

Bol. inst. quim. univ. nal. autón. Méx., XVII, págs. 189-201 (1965).

DESPLAZAMIENTO QUIMICO DE LA BANDA DE PROTONES UNIDOS A NITROGENO EN LOS ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR. III. EQUILIBRIO MONOMERO-DIMERO*

J. L. Mateos, R. Cetina y O. Chao.

Contribución No. 208 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido, octubre 14, 1965.

Recientemente se publicó un estudio de rmn en el que se reporta la posición de N-H monómero en distintos tipos de aminas (1). Como continuación de estos trabajos era interesante conocer el desplazamiento químico del monómero y del dímero y calcular el equilibrio que se establece entre estas dos especies (2).

N-H asociado como dímero.

Para determinar la posición donde se localiza la señal del protón unido a nitrógeno cuando las aminas se encuentran como dímeros se determinaron los espectros de distintas aminas utilizando piridina como disolvente. Las aminas puras están asociadas consigo mismas a través de puentes de hidrógeno $-NH \cdots NH-$. Cuando se diluyen con una base como piridina, la asociación amina-amina disminuye a expensas de la asociación amina-piridina y mientras más diluida está la amina, menor será la oportunidad de asociación ami-

* Parte II, este *Boletín*, XVI, 30 (1964).

na-amina y mayor la asociación amina-piridina. Si se traza una gráfica de la posición de la señal contra la concentración, se puede extrapolar a dilución infinita, y se obtiene la posición teórica de la señal de una molécula de amina asociada con una de piridina.

La señal de una referencia interna como el tms se desplaza hacia campo mayor cuando se determina en presencia de un disolvente aromático por la protección que éste ejerce. Ya que la piridina produce este efecto, para determinar la posición teórica de la banda de tms, se utilizó la corrección experimental de Mathur (3), que consiste en poner un capilar con ciclohexano como referencia externa. Se mide el desplazamiento de la banda de tms y se aplica la fórmula

$$\nu \text{ tms (corr)} = \nu \text{ tms (obs)} + \frac{2\pi}{3} (\chi_0 - \chi) \cdot 60 \cdot 10^6$$

$$\Omega = \nu \text{ tms (corr)} - \nu \text{ tms (obs)}$$

en la que ν es la frecuencia en cps, χ es la susceptibilidad magnética por volumen y χ_0 la susceptibilidad de la solución en que la concentración de piridina es cero.

La susceptibilidad de cada compuesto estudiado se obtuvo utilizando las constantes de Pascal, que dan las contribuciones atómicas a la susceptibilidad diamagnética molar. La susceptibilidad diamagnética molar, dividida entre el peso molecular y multiplicada por la densidad, da la susceptibilidad diamagnética de volumen, que en todos los casos corresponde bien con los datos reportados en la literatura (4).

La susceptibilidad de volumen para cada una de las soluciones usadas fue calculada suponiendo que las susceptibilidades diamagnéticas de volumen son aditivas y utilizando la siguiente ecuación: $\chi_v \text{ (mezcla)} = \phi_1 \chi_{v1} + \phi_2 \chi_{v2}$ en que ϕ_1 y ϕ_2 son las fracciones de volumen de los componentes 1 y 2 y χ_{v1} y χ_{v2} , las susceptibilidades diamagnéticas de volumen de los componentes 1 y 2, respectivamente. Una vez encontrada la posición corregida del tetrametil silano, se calcula el desplazamiento de esta señal respecto al ciclohexano utilizado como referencia externa. Experimentalmente se en-

contró que entre el tms y el ciclohexano hay una separación de 69.5 cps cuando no existe influencia del disolvente.

Si a la posición corregida del tms restamos estos 69.5 cps obtenemos $\Delta\nu_{\text{tms}}$ o sea el desplazamiento de la señal del tms a campo mayor. El valor $\Delta\nu_{\text{tms}}$ hay que restarlo a la posición observada del N-H y en esta forma tener la posición corregida de este protón libre de la influencia del disolvente aromático. Siguiendo este método, se obtiene la posición de NH corregido para las distintas concentraciones (Tabla I). Si estos valores se trazan contra la fracción de mol de amina, se obtienen curvas como la que aparece en la fig. 1 para el caso de la piperidina.

