

pueden ser encarados como sales internas p.e. en el glicocol o la taurina la banda característica N-H no aparece, no existe un doblete electrónico no compartido. En las sales alcalinas del glicocol o de la taurina por el contrario la constitución salina interna ha desaparecido, el nitrógeno tiene nuevamente un doblete electrónico no compartido y la banda característica N-H aparece en el espectro de absorción infrarrojo.

En lo referente a una solución acuosa del amoniaco se ha dudado largo tiempo entre las fórmulas NH_4 y $\text{NH}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$. Los resultados obtenidos del estudio del espectro infrarrojo de absorción permiten decidir la cuestión. Si las soluciones amoniacales estuviesen formadas exclusivamente por moléculas NH_4OH con nitrógeno tetracoordinado, la banda característica N-H no debía aparecer. Como por el contrario es sumamente intensa, es lógico suponer, que la mayoría de las moléculas existen bajo la forma $\text{NH}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$. Notemos en todo caso, que, si hay un equilibrio entre las formas $\text{NH}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ y NH_4OH la proporción de esta última debe ser muy débil.

Sin embargo debemos hacer una restricción sumamente importante. Los compuestos con nitrógenos tetracoordinado solamente en solución no presentan la banda característica N-H. Según los trabajos de Ananthakrishnan (3) se ha mostrado la presencia de la banda característica N-H para los compuestos con un nitrógeno tetracoordinado en estado sólido (pulverizado), pero desplazada hacia las bajas frecuencias (ejemplo del clorhidrato de amonio). Se ha ocupado de este problema también Dudley Williams (4).

Para explicar este fenómeno podemos admitir dos hipótesis: según la primera, el caso de la solución p.e. de NH_4Cl en agua es la excepción y la banda característica N-H está disimulada, siendo el normal el estado sólido.

Son partidarios de esta hipótesis M. Freymann (5) y Dudley Williams (4). Admiten que los hidrógenos p.e. de NH_4Cl entran en relación con moléculas de agua y vibran de esta manera entre el nitrógeno y el oxígeno de las moléculas de agua, por lo cual se disimula la banda característica N-H.

Por nuestra parte somos partidarios de la segunda hipótesis, según la cual el estado de solución es el normal y el estado sólido la excepción. No vemos por qué en caso de ser cierta la primera hipótesis, los hidrógenos del amoniaco, que presenta la banda característica N-H, no entran también en relación con los oxígenos de moléculas de agua. Nuestra hipótesis está basada sobre la teoría que el comportamiento óptico distinto entre compuestos disueltos con la función N-H en los cuales el nitrógeno es trivalente o tetracoordinado, tiene por causa la construcción especial distinta de los dos géneros de cuerpos. En los compuestos con nitrógeno trivalente el nitrógeno ocupa según Urbain (6) el vértice de una pirámide triangular, cuyos otros tres vértices están ocupados por tres átomos de hidrógeno, teniendo el nitrógeno mismo un doblete electrónico no compartido. A este estado corresponde la banda característica

N-H en el espectro infrarrojo de absorción. Pero en un compuesto con nitrógeno tetracoordinado éste está en el centro de un tetraedro cuyos vértices están ocupados por 4 átomos de hidrógeno. El nitrógeno no tiene ya el doblete electrónico no compartido y los ángulos de valencia son diferentes del caso de la pirámide triangular. A este estado corresponde una absorción infrarroja distinta, no aparece más la banda característica N-H. Este segundo estado es solamente posible en solución acuosa, cuando el anión cloro p.e. está completamente separado del catión NH_4 . Ahora en el estado cristalino, si los átomos de hidrógeno se dispusiesen regularmente hacia los 4 vértices de un tetraedro, se acercarían tanto a los cloros, ocupando lugares determinados en la red cristalina, que tendrían lugar la regeneración de HCl y por ende del NH_3 , si no adoptan una disposición stérica completamente distinta, siendo entonces probablemente los ángulos de valencia iguales a los del estado con nitrógeno trivalente, apareciendo así la banda característica N-H.

Ya hemos demostrado en el caso de la anilina (1) como representante de las aminas aromáticas, que el grupo NH_2 puede entrar en resonancia con el núcleo aromático, combinándose el doblete electrónico no compartido del nitrógeno con electrones del núcleo aromático, lo que nos lleva a fórmulas electrómeras con el N tetracoordinado. Substitución en posición orto prohíbe según Yeon Ta (7) o dificulta según Brown y Sherman Fried (8) la transformación en nitrógeno tetracoordinado, por motivos espaciales (efecto orto).

