

- ² Walter, F.W.; Miller, D.G.; Feiner, F.; "Chart of the Nuclides", 13th ed.; General Electric Co.; San Jose (1984).
- ³ Dillman, L.T.; Vonder Lage, F.C.; "Radionuclide Decay Schemes and Nuclear Parameters for Use in Radiation-Dose Estimation", NM/MIRD Pamphlet n.º 10, Society of Nuclear Medicine; New York (1975).
- ⁴ Choppin, G.R.; Rydberg, J.; "Nuclear Chemistry", Pergamon Press; Oxford (1980).
- ⁵ Nesmeyanov, An. N.; "Radiochemistry", traduzido por Beknazarov, A.; Mir Publishers; Moscow (1974).
- ⁶ Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry", 4th ed., John Wiley & Sons; New York (1980).
- ⁷ Layton, A.J.; Nyholm, R.S.; Banerjee, A.K.; Fenton, D.E.; Lestas, C.N.; Truter, M.R.; *J. Chem. Soc. A* (1970) 1894.
- ⁸ Benês, P.; Majer, V.; "Trace Chemistry of Aqueous Solutions", Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam (1980).
- ⁹ Stumm, W.; Morgan, J.J.; "Aquatic Chemistry", 2th, John Wiley & Sons; New York (1981).
- ¹⁰ Massart, D.L.; "Cation Exchange Techniques in Radiochemistry", Publ. NAS-NS 3113, National Academy of Sciences-National Research Council; Washington, D.C. (1971).
- ¹¹ Gast; R.G.; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* (1969) 33, 37.
- ¹² Birks, J.B.; "The Theory and Practice of Scintillation Counting", Pergamon Press; New York (1964).
- ¹³ Endo, L.S.; "Avaliação de Parâmetros de Retenção dos Produtos de Fissão no Solo", Tese de Mestrado, Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 1978.
- ¹⁴ Glasstone, S.; Dolan, P.J.; "The Effects of Nuclear Weapons", 3th ed., U.S. Departments of Defense and Energy; Washington, D.C. (1977).
- ¹⁵ Cohen, B.L.; *Rev. Mod. Phys.* (1977) 49, 1.
- ¹⁶ "Radioactivity in the Canadian Aquatic Environment", Publ. NRCC 19250, National Research Council of Canada; Ottawa (1983).
- ¹⁷ "Nuclear Power and the Environment", American Nuclear Society; Hinsdale, (1976).
- ¹⁸ Maurette, M.; *Ann. Rev. Nucl. Sci.* (1976) 26, 319.
- ¹⁹ Weinberg, A.; *Nature*, (1977) 266 206.
- ²⁰ Vasconcellas, M.B.A.; Lima, F.W.; *Spectrum, J. Bras. Ci.* (1982) 2(7), 31.
- ²¹ International Commission on Radiological Protection. *Hlth. Phys.* (1960) 3, 1.
- ²² Andrews, H.L.; "Radiation Biophysics", 2nd d., Prentice-Hall; Englewood Cliffs (1974).
- ²³ Seelmann-Eggebert, W.; Pfenning, G.; Münzel, H.; Klewe-Nebenius, H.; "Nuclidkarte", 5th ed., Gersbach und Sohn Verlag; München (1981).
- ²⁴ Ketchum, L.E.; *J. Nucl. Med.* (1987) 28, 413.

ARTIGO

CORRELAÇÕES EMPÍRICAS DE DESLOCAMENTOS QUÍMICOS. PRÓTONS α -METILÊNICOS DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS

Marcos A. P. Martins*, Helio G. Bonacorso e Miguel S.B. Caro

Departamento de Química — Universidade Federal de Santa Maria, 97.119 — Santa Maria (RS)

Recebido em 21/10/87

ABSTRACT

α -Methylene proton chemical shifts of carbonyl compounds have been studied using multiple linear regression analysis, and additive chemical parameters have been determined. Using a data set of 78 chemical shifts, involving 22 different substituents, a standard error of estimate of 0.08 ppm, and a coefficient of multiple correlation (R^2) of 0.991, were found for protons spread between 1.8 and 5.0 ppm.

RESUMO

Os deslocamentos químicos de prótons α -metilênicos de compostos carbonílicos foram estudados usando análises de correlação múltipla, também foram determinadas constantes de aditividade de deslocamento químico de substituintes. Usando dados de 78 deslocamentos químicos, envolvendo 22 diferentes substituintes, foi observado, para prótons em uma faixa de deslocamentos de 1,8 a 5,0 ppm, um erro padrão de estimativa de 0,08 ppm e um coeficiente de correlação múltipla (R^2) de 0,991.