Al extrapolar en las gráficas obtenidas la señal de N-H a dilu-

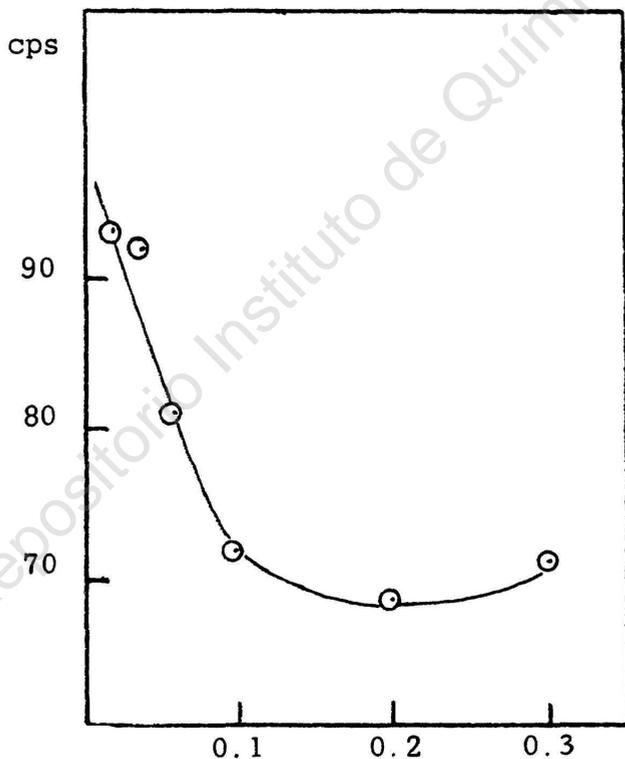


Fig. 1

ción infinita, se obtiene la posición de N-H dímico expresada en cps.

De la pendiente de esta curva en la parte cercana a dilución infinita se obtiene la constante de equilibrio monómero-dímico por medio de la ecuación de Shoolery (5) $\left(\frac{\partial \delta}{\partial x}\right)_{x=0} = 2K\Delta_b$ en que Δ_b es el desplazamiento observado experimentalmente entre monó-

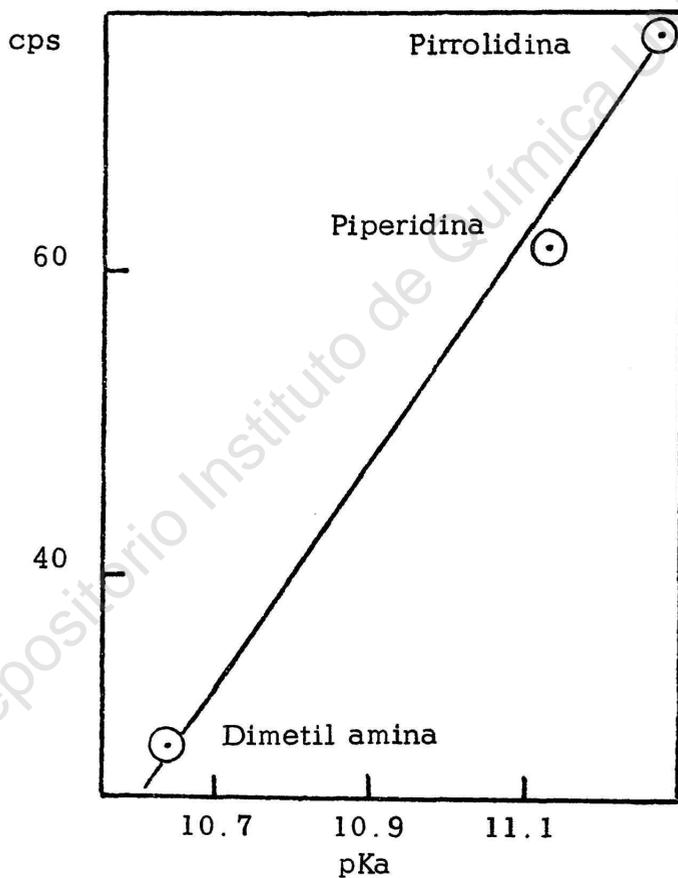


Fig. 2

TABLA I

Corrección por susceptibilidad en el sistema piperidina-piridina.