Además es posible la migración de un hidrógeno del grupo NH_2 hasta la posición orto o para del núcleo, lo que nos lleva a fórmulas protómeras. La electromería de las aminas aromáticas no sustituidas es la causa de un desplazamiento de 100 a 200 A° de la banda característica N-H en el espectro de absorción infrarroja, bajo la influencia de una componente electrómera del sistema de resonancia con nitrógeno tetracoordinado. Por alcoholación de la anilina este desplazamiento es más pronunciado y la intensidad de la banda N-H está disminuida, porque en este caso ni el estado electrómero con nitrógeno tetracoordinado, ni el estado protómero poseen la función N-H normal

ESQUEMA II

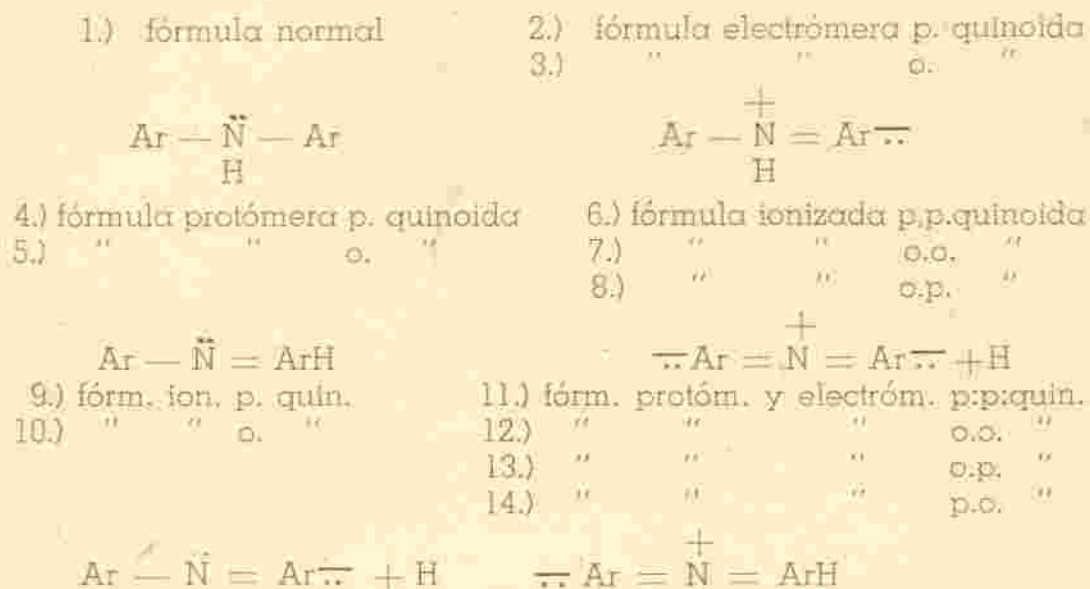


Nosotros mismos hemos estudiado el espectro infrarrojo de absorción de la difenilamina (9). La banda característica N-H estaba situada en este caso en los 10245 A° igualmente como en el caso de las aminas alifático-aromáticas (p.e. de la monometilanilina) desplazada hacia el espectro visible. En cambio hemos podido constatar una disminución notable de la intensidad de esta banda. Se explica esto, a que el sistema de dos núcleos aromáticos unidos a

un grupo imino admite un número de estados electrómeros y protómeros mayor comparado al número de posibilidades en el caso de las aminas alifático-aromáticas. Enumeramos en el esquema III todas las posibilidades y notamos que solamente las 5 primeras pueden corresponder también las aminas alifático-aromáticas, siendo las otras exclusivas para las diarilaminas.

En una diarilamina el doblete originalmente no compartido del nitrógeno puede entrar simultáneamente en relación con ambos núcleos aromáticos, el nitrógeno se convierte en tetracoordinado, no quedando sitio para el hidrógeno de continuar ligado al nitrógeno. Debe ionizarse o dar origen a una protomería, colocándose en posición orto o para de un núcleo. Hacemos notar, que en los casos, en que ambos núcleos son quinoidos, es posible que uno sea p. quinoido y el otro o. quinoido, aumentando así las posibilidades.