* Autor a que se deve dirigir a correspondência

INTRODUÇÃO

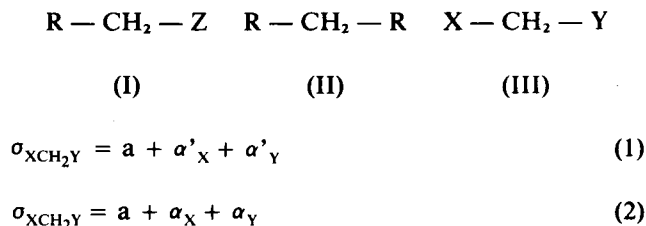
Correlações empíricas em RMN são de considerável valor, pois os deslocamentos químicos de um determinado núcleo, para uma grande variedade de compostos, podem ser previstos convenientemente por simples cálculos. Em seu trabalho pioneiro, Shoolery¹ estimava o deslocamento químico de prótons metilênicos considerando a aditividade das constantes de deslocamento químico, σ_X e σ_Y , dos substituintes X e Y, no metano dissubstituído XCH_2Y , através da equação: $\delta_{\alpha H_{12}} \approx \sigma_X + \sigma_Y$. Este autor publicou inicialmente uma lista de constantes de deslocamentos químicos para 10 substituintes, e um número limitado de constantes foi adicionada por outros autores com o passar dos anos. Em 1981, em importante livro publicado², foram relacionadas constantes de deslocamentos químicos de 23 substituintes. Em 1984, essa lista foi ampliada para 63 substituintes³. Também neste ano são re-investigadas estatisticamente as constantes de deslocamentos químicos de 48 diferentes substituintes, bem como proposto constantes para β -substituintes⁴.

As poucas constantes de substituintes do tipo C(O)W (onde W = alquila, heteroalquila) são obtidas a partir de um tratamento genérico destes grupos. Isto, conseqüentemente, leva a uma pequena concordância entre os deslocamentos químicos experimentais e calculados de prótons metilênicos que possuem tais substituintes. Além disso, a aditividade das constantes de substituintes pode ser alterada em sistemas carbonílicos, talvez devido a efeitos adicionais entre a carbonila e α -substituintes⁵⁻⁸.

Este trabalho apresenta valores de constantes de deslocamentos químicos para 22 substituintes, as quais são utilizadas na estimativa dos deslocamentos químicos de prótons α -metilênicos de compostos carbonílicos.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O valor da constante de deslocamento químico de um substituinte Z é inicialmente estimado a partir da diferença entre o deslocamento químico dos prótons da α -metilena no alceno substituído (I) e do alceno de referência (II). Admitindo-se a aditividade das constantes dos substituintes, o deslocamento químico de uma metilena dissubstituída (III) poderia ser estimado através da Eq. 1, onde a é o deslocamento químico do alceno de referência, α'_X e α'_Y são as constantes de deslocamento químico dos substituintes X e Y.



Os deslocamentos químicos calculados através da Eq. 1, de forma geral, são maiores que os experimentais, evidenciando a não aditividade das constantes de substituintes. Assim, é necessário corrigir as constantes de deslocamentos químicos, α'_X e α'_Y , para cada substituinte. Isto é possível a partir da comparação estatística entre os deslocamentos químicos calculados (Eq. 1) e experimentais de prótons de metilenas dissubstituídas, em séries de compostos, onde se mantém uma substituinte constante e o outro é variado. As constantes assim obtidas, α_X e α_Y (Tabela 1), podem ser usadas na Eq. 2, onde $a = 1,33$ (deslocamento químico da metilena do propano, R = Metila em (I) e (II)), na estimativa de desloca-

TABELA 1

Constantes de deslocamentos químicos de 1H de substituintes^a, em sistemas carbonílicos

X	α_X^b	Y	α_Y
H	-0,30	COMe	1,11
Me	0	CO ₂ Me	0,96
F	2,54	CO ₂ Et	0,89
Cl	1,70	CO ₂ i-Pr	0,85
Br	1,53	COSEt	0,95
I	1,40	CONEt ₂	0,89
MeO	1,62	CON i-Bu ₂	0,90
MeS	0,86	CONEtMe	1,00
Me ₂ N	0,70	CON t-BuEt	1,04
		CON \triangleleft Me ₂	0,94
		COCl	1,41
		CO ₂ H	1,04
		CO ₂ ⁻	0,88

^aPara uso na Eq. 2: $\delta_{XCH_2Y} = 1,33 + \alpha_X + \alpha_Y$, na estimativa de prótons α -metilênicos de compostos carbonílicos, em solução de tetracloreto de carbono ou clorofórmio deuterado.

^bVer Parte Experimental.


mentos químicos de prótons α -metilênicos em compostos carbonílicos.