<i>X mol.</i> piperi- dina	χ	Ω	$\Delta\nu$ tms =				
			ν tms obs.	ν tms. cor.	ν tms - 69.5	ν NH obs.	ν NH cor.
0.021731	0.6117	-3.39	117.2	113.81	44.31	137.5	93.19
0.043449	0.6125	-3.29	116.2	112.91	43.41	135.5	92.09
0.064029	0.6132	-3.20	115.3	112.10	42.60	123.7	81.10
0.082694	0.6137	-3.14	114.6	111.46	46.96	116.5	70.54
0.1008	0.6131	-3.22	113.8	110.58	41.08	113.0	71.92
0.3104	0.6122	-3.33	104.8	101.47	31.97	103.0	71.03

TABLA II

Constantes utilizadas en el cálculo de susceptibilidades y constante de equilibrio.

<i>Amina</i>	<i>K</i>	pk_{α}	δ_{mon}	δ_{atm}	<i>d</i>	<i>P. M.</i>	χ^e
Etilén diamina	6.65	9.98	52.7	73.6	0.900	60.1	0.698
Dimetil amina	4.23	10.64	28.6	51.9	0.680	45.08	0.574
Piperidina	3.88	11.13	61.8	99.8	0.860	85.15	0.638
Pirrolidina	1.04	11.27	76.2	124.2	0.852	71.11	0.658
m-Cloro anilina	0.51	3.32	216.7	317.7	1.216	127.57	0.741
Piridina					0.983		0.611

Constantes de Pascal utilizadas ($\times 10^6$).

Cl aromático	-17.2
Benceno	- 1.4
Piridina	+ 0.5
Piperidina	+ 3.6
N (en la cadena)	- 5.55
N (en el ciclo)	- 4.61
Hidrógeno	- 2.93
Carbono	- 6.00

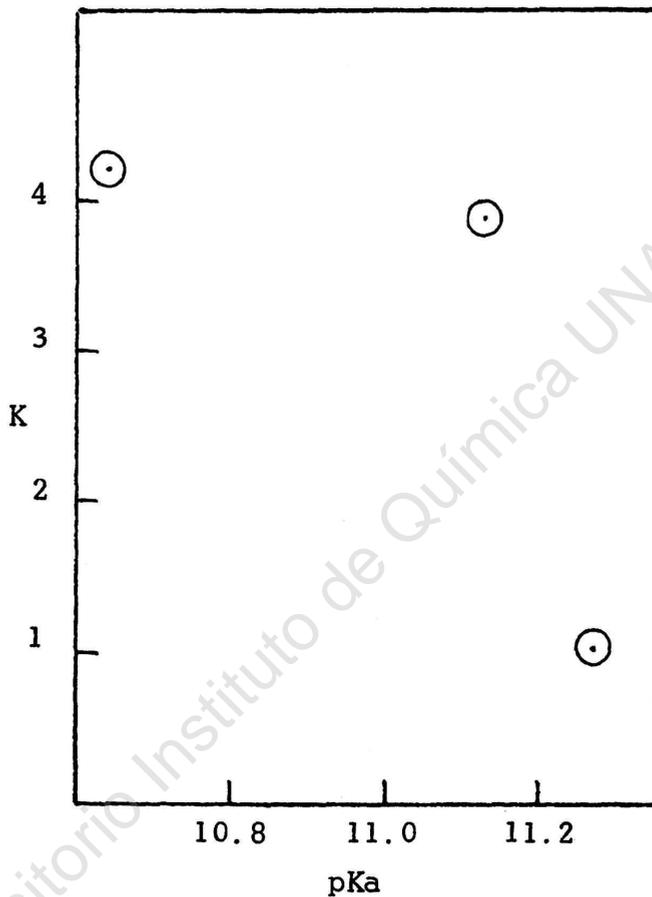
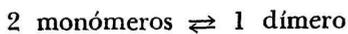


Fig. 3

mero y dímero, ya que el equilibrio existente en las aminas puras está dado por



$$K = \frac{[\text{dímero}]}{[\text{monómero}]^2}$$

y por lo tanto la asociación va a estar en relación directa al valor de K . Las constantes de equilibrio obtenidas muestran el siguiente orden: etilendiamina > dimetilamina > piperidina > pirrolidina > m-cloroanilina. (Tabla II). Este orden no está totalmente de acuerdo con la basicidad de las aminas, por lo que deben existir otros factores que influyen en el valor de K , además de la basicidad.

La posición de N-H monómero está de acuerdo con la fuerza básica de aminas del mismo tipo, p. ej. en las 3 aminas secundarias hay una relación lineal entre pK_a y δ mon (fig. 2) que no se encuentra al trazar los valores de pK_a contra K (fig. 3) de estas aminas.

