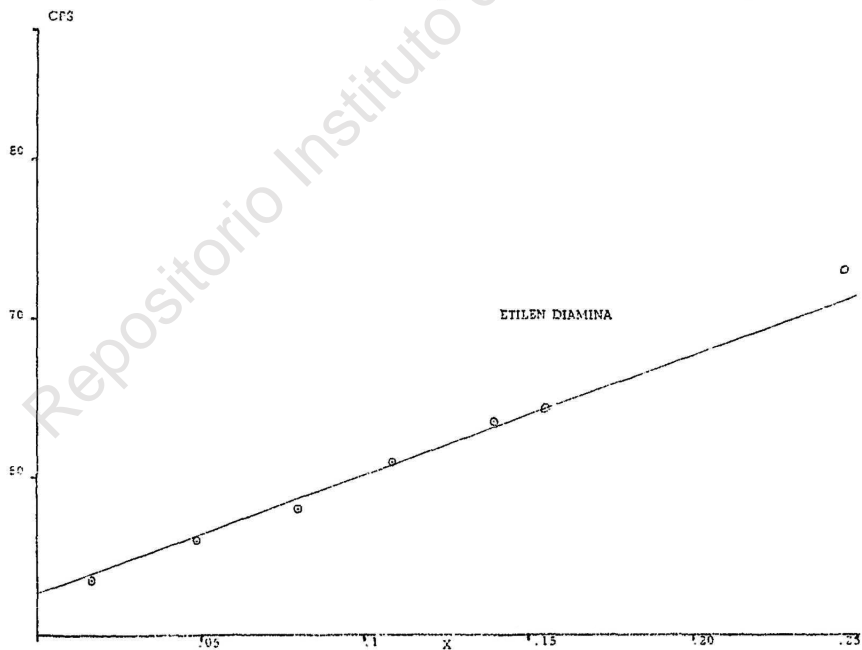
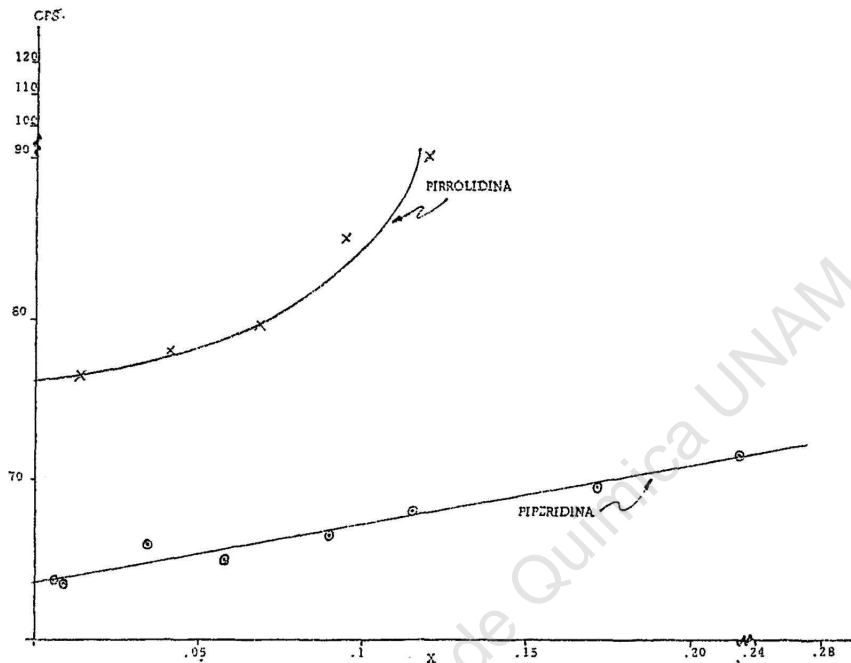
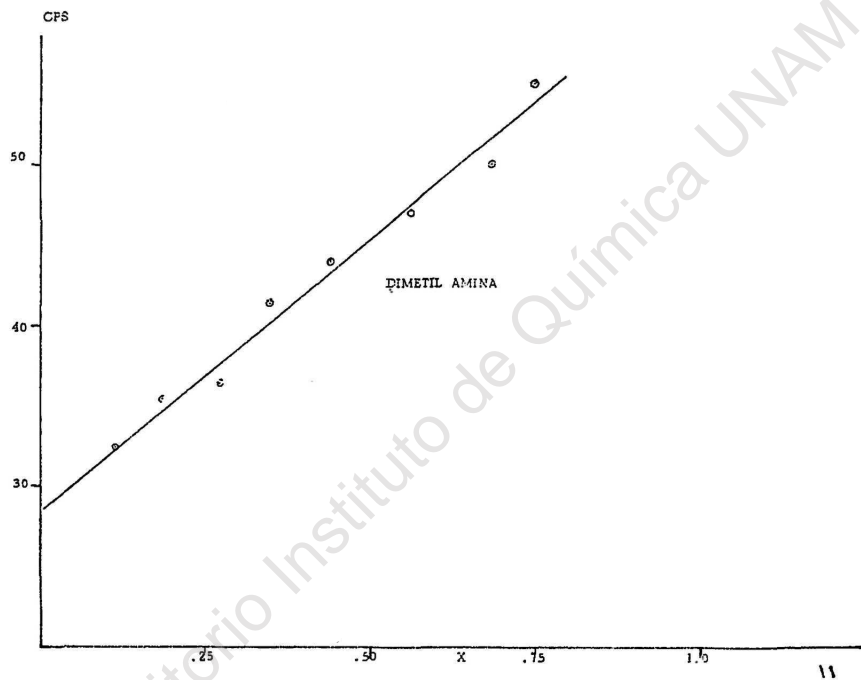