ESQUEMA III

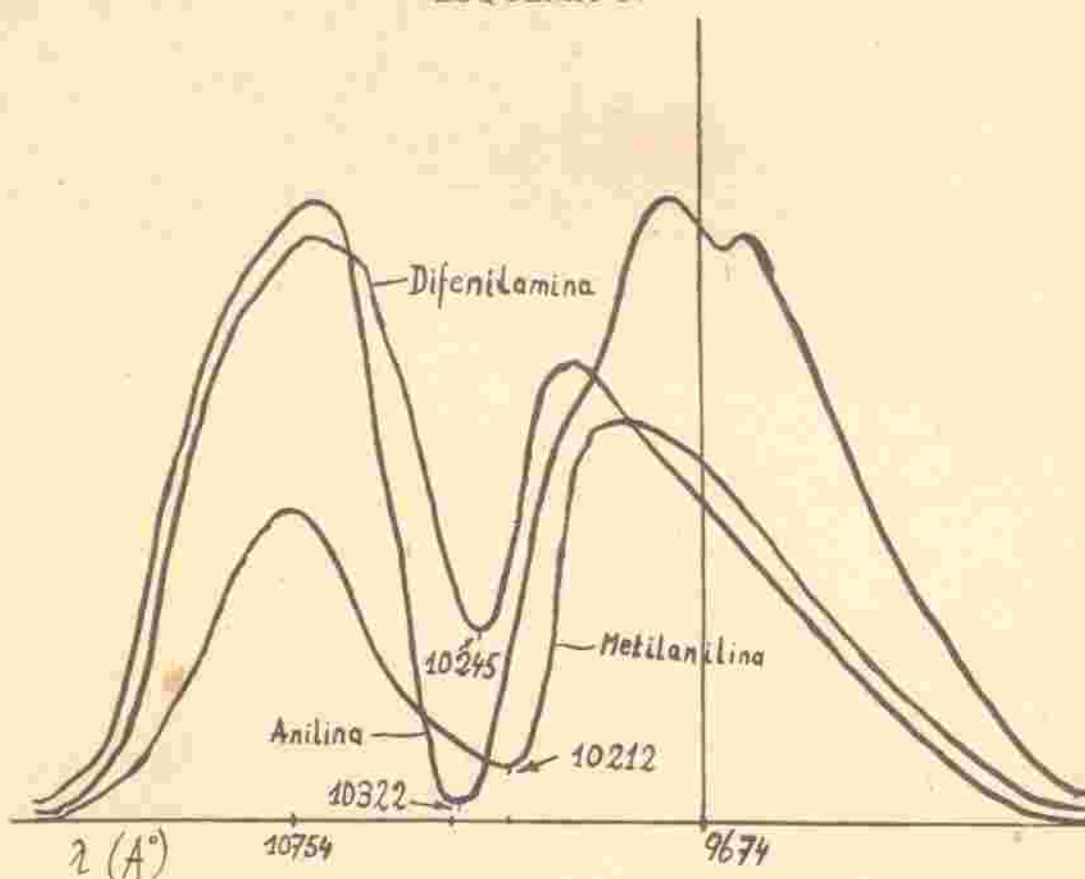


De lo ante dicho se desprende que la forma normal de la difenilamina existe en una proporción menor que la forma normal en el caso p.e. de la monometilanilina, explicando esto lógicamente la disminución de intensidad de la banda característica N-H del espectro infrarrojo, apareciendo solamente en la fórm. 1. También la basicidad disminuida de la difenilamina se explica por la proporción pequeña de la forma 1, porque solamente en ésta, queda disponible el doblete electrónico no compartido para coordinarse con un ácido. Mencionamos aquí que A. Kofler (10) ha señalado un polimorfismo para la difenilamina, encontrando 5 formas distintas.

Mostramos aquí con fines de comparación las curvas de absorción en el espectro infrarrojo de la anilina (5), de la metilanilina (5) y de la difenilamina (9). (esquema IV).