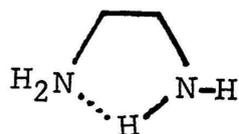
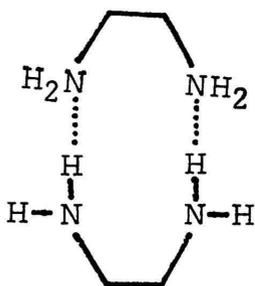
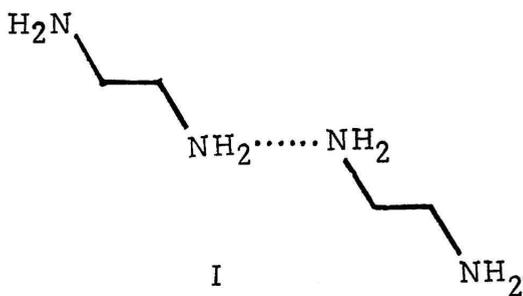
Ya que existe una relación lineal entre δ monómero y pK_a para un mismo tipo de aminas y no existe esta relación para K , debemos buscar en el dímero la causa de esta discrepancia. Creemos que la estabilidad del dímero está condicionada por su basicidad, por las interacciones entre átomos no unidos que en él se originen y por la restricción de movimientos tanto vibracionales como rotacionales en el mismo.

Es probable que la etilendiamina se asocie utilizando ambos grupos amino y ofreciendo tres posibilidades de las cuales dos son cíclicas y una acíclica con las siguientes estructuras:

Las tres estructuras son probables aunque la estructura abierta I es más lógica ya que hay una menor restricción en los movimientos rotacionales en comparación con las estructuras cíclicas. En la estructura II se originan interacciones estéricas entre átomos de hidrógeno no unidos que aumentan en varias Kcal/mol la inestabilidad del dímero.

El dímero interno III debería mostrar una K muy pequeña, lo cual está en contra del valor observado; el punto de ebullición (117°) indica también una asociación intermolecular, lo mismo que la constante de equilibrio K . Para poder formarse este dímero interno, se requiere una estructura cis para la molécula y por medio de espectroscopía en el infrarrojo (6) y rayos X (7), se ha encontrado que es el confórmero con mayor contenido de energía. La estructura lineal I para el dímero, puede originarse a partir de la forma trans o de una forma alternada que espectroscópicamente es la más probable.

La dimetil amina es una base fuerte y tiene una $K = 4.23$, lo

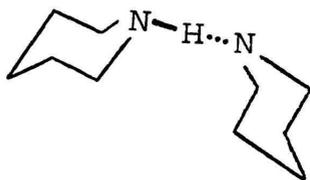


cual indica una mayor asociación en comparación con las aminas alicíclicas. En este caso sólo hay un arreglo posible para el dímero que tiene libre rotación y no hay interacciones importantes.

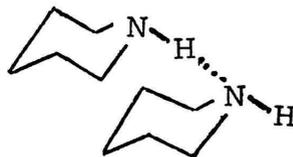
En cambio en el dímero de una amina alicíclica como la piperidina o la pirrolidina, sólo ciertos arreglos tienen una conformación apropiada. Por ejemplo, IV es probable pero V no, ya que las interacciones entre los ciclos disminuye la estabilidad del dímero.

Estos factores se reflejan en el valor de la constante de equilibrio. La *m*-cloroanilina se asocia más débilmente que las anteriores debido a su menor basicidad, lo cual está de acuerdo con los estudios similares realizados en el infrarrojo (8).

Siguiendo el método descrito antes y con datos reportados anteriormente respecto al desplazamiento de la señal del protón del



IV



V

cloroformo en presencia de aminas (1), se calculó la constante de equilibrio amina-cloroformo, encontrándose los siguientes valores: etilendiamina-cloroformo, 2.4; pirrolidina-cloroformo, 1.14; piperidina-cloroformo, 1.13 y meta cloroanilina-cloroformo, 0.05. Nuevamente se observa que a mayor basicidad de la amina corresponde mayor asociación. Whetsel (9) estudió recientemente en el IR el equilibrio de aminas-cloroformo y reporta $K = 1.1$ para ciclohexilamina- CHCl_3 y $K = 0.5$ para el sistema anilina- CHCl_3 .