Fig. 1







T A B L A I I

*Posición de las bandas en la resonancia magnética nuclear**

<i>Compuesto</i>	<i>Conc. de amina en volumen</i>	ν_{N-H}	ν_{CH} del $CHCl_3$
Cloroformo	—	—	436
Isobutil amina	25	81	459
Isobutil amina	75	88	497
Dimetil amina	20	130	467
Dimetil amina	50	144	497
Piperidina	25	102	458
Piperidina	50	107	479
Piperidina	75	113	500
Pirrolidina	25	135	459
Pirrolidina	50	140	491
Pirrolidina	75	149	516
Etilendiamina	10	78	450
Etilendiamina	20	80	462
Etilendiamina	50	89	502
Etilendiamina	70	91	522

* En cps.

Posición del N-H no asociado.

Para determinar la posición del N-H como monómero, las aminas se estudiaron a diferentes concentraciones utilizando CCl_4 como disolvente. La fracción molar de amina se trazó contra la separación de la banda de N-H respecto al tms utilizado como referencia interna. Al extrapolar a dilución infinita se obtiene la posición del monómero como se ve en la Tabla III y en las figuras 2-6.

Como se observa en la fig. 2 la pendiente de las anilinas es cercana a cero y con tendencia a un desplazamiento hacia campos mayores al aumentar la dilución.

T A B L A I I I

Posición del NH no asociado de aminas, en resonancia magnética nuclear

<i>Compuesto</i>	<i>cps</i>
Dimetilamina	28.6
Etilendiamina	52.7
Piperidina	61.8
Pirrolidina	76.2
m-fenetidina	200.5*
m-bromo anilina	216.2**
m-cloro anilina	216.7**
o-anisidina	217.7**

* A concentraciones de 0.02-0.04 de fracción de mol se observa un cambio brusco de la pendiente hacia campo magnético mayor.

** El cambio es hacia campos magnéticos menores.

El efecto de las corrientes inducidas sobre el grupo amino debe ser mínimo ya que no se observan cambios drásticos durante la dilución y el pequeño desplazamiento hacia campos altos es el esperado para aminas poco básicas en que existe poca asociación. Los cambios con la concentración en las aminas alifáticas y alicíclicas son normales: a mayor dilución la señal del grupo N-H se desplaza a campos mayores y, en el caso de las aminas más básicas, se observan pendientes más positivas. Con los datos de N-H no asociado sería posible calcular las constantes de equilibrio suponiendo que la asociación se limita a dímeros como en el caso de los fenoles estudiado por Gutowsky (2) o a tetrámeros como lo determinó Feeney (12); sin embargo, creemos que para tener una mayor exactitud en el cálculo de K es necesario conocer el valor de ν del dímero por lo que actualmente se están estudiando los cambios de posición a dilución infinita de la banda, usando una base como disolvente.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras se prepararon en dos formas. Para medir el desplazamiento de la señal del cloroformo se mezclaron los volúmenes apropiados de amina y cloroformo que contenía 0.5% de tms. Para determinar la posición del monómero las soluciones se prepararon pesando exactamente las cantidades necesarias de aminas y de CCl_4 que contenía 0.5% de tms. De aquí se determinó la fracción molar.

Los espectros se determinaron en un espectrómetro varían A-60 a la temperatura usual del aparato (40°). Las aminas utilizadas se purificaron cuidadosamente por destilación y en todos los casos sus constantes físicas coincidieron con las descritas en la literatura.

Los espectros se determinaron con soluciones recientes hechas con muestras recién destiladas utilizando cloroformo o tetracloruro de carbono de pureza espectroscópica.

SUMMARY

The association through hydrogen bonding of aliphatic, aromatic and alicyclic amines was determined in the nmr. The position of the non-bonded NH was obtained by extrapolation to infinite dilution in CCl_4 .

BIBLIOGRAFIA

1. J. A. Pople, W. G. Schneider y H. J. Bernstein, High resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw Hill Book Co., 1959, New York
2. B. G. Somers y H. S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3065 (1963).
3. E. D. Becker. *Spectrochimica Acta* **17**, 436 (1961).
4. R. Mathur, E. D. Becker, R. B. Bradley y N. C. Li, *J. Phys. Chem.* **67**, 2190 (1963).
5. N. Fuson, M. L. Josien, R. L. Powell y E. Utterback, *J. Chem. Phys.*, **20**, 145 (1952).
6. L. J. Bellamy y R. L. Williams. *Spectrochimica Acta*, **9**, 341 (1957).
7. W. B. Smith, *J. Org. Chem.*, **27**, 4641 (1962).
8. B. D. N. Rao, P. Venkateswarlu, A. S. Murthy y C. N. R. Rao, *Can. J. Chem.*, **40**, 963 (1962).
9. V. C. Farmer y R. H. Thomson, *Spectrochimica Acta*, **16**, 559 (1960).
10. A. . Moritz, *Spectrochimica Acta*, **16**, 1176 (1960).
11. J. Feeney y L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc.*, 1123 (1962).
12. J. L. Mateos, E. Díaz y R. Cetina. Este Boletín, XIV, 61 (1962).
13. P. J. Berkeley Jr. y M. W. Hanna, *J. Phys. Chem.*, **67**, 846 (1963).