

UTILIZAÇÃO DE MICRO-COMPUTADORES EM AULAS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON

Mauricio Gomes Constantino

Departamento de Química – FFCL, Rib. Preto – USP, Av. Bandeirantes, 3900; 14049 – Ribeirão Preto (SP)

(Recebido em 21/9/87; Cópia revista em 17/2/88)

ABSTRACT

UTILIZATION OF MICRO COMPUTERS IN LECTURES ON PROTON NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

Three programs for the calculation and representation of ^1H NMR spectra are reported for the TK90X Micro-computer and one of these is also given in a version suitable for the APPLE II computer.

These programs are written in BASIC and are intended for use in lectures at the undergraduate level. One of the programs calculates and traces AB quartets (or double doublets) and the position of the signals of the nuclei can be changed quickly, enabling the students to see several different spectral features in a short time. The second program traces spectra from experimental data which can be introduced in two different ways. The third program shows an illustration of Shoolery's rule, calculating and tracing spectra of simple compounds from data derived exclusively from a consideration of the molecular structure.

INTRODUÇÃO

Por vários anos temos ministrado um curso de ressonância magnética nuclear de próton para alunos de graduação em química, com o objetivo básico de ensinar como utilizar os espectros para elucidar a estrutura de substâncias orgânicas. Em nossas aulas temos utilizado extensivamente o retro-projetor como recurso para visualização das várias feições espectrais em discussão, esbarrando sempre na falta de dinamismo das imagens projetadas como um problema didático fundamental para alcançar os objetivos pretendidos. No último semestre decidimos experimentar a utilização de um micro-computador como recurso para permitir melhor visualização e compreensão de alguns aspectos da técnica de RMN; vários obstáculos, tais como a falta de computadores e de programas adequados, tiveram que ser superados para permitir uma experiência curta porém, em nosso entender, muito produtiva e promissora.

Em primeiro lugar, descartamos a opção de utilizar programas comercialmente disponíveis em linguagem de máquina, pois apenas programas em linguagem de alto nível como BASIC podem ser compreendidos com relativa facilidade tanto pelo aluno interessado como pelo professor. Essa compreensão parece-nos essencial para essa finalidade, pois sempre haverá uma necessidade de adaptação das várias fei-

ções do programa às particularidades individuais de cada curso. Decidimos, assim, elaborar alguns programas em BASIC para um dos micro-computadores mais versáteis e acessíveis existentes no mercado nacional, um TK90X. Neste trabalho são apresentados três dos melhores programas desenvolvidos, e mais uma versão de um deles para um micro-computador do tipo Apple-II. Os programas foram elaborados para estudo de espectros traçados em aparelhos de 60MHz, e supõe-se uma resolução média dos picos da ordem de 2mm no papel normal¹ – i.e., se a distância entre dois picos é menor do que essa, supõe-se uma superposição parcial ou total dos picos.*

1. PROGRAMA RMN10

Este programa desenha, no vídeo, histogramas correspondentes a espectros de quartetos AB – ou, mais rigorosamente, espectros de dubletes duplos – correspondendo a dois prótons mutuamente acoplados, dados o deslocamento químico de cada próton e a constante de acoplamento entre eles. As figuras 1-3 são exemplos da aparência do vídeo em vários casos.

A característica mais interessante deste programa, porém, é que qualquer espectro² pode ser alterado em poucos segundos simplesmente tocando-se teclas apropriadas. O espectro da figura 2, por exemplo, foi obtido a partir do espectro da figura 1, acionando-se a tecla "K" três vezes: de cada vez o espectro original é apagado e um novo diagrama é traçado com um diferente deslocamento químico para o próton B – podemos dizer que a tecla K "move" o próton B para a esquerda sem permitir, porém, que o deslocamento

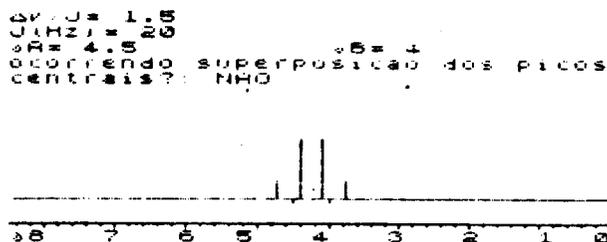


Figura 1. Histograma representativo de um quarteto AB, obtido com o programa RMN10.

