

ATRIBUIÇÃO DOS SINAIS DE ^1H E ^{13}C DE N-ETIL-N-METILAMIDAS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE RMN-2D.

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

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, CEP 97119 Santa Maria, RS, Brasil.

Recebido em 28/10/87

Abstract: ^1H AND ^{13}C RESONANCE ASSIGNMENTS OF N-ETHYL-N-METHYLAMIDES BY 2D-NMR SPECTROSCOPY.

2D-NMR Spectroscopy - COSY homo- and heteronuclear - has been applied to obtain ^1H and ^{13}C resonance assignments of N-ethyl-N-methylformamide isomers, as model compound.

A barreira rotacional da ligação C(O)-N de amidas torna N-substituintes magneticamente não equivalentes, constituindo-se assim, num interessante problema para a atribuição de sinais de RMN (1).

Esta comunicação descreve a aplicação de técnicas de RMN-2D (2) do tipo COSY (Espectroscopia Correlacionada) homo e heteronuclear, na atribuição dos sinais de ^1H e de ^{13}C de N-etil-N-metilformamida, que apresenta isômeros E e Z em proporções semelhantes, foi usada como composto modelo (I).

O espectro de ^1H da N-etil-N-metilformamida em CDCl_3 (Fig.1a) apresenta algumas superposições de sinais dos isômeros E e Z. O mesmo composto em C_6D_6 mostra um espectro com poucas superposições (Fig.1b), devido ao deslocamento induzido pelo solvente aromático (3). Este efeito do solvente aromático faz

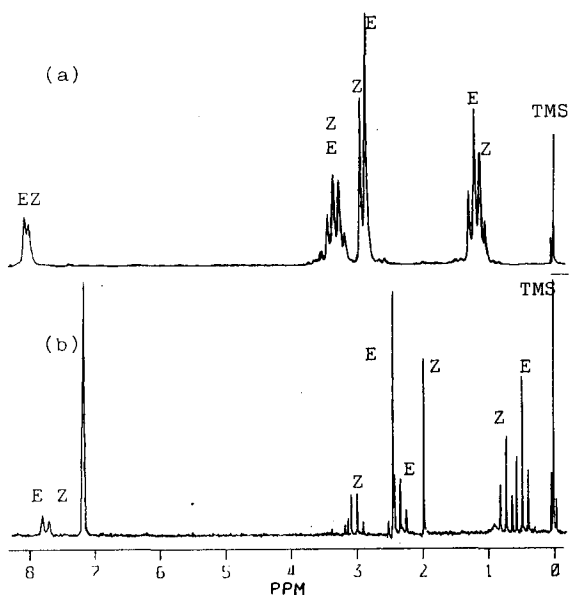
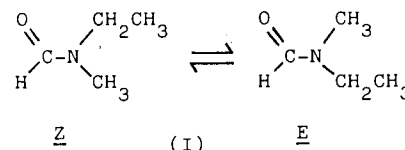


Figura 1. Espectros de RMN de ^1H da N-etil-N-metilformamida em (a) CDCl_3 e (b) C_6D_6 .

com que os sinais dos grupos anti ao oxigênio carbonílico, nos dois isômeros, fiquem em campo alto em relação aos sinais dos grupos syn.



Um experimento COSY homonuclear $^1\text{H} - ^1\text{H}$ (Fig.2), em C_6D_6 , confirma que os sinais N-CH_2 e N-C-CH_3 em campo baixo acoplam entre

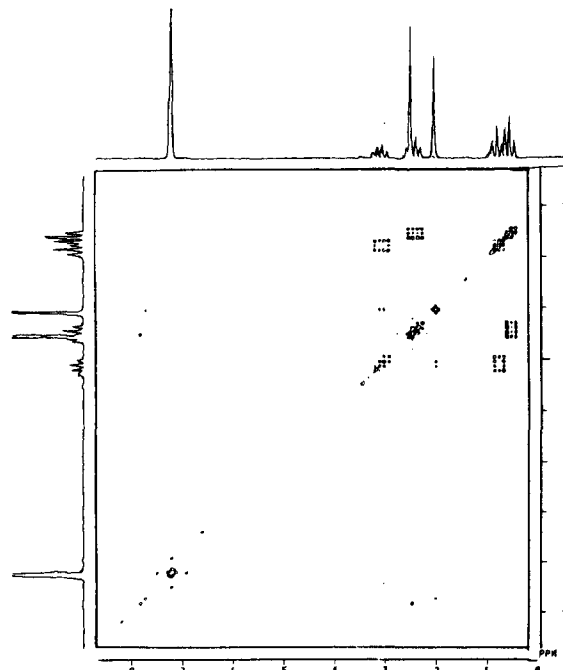


Figura 2. Espectro de RMN-2D tipo COSY $^1\text{H} - ^1\text{H}$ em C_6D_6 .