Nuestros datos, obtenidos por rnmn concuerdan bien con estos resultados: El valor de K para ciclohexilamina es comparable al de K de piperidina y pirrolidina y teniendo en cuenta que la *m*-cloroanilina ($\text{pka} = 3.32$) es una base 20 veces más débil que la anilina ($\text{pka} = 4.6$), es explicable que su K sea 10 veces menor.

Estabilidad relativa de mezclas equimoleculares amina-piridina.

La estabilidad relativa de la asociación entre aminas y piridina puede obtenerse si una mezcla equimolecular de estos dos compuestos se diluye progresivamente con un disolvente inerte como el CCl_4 . En todos los casos se observa que al diluir la mezcla equimolecular, la señal de N-H se desplaza hacia campo mayor, lo cual debe de esperarse si disminuye la asociación.

De la fig. 4 se ve cual debería ser la posición de la señal para N-H monómero, cuando la fracción de mol fuera casi 0.

Para obtener una relación de la estabilidad de la asociación

CPS

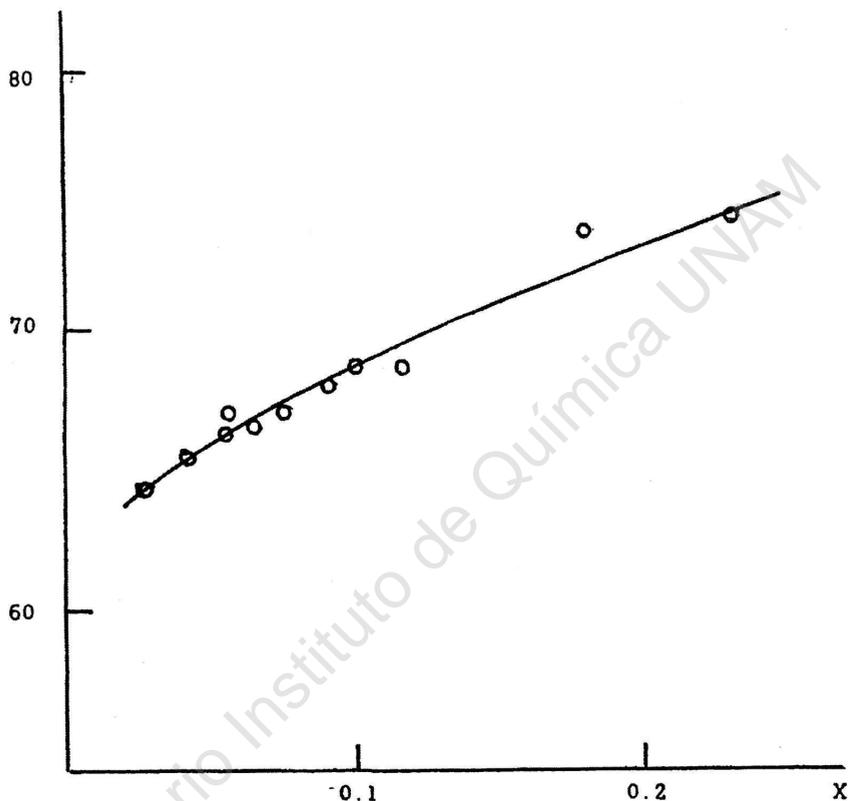


Fig. 4. Efecto de la dilución en la posición de la señal del NH de una mezcla equimolecular piridina-piperidina.

monómero-dímero se calculó el % de asociación a distintas fracciones de mol para cada una de las aminas. (Tabla III, fig. 5). El orden de estabilidad es el mismo que se encuentra a través de sus constantes de equilibrio lo cual da más fuerza al argumento anterior en que indicamos que K está condicionada por dos factores: la basicidad de la amina y la estabilidad relativa de su dímero.

TABLA III

*Mezclas equimoleculares amina-piridina.**0.1 de fracción de mol (X)*

<i>Amina</i>	$\delta_{c,p}$	Δ_D	$X_c = \frac{\delta - \delta_m}{\Delta_D} X_p$	$\% = \frac{X_c}{0.1} 100$
Pirrolidina	77.4	48	.0025	2.5
Piperidina	68.4	40	.0165	16.5
m-Cl anilina	233.2	167.2	.0098	9.8
Etilendiamina	58.4	20.9	.027	27
Dimetilamina	34.2	23.3	.024	24

0.2 de fracción de mol.