* Os leitores interessados poderão obter uma listagem do programa com os autores.

```

Δν = 0.768
J(Hz) = 0.20
>A = 4.1
>B = 4.244
ocorrendo superposicao dos picos
centrais? : NAO

```



Figura 2. Histograma representativo de um quarteto AB, obtido por modificação do apresentado na figura 1 (programa RMN10).

```

Δν = 0.49152
J(Hz) = 0.20
>A = 4.40784
>B = 4.244
ocorrendo superposicao dos picos
centrais? : SIM
1.1788374

```

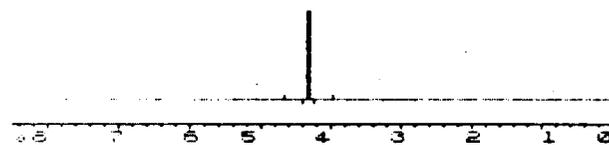


Figura 3. Histograma representativo de um quarteto AB, com superposição parcial dos picos centrais (programa RMN10).

químico de B ultrapasse o de A. Tanto A como B podem ser movidos em ambas as direções e rapidamente, permitindo que se observem várias feições espectrais em pouco tempo, com as correspondentes distorções³ de intensidade e posicionamento (as duas pequenas linhas sob a linha horizontal indicam o verdadeiro deslocamento químico de cada próton, visivelmente fora do centro dos dubletes).

O programa é bastante simples. Um histograma é traçado a partir de valores arbitrários ou fornecidos de deslocamentos químicos (em ppm) e constante de acoplamento (em Hz), utilizando as conhecidas equações do quarteto AB^{6,7}. Se a distância entre os picos centrais for menor que ou igual a 0,066ppm (o que corresponde a 2 mm num papel de espectro de 60 MHz comum¹), os picos serão considerados como parcial ou totalmente superpostos. Para o cálculo da superposição os picos são considerados como triângulos isósceles de 2mm de base.

Depois de traçado o histograma o computador aguarda instruções; conforme a tecla tocada, o valor do deslocamento químico de um dos prótons ou o valor de J serão alterados, os cálculos refeitos e um novo histograma traçado; o cálculo é bastante rápido para dar verdadeira impressão de movimento.

2. PROGRAMA RMN10, VERSÃO PARA APPLE II

O programa é muito semelhante, mas há necessidade de fazer certas mudanças, principalmente no que diz respeito à parte gráfica. A maioria das diferenças, porém, é pequena.

3. PROGRAMA RMN19

A principal utilidade deste programa é permitir ao usuário a visualização do aspecto de um espectro de ressonância correspondente aos dados de deslocamento químico e constantes de acoplamento. Suponha-se, por exemplo, alguém lendo a parte experimental de uma publicação qualquer e defrontando-se com os seguintes dados de rmn de um composto: (CHCl₃) 2,83(s, 1H), 2,68(d, 1H, J=19Hz), 2,47 (d, 1H, J=19Hz), 2,27(d, 1H, J=15Hz), 1,87 (d, 1H, J=15Hz), 1,37(s, 3H), 1,17(s, 3H), 1,04(s, 3H). É difícil fazer uma idéia da aparência do espectro olhando-se simplesmente para esses dados; com o programa RMN19 pode-se introduzir esses dados no computador, quase que na mesma forma em que são apresentados, e em pouco tempo obtém-se no vídeo a imagem apresentada na fig. 4. Pode-se observar que essa é uma representação razoável do espectro real que está reproduzido na figura 5, obtido por M.C. Prado⁴. Outro exemplo encontra-se nas figuras 6 e 7⁵. É claro que foram escolhidos aqui exemplos favoráveis; o computador não poderá aceitar descrições de espectros tais como "multipletes", "singletes largos", ou desdobramentos com número indeterminado de bandas. Além disso, as aproximações necessárias para adaptar o espectro à definição obtível do vídeo podem levar a pequenas distorções. A maioria dessas dificuldades é superável com um pouco de habilidade do usuário.

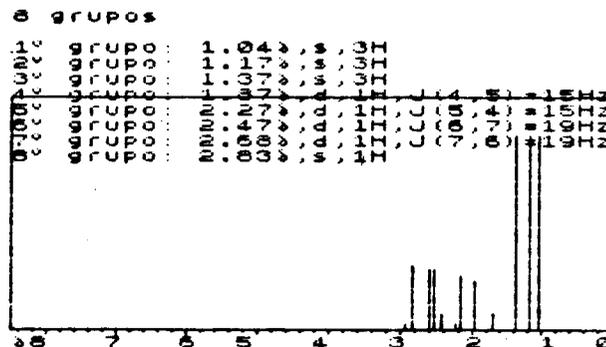


Figura 4. Histograma representativo do espectro de 1,5,5-trimetil-3-oxo-[7]-oxabicyclo [4.1.0.] heptano, calculado pelo programa RMN19.

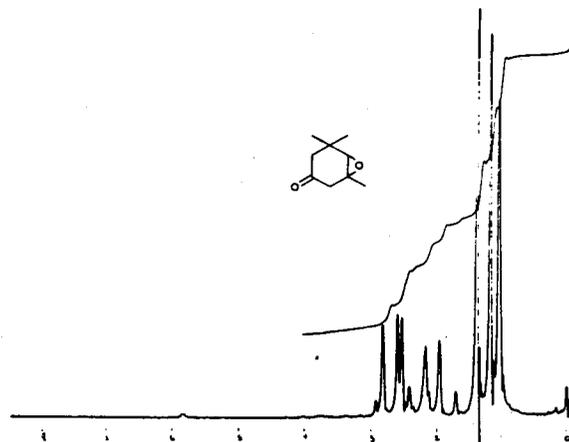


Figura 5. Espectro de 1,5,5-trimetil-3-oxo-[7]-oxabicyclo [4.1.0.] heptano.