Embora grande parte dos trabalhos publicados¹⁻³ te-

tenham considerado o deslocamento químico do metano como do alcano de referência, Bell e col.⁴ têm observado que ao usarem suas constantes de substituintes na


TABELA 2

Deslocamentos químicos experimentais^a e calculados^b dos prótons α -metilênicos de compostos carbonílicos α -substituídos

	X	H	Me	F	Cl	Br	I	OMe	SMe	NMe ₂
	σ_X	-0,30	0	2,54	1,70	1,53	1,40	1,62	0,86	0,70
Y	σ_Y									
COMe ^c	1,11	2,09 (2,14)	2,47 (2,44)	(4,98)	3,98 (4,14)	3,78 (3,97)	3,76 (3,84)	3,86 (4,06)	3,05 (3,30)	2,96 (3,14)
CO ₂ Me ^c	0,96	2,00 (1,99)	2,28 (2,29)	4,75 (4,83)	3,97 (3,99)	3,75 (3,82)	3,62 (3,69)	3,90 (3,91)	3,07 (3,15)	3,11 (2,99)
CO ₂ Et	0,89	1,92 (1,92)	2,20 (2,22)	(4,76)	3,85 (3,92)	3,70 (3,75)	3,53 (3,62)	(3,84)	(3,08)	(2,92)
CO ₂ i-Pr	0,85	1,87 (1,88)	2,15 (2,18)	(4,72)	3,85 (3,88)	3,64 (3,71)	3,51 (3,58)	(3,80)	(3,04)	(2,88)
COSEt	0,95	1,93 (1,98)	2,27 (2,28)	(4,82)	4,07 (3,98)	3,90 (3,81)	3,87 (3,68)	(3,90)	(3,14)	(2,98)
CONEt ₂ ^c	0,89	1,97 (1,92)	2,20 (2,22)	(4,76)	3,93 (3,92)	3,76 (3,75)	3,58 (3,62)	3,91 (3,84)	3,04 (3,08)	2,98 (2,92)
CONi-Bu ₂	0,90	1,91 (1,93)	2,21 (2,23)	(4,77)	3,86 (3,93)	3,66 (3,76)	3,60 (3,63)	(3,85)	(3,09)	(2,93)
CONEtMe	1,00	2,08 (2,03)	2,33 (2,33)	(4,87)	4,10 (4,03)	3,88 (3,86)	3,72 (3,73)	(3,95)	(3,19)	(3,03)
CONt-BuEt	1,04	2,12 (2,07)	2,35 (2,37)	(4,91)	4,08 (4,07)	3,84 (3,90)	(3,77)	(3,99)	(3,23)	(3,07)
CON 	0,94	2,00 (1,97)	2,26 (2,27)	(4,81)	4,08 (3,97)	3,83 (3,80)	3,70 (3,67)	(3,89)	(3,13)	(2,97)
COCl	1,41	2,56 (2,44)	2,85 (2,74)	(5,28)	4,33 (4,44)	(4,27)	(4,14)	(4,36)	(3,60)	(3,44)
CO ₂ H ^c	1,04	2,08 (2,07)	2,39 (2,37)	4,99 (4,91)	4,28 (4,07)	4,05 (3,90)	3,82 (3,77)	4,12 (3,99)	3,39 (3,23)	(3,07)
CO ₂ ^c	0,88	1,89 (1,91)	2,18 (2,21)	4,73 (4,75)	4,07 (3,91)	3,89 (3,74)	3,68 (3,61)	3,85 (3,83)	3,26 (3,07)	(2,91)

^aEm ppm a partir do TMS, em CCl₄ ou CDCl₃ como solvente.

^bOs valores entre parênteses foram calculados usando a Eq.2.

^cDados experimentais a partir: ref. 9 para Y=COMe; ref. 10 para Y=CO₂Me; ref. 11 para Y=CONEt₂; ref. 12 para Y=; ref. 13 para Y=CO₂H e CO₂⁻.

Eq. 2, com $a = 0,23$, conseguem prever os deslocamentos químicos de metilenas dissustituídas com erro padrão de estimativa relativamente alto e baixo coeficiente de múltipla correlação. Quando usamos nossas constantes de substituintes (Tabela 1) na Eq. 2, com $a = 1,33$, obtivemos os deslocamentos químicos de 78 compostos carbonílicos com um erro padrão de estimativa de 0,08 ppm, e coeficiente de múltipla correlação (R^2) de 0,991, para prótons distribuídos em uma faixa de deslocamentos químicos entre 1,8 e 5,0 ppm.

