

## Enseñanza de la Química

### CARACTERIZACIÓN DE BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE 2-AMINOFENOL, USANDO RMN 1D Y 2D

Sergio Zamorano<sup>\*a</sup>, Juan Camus<sup>a</sup>, Andrea Orellana<sup>a</sup>, Maribel Osorio<sup>a</sup>

#### RESUMEN

En este trabajo se presenta el resultado de la síntesis de una base de Schiff a partir del 2-aminofenol con benzaldehído y se caracteriza el producto, usando el microanálisis, la espectroscopía infrarroja, la espectroscopía de RMN de  $H^1$  y  $C^{13}$  y la RMN en dos dimensiones (COSY y HMBC), para determinar su estructura.

**Palabras clave:** Bases de Schiff, espectroscopía RMN 1D y 2D

### CARACTERIZATION OF SHIFF BASES DERIVATED FROM 2-AMINOPHENOL, USING RMN 1D AND 2D

#### ABSTRACT

In this work the result of the synthesis of a base of Schiff is presented, starting from the 2-aminophenol with benzaldehyde and the product is characterized, using the microanalysis, the infrared spectroscopy, the spectroscopy of RMN of  $H^1$  and  $C^{13}$  and the RMN in two dimensions (COSY and HMBC), to determine its structure.

**Key words:** Shiff Bases, RMN 1D and 2D spectroscopy

#### INTRODUCCIÓN

Las técnicas más importantes utilizadas para investigar la estructura de las moléculas actualmente son la RMN y la Difracción de Rayos X, utilizando principalmente monocristales<sup>1</sup>. La RMN se puede aplicar no sólo para determinar la estructura de moléculas simples y complejas como las proteínas<sup>2</sup>, sino también para verificar el grado de pureza de drogas y fármacos, control de calidad de productos químicos, análisis de polímeros, etc.<sup>3,4</sup>.

La utilización de la RMN bidimensional ha alcanzado últimamente una gran importancia para investigar sistemas homonucleares y heteronucleares; los primeros permiten determinar cuáles núcleos se encuentran acoplados entre sí, lo que hace posible determinar el número y tipo de protones que se encuentran a dos o tres enlaces de distancia<sup>5</sup>.

Por ejemplo, el COSY nos indica la correlación entre dos protones que se encuentran acoplados escalarmente entre ellos; como resultado de esta correlación se obtiene un diagrama de contorno, donde las señales que se localizan fuera de la diagonal son las más importantes, porque las coordenadas de ellas son los desplazamientos químicos de los protones que se encuentran acoplados escalarmente a dos o tres enlaces de distancia. Otro experimento RMN interesante es el NOESY, que muestra el llamado “efecto nuclear Overhauser” entre dos protones; este efecto se observa cuando los núcleos se encuentran próximos (a menos de 5 Angstroms de distancia); en este caso se generan señales fuera de la diagonal cuya integral en tres dimensiones es proporcional a la distancia entre núcleos<sup>5,6</sup>.

---

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Playa Ancha, Carvallo N°270, Playa Ancha, Valparaíso, Chile.  
szamoran@upla.cl

En cambio, los experimentos heteronucleares permiten correlacionar núcleos distintos; por ejemplo el  $H^1$  y el  $C^{13}$ . Entre estos experimentos el HMBC permite detectar al núcleo más sensible y muestra la correlación a dos o tres enlaces de distancia entre núcleos distintos, es decir, permite conocer las conectividades entre el  $H^1$  y  $C^{13}$  en un rango más amplio (hasta tres enlaces de distancia)<sup>5,6</sup>.

