

Não equivalência química para os hidrogênios metilênicos dos haloacetatos de 1-fenilpropila.

Raphael Bellis de Sousa* (PG), Cláudio Francisco Tormena (PQ). * bellischemistry@gmail.com

Instituto de Química, UNICAMP, Caixa Postal 6154, 13084-971, Campinas – SP. Palavras chaves: RMN; não equivalência química; haloacetatos.

Introdução

Sabe-se que em sistemas do tipo X-CH₂-Y, onde X é um átomo ou grupo de átomos simétrico e Y é um grupo em que há ausência de simetria, os hidrogênios metilênicos (CH₂) na maioria dos casos apresenta não equivalência química.^[1]

Dizer que spin nucleares acoplados são quimicamente não equivalentes significa dizer que esses apresentarão deslocamentos químicos distintos.^[2] Para a interpretação de um espectro de RMN de ¹H inúmeros fatores são considerados,^[3] porém dentre eles abordaremos a equivalência ou não equivalência química dos hidrogênios metilênicos dos haloacetatos de 1-feniletila, lembrando que nesse tipo de compostos o grupo CH₂ está afastado do centro assimétrico.

Resultados e Discussão

Os haloacetatos de 1-feniletila (Fig. 1), foram preparados por procedimentos baseados na literatura.^[4-7]

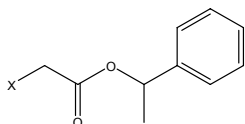


Figura 1. Compostos estudados, onde X = Cl e I.

A caracterização dos compostos estudados foi realizada pelos espectros de RMN de ¹H e ¹³C. Notou-se que em todos os casos, ocorreu efeito de segunda ordem ($\Delta\nu/J < 10$) nos sinais dos hidrogênios metilênicos, sendo que nos casos onde o efeito de segunda ordem é muito pronunciado não foi possível medir a constante de acoplamento ²J_{HH} diretamente dos espectros (Tabela 1).

Tabela 1. Constantes de acoplamento geminal ²J_{HH} experimentais (Hz) para os compostos estudados.

Solvente	ϵ	Cl	I
Benzeno	2,3	-14,50	*
Clorofórmio	4,8	-14,80	*
Acetona	20,7	*	-10,50
Acetonitrila	37,5	*	-10,50
DMSO	46,7	-15,00	-10,50

*Não foi possível medir diretamente dos espectros;

Para a maioria dos solventes os hidrogênios do grupo metilênico apresentam deslocamentos químicos diferentes, apresentando um padrão de segunda ordem (AB). Porém, em alguns solventes

eles apresentam deslocamentos químicos idênticos (A₂) (Fig. 2 e 3). Como pode ser visto nas Figuras 2 e 3, o padrão dos sinais varia com o solvente e com o substituinte ligado ao grupo CH₂.

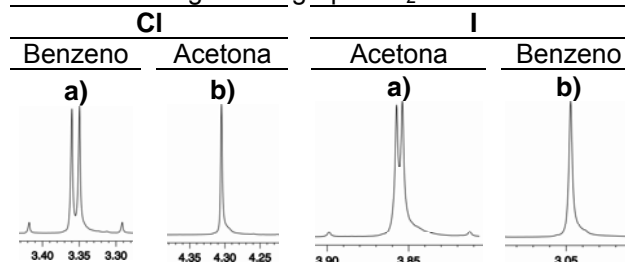


Figura 2. Sinais dos hidrogênios metilênicos do derivado clorado: a) sistema AB; b) sistema A₂.

Figura 3. Sinais dos hidrogênios metilênicos do derivado iodado: a) sistema AB b) sistema A₂.

Sabe-se que hidrogênios metilênicos vizinhos a centros assimétricos na maioria dos casos apresentam não equivalência química.^[8] Porém, nos compostos em estudo, o grupo CH₂ está bem distante do centro assimétrico e mesmo assim os hidrogênios metilênicos mostraram ser quimicamente não equivalentes, dependendo do solvente utilizado.

Conclusões

Observou-se que a distância de um centro quiral a três ligações não necessariamente tornará os hidrogênios metilênicos equivalentes e que esse fenômeno tem forte influência do solvente e possivelmente da conformação. Esses resultados evidenciam a importância de se conhecer os efeitos responsáveis pelos padrões dos sinais observados nos espectros de RMN de ¹H para evitar erros na interpretação dos espectros e consequentemente na atribuição estrutural.

Agradecimentos

Agradecimentos à FAPESP, CNPq e CAPES.

¹Snyder, E. I.; *J. Am. Chem.* **1963**, *85*, 2624.

²Sanders, J. K. L.; *Modern NMR Spectroscopy – A Guide for Chemists*. **1993**, 2nd ed..

³Ault, A.; *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 812.

⁴Tormena, C. F., et. al.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. **2001**, 815.

⁵Rehberg, C. E.; Fisher, C. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, *66*, 1203.

⁶Furniss, B. S., et. al.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. **1989**, 5th, 705.

⁷Vankar, Y. D.; et. al.; *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 233.

⁸Tormena, C. F.; et. al. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 279.