- ⁵ Constantino, M.G.; resultados não publicados.
⁶ Gottlieb, O.R.; "Introdução à Espectrometria de Resonância Magnética Protônica", UFRRJ, Rio de Janeiro (1971).
⁷ Jackman, L.M.; Sternhell, S.; "Applications of Nuclear

Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, New York (1969).

- ⁸ Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Wiley, New York (1981).

ARTIGO

EQUILÍBRIO ENTRE NITROSOBENZENOS E FENILHIDROXILAMINAS. UMA EVIDÊNCIA EXPERIMENTAL

Moacir G. Pizzolatti e Rosendo A. Yunes

Departamento de Química – UFSC; 88049 – Florianópolis (SC)

(Recebido em 15/10/87; Cópia revista em 15/6/88)

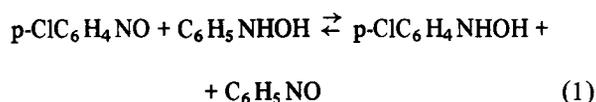
ABSTRACT

EQUILIBRIUM BETWEEN NITROSOBENZENES AND PHENYLHYDROXYLAMINES. AN EXPERIMENTAL EVIDENCE

Equilibrium data for the interaction of p-substituted nitrosobenzenes with phenylhydroxylamines and p-substituted phenylhydroxylamines with nitrosobenzenes were determined by gas chromatography which proved to be a suitable method in this case. The equilibrium is rapidly established with the more electrom-attracting p-substituent ending up on the phenylhydroxylamine and the more electron releasing substituent on the nitrosobenzene in agreement with the expected maximation of resonance stabilization.

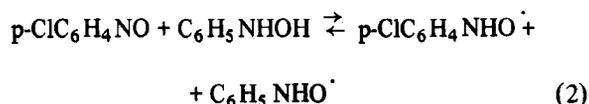
INTRODUÇÃO

Ogata e col.¹ demonstraram que a condensação de p-Cl-nitrosobenzeno com fenilhidroxilamina ou de nitrosobenzeno com p-Cl-fenilhidroxilamina leva nos dois casos a formação de p,p'-dicloroazoxibenzeno, p-cloroazoxibenzeno e azoxibenzeno. A proporção destes compostos é a mesma para qualquer uma das reações. Os citados autores sugeriram, sem direta evidência experimental, que existe um rápido equilíbrio preliminar indicado na equação (1).



Este equilíbrio permite explicar os diferentes produtos obtidos na reação.

Mulvey e Waters² sugerem a existência de um rápido equilíbrio homolítico como na equação (2) levando a for-



mação dos produtos já indicados. Estes produtos foram isolados e suas velocidades de formação foram determinadas experimentalmente³.

Ingold e col.⁴ estudaram o equilíbrio (2) e demonstraram que em benzeno a 254°C a constante de equilíbrio é de aproximadamente 10⁻⁵.

O presente trabalho foi realizado para dar uma evidência experimental e medir o equilíbrio sugerido por Ogata e Takagi¹ considerando sua importância na reação de formação de azoxiarenos. Este equilíbrio foi medido pela análise quantitativa, por cromatografia gasosa, das substâncias no equilíbrio⁴. Esta metodologia^{5,6}, que até agora não tem sido grandemente explorada, apresentou neste caso resultados completamente satisfatórios.

PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes foram sintetizados usando a metodologia descrita por Vogel⁷ (hidroxilaminas pela redução de nitrosobenzenos e nitrosobenzenos pela oxidação de fenilhidroxilaminas), e purificados por recristalização.

As soluções foram preparadas, imediatamente antes do uso, em água livre de CO₂ com 10% de metanol em volume.

As determinações cromatográficas foram realizadas com um cromatógrafo de gases Varian 2440 equipado com detector de ionização de chama e coluna de vidro Pyrex de 1,8 metros de comprimento por 1/4" de diâmetro tendo como fase estacionária 5% de OV-17 sobre chromosorb W-AW-DMCS 80/100 mesh. Com o equipamento otimizado para 180°C no detector e vaporizador, 90°C na coluna e fluxo de gás de arraste (N₂) de 31 ml/min o nitrosobenzeno apresenta um tempo de retenção de 58 segundos e o p-cloronitrosobenzeno de 211 segundos. O sinal emitido pela passagem dos compostos pelo detector é registrado na forma de uma curva gaussiana com uma relação massa/resposta de 225 mg/mm² e 175 mg/mm² para o nitroso e p-cloronitrosobenzeno respectivamente.

A figura I apresenta um gráfico mostrando a resposta em área versus massa de substância injetada para o nitrosobenzeno e p-cloronitrosobenzeno. Como se observa, as