El objetivo de este trabajo es entregar las herramientas básicas de investigación en el campo de la RMN bidimensional a estudiantes que se inician en el campo de la síntesis orgánica y especialmente con el objeto de preparar ligandos para síntesis de compuestos de coordinación<sup>7</sup>.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales y métodos

#### Síntesis de la 2-aminofenol con benzaldehído

En un vaso de precipitado de 100 ml se disolvieron 0,5 gramos de 2-aminofenol (Aldrich) en 20 ml de metanol absoluto; se agregaron 0,45 gramos de sulfato de magnesio (Fluka), para eliminar el agua producida en la reacción y 0,465 gramos de benzaldehído (Merck). Se agitó durante 1 hora; se dejó reposar 1 día, bajo refrigeración y luego se mantuvo en el congelador durante 2 semanas a  $-5^{\circ}C$ . Se obtuvo 430 mg de cristales de color café oscuro que pudieron ser separados de la solución. El rendimiento de la reacción fue de 47,6%.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis químico elemental se obtuvieron usando un equipo Fison EA-1108 (CHNS-O): El % de carbono, teórico/experimental 79,2/79,0; el % de hidrógeno 5,6/6,5; y el % de nitrógeno 7,1/7,2%.

Las bandas más importantes del espectro IR para la amina (2-aminofenol), son las señales del grupo amino: dos picos anchos correspondientes a la vibración  $\nu_{N-H}$  que se presenta entre  $3304,6-3375,5\text{ cm}^{-1}$ ; también se observa la señal del anillo aromático a los  $742,5\text{ cm}^{-1}$  y una banda ancha a los  $3051,8\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración del OH. El espectro IR para el benzaldehído presenta dos picos bastante agudos, pero débiles en el intervalo  $2737,8-2819,8\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las señales C-H del aldehído; además, se observan una banda a los  $1701,2\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $C=O$ ; la absorción aromática para el  $\nu_{C-H}$ , a los  $3063\text{ cm}^{-1}$  y la señal del anillo aromático  $\delta_{C-H}$  a los  $745,9\text{ cm}^{-1}$ . El espectro IR de la base de Schiff (BS-BZ) muestra una nueva banda a los  $1625,1\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de  $\nu_{C=N}$ , lo cual comprueba la formación del enlace imínico<sup>7,8</sup>.

El espectro de RMN  $H^1$ , de la amina presenta una señal a los 3,6 ppm correspondiente a la vibración N-H; también se observa una señal a los 4,8 ppm correspondiente a la vibración OH. Los protones del anillo aromático C-H absorben a campo bajo en el intervalo 6,8-6,9 ppm. En el espectro de RMN  $H^1$  del benzaldehído se observa un singulete a campo muy bajo, a los 9,6 ppm, correspondiente a la vibración C-H del aldehído. Las señales del anillo aromático se encuentran en el intervalo de 7,5-7,8 ppm.

En el espectro RMN  $H^1$  de la base de Schiff (BS-BZ) a campo bajo (8,7 ppm) aparece un singulete característico del protón imínico del  $-N=CH-$  correspondiente a la formación de la base de Schiff. Se identificaron los 11 átomos de hidrógeno, (asignados como a-k, en la figura 2) que presenta la molécula y que aparecen en el intervalo de 6,8-7,3 ppm.

El espectro de RMN  $C^{13}$ , de la amina presenta a campo bajo la señal del carbono unido al grupo hidroxilo a los 145,8 ppm. En cambio, la señal del carbono unido al grupo amino

aparece a los 137,8 ppm. Los carbonos aromáticos presentan los siguientes desplazamientos químicos:  $\delta$  (ppm) 114,5; 116,5; 119,5; 114,4. En el espectro de RMN  $C^{13}$  del benzaldehído se observa a campo bajo el carbono del grupo aldehído que aparece a los 192 ppm. La señal del enlace C-C se observa ligeramente a campo bajo apareciendo a los 136,9 ppm. Los carbonos aromáticos presentan los siguientes desplazamientos químicos  $\delta$  (ppm): 129,8; 129,2; 134,2; 129,2; 129,8

En el espectro de RMN  $C^{13}$ , de la base de Schiff (Bs-Bz) se observa a campo bajo una señal a los 157,2 ppm, asignada al carbón imínico. La señal C-OH tiene un leve desplazamiento hasta 152,4 ppm. Los carbonos aromáticos presentan los siguientes desplazamientos  $\delta$  (ppm): 115,1; 128,9; 120,4; 115,9; 128,9\* (carbono 9 y 9'); 129,0\*\* (carbono 10 y 10'); 131,7. Los carbonos cuaternarios C-C aparecen a los 135,9; C-N a los 135,6 y C-OH a los 152,4 ppm.