si (Z), o mesmo ocorrendo com N-CH_2 e N-C-CH_3 em campo alto (E). O próton formílico em campo alto acopla com o N-CH_3 em campo alto (Z), enquanto o próton formílico em campo baixo acopla com o N-CH_3 em campo baixo (E). Um experimento COSY heteronuclear $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ (Fig.3), mostra que os sinais de ^1H do $\text{N-CH}_2 - \text{CH}_3$ (Z) e do N-CH_3 (E) em campo baixo correlacionam com os respectivos sinais de ^{13}C em campo alto. Isso evidencia que o efeito do solvente aromático não é suficiente para a inversão dos sinais de ^{13}C dos grupos syn (campo alto) e anti (campo baixo) ao oxigênio carbonílico (4,5), nos dois isômeros. A mesma correlação heteronuclear em CDCl_3 (Fig.4), mostra que os sinais de ^1H do N-CH_2 (Z) e do N-CH_3 (Z) em campo baixo, e do N-C-CH_3 (Z) em campo alto correlacionam com os respectivos sinais de ^{13}C do N-CH_2 em campo alto, do N-CH_3 em campo baixo e do N-C-CH_3 em campo alto. **Conclusão:** Os resultados obtidos na elucidação dos isômeros E e Z da N-etil-N-metilformamida, mostra que técnicas de RMN-2D constituem-se em poderosas ferramentas na atribuição

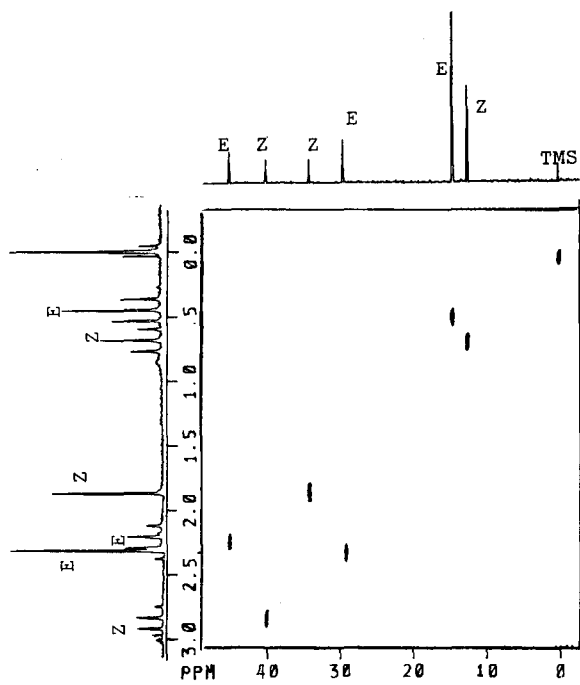


Figura 3. Espectro de RMN-2D tipo COSY

$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ em C_6D_6 :

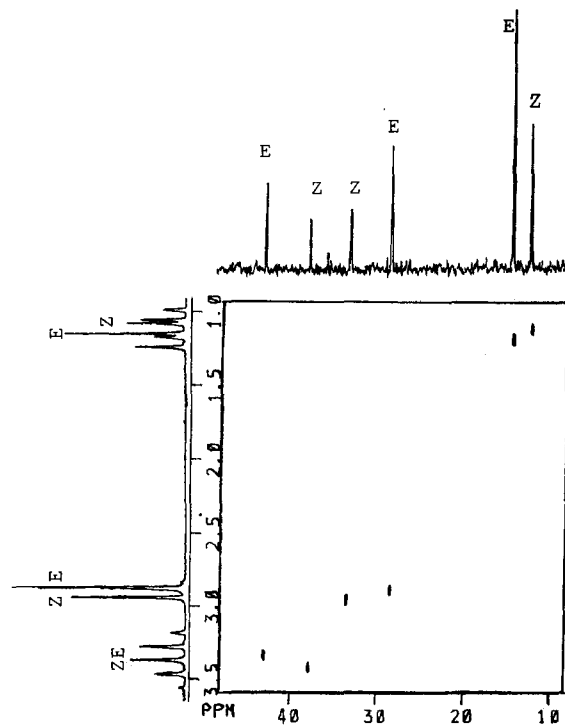


Figura 4. Espectro de RMN-2D tipo COSY

$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ em CDCl_3 .

ção de sinais de RMN de ^1H e de ^{13}C de amidas terciárias.

Experimental: Os espectros foram registrados a 308K em um espectrômetro Bruker AC 80, modo FT, com pulso de 90° ($4,7\mu\text{s}$ - ^1H e $4,8\mu\text{s}$ - ^{13}C). Usaram-se tubos de 5mm com amostras 0,1M - ^1H e 1M - ^{13}C em CDCl_3 ou C_6D_6 contendo 0,1% de TMS como referência interna. O COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$ resultou de 256 experimentos com 16 varreduras cada, usando 1K de memória e 1Hz/ponto. Os COSY $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ em CDCl_3 e C_6D_6 resultaram de 256 experimentos com 300 varreduras cada, usando 4K de memória e 1,457Hz / ponto.

Agradecimentos: Ao CNPq pelas bolsas de pesquisador(M.A.P.Martins) e de mestrado(H.G. Bonacorso e M.S.B.Caro)

Bibliografia:

- (1) Lewin, A.H.; Frucht, M.; Org. Mag. Res. (1975) 7, 206.
- (2) Derome, A.E.; "Modern NMR Techniques for Chemistry Research", Pergamon Press London (1987).
- (3) Hatton, J.V.; Richards, R.E.; Mol. Phys. (1960) 3, 253; (1962) 5, 139.
- (4) Fritz, H.; Hug, P.; Santer, H.; Winkler, T.; Org. Magn. Res. (1977) 9, 108.
- (5) Martins, M.A.P.; Clar, G.; Rittner R.; Magn. Res. Chem. (1988) 26, 000.