Na Tabela 2, são apresentados os deslocamentos químicos experimentais e calculados (Eq. 2) dos prótons α -metilênicos dos compostos carbonílicos considerados nas correlações. As diferenças entre os deslocamentos químicos calculados e experimentais desses compostos mostram que 77% dos deslocamentos químicos calculados estão dentro de uma faixa de erro de $\pm 0,1$ ppm, 97% dentro de $\pm 0,2$ ppm e 100% dentro de $\pm 0,3$ ppm. Entretanto, quando são usadas as constantes de Shoolery, na Eq. 2 ($a = 0,23$), os deslocamentos químicos calculados estão assim distribuídos: 19% dentro de uma faixa de erro de $\pm 0,1$ ppm, 50% dentro de $\pm 0,2$ ppm e 79% dentro de $\pm 0,3$ ppm.

Geralmente o uso das constantes de substituintes Shoolery³ na Eq. 2, leva a deslocamentos químicos calculados bem maiores que os experimentais, evidenciando a não aditividade destas constantes em sistemas carbonílicos. Conclui-se, portanto, a importância da determinação de constantes específicas para cada substituinte, para uma boa estimativa dos deslocamentos químicos de prótons α -metilênicos de compostos carbonílicos.

EXPERIMENTAL COMPOSTOS¹⁴

Os ésteres, tiolésteres e amidas do tipo XCH_2COW , onde $W = OEt, O i-Pr, SEt, N i-Bu_2, NEtMe, N t-BuEt$, e $X = H, Me, Cl$ e Br , foram preparados a partir da reação do haleto de ácido com o correspondente álcool, tiol ou amina. Os compostos com $X = I$ foram obtidos a partir da reação do correspondente composto clorado, $ClCH_2COW$, com iodeto de potássio em acetona como solvente.

Os cloretos de ácido do tipo XCH_2COCl , onde $X = H, Me$ e Cl , foram adquiridos da Merck e purificados por destilação.

ESPECTROS

Os espectros de RMN de 1H foram registrados de modo CW, a 60 MHz, em um espectrômetro Perkin Elmer R 24 B, a 35°C. Para as medidas de deslocamentos químicos, foram empregadas soluções (0.1 M) em tetracloreto de carbono ou clorofórmio deuterado com 1% de tetrametilsilano com referência interna.

CÁLCULOS

As constantes de deslocamentos químicos α_X e α_Y , foram obtidas a partir de: $\alpha_X = (\delta_{CH_3CH_2X} - 1,33 + c_X)$ ppm e $\alpha_Y = (\delta_{CH_3CH_2Y} - 1,33 + c_Y)$ ppm, onde c_X e c_Y são correções obtidas a partir do desvio médio dos deslocamentos químicos calculados em relação aos experimentais, em séries de compostos onde um substituinte é mantido constante e o outro é variado.

Todos os cálculos foram realizados com a ajuda de um microcomputador Prológica CP-300 equipado com programas de regressões linear e multilinear.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas de pesquisador (M.A.P. Martins) e de mestrado (H.G. Bonarço e M.S.B. Caro) recebidas.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Shoolery, J.N.; Varian Associates Technical Information Bulletin (1959) 2.
- 2 Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4th ed., Wiley, New York (1981) p.223.
- 3 Friedrich, E.C.; Runkle, K.G.; *J. Chem. Educ.* (1984) 61, 830.
- 4 Bell, H.M.; Berry, L.K.; Madigan, E.A.; *Org. Magn. Res.* (1984) 22, 693.
- 5 Stothers, J.B.; Lauterbur, P.C.; *Can. J. Chem.* (1964) 42, 1563.
- 6 Yalpani, M.; Modarai, B.; Khoshdel, E.; *Org. Magn. Res.* (1979) 12, 254.
- 7 Metzger, P.; Casadevall, E.; Casadevall, A.; Pouet, M.J.; *Can. J. Chem.* (1980) 58, 1503.
- 8 Rittner, R.; "Recent Advances in Organic NMR Spectroscopy", Lambert, J.B.; Rittner, R.(eds.) Editora UNICAMP, Campinas (1987) p. 127.
- 9 Rittner, R.; Tese de Livre Docência, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, SP (1981).
- 10 Silva, E.L.; Rittner, R.; Resultados não publicados.
- 11 Martins, M.A.P.; Rittner, R.; *Org. Magn. Res.* (1980) 14, 522.
- 12 Rittner, R.; Grehs, J.; Martins, M.A.P.; Zanatta, N.; *Spectrosc. Lett.* (1987) submetido.
- 13 Dillon, K.B.; Harrinson, M.R.; Rossotti, F.J.C.; *J. Magn. Res.* (1980) 39, 499.
- 14 Organic Synthesis, Coll. Vols. I-V; Shriner, R.L.; Shriner, R.H.; (eds.) John Wiley and Sons, New York (1976).