En resumen, los espectros RMN correspondientes a la base de Schiff (BS-BZ) de fórmula  $C_{13}H_{11}NO$ , permitieron asignar los núcleos de hidrógeno y carbono-13 y encontrar sus correlaciones en la estructura. El análisis del espectro de RMN  $H^1$  se inició observando cada señal; se extrajo información básica como el corrimiento químico de los picos ( $\delta$ ), el tipo de pico (doblete, triplete, o multiplete) y la relación de intensidades de los picos. En el espectro se identificaron los 11 hidrógenos que presenta el compuesto, en el intervalo 6,8-7,3 ppm, se observan las señales correspondientes a los hidrógenos de los anillos aromáticos y a campo bajo a los 8,7 ppm se observa una señal correspondiente al protón imino.

Los espectros RMN  $C^{13}$  y DEPT 135 permiten identificar los carbonos cuaternarios: 3 señales ubicadas en los desplazamientos químicos  $\delta = 152,4; 135,9$  y  $135,6$  ppm. La señal de 157,2 ppm es característica del carbono imínico  $-N=CH-$  reafirmando la formación de la base de Schiff. Las otras 5 señales corresponden a carbonos aromáticos, que presentan los siguientes desplazamientos químicos: 115,9; 120,1; 128,9; 115,0; 131,7 ppm (figura 1).

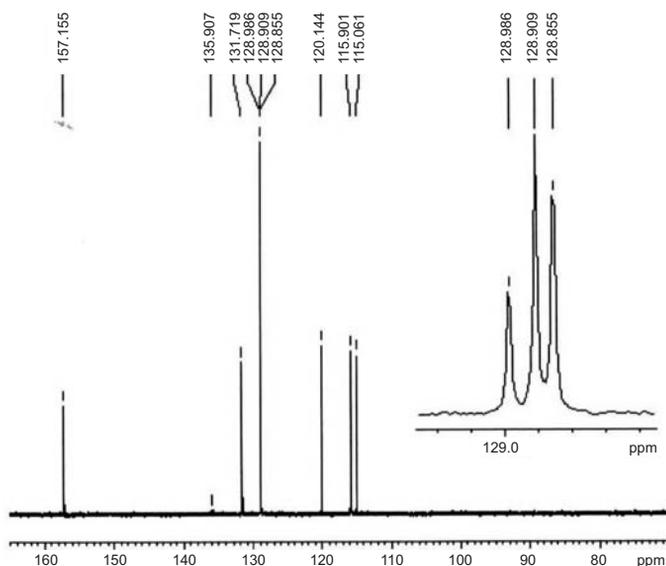
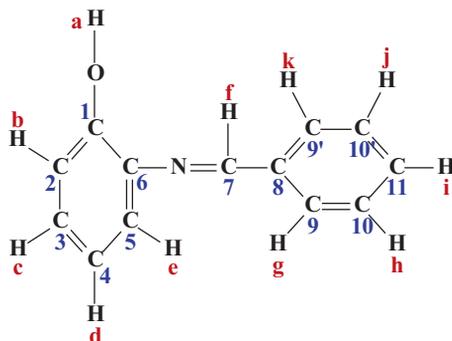


Figura 1. Espectro DEPT 135 del BS-BZ

En el modelo bidimensional propuesto (figura 2) los carbonos se marcaron en forma correlativa del 1 al 11