Muy interesante es también el caso del pirrol, cuyo espectro de absorción infrarroja ha sido estudiado por Wulf y Liddel (11), Pauling (12) y M. Freymann (5). Fueron constatadas en el estado líquido del pirrol solamente una ligera inflexión en los $10\ 431\ \text{A}^\circ$ (correspondiente a la banda característica N-H) y una sumamente intensa en

ESQUEMA IV

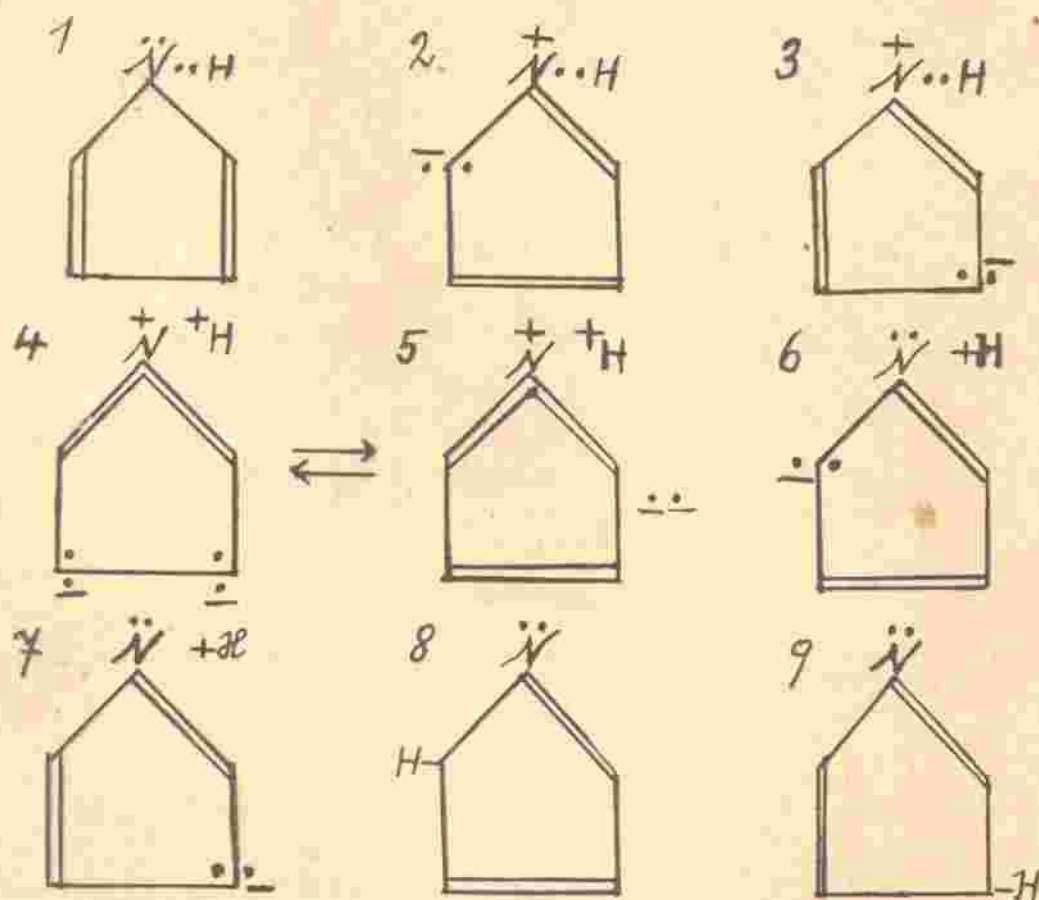


los $10\ 116\ \text{A}^\circ$ (desplazada hasta el espectro visible). De lo cual se deduce que el estado normal correspondiente a la fórmula 1 del esquema V se halla en proporción mínima con relación a los otros estados posibles, a saber: el estado electrómero (fórmulas 2 y 3 del esquema V), el estado ionizado (fórmulas 4, 5, 6 y 7 del esquema V), y el estado protómero (fórmulas 8 y 9 del esquema V.)

De acuerdo con las fórmulas mencionadas el pirrol puede reaccionar como base o ácido débil, siendo conocidas sus sales alcalinas. Al estado protómero, en el cual el hidrógeno, normalmente unido al nitrógeno, se fija a un carbono del núcleo pirrólico (fórmulas 8 y 9) podría corresponder la banda en $9\ 818\ \text{A}^\circ$ hallada por M. Freymann en el espectro infrarrojo de absorción del vapor de pirrol. El número de posibilidades puede aumentarse aun por isomería espacial, no estando probablemente todos los hidrógenos del pirrol en el mismo plano. El único estado que puede dar la banda característica N-H es el normal (fórmula 1) y siendo su proporción

mínima, es lógico la escasa inflexión en el punto respectivo del espectro. Como compuesto amonio (en el sentido netamente químico) el pirrol fué definido también por Weitz y Schmidt (13). En caso de la ionización del hidrógeno del grupo imino y de la tetracoordinación del nitrógeno, los dos electrones puestos en libertad pueden ser empleados para saturar dos electrones de dos carbonos del núcleo (fórmula 4 del esquema V) o, (estos últimos siendo vecinos y saturándose mutuamente) ser liberados totalmente (fórmula 5 del esquema V).