Pirrolidina	103.5	48	.1136	56.8
Piperidina	73.7	40	.0595	29.7
m-Cl anilina	248.2	167.2	.03122	15.6
Etilendiamina	64.1	20.9	.1090	54.5
Dimetilamina	37.3	23.3	.0746	37.3

0.15 de fracción de mol.

Pirrolidina	99	48	.07125	47.45
Piperidina	71.5	40	.03637	24.22
m-Cl anilina	239.8	167.2	.0207	13.78
Etilendiamina	61.5	20.0	.063	41.95
Dimetilamina	35.5	23.3	.044	29.60

0.05 de fracción de mol.

Pirrolidina	76.3	48	0.0001	0.2
Piperidina	65.9	40	0.00051	1.2
m-Cl anilina	225.3	167.2	0.00257	5.4
Etilendiamina	55	20.9	0.0055	11.00
Dimetilamina	31.2	23.3	0.00555	11.1

 X_c = Fracción molar de amina asociada. X_p = Fracción molar de amina.

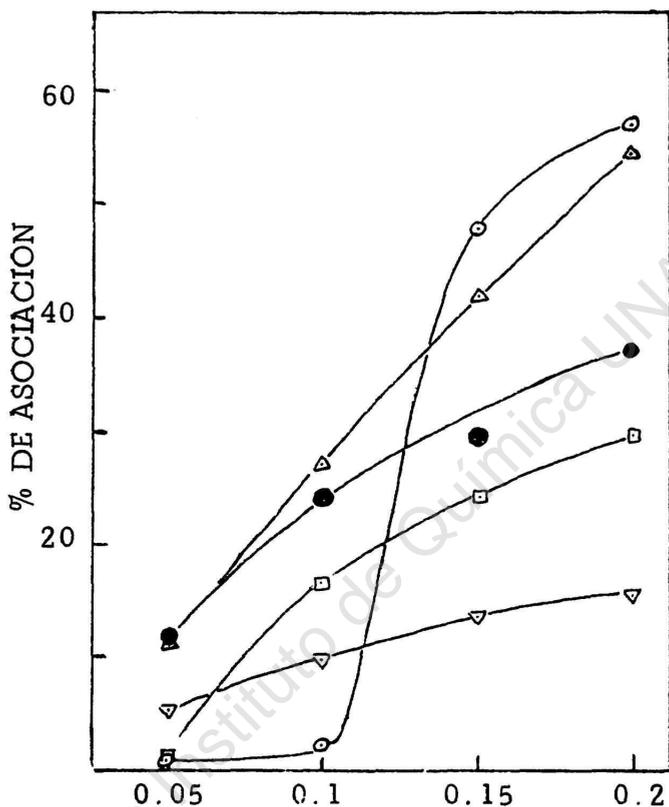


Fig. 5. ○ Pirrolidina, △ Etilendiamina, ● Dimetilamina, ◻ Piperidina, ▽ m-cloroanilina.

ABSTRACT

The positions of the N-H proton NMR absorption of several acyclic and cyclic amines have been determined at various concentration levels in pyridine solution. From such data, it has been demonstrated, the equilibrium constant for monomer \rightleftharpoons dimer association can be calculated. The chemical shift of the N-H proton in the monomers appears to correlate well with the basicity of the corresponding amine,

but $K_{\text{assoc'n}}$ bears no direct relationship to basicity. However, it has been shown that the chemical shift of the proton of chloroform measured in the presence of an amine displays a linear correlation with the amine basicity.

BIBLIOGRAFIA

1. J. L. Mateos, A. Rodríguez y R. Cetina, este Boletín XVI, 30 (1964).
2. J. L. Mateos, R. Cetina y O. Chao, *Brit. Chem. Comm.* (1965).
3. R. Mathur, E. D. Becker, R. B. Bradley y N. C. Li, *J. Phys. Chem.* **67**, 2190 (1963).
4. J. A. Pople, H. J. Bernstein y W. G. Schneider, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw Hill Book Co. Inc., 1959, p. 81.
5. C. M. Huggins, G. C. Pimentel y J. N. Shoolery, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1311 (1956).
6. A. Sabatini y S. Califano, *Spectrochimica Acta* **16**, 677 (1960).
7. S. I. Mizushima "Structure of Molecules and internal rotation. Academic Press Publishers, 1954.
8. N. Fuson, M. L. Josien, R. L. Powell y E. Utterbach, *J. Chem. Phys.*, **20**, 145 (1952).
9. K. B. Whetsel y J. H. Lady, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1596 (1965).