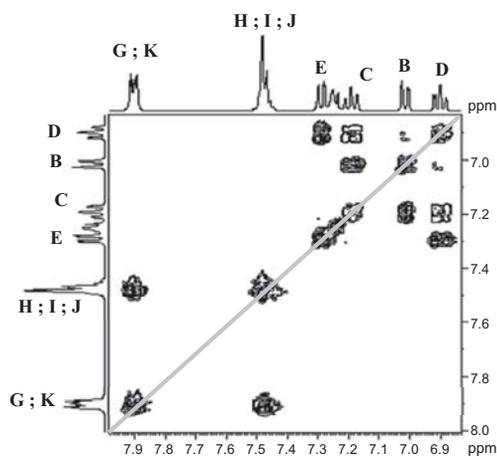


**Figura 2.** Modelo bidimensional de la base de Schiff de tipo BS-BZ ( $C_{13}H_{11}NO$ )

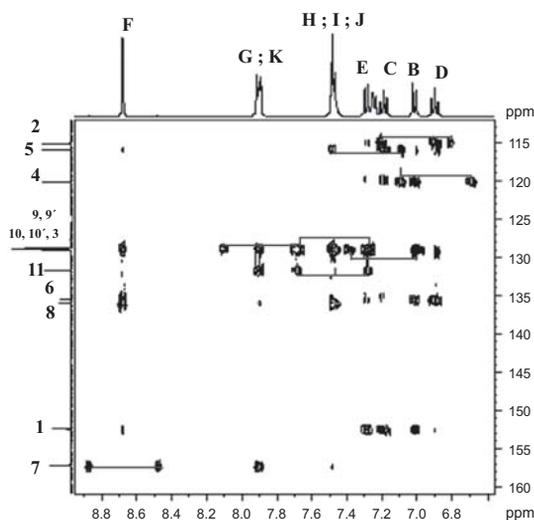
Para verificar el modelo estructural propuesto se utilizaron los espectros bidimensionales COSYHH (figura 3) y HMBC (figura 4).

El espectro bidimensional COSY HH del BS-BZ muestra las 11 señales correspondientes a los 11 protones de la molécula, a lo largo de la diagonal. Los picos de intersección permiten observar cuáles protones están acoplados; estos picos aparecen en posiciones simétricas respecto de la diagonal y son 10 en total, correspondientes a los dos anillos aromáticos.

El espectro bidimensional HMBC muestra las conectividades entre el  $H^1$  y el  $C^{13}$ . Los carbonos cuaternarios presentan una o varias señales, pero no se observa acoplamiento, debido a que la interacción C-H no es directa, sino que el carbono interacciona con un protón que se encuentra a dos o tres enlaces de distancia. Este espectro proporciona información sobre los carbonos acoplados y no acoplados y además, sobre la conectividad de ellos, con los hidrógenos unidos a través de uno, dos o tres enlaces.



**Figura 3.** Espectro bidimensional COSYHH de BS-BZ



**Figura 4.** Espectro bidimensional HMBC de Bs-BZ

La interpretación de los espectros RMN bidimensional y HMBC de interacción C - H, a través de 2 o 3 enlaces, para la base de Schiff BS-BZ, considerando la asignación de los núcleos de hidrógeno de la figura 2, es la siguiente:

El carbono N°1 (152,4 ppm) no tiene hidrógeno directamente; interacciona con el hidrógeno b (7,2 ppm) a través de dos enlaces y con el hidrógeno c (7,1 ppm) a través de tres enlaces.

El carbono N°2 (115,1 ppm) tiene el hidrógeno b directamente (7,2 ppm); interacciona con el hidrógeno c (7,1 ppm) a través de dos enlaces y con el hidrógeno d (7,2 ppm) a través de tres enlaces.

El carbono N°3 (128,9 ppm) tiene el hidrógeno c directamente (7,1 ppm); interacciona con el hidrógeno b (7,2 ppm) a través de dos enlaces y con el d (7,2 ppm) a través de dos enlaces y con el e (7,2 ppm) a través de tres enlaces.

El carbono N°4 (120,1 ppm) tiene el hidrógeno d directamente (7,2 ppm); interacciona con el hidrógeno c (7,1 ppm) a través de dos enlaces y con el hidrógeno e (7,2 ppm) a través de dos enlaces y con el b (7,2 ppm) a través de tres enlaces.

El carbono N°5 (115,9 ppm) tiene el hidrógeno e directamente (7,2 ppm); interacciona con el hidrógeno c (7,1 ppm) a través de tres enlaces y con el hidrógeno d (7,2 ppm) a través de dos enlaces.

El carbono N°6 (135,6 ppm) no tiene el hidrógeno directamente; interacciona con el hidrógeno e (7,2 ppm) a través de dos enlaces y con el hidrógeno d (7,2 ppm) a través de tres enlaces y con el f (8,7 ppm) a través de tres enlaces.

El carbono N°7 (157,2 ppm) tiene el hidrógeno f directamente (8,7 ppm); interacciona con el hidrógeno g (7,4 ppm) a través de tres enlaces y con el hidrógeno k (7,4 ppm) a través de tres enlaces.