ESQUEMA V



Este caso hipotético nos parece ser de sumo interés, como los electrones liberados siendo disponibles, se pudieran fijar a otro compuesto, especialmente uno, que tenga una fisura electrónica, en la cual se fijarán las dos cargas negativas.

El pirrol se podrá asociar de esta manera con otros compuestos. Por esta razón nos parece muy significativo que la hemoglobina o la oxihemoglobina está constituida por una componente proteínica (la globina, muy rica en histidina) y otra pirrólica, cuyo modo de combinarse hasta ahora no está bien aclarado y es explicado por absorción de la componente pirrólica (hematina o hemocromogena)

por la proteínica, a manera de tintura. Esta se haría según nuestra hipótesis por migración de dos electrones hasta el grupo $-\text{CO-NH}-$ (que tiene una fisura electrónica) o el pentágono no saturado de la histidina, pues la globina contiene muchos grupos $-\text{CO-NH}-$ y núcleos de histidina.

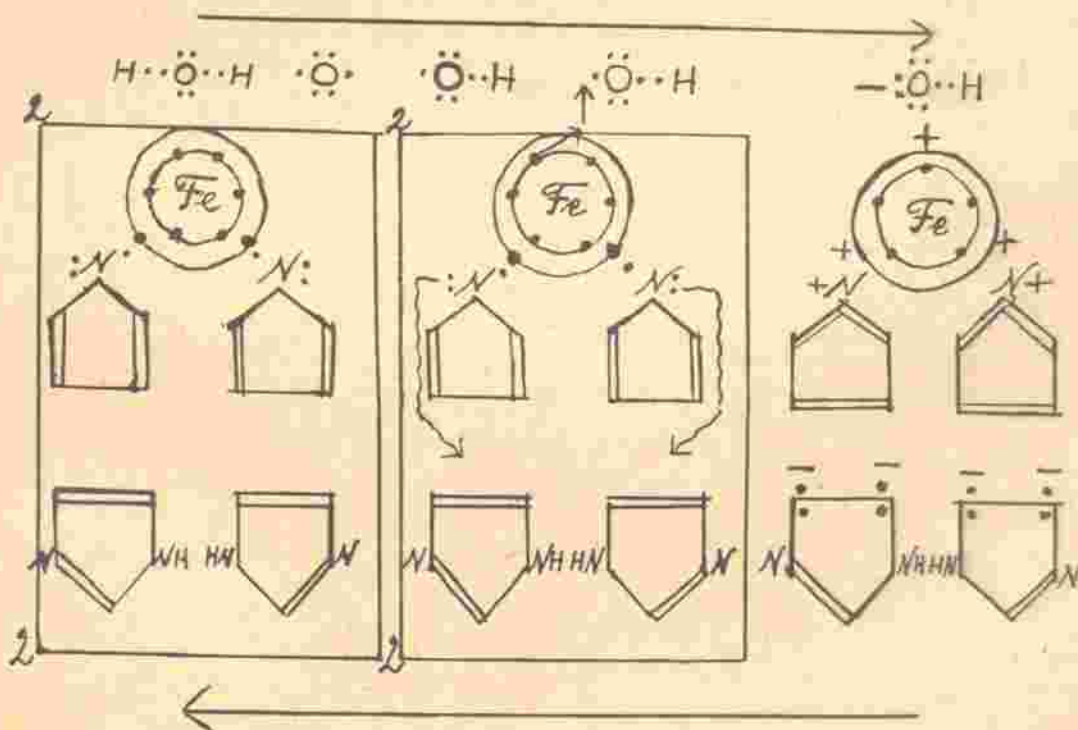
Nos parece también probable, que la entrada en resonancia del pirrol especialmente el cambio entre la forma ionizada y no ionizada tendría un papel importante en la función de la hemoglobina como transportadora de oxígeno con la ayuda de un átomo de hierro central.