El carbono N°8(135,9 ppm) no tiene el hidrógeno directamente; interacciona con el hidrógeno f (8,7 ppm) a través de dos enlaces y con el hidrógeno g (7,4 ppm) a través de dos enlaces, con el k (7,4 ppm) a través de dos enlaces, con el h (7,3 ppm) a través de tres enlaces y con el j (7,3 ppm) a través de tres enlaces.

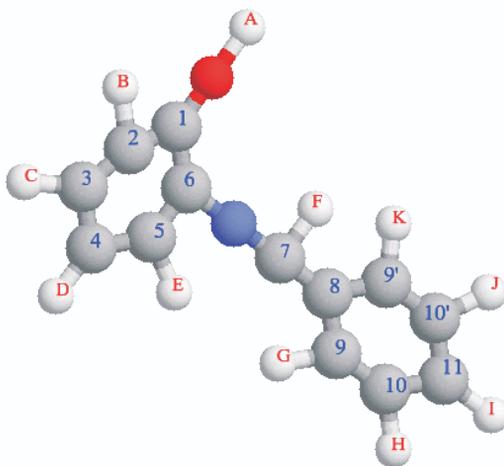
El carbono N°9 y su equivalente 9\* (128,9 ppm) tiene el hidrógeno g directamente (7,4 ppm) y k (7,4 ppm) interacciona con el hidrógeno h (7,3 ppm) a través de dos enlaces y con el hidrógeno j (7,3 ppm) a través de dos enlaces, con el f (8,7 ppm) a través de tres enlaces y con el i (7,2 ppm) a través de tres enlaces.

El carbono N°10(129,0 ppm) y su equivalente 10\*, tiene el hidrógeno h directamente (7,3 ppm); interacciona con el hidrógeno i (7,2 ppm) a través de dos enlaces, con el hidrógeno k (7,4 ppm) a través de dos enlaces y con el g (7,4 ppm) a través de dos enlaces.

El carbono N°11(131,7 ppm) tiene el hidrógeno i directamente (7,2 ppm); interacciona con el hidrógeno h (7,1 ppm) a través de dos enlaces, con el hidrógeno j (7,3 ppm) a través de dos enlaces, con el k (7,4 ppm) a través de dos enlaces y con el g (7,4 ppm) a través de dos enlaces.

### CONCLUSIONES

Se sintetizó una nueva base de Schiff y se caracterizó el compuesto integrando varias técnicas de investigación, como el microanálisis, espectroscopía IR, la RMN de  $H^1$  y de  $C^{13}$  y para determinar la estructura propuesta se utilizaron los espectros DEPT, HMBC y COSY que permite, en ambiente magnético de los sistemas de spin, proponer la posible estructura tridimensional de la molécula (figura 5).



**Figura 5.** Modelo final de la estructura tridimensional de la base de Schiff BS-BZ

### BIBLIOGRAFÍA

1. J. R. Dyer. "Aplicaciones de espectroscopía de absorción en compuestos orgánicos". Editorial Prentice/Hall-Internacional. España.
2. J. Del Río. Determinación de la estructura de proteínas por RMN. Mensaje Bioquímico. Vol 2003 en <http://bq.unam.mx/mensajebioquimico>.
3. A.E. Derome. The use of NMR Spectroscopy in the Structure determination of Natural Products: Two dimensional methods. *Nat Prod Rep* 1989; 6:111.
4. G.A. Morris. Modern NMR techniques for structure elucidation. *Magn Reson Chem* 1986; 24:371.
5. H. Friebolin. "Basic one-and two-dimensional NMR spectroscopy" Wiley-VCH, 1998.
6. H. Dudderck, W. Dietrich y G. Toth. "Elucidación Estructural por RMN" Ed. Springer. 3ra.ed 2000.
7. A. Orellana y M. Osorio. Seminario de tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Universidad de Playa Ancha; 2007. Valparaíso, Chile.
8. S. Prestsch. "Tablas para determinación estructural por métodos Espectroscópicos". 3ª edición, Ed. Springer-Verlog Ibérica, España.