Según esta concepción, en dos núcleos de pirrol los átomos de hidrógeno de los dos grupos imino serían substituidos por un átomo de hierro bivalente. La ligazón entre el nitrógeno en su forma trivalente y el hierro sería por covalencia.

Sucede entonces lo siguiente: Por ionización las covalencias entre el hierro y el nitrógeno son transformadas en electrovalencias y el hierro, en estado de catión se hace trivalente por entrar un electrón de su órbita III en su órbita IV. Dos átomos de hierro ceden como cationes dos electrones a un átomo de oxígeno y una molécula de agua, transformándose estos últimos en dos aniones oxhidrilos, de los cuales cada uno satura por electrovalencia la tercera valencia de un átomo de hierro.

También la disposición electrónica de las dos moléculas de pirrol cambia, haciéndose el nitrógeno tetracoordinado y dejando dos electrones disponibles según la fórmula 5 del esquema V. Estos

ESQUEMA VI



electrones disponibles de pirrol se transportarán al núcleo insaturado de la histidina (componente de la globina) suministrándole dos cargas negativas.

Luego todo el sistema vuelva por resonancia a la primera disposición, el hierro nuevamente bivalente, abonado el grupo OH y dos de estos forman agua y oxígeno, que es así transportado. Esta hipótesis de explicación del proceso de la respiración es representada por el esquema VI.

También el carbazol, como pirrol condensado con dos núcleos de benceno puede presentarse en diversos estados, a saber: el normal, el electrómero, el ionizado y el protómero. Pero las posibilidades de disposición son mucho más numerosas que para el pirrol, ya que se trata de un sistema cíclico de tres anillos.

La facultad de formar electrones disponibles deriva de la estructura pentagonal del pirrol y es admisible también en el caso del carbazol, del tiofeno, del furano. **Vemos pues que una facultad tan importante en el sentido químico es condicionada por un factor geométrico.**

La bibliografía de este trabajo comprende las publicaciones accesibles en Montevideo hasta Noviembre de 1944, fecha de las Sesiones Químicas Rioplatenses (tercera reunión).

BIBLIOGRAFIA

- 1) **E. Riesz.** — Anales de la Asoc. Quím. Argentina 31, Abril 1943, N° 160 p. 76. Chemical Abstracts 38 p. 519 (1944), Anales Asoc. Quím. y Farm. d. Uruguay XLVI N° 2, p. 5 (1943), Archivos Soc. Biol. d. Montevideo, XI, N° 3-4 p. 159 (1944).
- 2) **P. Job, R. Freymann y M. Freymann.** — C. r. hebd. S. Acad. Sci. 200 p. 1043 (1935).
C. r. hebd. S. Acad. Sci. 201 p. 606 (1935).
- 3) **Ananthakrishnan.** — Proc. Ind. Ac. Sci. 5. p. 76, 89, 175, 200, 285 (1937).
- 4) **Dudley Williams.** — J. Am. Chem. Soc. 64. 857 (1942).
- 5) **M. Freymann.** — Annales de Chimie 1938 (9.II) 11. p. 11-72. C. 1939 II. 3804, R. Freymann, M. Freymann y Yeon Ta, C. r. hebd. S. Acad. Sci. 207 p. 728.
- 6) **G. Urbain.** — Bull. Soc. Chim. 2. p. 558 (1935).
- 7) **Yeon Ta.** — C. r. hebd. S. Acad. Sci. 208 p. 1993 (1939).
- 8) **Brown y Sherman Fried.** — J. Am. Chem. Soc. 65 p. 1841 (1943).
- 9) Experiencia realizada en la Sorbona, París, en colaboración con R. Freymann.
- 10) **A. Kofler.** — Ber. D. Ch. G. 76 B. p. 871 (1943) Chem. Abstr. 38 p. 2960 (1944).
- 11) **Wulf y Liddel.** — J. Am. Chem. Soc. 55. p. 3574 (1933) 57. p. 1464 (1935).
- 12) **Pauling.** — J. Am. Chem. Soc. 58. p. 94 (1936).
- 13) **Weitz y Schmidt.** — J. pr. Ch. 158 p. 211 (1941), Chem. Abstr. 36. p. 485 (1942)